



Filtration membranaire de composés organiques en phase aqueuse

Estelle Couallier

► To cite this version:

Estelle Couallier. Filtration membranaire de composés organiques en phase aqueuse. Génie des procédés. Université de Nantes, Faculté des sciences et des techniques, 2019. tel-02345764

HAL Id: tel-02345764

<https://hal.science/tel-02345764>

Submitted on 4 Nov 2019

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.

Habilitation à Diriger des Recherches

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : Génie des Procédés

Filtration membranaire de composés organiques en phase aqueuse

Soutenue le 24 avril 2019 par :

Estelle COUALLIER

CR CNRS, GEPEA

Devant le jury composé de :

Pierre AIMAR	:	DR CNRS, LGC	(Rapporteur)
Eric FAVRE	:	Pr. ENSIC-Université de Lorraine, LRGP	(Rapporteur)
Bart VAN DER BRUGGEN	:	Pr. KU Leuven, Dep. Chemical Engineering	(Rapporteur)
Murielle RABILLER-BAUDRY	:	Pr. Université de Rennes 1, ISCR	(Examinatrice)
Isabelle CHEVALOT	:	Pr. ENSAIA-Université de Lorraine, LRGP	(Examinatrice)
Jack LEGRAND	:	Pr. Université de Nantes, GEPEA	(Examineur)
Patrick BOURSEAU	:	Pr. Université Bretagne Sud, GEPEA	(Examineur)

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres du jury qui ont accepté d'examiner et rapporter ce travail : Pierre Aimar, Eric Favre, Bart van der Bruggen, Murielle Rabiller-Baudry, Isabelle Chevalot, Jack Legrand et Patrick Bourseau.

Je remercie celles qui m'ont accompagnée pour mes premiers pas de jeune chercheuse, et qui m'ont ouvert leurs réseaux de PROSETIA et du Club Français des Membranes : Marie-Laure Lameloise, Martine Decloux et Claire Fargues. J'ai beaucoup appris avec vous. Merci également à tous les membres de l'UMR GENIAL.

Un grand merci à Mohammed Rakib, professeur à l'Ecole Centrale Paris, qui m'a accueillie avec une grande gentillesse et m'a beaucoup transmis durant mes années de maître de conférences au LGPM. Il cachait son talent sous beaucoup de discrétion. Mohammed nous a malheureusement quittés mais il reste pour moi un exemple de bienveillance, de rigueur et d'humilité. Bien sûr il n'était pas seul et parmi les nombreuses personnes de l'ECP, je tiens à remercier Barbara Malinowska, Hélène Santigny, Filipa Lopes, Dominique Pareau, Arsène Isambert, Fabien Bellet, Benoît Goyeau et Jean-Bernard Guillot.

Je tiens à remercier ceux qui m'ont aidée et encouragée à rejoindre le CNRS et le GEPEA : Jack Legrand, alors directeur du laboratoire et Patrick Bourseau. Je remercie tous les collègues qui m'ont accueillie et avec qui les échanges sont de plus en plus riches, au sein de l'équipe BAM à Saint-Nazaire mais aussi à Nantes. Je remercie Pascal Jaouen et Jeremy Pruvost pour leur engagement avec Jack pour le laboratoire. Je remercie Matthieu Frappart et Walid Blel qui m'ont accueillie avec beaucoup de gentillesse et avec qui j'ai toujours plaisir à travailler et échanger. Merci Luc Marchal pour cette nouvelle dynamique sur le bioraffinage, et cette riche émulation. La richesse d'un laboratoire réside aussi dans les personnes qui œuvrent en toute discrétion, qui ne récoltent pas toujours de lauriers et qui participent pourtant activement à la recherche que ce soit pour le soutien administratif ou technique. A tous merci.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer et qui m'ont ouvert les portes de leurs laboratoires : Bernard Rousseau (LCP, Université Paris Sud), physicien, modélisateur mais surtout curieux, ouvert et d'une patience rare, Murielle Rabiller-Baudry (Université Rennes 1), qui

a suivi mes travaux depuis le début et beaucoup apporté sur la caractérisation des membranes, Anthony Szymczyk (Université Rennes 1), soutien de tous mes récents projets, Alain Riaublanc et Claude Genot (INRA Nantes), avec qui j'apprends beaucoup sur les biomolécules, Cécile Monteux (ESPCI) qui m'a accompagnée dans mes premiers pas de chimiste il y a des années, et plus récemment pour la caractérisation des interfaces, Alain Tchapla et Jean Bleton (IUT d'Orsay) qui m'ont appris la chimie analytique, Mario Avila Rodriguez (Universidad de Guanajuato, Mexique) qui m'a ouvert la porte vers le Mexique ; ainsi que les industriels avec qui j'ai eu plaisir à travailler : Romain Séverac, l'UNGDA, les distillateurs.

Que serait ce document, résumé de mes activités de recherche, sans le travail des doctorants, post-doctorants et stagiaires ? Alors je tiens à remercier vivement les personnes riches et dynamiques que j'ai eu la chance d'encadrer et avec qui des collaborations se construisent maintenant, par delà les continents : Salvador Jaime, Clément Baudequin, Zhaohuan Mai, Sepideh Habibi, Liliana Villafañá López, Erika Clavijo Rivera, Shuli Liu, Hoachen Zhu, Christophe Casademont, Vinoth Kumar Raja.

Enfin un grand merci à ceux qui m'ont soutenue et supportée à chaque épreuve, les études, la thèse, les concours, ceux qui ont subi les tempêtes et reçu les embruns : mes parents, mes enfants Pauline et Tilio, et mon mari Christophe.

Table des matières

Remerciements	1
Introduction générale	7
1 Les mélanges complexes	13
1.1 Introduction	13
1.2 Définition d'un mélange complexe	14
1.2.1 Identification des composés cibles	15
1.2.2 Variabilité du mélange complexe	17
1.3 Conception d'un mélange modèle représentatif	19
1.3.1 La représentation d'un mélange complexe	19
1.3.2 Définitions de critères pour la conception de mélanges modèles	19
1.4 Cas de mélanges complexes issus des microalgues	21
1.4.1 Protocole expérimental	21
1.4.2 Identification des lipides, composés cibles produits par les microalgues	22
1.4.3 Variabilité des produits réels	23
1.4.4 Formulation d'un mélange modèle représentatif d'un surnageant	24
1.5 Conclusion	27
2 La filtration membranaire à l'échelle macroscopique	29
2.1 Introduction	29
2.2 Présentation générale de la filtration membranaire	30
2.3 Définition des paramètres clés	30
2.4 La membrane : un milieu poreux, lui aussi complexe	33
2.4.1 Généralités	33
2.4.2 Caractérisation de deux membranes de microfiltration	34
2.5 La polarisation de concentration et le colmatage	39

2.6	Exemple de filtration pour différents matériaux membranaires	39
2.6.1	Présentation des membranes utilisées	41
2.6.2	Concentration de l'émulsion	42
2.7	Les modèles de transfert de matière classiques	44
2.7.1	Le modèle de diffusion	44
2.7.2	Le modèle des résistances en série	45
2.7.3	Le modèle de type Hermia	50
2.8	Conclusion	54
3	A l'interface avec les membranes	55
3.1	Introduction	55
3.2	Le colmatage par des tensioactifs	56
3.2.1	L'organisation d'un tensioactif à l'interface avec une membrane d'OI	56
3.2.2	L'organisation d'un tensioactif à l'interface avec une membrane d'UF	64
3.3	Le colmatage par des biomolécules	66
3.4	Conclusion	68
4	La modélisation à l'échelle locale	71
4.1	Introduction	71
4.2	Présentation des outils de dynamique particulaire gros-grain	74
4.2.1	Principe de base de la dynamique particulaire	75
4.2.2	Les outils numériques	76
4.3	Méthodes et résultats des simulations	76
4.3.1	Simulation d'une interface eau-huile en DM-GG	77
4.3.2	Simulation de l'agrégation de tensioactifs dans l'eau en DPD	86
4.3.3	Comparaison des méthodes DM-GG et DPD	93
4.4	Conclusion : potentiels et limites des simulations gros grain	95
5	Mon projet de recherche	97
5.1	Introduction	97
5.2	La culture et le bioraffinage de microalgues	100
5.3	Le fractionnement par membrane d'extraits de microalgues	103
5.4	Les procédés membranaires : ouvrir la "boîte noire"	105
5.5	Mon positionnement et les enjeux que je souhaite aborder	108
5.5.1	La filtration membranaire appliquée au fractionnement de biomolécules	108
5.5.2	La maîtrise du mélange complexe à filtrer	112

5.6	Outils, méthodes et collaborations mis en place et à venir	115
5.6.1	Mélanges réels et modèles	116
5.6.2	Etude à l'échelle macroscopique	117
5.6.3	Etude à l'échelle microscopique	117
5.6.4	Etude à l'échelle nanoscopique	119
5.6.5	Le lien entre les échelles	119
5.7	Prenons un peu de recul	122
Conclusion générale		125
Curriculum Vitae		127
	Etat civil - Situation - Formation	128
	Encadrements	130
	Résumé des activités de recherche	131
	Liste des projets et contrats	137
	Enseignement	141
	Responsabilités scientifiques et administratives	142
	Publications et communications	143
Annexes		149
A	La dynamique moléculaire gros grain	149
A.1	Définition des forces en DM	149
A.2	Le champ de force	151
A.3	Calcul de la tension interfaciale	152
B	La dynamique particulaire dissipative	153
B.1	Définition des forces en DPD	153
B.2	Choix du champ de force	155
B.3	Détails de certains paramètres	156
Bibliographie		159

Introduction

Au cours de mes 18 années de recherche, j'ai consacré mes travaux à *"la filtration membranaire de composés organiques dispersés en phase aqueuse"*. Après 4 ans passés en tant que jeune chercheuse à AgroParisTech Massy au sein de l'UMR GENIAL (alors appelé ENSIA) et 9 ans à CentraleSupélec (alors appelé Ecole Centrale Paris) au sein du laboratoire LGPM en tant qu'ATER puis maître de conférences, j'ai rejoint le CNRS et le GEPEA, où j'évolue comme chargée de recherche depuis 5 ans. La figure 1 représente l'ensemble des composés étudiés et les procédés baromembranaires associés. Au cours de ma thèse (2001-2004) j'ai étudié le traitement de condensats d'évaporateurs de distillerie par osmose inverse pour retenir de petits composés (acides gras volatiles, furfural, phényl-2-éthanol). Dans le cadre de trois thèses à CentraleSupélec (Clément Baudequin, Zhaohuan Mai et Liliana Villafaña López) et de deux post-doctorats (Christophe Casademont et Haochen Zhu) j'ai étudié la rétention de tensioactifs dont le dodecylsulfate de sodium (SDS) par osmose inverse et par ultrafiltration. Au cours de la thèse de Sepideh Habibi nous nous sommes intéressés à la microfiltration de protéines et de bactéries. Enfin depuis mon entrée au CNRS je m'intéresse à la récupération de lipides (acides gras libres, triglycérides, phospholipides et glycolipides) et de protéines issus de microalgues par micro et ultrafiltration à travers deux thèses (Erika Clavijo Rivera et Shuli Liu) et deux post-doctorats (Liliana Villafaña López et Vinoth Kumar Raja). J'ai également co-encadré à CentraleSupélec des travaux sur la régénération d'acide formique par procédés électromembranaires (thèse de Jesus Salvador Jaime Ferrer) mais pour des raisons d'homogénéité du document je me consacrerai dans la suite du manuscrit aux sujets concernant la filtration baromembranaire.

Au cours de ces différents travaux j'ai été confrontée au traitement de solutions complexes contenant un grand nombre de composés dispersés en phase aqueuse (effluents industriels, eaux grises, broyats de microalgues). J'ai mis en place une stratégie commune présentée figure 2. Nous pouvons la diviser en trois parties concernant le produit, le procédé et l'intégration des connaissances pour le développement de l'application industrielle.

Concernant *le produit*, les mélanges réels complexes ont été tout d'abord caractérisés finement

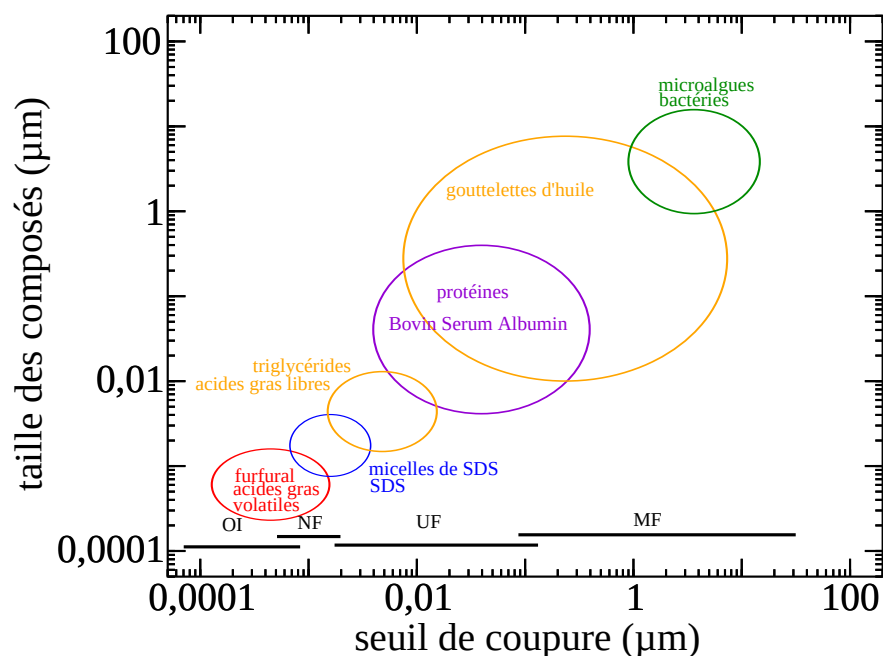


Figure 1 – Cas de filtration membranaire de composés organiques étudiés de 2001 à 2017. (SDS : dodécylsulfate de sodium)

afin d'identifier les composés cibles à extraire de la phase aqueuse et les conditions dans lesquelles ces composés se trouvaient (dissous ou non, seuls ou sous forme d'agrégats, ionisés ou non, etc.). Il a parfois été nécessaire de mettre au point une méthode de quantification de ces composés cibles pour affiner la composition du mélange et évaluer par la suite les performances du procédé. Un ou plusieurs mélanges modèles représentatifs ont été définis. Cette étape est particulièrement intéressante si le mélange réel est disponible en quantités limitées, si sa composition est très variable, s'il ne se conserve pas facilement ou si l'on souhaite maîtriser la complexité des interactions entre les composés.

Concernant *le procédé*, trois échelles d'analyse ont été étudiées. *A l'échelle macroscopique*, les performances de la filtration (rétention des composés cibles, perméabilité, nettoyabilité) ont été évaluées pour des mélanges réels et/ou modèles. La comparaison des résultats de filtration de mélanges réels et modèles permet d'étudier l'impact des composés seuls ou en mélange sur les performances. L'accumulation de matière sur la membrane au cours de la filtration (le colmatage) a été mise en évidence par l'analyse des flux et des bilans matière.

Les procédés de filtration mettent en œuvre une interface liquide–solide qui joue un rôle crucial. Dans le cas de phases immiscibles, l'interface liquide–liquide peut également modifier les performances du procédé. C'est pourquoi des études expérimentales des phénomènes ayant lieu *à l'échelle microscopique* ont été entreprises. Quels sont les composés accumulés sur la membrane? Quelle

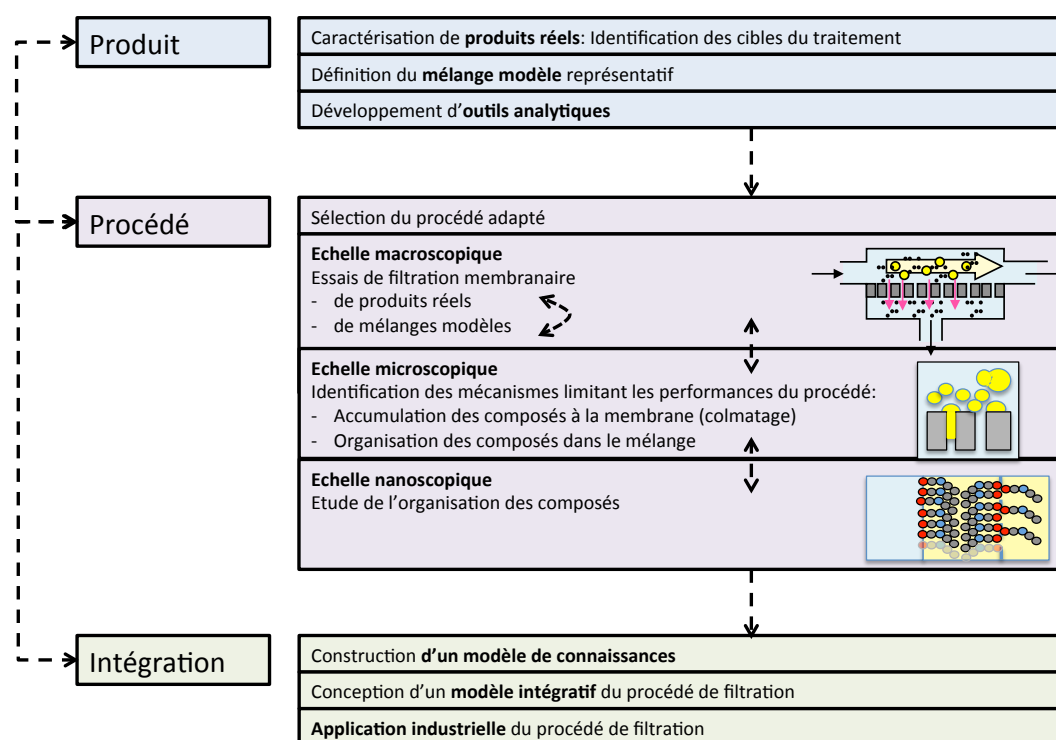


Figure 2 – Stratégie générale pour le développement des procédés de filtration de mélanges complexes

quantité est réellement déposée ? Quel est l'impact sur les caractéristiques du milieu filtrant et sur les performances du procédé ? Pour répondre à ces questions des membranes colmatées ont pu être caractérisées. Quel mécanisme de colmatage est prépondérant ? Est ce que les composés forment un gâteau à la surface ou ont-ils pénétré dans le milieu poreux ? Une analyse des flux sur la base de modèles simplifiés a dans certains cas donné des pistes et une organisation locale des composés proposée.

Cependant la caractérisation expérimentale de l'organisation de composés organiques à une interface liquide-solide ou liquide-liquide est difficile. Les objets sont de taille très inférieure au micromètre et leur structure est modifiée en cas de séchage même partiel. Les agrégats peuvent être assimilés à de la matière molle, très déformable et collante et les membranes sont des supports très irréguliers (pores, rugosité etc.). C'est pourquoi des essais de microscopie optique, microscopie électronique à balayage ou de microscopie de force atomique ont été difficiles à mettre en oeuvre directement sur les membranes et les résultats non concluants dans les cas étudiés. Les interfaces eau-huile peuvent être modélisées par des interfaces eau-air plus faciles à caractériser mais l'extrapolation vers le comportement des composés à l'interface réelle peut être délicate.

Je me suis donc tournée vers la modélisation *à l'échelle nanoscopique* afin d'approfondir l'organisation des composés organiques en phase aqueuse et aux interfaces. Il me fallait un outil de modélisation permettant de représenter des agrégats. J'ai donc choisi des outils de modélisation dits "gros grain". Les premières simulations ouvrent des perspectives très intéressantes pour l'analyse de l'organisation des composés organiques dans la phase aqueuse, ou aux interfaces liquide-liquide et liquide-solide. Il est par exemple possible de mettre en évidence la formation de micelles en phase aqueuse ou de bicouches de lipides aux interfaces huile-eau. La modélisation de l'adsorption de composés sur des membranes ou la formation de dépôts complexes est tout à fait envisageable.

L'intégration de toutes les connaissances acquises est un chemin de longue haleine. L'objectif est de faire le lien entre l'organisation des composés organiques et les performances de la filtration. Les premières pierres pour construire un modèle de connaissances sont posées pour certains systèmes. La construction dépendra des composés pris en compte, nécessitera des allers-retours entre les différentes échelles d'étude et l'introduction de connaissances sur l'hydrodynamique qui permettront de faire le lien entre les échelles macro, micro, et nanoscopiques. En revanche, même si des essais ont été réalisés dans le cadre de la filtration de protéines, la conception d'un modèle intégratif fait l'objet de perspectives. Néanmoins les résultats de certains travaux offrent déjà des possibilités d'application à l'échelle industrielle.

J'ai pu mettre en place cette démarche grâce à de riches collaborations présentées figure 3. Elles ont été initiées pendant ma thèse à AgroParisTech Massy, pendant ma carrière de maître de

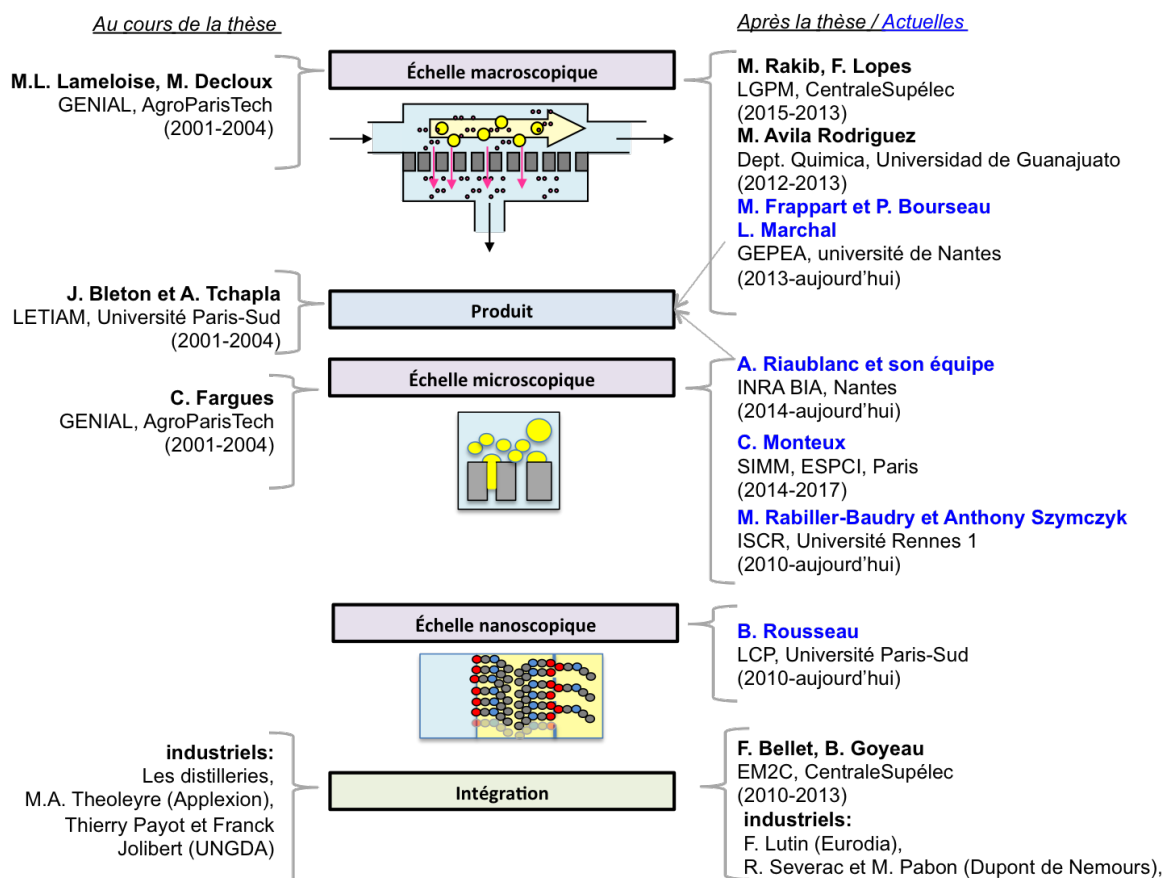


Figure 3 – Les collaborations mises en place au cours de mes travaux de recherche

conférences à CentraleSupélec ou depuis mon arrivée en tant que chargée de recherche CNRS au laboratoire GEPEA.

Dans ce manuscrit je présente plusieurs points de ma démarche de recherche. Dans le chapitre 1, je définis ce qu'est un milieu complexe et j'illustre à travers plusieurs exemples (les effluents de distillerie, les eaux d'extinction d'incendie, un broyat de microalgues) ce qu'implique la définition d'un mélange modèle représentatif. Dans le chapitre 2, je présente la filtration membranaire à l'échelle macroscopique, puis l'utilisation de modèles macroscopiques permettant de relier les performances de filtration à l'accumulation de matière. Après quelques définitions et présentation des modèles classiques, j'illustre leur utilisation avec deux exemples : le traitement d'eaux d'extinction d'incendie et la filtration de protéines. Dans le chapitre 3, je me place à l'échelle microscopique. L'accumulation de matière à l'interface solution-membrane est caractérisée dans le cas des tensioactifs et des protéines et des hypothèses sur l'organisation des composés sont proposées. Dans le chapitre 4, je présente deux méthodes de modélisation gros grain qui offrent des perspectives intéressantes

pour décrire l'organisation des composés : la dynamique particulaire dissipative (DPD) que j'ai utilisée pour étudier l'organisation des tensioactifs en solution, et la dynamique moléculaire gros grain (DM-GG) que j'ai utilisée pour étudier l'organisation des lipides à l'interface huile-eau. Après une introduction aux principes théoriques de chaque méthode, je présente la démarche adoptée et les résultats obtenus. Dans le chapitre 5, je présente mon projet de recherche futur. Je propose d'utiliser les méthodes que j'ai mises en place pour l'étude de la filtration appliquée au fractionnement de biomolécules issues des microalgues. A terme, je souhaite intégrer les résultats obtenus à différentes échelles dans un modèle de connaissances.

Chapitre 1

Les mélanges complexes

Sommaire

1.1	Introduction	13
1.2	Définition d'un mélange complexe	14
1.2.1	Identification des composés cibles	15
1.2.2	Variabilité du mélange complexe	17
1.3	Conception d'un mélange modèle représentatif	19
1.3.1	La représentation d'un mélange complexe	19
1.3.2	Définitions de critères pour la conception de mélanges modèles	19
1.4	Cas de mélanges complexes issus des microalgues	21
1.4.1	Protocole expérimental	21
1.4.2	Identification des lipides, composés cibles produits par les microalgues	22
1.4.3	Variabilité des produits réels	23
1.4.4	Formulation d'un mélange modèle représentatif d'un surnageant	24
1.5	Conclusion	27

1.1 Introduction

Les procédés membranaires sont particulièrement adaptés pour séparer des composés et/ou des particules dispersés dans une phase liquide homogène en fonction de leur taille mais aussi parfois de leur charge ou de leur affinité avec le matériau membranaire (caractère hydrophile ou hydrophobe par exemple). Dans les travaux que j'ai menés, je me suis intéressée au fractionnement de mélanges complexes constitués d'une phase aqueuse contenant, entre autres, des composés organiques. Il convient dans un premier temps de définir ce qu'est un mélange complexe. L'identification des

composés cibles est importante, mais aussi la variabilité du mélange. Suivant la variabilité d'un produit, il peut être important de définir un mélange modèle représentatif, pour étudier les procédés de séparation par exemple. C'est ce que je présenterai dans une deuxième partie. Enfin, dans une troisième partie, je m'appuierai sur l'exemple d'extraits de microalgues pour illustrer la démarche dans son ensemble.

1.2 Définition d'un mélange complexe

Les mélanges complexes considérés dans mes travaux sont constitués d'une phase aqueuse contenant de nombreux composés organiques, minéraux et/ou des particules et n'ayant pas été caractérisée précisément. Il peut s'agir d'un effluent industriel (ex : condensats d'évaporation de distillerie, eau d'extinction d'incendie, eau de rinçage de l'industrie textile), d'une eau usée domestique (eau grise) ou d'un produit issu d'une opération unitaire (broyat de microalgues). Ces mélanges sont considérés complexes car il est difficile de les caractériser dans leur ensemble. Ils peuvent contenir des particules (bactéries, microalgues, débris cellulaires, suies), une phase organique dispersée sous forme d'émulsion ou non (solvant, huile), des composés organiques solubilisés de taille variée (acides gras volatiles, tensioactifs, lipides, peptides, protéines, sucres), des ions ou des sels dissous. Certains composés peuvent être dispersés en solution ou former des agrégats simples (contenant un type de molécules) ou mixtes (plusieurs types de molécules). On peut par exemple rencontrer des dimères de protéines, des micelles de tensioactifs, des bicouches de phospholipides ou des structures tridimensionnelles contenant des mélanges de protéines, de sucres et de lipides. La complexité ne vient donc pas uniquement de la composition du mélange mais aussi de l'organisation des composés. Cette organisation dépend i- des interactions entre les composés, ii- de leur concentration menant à différents équilibres thermodynamiques, iii- des conditions de mélange et des cinétiques (exemple : la diffusion d'une protéine peut être beaucoup plus lente que celle du dodécylsulfate de sodium). Ces mélanges peuvent être décrits par des méthodes globales (demande chimique en oxygène, demande biologique en oxygène, carbone organique total, matières en suspension, matières sèches, conductivité, pH), mais ces données ne suffisent pas à identifier la cible d'un traitement, ni à identifier les moyens de la séparer du reste du mélange. Citons quelques exemples de complexité croissante :

- des condensats d'évaporation de distillerie contenant des composés inhibiteurs de fermentation alcoolique,
- des eaux d'extinction d'incendie contenant des particules issues des feux mais aussi des mélanges de tensioactifs et de macromolécules issus des mousses,
- des eaux grises contenant des microorganismes, des tensioactifs, des huiles et de la matière

organique,

- des broyats de microalgues contenant des débris cellulaires, des composés intracellulaires libérés et des composés extracellulaires excrétés dans le milieu de culture.

Plusieurs critères peuvent ajouter de la complexité et devront être pris en compte pour le développement de procédés de traitement :

- Est-ce que les composés qui sont la cible du traitement sont identifiés ?
- Est-ce que la ressource a une composition et une organisation stables dans l'espace (variabilité en fonction du site de production) et dans le temps (saisonnalité de la production, stockage) ?

Dans les paragraphes suivants je vais illustrer ces questions par des cas concrets.

1.2.1 Identification des composés cibles

Dans certains cas l'objectif du traitement du mélange complexe est clairement défini. Ainsi le traitement d'eaux d'extinction d'incendie développé dans la cadre de la thèse CIFRE de Clément Baudequin avec Dupont de Nemours (2008-2010) avait pour but de retenir les tensioactifs fluorés. En revanche, au cours de ma thèse (2001-2004), la cible du traitement n'était pas connue. Ci-dessous je présente la démarche adoptée pour l'identifier.

Le titre de ma thèse est " Etude du recyclage en fermentation alcoolique de condensats d'évaporation de vinasses de distilleries". L'objectif était d'éliminer les composés inhibiteurs de fermentation alcoolique contenus dans un effluent que l'on souhaite recycler. Ces composés n'étant pas connus, il a été nécessaire de les caractériser. Une représentation simplifiée d'une distillerie française est présentée figure 1.1. La mélasse, matière première, est diluée avant fermentation alcoolique par des levures. Le vin ainsi obtenu est ensuite distillé pour en extraire l'alcool brut. Le résidu de la distillation, appelé vinasses légères, est concentré par évaporation d'une partie de l'eau qu'il contient. L'eau récupérée correspond aux condensats que l'on souhaite recycler en fermentation pour diluer la matière première.

L'identification des composés inhibiteurs de fermentation alcoolique contenus dans les condensats a été réalisée en comparant une large étude bibliographique sur l'inhibition de la fermentation et des analyses en chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse [LAMELOISE et MORIN 2002; MORIN et collab. 2003c]. Afin de déterminer l'origine des composés inhibiteurs, la matière première, le vin, les vinasses et les condensats ont été analysés. Parmi ces composés, les molécules potentiellement inhibitrices sont les acides aliphatiques, les composés dérivés du benzène et dérivés du furane. Certains composés sont présents dès la matière première mais à des concentrations inférieures au seuil d'inhibition de la fermentation, d'autres se forment au cours des différentes étapes de la distillerie (figure 1.2). Plusieurs forment des azéotropes avec l'eau ou sont entraînés

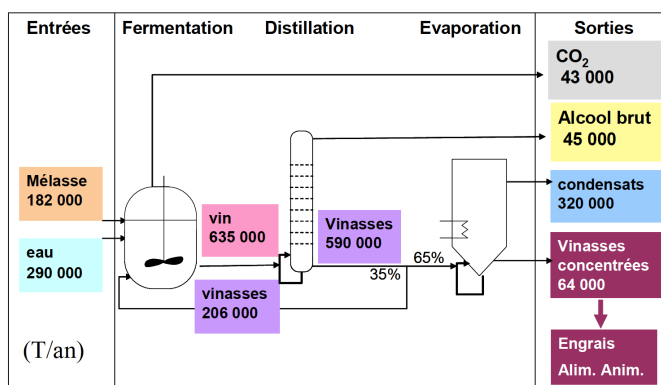


Figure 1.1 – Schéma d'une distillerie française moyenne

Table 1.1 – Liste des composés cibles identifiés dans les condensats d'évaporation de distillerie [MORIN-COUALLIER 2004]

nom	nom usuel	M (g/mol)	Teb °C	d	pKa	solvant	azéotrope	
							autre composé	T(ébullition)°C composition (% en poids)
acide méthanoïque	acide formique	46,03	100,7	1,2200	3,75	eau, ac, Et2O, Et OH	eau	107,1 af 77,5/ eau 22,5
acide éthanoïque	acide acétique	60,05	118,6	1,0492	4,75	eau, ac, Bz, Et2O, Et OH		
acide propanoïque	acide propionique	74,08	141	0,9930	4,87	eau, Et2O, EtOH	eau	99,9 ap 17,7/ eau 82,3
acide butanoïque	acide butyrique	88,11	165,6	0,9577	4,81	Et2O, EtOH	eau	99,4 ab 18,4/ eau 81,6
acide pentanoïque	acide valérique	102,13	186	0,9391	4,82	eau, Et2O, EtOH	eau	99,8 av 11/ eau 89
acide hexanoïque	acide caproïque	116,16	205	0,9274	4,88	Et2O, EtOH	eau	99,9 ah 7,9/ eau 92,1
butan-2,3-diol		90,12	182,5	1,0033		eau, al, Et2O, ac		
α -furaldéhyde	furfural	96,09	161,7	1,1594		Ac, Bz, Et2O, EtOH		
phényl-2-éthanol		122,17	218,2	1,0202		Et2O, EtOH		

Légende : acétone (ac), diéthyl-éther (Et2O), éthanol (EtOH), benzène (Bz), alcools (al)

par primage, une fraction se retrouve donc dans les condensats d'évaporation. D'après le diagnostic réalisé, la qualité des condensats ne peut pas être modifiée en amont et un traitement est nécessaire. Parmi les composés identifiés comme potentiellement inhibiteurs dans les condensats, 10 ont été sélectionnés comme composés cibles (tableau 1.1) sur la base de leur fort potentiel inhibiteur et/ou de leur concentration élevée. Le potentiel inhibiteur de ces composés seuls et leur éventuelle synergie ont été vérifiés par des tests de fermentation alcoolique qui ne seront pas détaillés ici [COUALLIER et collab. 2006].

Le traitement d'un mélange complexe peut donc nécessiter une étape d'analyse fine afin de choisir les bonnes cibles du traitement, et éventuellement le développement de méthodes analytiques pour le suivi de ces composés dans les procédés [MORIN COUALLIER et collab. 2007]. La complexité du produit à traiter peut aussi résider dans sa variabilité.

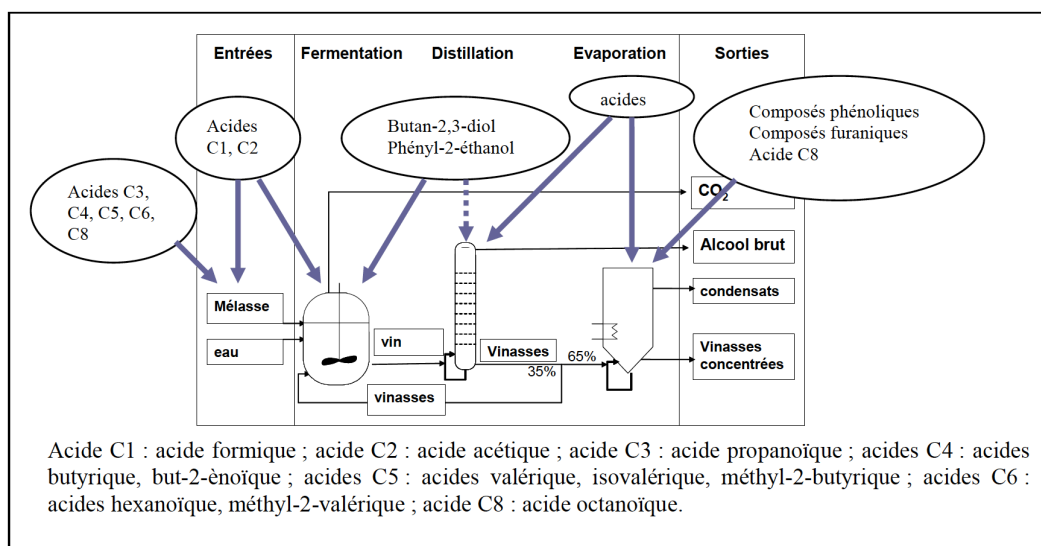


Figure 1.2 – Schéma récapitulatif des zones de formation des composés supposés inhibiteurs [MORIN-COUALLIER 2004]

1.2.2 Variabilité du mélange complexe

Variabilité dans l'espace

Pour illustrer la variabilité des mélanges, reprenons tout d'abord l'exemple des condensats d'évaporation de distillerie. Les condensats de trois distilleries ont été analysés. La composition en composés inhibiteurs n'est pas la même suivant les lieux de prélèvement (tableau 1.2). Cette variabilité a pour origine des différences sur les matières premières : certains travaillent uniquement sur des résidus de l'industrie sucrière (betterave), d'autres utilisent aussi des résidus de glucoseries de blé. Il est apparu que le furfural était présent seulement dans ce dernier cas.

Considérons maintenant le cas des eaux d'extinction d'incendie. Le cas étudié avec l'entreprise Dupont de Nemours concerne les eaux contenant des tensioactifs fluorés. Les mousses contenant des tensioactifs fluorés sont principalement utilisées pour éteindre des feux de solvants qui ont lieu sur des sites industriels tels que les aéroports ou les raffineries, ou dans le cas de tests réalisés par les pompiers, ou l'armée. Suivant les sites qui subissent l'incendie, des carburants et des bâtiments très différents peuvent brûler, générant des produits de dégradation et des particules variés. En cas d'incendie toutes les ressources en eau sont sollicitées, l'eau du réseau mais aussi les eaux de surface ou l'eau de mer. Toutes les mousses extinctrices sont utilisées et elles peuvent avoir une compositions très variable : elles peuvent contenir des tensioactifs, des polymères, des protéines etc.

Avant de concevoir un procédé de traitement, il est donc important de prendre conscience de la variété des produits à traiter suivant leur zone et les conditions de production. Mais l'évolution dans le temps doit aussi être prise en compte.

Table 1.2 – Composition de la fraction volatile de condensats de trois distilleries A, B et C [MORIN-COUALLIER 2004]

Distillerie	A	B	C
acide acétique	19,0	13,2	17,3
acide propanoïque	10,4	5,6	3,5
acide butyrique	39,9	19,9	26,2
acide but-2-énoïque	2,0	0,0	2,4
acide hydroxy-4 butanoïque	2,7	0,0	0,0
acide isovalérique	2,0	3,4	2,4
acide méthyl-2 butyrique	4,1	3,4	0,0
acide valérique	2,7	13,8	7,6
acide n hexanoïque	1,2	5,6	3,6
acide n octanoïque	0,0	4,3	1,7
2,3-butandiol	5,9	3,6	4,1
phényl-2-éthanol	7,8	14,8	11,4
phényl-2-éthanal	0,6	1,8	0,9
guaiacol	0,2	2,7	1,4
p vinylguaiacol	0,3	0,0	1,2
furfural	0,0	1,9	0,9
composé non identifié	1,0	6,0	15,5
total	100,0	100,0	100,0

Variabilité dans le temps

Considérons le cas des condensats d'évaporation de distillerie. Les distilleries peuvent fonctionner toute l'année, en utilisant différentes matières premières. En période de récolte de la betterave à sucre (trois mois de l'année), elle peuvent utiliser un sirop issu des sucreries ou de la mélasse fraîchement produite. Le reste de l'année la mélasse est stockée et peut voir sa composition évoluer en raison de contaminations bactériennes, d'échanges entre la phase liquide et l'air, de phénomènes d'oxydation etc. Ces évolutions dans le temps de la matière première de fermentation peut avoir un impact sur la qualité des condensats d'évaporation, par exemple sur la quantité d'acides organiques présents.

Dans le contexte de l'extinction d'incendie, au cours des gros incidents qui ont lieu sur des sites industriels (par exemple l'incendie de l'aéroport de Buncefield, 2005, 15 000 m³ d'eau), les eaux d'extinction d'incendie s'écoulent dans des bassins d'orage prévus pour retenir les eaux polluées, avant leur traitement. Etant donné la spécificité des composés contenus dans les mousses, le traitement n'est pas forcément disponible sur place rapidement. Les eaux usées peuvent donc être stockées plusieurs mois voire plusieurs années avant leur acheminement vers les sites de traitement (majoritairement des incinérateurs adaptés au traitement des composés halogénés). La composition mais aussi l'organisation des composés dans les eaux peuvent donc évoluer : certains composés volatils peuvent s'évaporer (certains solvants) ; les solvants non miscibles tels que l'heptane peuvent être partiellement émulsionnés puis se séparer. Une partie des suies peut adsorber les composés fluorés puis rester en suspension ou décanter.

La complexité d'un mélange à traiter ne peut donc pas être décrite à partir d'un seul échantillon et il est très important de la considérer dans son ensemble, en tenant compte des variabilités dans l'espace et le temps, avant de réaliser les simplifications nécessaires. Ce travail constitue la base pour concevoir les mélanges modèles représentatifs qui permettront de mettre au point les procédés de traitement.

1.3 Conception d'un mélange modèle représentatif

1.3.1 La représentation d'un mélange complexe

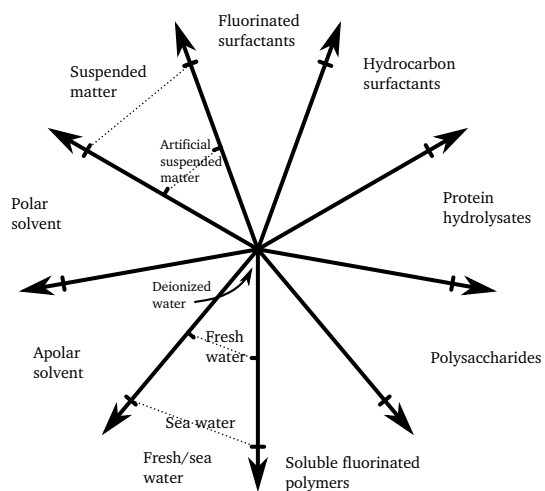
La conception d'un mélange modèle représentatif d'un mélange complexe nécessite de prendre conscience de beaucoup de paramètres différents et d'identifier ensuite clairement ceux qui sont pris en compte et ceux qui ne le sont pas. Lors des travaux sur les eaux d'extinction d'incendie, Clément Baudequin a proposé une représentation pertinente de la composition des mélanges à traiter (figure 1.3 A et B). Les eaux d'extinction d'incendie peuvent contenir dans de l'eau douce ou de l'eau de mer les composés suivant en différentes proportions : des solvants apolaires (non miscibles à l'eau) ou polaires (partiellement ou totalement miscibles à l'eau), des matières en suspension, des tensioactifs fluorés, des tensioactifs hydrocarbonés, des hydrolysats protéiques, des polysaccharides, des polymères fluorés solubles.

1.3.2 Définitions de critères pour la conception de mélanges modèles

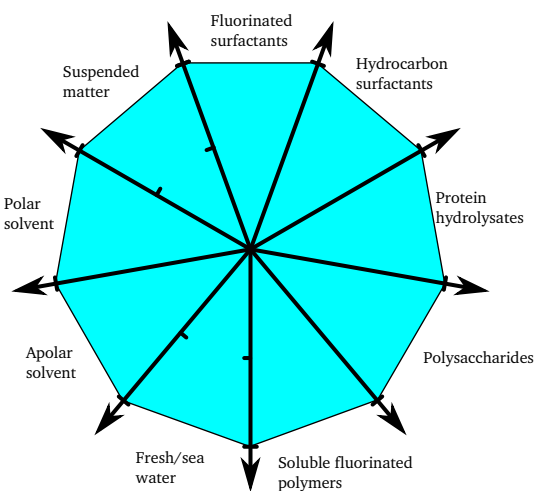
Un mélange modèle représentatif d'un mélange complexe doit permettre l'évaluation des performances du procédé de traitement. Il contient donc des composés représentatifs des cibles dans des quantités proches de celles présentes dans le milieu réel. Les caractéristiques physico-chimiques (pH, conductivité, force ionique) et l'organisation des composés (dissous ou formant des agrégats par exemple), devront être les plus proches possible de celles du mélange réel.

Le cas des condensats d'évaporation est simple puisqu'il s'agit uniquement de petits composés organiques dissous dans une phase aqueuse sans sels dissous.

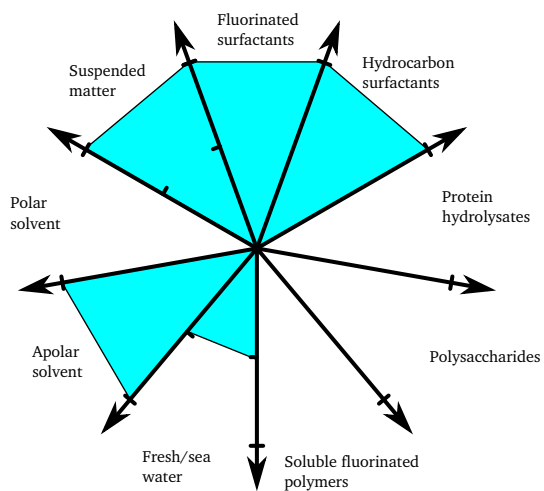
Dans le cas d'eaux d'extinction d'incendie la complexité est accrue et plusieurs mélanges modèles ont été réalisés. Le premier a été produit par l'extinction d'un feu d'heptane par une seule sorte de mousse ne contenant que des tensioactifs fluorés et hydrocarbonés (eaux d'extinction d'incendie pilotes, figure 1.3 C). Il a été prétraité par décantation puis électrocoagulation pour éliminer l'heptane résiduel et les particules en suspension. Ensuite la filtration membranaire a été utilisée pour récupérer le tensioactif fluoré. Afin d'approfondir l'étape de filtration, un mélange synthétique de composés a été formulé, représentant une eau d'extinction d'incendie prétraitée (figure 1.3 D).



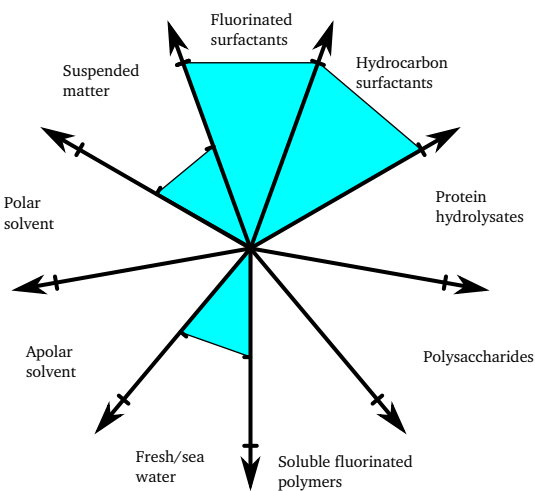
A- Principe de la représentation



B- Exemple d'eaux d'extinction d'incendie



C- Eaux d'extinction d'incendie pilotes



D- Mélange modèle d'eaux d'extinction prétraitées

Figure 1.3 – Représentation d'un mélange complexe : les eaux d'extinction d'incendie [BAUDEQUIN 2011]

A présent considérons un cas tout aussi complexe, pour illustrer la démarche présentée dans les paragraphes précédents : les mélanges complexes issus du broyage de microalgues.

1.4 Cas de mélanges complexes issus des microalgues

Dans le cadre de la thèse d'Erika Clavijo Rivera [CLAVIJO RIVERA 2017], nous avons étudié la récupération de lipides produits par des microalgues par filtration membranaire. La microalgue *Parachlorella kessleri* est capable d'accumuler des lipides lorsqu'elle est cultivée dans des conditions particulières de carence azotée et de stress lumineux. Une fois la microalgue cultivée, celle-ci peut être préconcentrée et broyée pour libérer les composés qu'elle contient (figure 1.4). Le broyat peut ensuite être clarifié, par exemple par centrifugation, pour séparer les fragments cellulaires du surnageant. Ce surnageant est une phase aqueuse qui contient non seulement les composés hydrosolubles tels que les protéines et les polysaccharides, mais aussi une quantité importante de lipides dispersés, probablement sous forme de gouttelettes. La filtration membranaire est un procédé permettant la récupération de lipides à partir de ce surnageant. Le broyat et le surnageant sont des mélanges complexes et nous avons dû adopter la démarche décrite précédemment.

- La composition lipidique de la microalgue, du broyat et du surnageant a été étudiée. l'objectif était d'identifier les composés cibles [CLAVIJO RIVERA et collab. 2018] c'est à dire ceux que l'on souhaitait récupérer à l'issue du procédé de traitement.
- Nous avons ensuite cherché à mettre en évidence la variabilité de la composition et de l'organisation en fonction des cultures et des conditions de broyage.
- Enfin, l'étude des procédés membranaires nécessitant de travailler avec de grandes quantités de produit de composition stable, un mélange modèle représentatif d'un surnageant (composition et organisation, propriétés physiques telles que le pH, la conductivité) a été formulé.

1.4.1 Protocole expérimental

Les échantillons analysés ont été fournis par V. Montalescot du laboratoire GEPEA et étaient issus du broyage des cultures de *Parachlorella kessleri* cultivée en carence d'azote. Ces échantillons comprenaient i) des cellules intactes (non broyées) dans leur milieu de culture, ii) des broyats et iii) des surnageants de broyats (obtenus après centrifugation). Des échantillons de 4 lots de cultures différentes (B1 à B4), présentant une production différente d'huile, ont été analysés. Deux méthodes de broyage ont été utilisées pour l'obtention de ces échantillons : un broyeur à haute pression (HPD pour le sigle en anglais) et un broyeur à billes (BM pour le sigle en anglais). Les échantillons ont été obtenus à deux taux de destruction cellulaire : 85 % et 100 %. La granulométrie de ces échantillons a

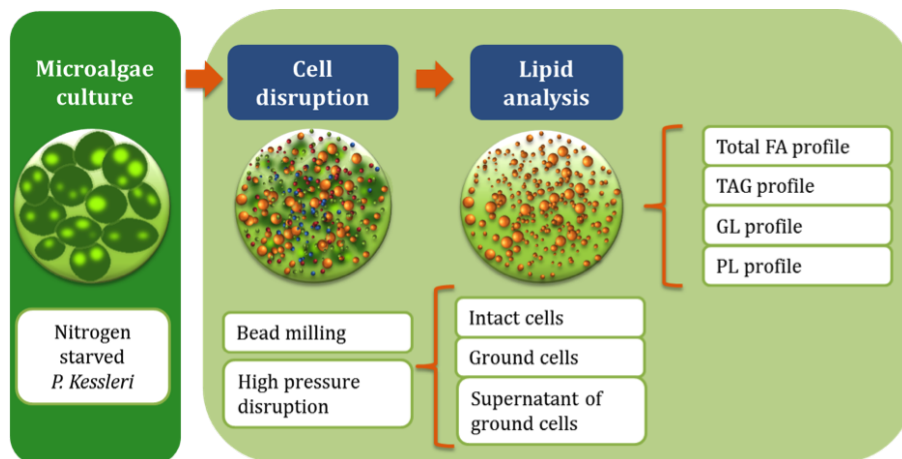


Figure 1.4 – Présentation des produits issus de la culture de microalgues qui ont été analysés pour déterminer leur composition lipidique après broyage (cell disruption) dans un broyeur à bille (bead milling) ou dans un broyeur haute pression (High pressure disruption). Les lipides analysés sont les acides gras totaux (fatty acids, FA), les triacylglycerols (TAG), les glycolipides (GL) et les phospholipides (PL). [CLAVIJO RIVERA 2017; CLAVIJO RIVERA et collab. 2018]

été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser au laboratoire de l'équipe BIA de l'INRA de Nantes. La caractérisation du profil lipidique des échantillons a été réalisée en plusieurs étapes comprenant des extractions et de la chromatographie en phase gazeuse ou liquide [CLAVIJO RIVERA et collab. 2018].

1.4.2 Identification des lipides, composés cibles produits par les microalgues

Les microalgues étudiées contiennent des lipides constitués majoritairement des acides gras suivants : les acides palmitique (C16 :0), stéarique (C18 :0), oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2) et linolénique (C18 :3) (figure 1.5). Une grande diversité de triglycérides (TAG) contenant ces différents acides gras existe et certains ont pu être identifiés grâce à la comparaison avec des huiles végétales connues. Parmi les autres lipides neutres (ONL), les acides gras libres sont très majoritaires après broyage. Parmi les lipides polaires, la phosphatidylcholine (PC) représente le phospholipide majoritaire et le sulfoquinovosyldiacylglycerol (SQDG) le glycolipide majoritaire. Les surnageants contiennent des huiles constituées d'une majorité d'acides gras mono et polyinsaturés. Les huiles sont donc majoritairement liquides à température ambiante et probablement émulsionnées en phase aqueuse. Dans les surnageants les lipides neutres (TAG et ONL) représentent 30 à 90% et les lipides polaires 10 à 70% des lipides totaux. Les proportions dépendent de la culture, notamment des conditions de carence. Lorsque celle-ci est réalisée en conditions optimales, une grande quantité de lipides neutres est produite, dans le cas inverse, cette quantité peut être largement réduite.

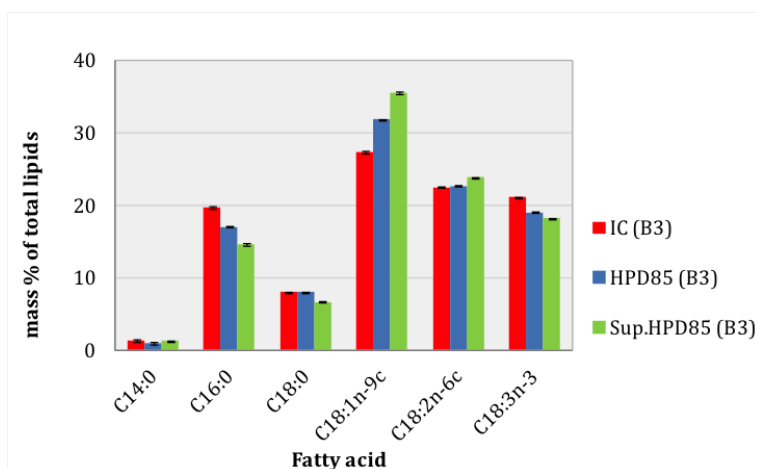


Figure 1.5 – Acides gras majoritaires composant les lipides contenus dans les échantillons issus des différentes cultures de *Parachlorella kessleri* carencée [CLAVIJO RIVERA 2017; CLAVIJO RIVERA et collab. 2018].

1.4.3 Variabilité des produits réels

La variabilité des surnageants a différentes origines. Malgré des protocoles similaires, la croissance des microalgues et la carence azotée peuvent varier d’une culture à l’autre. Cela a été constaté au cours des 4 cultures analysées. La proportion de lipides dans les différentes cultures peut varier (figure 1.6). Au cours du broyage, nous avons mis en évidence une dégradation de certains lipides comme la phosphatidylcholine (PC) en lysophosphatidylcholine (LPC) et l’augmentation de la proportion des acides gras libres. La composition lipidique dépend donc aussi des procédés de destruction cellulaire. L’impact du stockage sur la composition des extraits de microalgues a également été mis en évidence par BALDUYCK et collab. [2016, 2017]. En effet, la température mais aussi l’état d’intégrité des cellules (avant ou après broyage) pendant le stockage joue entre autres sur l’hydrolyse des lipides et des protéines par les enzymes libérées [CLAVIJO RIVERA et collab. 2018]. De plus, à travers des études réalisées sur des acides gras insaturés, BERTON et collab. [2012]; BERTON-CARABIN et collab. [2014] ont montré que les lipides destinés à l’alimentation peuvent s’oxyder.

Les procédés de broyage jouent également sur l’organisation des lipides dans le surnageant. Considérons la figure 1.7 représentant la distribution de taille de particules de cultures intactes, broyées et centrifugées. Les cellules intactes ont une distribution monodisperse avec un diamètre median de $6,2\mu\text{m}$. Le broyage haute pression (à droite) génère une plus grande dispersion de taille d’objets dans le broyat que le broyeur à bille (gauche). Ces particules peuvent être des fragments cellulaires ou des gouttelettes de lipides par exemple. Dans le surnageant après centrifugation, la proportion de petites particules est beaucoup plus importante (75%v) après broyage à haute pression qu’après le broyeur

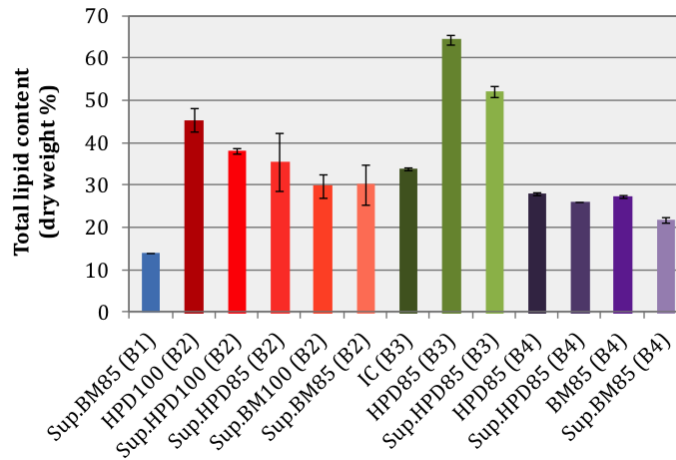


Figure 1.6 – Lipides totaux contenus dans des échantillons de différentes cultures B1 à B4 de *Parachlorella kessleri*. IC : cellules intactes. BM : broyats issus du broyeur à billes. HPD : broyats issus de broyeur haute pression. Sup. : Surnageant. 85 and 100 : pourcentage de de destruction cellulaire [CLAVIJO RIVERA 2017; CLAVIJO RIVERA et collab. 2018].

à billes (25%v) car les cellules sont broyées plus finement et les gouttelettes de lipide peuvent s'être divisées puis stabilisées sous forme d'émulsion. De plus les composés libérés au cours du broyage (acides gras libres et lysophosphatidylcholine) ont des propriétés tensioactives qui peuvent favoriser la dispersion des lipides dans la phase aqueuse.

1.4.4 Formulation d'un mélange modèle représentatif d'un surnageant

Afin de maîtriser la composition des mélanges complexes utilisés pour tester la filtration membranaire, un mélange modèle représentatif d'un surnageant a été conçu. Le mélange représente un surnageant après broyage et centrifugation d'une culture de *Parachlorella kessleri* carencée en azote et préconcentrée par des méthodes de récolte optimisées.

Représentation des mélanges complexes

La figure 1.8 est une représentation simplifiée de la composition d'un broyat de microalgues et de ses fractions. Considérons l'échelle de ce graphique (gauche). Un broyat contient une phase aqueuse dont la conductivité peut être celle d'une eau purifiée (0, si la culture a été rincée), d'une eau de type milieu de culture en eau douce (1, c'est le cas de *Parachlorella kessleri*) ou de type eau de mer (2, cas de *Nannochloropsis Gaditana*). Le pH peut être acide (0), neutre (1, tampon phosphate)

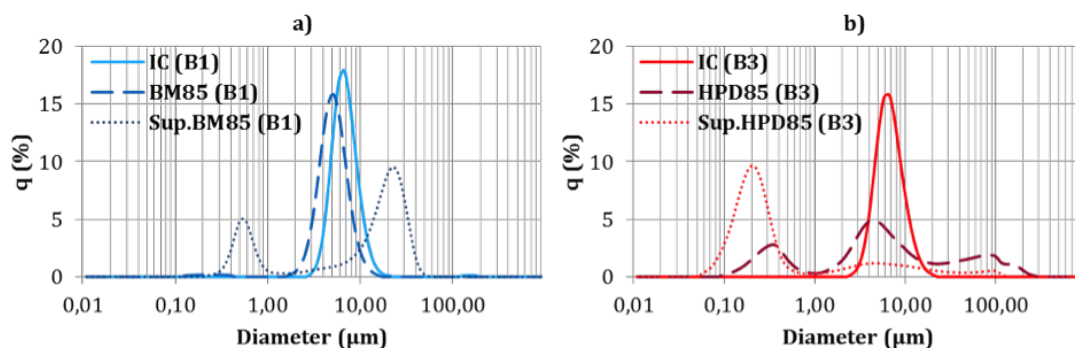


Figure 1.7 – Distribution en volume de la taille des particules contenues dans les échantillons de la culture a) B1 et b) B3 de *Parachlorella kessleri* carencée en azote. IC : cellules intactes. BM : broyats issus du broyeur à billes. HPD : broyats issus de broyeur haute pression. Sup. : Surnageant. 85 : pourcentage de destruction cellulaire [CLAVIJO RIVERA 2017; CLAVIJO RIVERA et collab. 2018].

ou basique (2, cas de la spiruline). Il contient (2) ou non (0) des solides en suspension qui peuvent être des fragments cellulaires ou de l'amidon qui est une autre forme de stockage d'énergie pour les microalgues. Des composés solubles dans la phase aqueuse sont également absents (0) ou présents (2), majoritairement des protéines, des polysaccharides. Les broyats contiennent aussi des huiles qui sont constituées de triglycérides, de phospholipides et de glycolipides. Ces composés sont soit absents (0), soit dispersés dans la phase aqueuse (1), soit présents à la fois dispersés dans la phase aqueuse et dans une phase solide (2). Enfin certains composés amphiphiles peuvent se placer aux interfaces, telles que les protéines par exemple.

Dans le cas d'un broyat de *Parachlorella kessleri*, le broyat peut être représenté selon la figure 1.8 (droite, trait bleu). Après centrifugation, le surnageant (trait rouge) ne contient plus de fragments cellulaires ou d'amidon, mais il contient encore des lipides émulsionnés et des composés hydrophiles. Au cours de la thèse d'Erika Clavijo Rivera nous avons choisi de concevoir un mélange modèle représentant un surnageant simplifié, ne contenant que des lipides et pas de protéines ou de polysaccharides (modèle 1, trait vert). Mais définir la composition ne suffit pas. Il est aussi nécessaire de maîtriser l'organisation des composés.

Critères de choix pour la composition d'un mélange modèle

Une émulsion de lipides dans l'eau a été formulée pour représenter un surnageant après broyage et centrifugation de microalgues carencées en azote. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les lipides sont majoritairement constitués d'acides gras insaturés et donc liquides à température ambiante. Nous avons considéré que la suspension avant broyage contient 40g/L de matière sèche dont 50% de lipides totaux. Cela correspond à une culture de microalgue en photobioréacteur

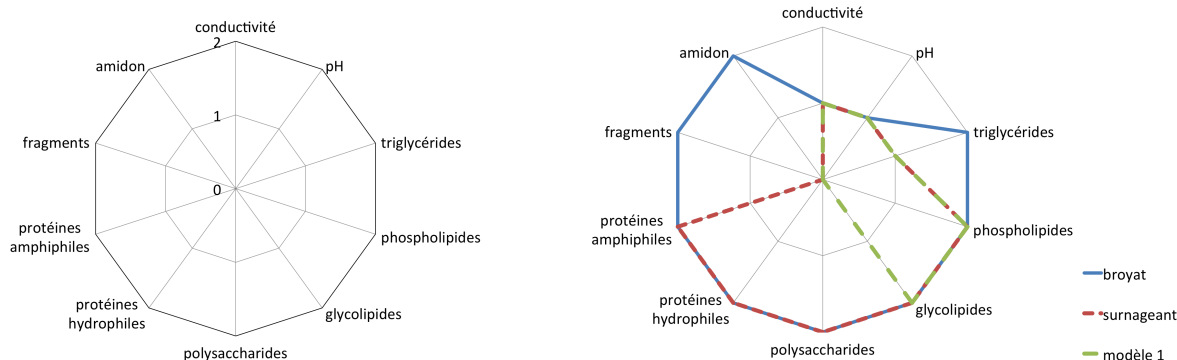


Figure 1.8 – Représentation d'un broyat de microalgues : échelle (gauche), broyat, surnageant et mélange modèle représentatif de la fraction lipidique d'un surnageant (droite)

intensifié, après une récolte par flocculation de très grande efficacité. Le mélange modèle contient donc 20g/L de lipides.

La phase aqueuse correspond au milieu de culture dans lequel les cellules ont été broyées. Le pH et la conductivité de l'émulsion ont été fixés sur la base de la mesure de ces paramètres pour des échantillons de broyats et de surnageants. Dans l'émulsion une solution tampon avec un pH de 7,4 et une conductivité de $790 \mu\text{S}/\text{cm}$ a été utilisée. Une phase lipidique contenant 30 %w de lipides polaires et 70 %w de lipides neutres a été choisie. Cette proportion représente la moyenne des compositions retrouvées dans les échantillons de la microalgue *Parachlorella kessleri*. Un mélange de deux huiles végétales constitue les lipides neutres et un mélange de produits tensioactifs représente les lipides polaires, contenant de la phosphatidylcholine et des glycolipides. Une taille moyenne de gouttelettes de lipides de $3 \mu\text{m}$ a été choisie en se basant sur des résultats de granulométrie obtenus pour des échantillons de broyats et de surnageants de *Parachlorella kessleri*. Cette taille permet également de suivre l'évolution des gouttelettes de lipides pendant la filtration par microscopie et de voir si les gouttelettes coalescent ou se divisent.

Formulation du mélange modèle

Le mélange modèle doit être utilisé pour réaliser des essais de filtration. De grandes quantités sont donc nécessaires. C'est pourquoi les produits utilisés doivent représenter un coût raisonnable. L'utilisation de produits purs n'est pas réaliste et le choix des matières premières a été important. Les lipides neutres sont apportés par un mélange d'huiles végétales et les lipides polaires par un mélange de phospholipides (de la famille de phosphatidylcholines PC), d'alcools gras et de glycolipides (de

la famille des alkylpolyglucosides APG).

La technique choisie pour l'émulsification était l'homogénéisation avec un rotor-stator. Cet outil a été sélectionné pour la simplicité de son utilisation et parce que c'est une technologie permettant d'atteindre une granulométrie entre 0,5-5 mm, qui est dans la gamme de taille des particules trouvées dans les broyats et surnageants de microalgues. Les conditions du procédé d'émulsification ont été choisies de façon à obtenir une émulsion d'huile dans l'eau stable dans le temps avec les caractéristiques granulométriques souhaitées.

A travers cet exemple il apparaît que la caractérisation d'un mélange réel complexe, l'analyse de sa variabilité et la formulation d'un mélange modèle reste une étape délicate dans le développement de procédés de filtration membranaire. Même la formulation d'un mélange modèle très simplifié, comme une émulsion huile dans eau, nécessite des choix qui peuvent nous éloigner du produit initial. Il est important d'en avoir conscience. Ces mélanges modèles peuvent eux-même être des mélanges complexes. L'évaluation de l'écart entre le produit réel et le mélange modèle peut être faite à travers la composition. D'autres paramètres liés à l'organisation ou aux propriétés physico-chimiques peuvent être intéressants mais parfois plus délicats à caractériser (par exemple la localisation de composés amphiphiles et leur impact sur les interfaces).

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai illustré à travers plusieurs exemples l'importance d'une bonne connaissance des produits que l'on cherche à traiter. Une maîtrise de la complexité passe par une description de la composition, de l'organisation, de ses propriétés physico-chimiques et de sa variabilité qui peut être due à différentes productions ou à une évolution pendant le stockage. L'étude des procédés nécessite souvent l'utilisation de mélanges de composition stable, il est donc nécessaire de concevoir des mélanges modèles. Ceux-ci sont souvent simplifiés, il est donc important de représenter clairement l'écart qu'il y a avec le mélange réel en terme de composition, d'organisation et de propriétés. Pour cela une représentation graphique peut être explicite. La démarche de conception d'un mélange modèle pourra être approfondie par la suite.

Chapitre 2

La filtration membranaire à l'échelle macroscopique

Sommaire

2.1	Introduction	29
2.2	Présentation générale de la filtration membranaire	30
2.3	Définition des paramètres clés	30
2.4	La membrane : un milieu poreux, lui aussi complexe	33
2.4.1	Généralités	33
2.4.2	Caractérisation de deux membranes de microfiltration	34
2.5	La polarisation de concentration et le colmatage	39
2.6	Exemple de filtration pour différents matériaux membranaires	39
2.6.1	Présentation des membranes utilisées	41
2.6.2	Concentration de l'émulsion	42
2.7	Les modèles de transfert de matière classiques	44
2.7.1	Le modèle de diffusion	44
2.7.2	Le modèle des résistances en série	45
2.7.3	Le modèle de type Hermia	50
2.8	Conclusion	54

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, les mélanges complexes que l'on souhaite filtrer ont été discutés. Dans les paragraphes suivants, je présente le procédé de filtration membranaire à l'échelle macroscopique, en m'appuyant sur certains travaux réalisés à cette échelle. Après une présentation

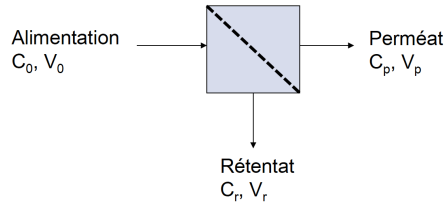
générale succincte, les paramètres clés pour décrire la filtration membranaire sont définis. La complexité du milieu poreux qui constitue la membrane est présentée à travers la caractérisation d'une membrane de microfiltration. Ensuite la polarisation de concentration et le colmatage qui limitent les performances du procédé sont définis. Les modèles classiques permettant de relier l'accumulation de matière sur la membrane au flux de perméat sont présentés et illustrés, en particulier le modèle de résistances en série et le modèle de type HERMIA [1982].

2.2 Présentation générale de la filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation utilisé pour extraire, concentrer, purifier ou séparer des composés contenus dans un mélange en phase liquide ou gazeuse. Ici nous ne considérons que les procédés baromembranaires pour le traitement de phases aqueuses. La membrane joue le rôle de barrière sélective qui autorise le passage de certains composés et en bloque d'autres. La force motrice est la différence de pression. Les paramètres qui influencent la rétention des composés par la membrane sont la distribution de taille des pores (effet stérique), leur forme et la nature de la membrane (interactions possibles entre le matériau et les composés, de type électrostatiques, van der Waals ou liaisons hydrogènes par exemple). Contrairement à la filtration classique pour laquelle l'écoulement du liquide est perpendiculaire au milieu filtrant (filtration frontale), ici l'écoulement du mélange à filtrer est parallèle à la membrane. C'est la filtration tangentielle. Ainsi on limite l'accumulation à la surface de la membrane des particules ou molécules qui restent en suspension dans le liquide. Il existe quatre types de procédés membranaires à gradient de pression : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI), chacun correspondant à une taille moyenne de pores.

2.3 Définition des paramètres clés

Considérons à présent un schéma représentant un module membranaire : figure 2.1. On appelle « alimentation » la solution envoyée en entrée du module membranaire, « rétentat » la solution retenue par la membrane, et « perméat » la solution qui la traverse. Un ensemble de membranes associées en parallèle est appelé module membranaire. On pose C_0 , C_R , C_P (mol.m^{-3} ou mol.L^{-1} ou g.L^{-1}) les concentrations du composé considéré respectivement dans l'alimentation, le rétentat et le perméat. De même on peut définir V_0 , V_R , V_P (m^3 ou L) et Q_0 , Q_R , Q_P ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ou L.h^{-1}) les volumes et débits de ces trois solutions.

**Figure 2.1** – Schéma d'un procédé membranaire

La capacité d'une membrane à retenir un composé est définie par le taux de rétention R :

$$R = \frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}} = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad (2.1)$$

Pour que le perméat traverse la membrane, il est nécessaire de créer une différence de pression entre l'amont (côté rétentat) et l'aval (côté perméat), soit par une surpression côté rétentat soit par une dépression côté perméat (aspiration). La différence de pression est appelée pression transmembranaire et notée PTM ou ΔP (Pa ou bar = 10^5 Pa). Les valeurs moyennes de PTM pour les différents procédés sont les suivantes :

- MF : 0,1-5 bar
- UF : 0,5-9 bar
- NF : 4-20 bar
- OI : 20 à 80 bar

Remarque : les bornes de ces domaines ne sont pas strictes et peuvent varier suivant les auteurs.

Cette pression appliquée est contrebalancée par la différence de pression osmotique entre la solution traitée et le perméat. En effet, si l'on place une solution diluée en contact avec une solution concentrée par l'intermédiaire d'une membrane uniquement perméable au solvant, celui-ci tend à traverser pour aller diluer la solution concentrée et égaliser son potentiel chimique de chaque côté. C'est le phénomène d'osmose directe. Pour que le perméat traverse la membrane, il faut exercer une pression supérieure en sens opposé. Ce phénomène est négligeable dans le cas de la microfiltration et de l'ultrafiltration mais devient important en nanofiltration et très important en osmose inverse. La pression osmotique Π d'une solution, dans une première approximation (solution diluée) peut être exprimée selon la loi de Van't Hoff :

$$\Pi = CRT \quad (2.2)$$

avec :

C : la concentration molaire du soluté (mol.m^{-3})

$\mathcal{R}$: la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : la température (K)

On appelle « pression efficace » ΔP_{eff} la différence entre la pression transmembranaire appliquée ΔP et la différence de pression osmotique entre les deux solutions en contact (rétentat et perméat) $\Delta \Pi$. La pression osmotique est particulièrement importante lors de la filtration d'eau riche en ions (eau de mer ou eau saumâtre) par osmose inverse. Dans les travaux que j'ai menés jusqu'ici, la pression osmotique était négligeable.

Le débit de perméat qui traverse la membrane par unité de surface, appelé flux de perméat J ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ou $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), est lié à la pression exercée. Dans le cas de la filtration de solvant uniquement, le flux peut être exprimé en fonction de la pression transmembranaire selon la loi de Darcy :

$$J = \frac{Q_p}{A} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (2.3)$$

avec :

J : le flux de perméat ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Q_p : le débit de perméat ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

A : surface de la membrane (m^2)

ΔP : la pression transmembranaire (Pa)

μ : la viscosité du liquide (Pa.s)

R_m : la résistance de la membrane au passage du liquide (m^{-1})

On peut définir la perméabilité hydraulique de la membrane L ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$) telle que :

$$J = L \Delta P \quad (2.4)$$

Plusieurs modes de fonctionnement peuvent être utilisés pour mettre en oeuvre la filtration. On peut citer le mode discontinu, le mode continu ou le mode diafiltration. Dans le cas des essais réalisés au laboratoire, seul le mode discontinu a été utilisé pour traiter un volume fini de solution d'alimentation. Le mode discontinu dans lequel on recycle le rétentat dans la cuve d'alimentation et on extrait le perméat permet de concentrer la solution d'alimentation (figure 2.2 (a)). Le mode discontinu dans lequel on recycle le rétentat et le perméat (recyclage total), permet de maintenir la concentration de l'alimentation constante afin de mimer le mode continu et de tester les performances de la membrane dans les mêmes conditions d'alimentation sur un temps long (figure 2.2 (b)). Les

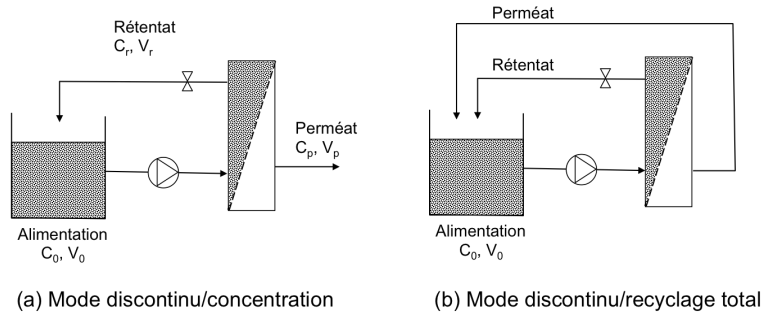


Figure 2.2 – Schéma d'un procédé membranaire en mode discontinu (batch)

facteurs de réduction volumique (FRV) et de concentration (FC) permettent de décrire l'opération.

$$FRV = \frac{V_0}{V_R} \quad (2.5)$$

$$FC = \frac{C_R}{C_0} \quad (2.6)$$

En mode discontinu, l'évolution des concentrations dans le rétentat et le perméat dépendent du FRV et du taux de rétention R .

$$FC = \frac{C_R}{C_0} = (FRV)^R \quad (2.7)$$

$$\frac{\overline{C_P}}{C_0} = (1 - FRV^{R-1}) \frac{FRV}{FRV - 1} \quad (2.8)$$

Maintenant que le procédé a été présenté, regardons de plus près la membrane.

2.4 La membrane : un milieu poreux, lui aussi complexe

2.4.1 Généralités

Les membranes utilisées en filtration tangentielle doivent présenter une bonne sélectivité tout en possédant la perméabilité la plus élevée possible. La perméabilité dépend de la taille et de la densité des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane comme le montre la loi de Hagen-Poiseuille appliquée à un modèle de milieu poreux décrit par la loi de Kozeny.

$$J = \frac{\varepsilon^3}{2\gamma\tau\mu S_p^2(1-\varepsilon)^2l} \Delta P \quad (2.9)$$

En assimilant le milieu poreux à un ensemble de pores quasi-cylindriques avec :

J : le flux de perméat ($m.s^{-1}$)

ε : la porosité

γ : le facteur de circularité des pores

τ : la tortuosité

μ : la viscosité du liquide ($Pa.s$)

S_p : la surface spécifique du milieu poreux (m^{-1})

l : l'épaisseur de la membrane (m)

ΔP : la pression transmembranaire (Pa)

L'objectif est d'obtenir un flux de perméat élevé avec la même porosité et le même diamètre des pores. Les membranes sont donc formées d'une peau très fine appelée couche active, qui leur confère les qualités requises pour la séparation, déposée sur un support très poreux qui leur offre une bonne résistance mécanique. Cette structure a été proposée initialement par Loeb et Sourirayan en 1960. On parle de structure asymétrique ou composite selon que c'est le même matériau qui remplit les deux fonctions ou que ce sont des matériaux différents. L'épaisseur de la couche active est de l'ordre du μm ou moins. Elle peut descendre jusqu'à 10 à 100 nm pour certaines membranes.

Deux grandes familles de membranes existent : les membranes organiques et les membranes minérales. Mes travaux de recherche se sont concentrés sur les membranes organiques, en polymère. Au cours de la thèse de Sepideh Habibi nous avons caractérisé le milieu poreux complexe que représente une membrane de microfiltration en polyéthersulfone. Deux membranes de même nature (PES) et de même seuil de coupure ($0,1\mu m$ annoncé) mais de deux fournisseurs différents ont été sélectionnées. Dans les paragraphes suivants, la structure des membranes est présentée et la différence qu'il peut y avoir entre deux références proches est mise en évidence.

2.4.2 Caractérisation de deux membranes de microfiltration

Deux membranes de microfiltration en polyéthersulfone annoncées avec un seuil de coupure de $0,1\mu m$ ont été caractérisées dans cette étude : une membrane A fournie par KOCH (MFK-618) et une membrane B fournie par ORELIS (FORM005FRAY). Les membranes sont composées de trois couches : la couche active, une couche intermédiaire et un support mécanique. Les deux premières couches sont composées de polyéthersulfone et le support mécanique de polyester. La structure des membranes a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), porométrie liquide-air et porométrie au mercure.

Les analyses MEB (Leo1530) réalisées au LGPM (CentraleSupélec) ont été faites après séchage,

congélation dans l'azote liquide (température de 77 K) et fracturation des échantillons selon le protocole décrit par Rahimpour et al. [RAHIMPOUR et MADAENI 2007], afin de ne pas écraser le matériau lors d'une découpe, et dépôt de tungstène. Après acquisition des images, la porosité de la surface a été déterminée ainsi que la taille des pores, les épaisseurs des couches et le diamètre des fibres du support mécanique.

La taille des pores de la couche active des membranes propres et sèches a été mesurée par porométrie sur un appareil Porolux 1000. Cet appareil permet la mesure de taille de pores dont le diamètre est compris entre 13 nm et 500 μm . Cet appareil utilise la méthode du point de bulle, basée sur la mesure de la pression nécessaire pour faire passer de l'air à travers une membrane imbibée de liquide. Le liquide qui a été utilisé est constitué de perfluoroethers à faible tension de surface, qui sont considérés comme totalement mouillants (angle de contact matériau-liquide nul).

La porosité et le diamètre moyen des pores de la couche intermédiaire et du support mécanique ont été déterminés par porométrie au mercure (Autopore 9500, Micromeritics) au laboratoire GEPEA (IMT Atlantique). Le volume de mercure, liquide non mouillant, qui pénètre dans les pores grâce à une pression croissante, a été mesuré. Sur la base de la relation de Wasburn (1921) entre la pression, la taille des pores et le volume rempli, la porosité et la distribution de taille des pores a été obtenue. Les résultats de cette caractérisation sont présentés dans la figure 2.3 ainsi que dans le tableau 2.1. Malgré les mêmes natures de membrane et le même seuil de coupure annoncé, il est évident que les structures sont différentes.

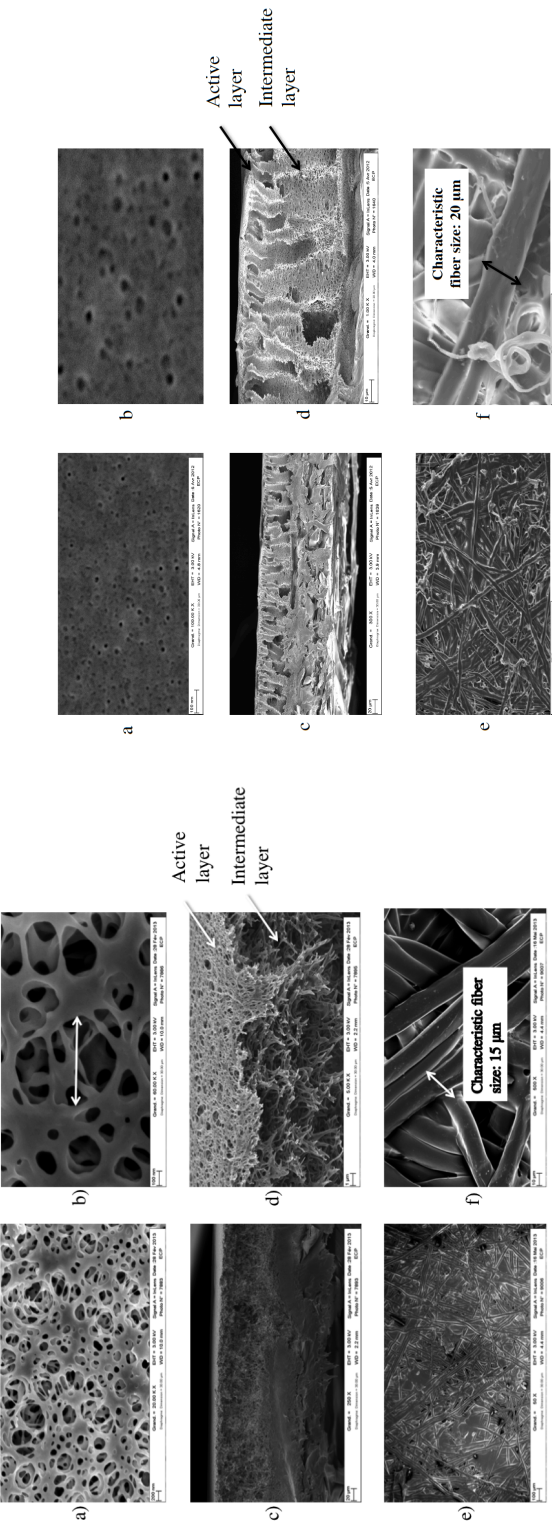
La couche active de la membrane A a une structure lâche comme un filet avec de nombreuses interconnexions avec la couche inférieure et une grande dispersion de taille de pores (20 - 600 nm) alors que la couche active de la membrane B est plus dense avec moins d'interconnexions et une distribution de taille de pores étroite (10-60 nm). Les tailles de pores déterminées par le point de bulle correspondent au diamètre maximum déterminé par les analyses MEB. Notons que le séchage des membranes peut provoquer une modification de la structure du matériau.

Les couches intermédiaires, juste sous les couches actives, sont aussi différentes : celle de la membrane A a une structure similaire à la couche active tout en étant répartie de façon homogène sur le volume, avec des pores plus larges, de plusieurs micromètres. La couche intermédiaire de la membrane B est constituée d'une structure lâche similaire à la membrane A, avec des pores proches de 1 μm , mais celle-ci est seulement la paroi de pores cylindriques type "doigts de gants" dont le diamètre peut aller jusqu'à 10 μm qui traversent la couche intermédiaire. Les supports mécaniques sont des matériaux intissés constitués de fibres de diamètres de 15 à 20 μm . La porosité et le diamètre de pore moyen des couches intermédiaires et du support mécanique de la membrane A ont été analysés par porométrie au mercure. La porosité globale des deux couches est de 0,683 et est due à deux distributions de pores : la première entre 12 et 430 μm avec un diamètre de pore moyen à 88 μm , la

deuxième entre 11 et $0,06\ \mu\text{m}$, avec un diamètre de pore moyen de $2,9\ \mu\text{m}$. Cependant l'analyse de ces deux distributions n'ont pas permis de les associer de façon indépendante au support mécanique ou à la couche intermédiaire, en raison de l'interconnection de ces deux distributions.

Les résultats de distribution de taille de pore, de porosité globale du matériau et de paramètre de structure sont similaires à ceux décrits dans la littérature [MANICKAM et McCUTCHEON 2012; MANICKAM et collab. 2014].

A travers cet exemple, nous venons d'illustrer la structure complexe du matériau membranaire. De nombreuses équipes travaillent sur le développement de nouveaux matériaux et sur leur caractérisation. Les fournisseurs de membrane sont très discrets sur la composition et les modes de fabrication des membranes. Pour s'affranchir de ce manque de transparence, certains chercheurs choisissent de fabriquer leurs propres matériaux et de les comparer. Citons par exemple l'équipe de Bart Van der Bruggen (Université de Louvain) [BOUSSU et collab. 2006; TSEHAYE et collab. 2018]. D'autres développent des méthodes pour mettre en évidence leur composition. C'est ce que font Murielle Rabiller-Baudry et Anthony Szymczyk avec qui je collabore [HANAFI et collab. 2016; KOURDE-HANAFI et collab. 2017]. Pour ma part j'ai choisi de travailler avec des membranes commerciales.



A- membrane KOCH de microfiltration MFK-618

B- membrane ORELIS de microfiltration FORM005FRAY

Figure 2.3 – Caractérisation MEB de deux membranes en polyethersulfone avec un seuil de coupure annoncé de 0,1 μm [HABIBI 2013]

Table 2.1 – Caractérisation des membranes de microfiltration en polyethersulfone MFK-618 (KOCH) et FORM005FRAY (ORELIS)
[HABIBI 2013]

	Membrane KOCH MFK-618				Membrane ORELIS FORM005FRAY			
	Membrane	Couche active	Couche intermédiaire	Support mécanique	Membrane	Couche active	Couche intermédiaire	Support mécanique
Épaisseur MEB (μm)	216	0,1-0,35	80-100	115-135	186	0,1-0,35	60-80	80-100
Diamètre de pore moyen (μm)	-	0,39-0,6 (porolux)	2,9 (Hg)	88 (Hg)	-	0,057 (Porolux)	-	-
Distribution de taille de pore de pore (μm)	-	0,02-0,6 (MEB)	0,06-11 (Hg)	0,06-11 (Hg)	-	0,01-0,06	-	-
Porosité (%)	68,3 (Hg)	30 (MEB)	> 90 (Hg)	33 (Hg)	-	20 (MEB)	-	-
diamètre de fibre (μm)	-	-	-	15	-	-	-	20

2.5 La polarisation de concentration et le colmatage

Les performances de la membrane (flux de perméat, sélectivité, nettoyabilité) sont limitées par deux phénomènes : la polarisation de concentration et le colmatage.

La polarisation de concentration résulte de l'accumulation des composés retenus au voisinage de la membrane du fait de la pression et de la perméation du solvant (figure 2.4 a). C'est un phénomène réversible. Ce phénomène a pour conséquence une diminution du flux. Si la pression exercée est trop élevée, la concentration du composé à la surface de la membrane peut atteindre la limite de solubilité; ceci peut engendrer la formation d'un gel ou la précipitation (figure 2.4 b).

Le colmatage est l'encrassement du milieu poreux par accumulation de matière dans les pores ou à la surface. Les phénomènes couramment décrits sont les suivant : blockage partiel ou total des pores, formation d'un gâteau à la surface de la membrane, réduction du diamètre des pores par adsorption. Ce colmatage est réversible s'il peut être éliminé en faisant varier les conditions opératoires (pression, vitesse, rinçage à l'eau) ou par lavage. Il est irréversible si la membrane a définitivement perdu ses caractéristiques de départ. Le colmatage entraîne une baisse du flux de perméat et la rétention de molécules plus petites qu'avec une membrane propre.

La polarisation de concentration et le colmatage peuvent être mis en évidence lors de la mesure du flux de perméat. Une représentation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire permet de déterminer les conditions adéquates de filtration. Dans le cas d'une solution, le flux augmente linéairement avec la PTM jusqu'à une valeur de pression critique correspondant au flux critique. A partir de là l'augmentation du flux en fonction de PTM n'est plus linéaire et tend vers le flux limite (figure 2.5 (gauche)). L'écart au flux à l'eau peut être dû à la polarisation de concentration et un début de colmatage. Au delà de la pression critique le colmatage devient important. La figure 2.5 (droite) présente un exemple de filtration d'une émulsion avec une membrane en polyacrylonitrile (PAN).

2.6 Exemple de filtration pour différents matériaux membranaires

Il existe de nombreuses références de membranes commerciales, différents matériaux, aux différentes propriétés (diamètres de pores mais aussi caractère hydrophile ou hydrophobe), différents fournisseurs et donc modes de fabrication. Ces matériaux peuvent se comporter de façon assez différente vis à vis d'un même produit à filtrer. L'impact du matériau membranaire (polymère, seuil de

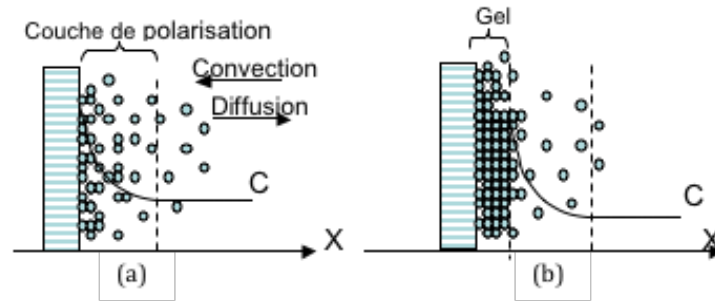


Figure 2.4 – La polarisation de concentration (a) pouvant aller jusqu'à la formation d'un gel (b)

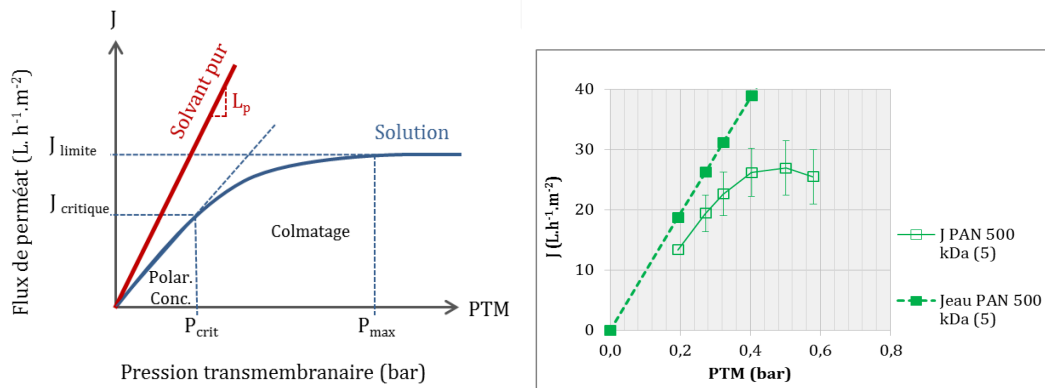


Figure 2.5 – Influence du colmatage et de la polarisation de concentration sur le flux de perméat : principe et exemple de la filtration d'une émulsion [CLAVIJO RIVERA 2017]

coupure) sur les performances de la filtration est illustré dans le paragraphe suivant. Je présente les résultats de filtrations d'un mélange modèle représentatif d'extraits de microalgues avec différents matériaux membranaires, obtenus dans le cadre de la thèse de Erika Clavijo Rivera. Dans le paragraphe 1.4.4 et la figure 1.8 j'ai présenté la composition d'un mélange modèle représentatif d'un surnageant de broyat de microalgues : c'est une émulsion d'huile dans l'eau. Ce mélange a ensuite été utilisé pour sélectionner des membranes permettant de concentrer les lipides.

2.6.1 Présentation des membranes utilisées

Des membranes organiques planes d'ultra et microfiltration (fournisseur Orelis), de trois matériaux ont été sélectionnées pour l'étude : une membrane en polyacrylonitrile (PAN) de seuil de coupure 500 KDa, deux membranes en polyethersulfone (PES) de seuil de coupure 200 et 300 KDa, deux membranes en polyfluorure de vinilidène (PVDF) de 0,4 et 1,5 μm .

- Le polyéthersulphone PES est le matériau le plus couramment utilisé dans l'industrie laitière [WEMSY DIAGNE et collab. 2013]. En principe le PES est un matériau plutôt hydrophile. Il est connu pour être résistant au chlore (présent dans les solutions de nettoyage) mais à long terme l'intégrité du matériau peut être engagée [RABILLER BAUDRY 2016]. Ce polymère est rigide et a de bonnes propriétés mécaniques (bonne résistance à la traction et à la compression ainsi qu'à des stress thermiques), raison pour laquelle ces membranes peuvent être stérilisées [LI et collab. 2008; ZHAO et collab. 2013].
- Les membranes en polyacrylonitrile PAN sont des membranes utilisées dans des applications de traitement d'émulsions huile/eau [SCHARNAGL et BUSCHATZ 2001] reconnues pour avoir une perméabilité à l'eau importante [LI et collab. 2008] ; elles présentent des flux importants lors de la séparation des émulsions [PENG et collab. 2017]. Ce type de matériau devrait permettre de concentrer l'huile avec un colmatage moins important. Elles présentent aussi une bonne stabilité chimique et une facilité de nettoyage : des agents de nettoyage courants tels que l'acide citrique, l'hypochlorite de sodium ($\text{NaOCl} < 15 \text{ ppm}$) et des solutions diluées de NaOH ($< 0,1 \text{ \% w/w}$) sont efficaces pour récupérer sa perméabilité à l'eau au-delà de 90 % [SCHARNAGL et BUSCHATZ 2001].
- Les membranes en polyfluorure de vinilidène PVDF sont des membranes caractérisées par leur grande résistance et durabilité [LI et collab. 2008]. Ce matériau a été proposé par plusieurs auteurs pour la concentration et déstabilisation des émulsions [DAIMINGER et collab. 1995; HLAVACEK 1995; KOLTUNIEWICZ et collab. 1995; ZHU et collab. 2014]. Il est possible de trouver des membranes en PVDF hydrophiles ou hydrophobes, l'hydrophilie de la membrane étant modifiée par les fabricants par l'apport d'un autre composé à la matrice polymérique.

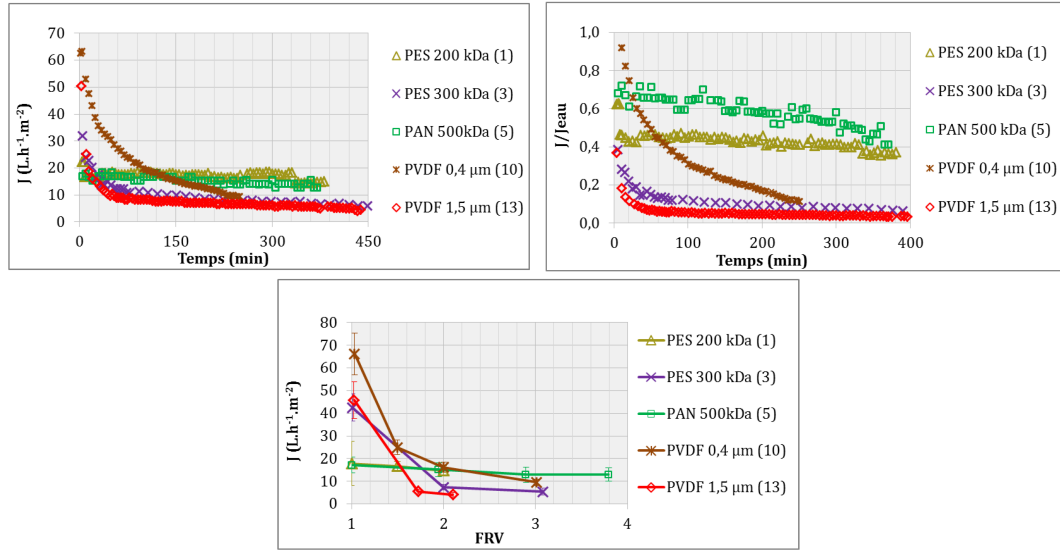


Figure 2.6 – Flux de perméat J et rapport J/J_{eau} en fonction du temps et du FRV au cours de la filtration en mode concentration d’une emulsion avec différents matériaux membranaires [CLAVIJO RIVERA 2017]

2.6.2 Concentration de l’émulsion

La filtration a été réalisée en mode concentration comme indiqué en (figure 2.2 (a)). Les facteurs de réduction volumique FRV finaux ont varié entre 1,5 et 4 selon l’expérience. La pression de travail P_w utilisée a été choisie inférieure à la pression critique définie pour chaque membrane. Des échantillons de rétentat et de perméat ont été prélevés à différents facteurs de réduction volumique FRV et ont été caractérisés.

Les flux à travers les différentes membranes, le rapport entre le flux à l’émulsion et le flux à l’eau, et le flux en fonction du FRV sont présentés figure 2.6.

Les deux membranes en PVDF sont les membranes ayant au début de la filtration les flux de perméat les plus importants, ce qui est cohérent avec leurs diamètres des pores et leurs perméabilités à l’eau les plus élevées. Elles présentent aussi les chutes de flux les plus prononcées avec la PES 300 kDa qui est aussi une membrane peu hydrophile. Dans le cas de la membrane PVDF 0,4 μm , l’hydrophobicité pourrait être une cause de cette chute, en particulier en début d’expérience; en effet, un dépôt plus prononcé pourrait se développer sur cette membrane. Le flux normalisé J/J_{eau} pour la membrane PVDF 0,4 μm diminue fortement et régulièrement tout au long de la filtration (cette membrane perd 80% de son flux à l’eau à un $FRV = 2$). Cela pourrait être expliqué par un

blocage progressif des pores tout au long de l'expérience.

Dans le cas de la membrane PVDF 1,5 μm , la courbe de J/J_{eau} présente une chute rapide au cours de la première heure puis une stabilisation du flux. Une partie des gouttelettes de diamètre supérieur à 1,5 μm peuvent s'accumuler à la surface (blocage de pores ou accumulation). La taille de pores importante permet un passage des fines gouttelettes à travers la membrane, ce qui est confirmé par un perméat laiteux et non limpide. Cela pourrait provoquer un colmatage par blocage partiel des pores mais aussi une adsorption dans le milieu poreux (réduction du diamètre des pores) et donc une chute de flux. C'est une des membranes avec la réduction de flux la plus importante à $\text{FRV}=2$, 97% du flux à l'eau a été perdu. Pour ces deux membranes en PVDF, les gouttelettes de lipides déformables peuvent être amenées à pénétrer à l'intérieur des pores même si sa taille est supérieure à la taille des pores sous l'effet de la pression, si cette pression est supérieure à la pression capillaire de la phase huile [HLAVACEK 1995]. Les membranes hydrophobes faciliteraient ce phénomène.

La membrane PES 300 kDa a présenté un comportement très proche de la PVDF 1,5 μm , malgré les différences de seuil de coupure : réductions relatives de flux de 92 % et de 97 % respectivement. Cependant le perméat est dans ce cas limpide. Les mécanismes de colmatage peuvent donc être différents. Un colmatage externe pour la membrane PES 300 kDa pourrait être envisagé. Pour les deux membranes en PES, la valeur de J_i/J_{eau} est la même à $\text{FRV}=1$, mais le flux de la membrane 300 kDa à $\text{FRV}=2$ est réduit à 8 % du flux à l'eau. Ceci indique que cette dernière membrane moins hydrophile et avec un seuil de coupure supérieur a développé un colmatage plus important. Ce colmatage se met en place rapidement au cours de la première heure de filtration. Il est probable que ce soit à cause de la formation d'un colmatage extérieur type gâteau, couplé à un blocage de certains pores. La taille médiane des gouttelettes des émulsions filtrées dans les cas de ces deux membranes est autour de 2,5 μm mais de fines gouttelettes sont aussi présentes.

Les membranes PAN 500 kDa et PES 200 kDa, qui sont les plus hydrophiles, présentent des flux initiaux plus faibles mais stables pendant la filtration. À $\text{FRV} = 2$ la membrane PAN 500kDa présente encore 58 % de son flux à l'eau. Le maintien du flux est dû à l'hydrophilicité de la membrane, limitant l'accumulation d'huile et facilitant le passage de l'eau. La faible pente de la courbe J/J_{eau} montre une augmentation lente et progressive de la résistance due au colmatage. La diminution de flux au cours du temps pendant la filtration d'une émulsion sur des membranes hydrophiles a été expliquée par d'autres auteurs par l'adsorption de surfactants dans les pores, par la couche de polarisation de la concentration et par le blocage de pores par les gouttelettes d'huile [LEE et collab. 1984; LIPP et collab. 1988].

La membrane PAN 500 kDa montre un flux stable quand la concentration en huile augmente dans le rétentat et supérieur aux autres membranes à partir de $\text{FRV}=3$. Ces résultats montrent l'intérêt d'utiliser une membrane hydrophile pour retenir des lipides.

A travers cet exemple de filtration d'une émulsion avec différents matériaux membranaires, nous avons illustré le rôle des membranes utilisées (nature du matériau et seuil de coupure, hydrophilicité) dans les performances de filtration. Notons que dans les exemples utilisés, la charge de surface des membrane n'a pas été caractérisée, mais elle peut également jouer un rôle important. Dans les paragraphes suivant, les modèles permettant de relier le flux de perméat à la polarisation de concentration et aux différents modes de colmatage sont décrits.

2.7 Les modèles de transfert de matière classiques

Différents modèles existent pour décrire le transfert de matière et donc relier le flux de perméat à la matière accumulée aux abords de la membrane. Je présente ici trois modèles classiques :

- Le modèle de diffusion (la théorie du film ou de la couche limite) utilisé pour décrire le phénomène de polarisation de concentration. Je n'ai pas eu l'occasion de l'utiliser aux cours de mes travaux et il sera présenté succinctement.
- Le modèle des résistances en série utilisé pour prendre en compte le colmatage et la formation de gel. Je l'illustrerai à travers les résultats obtenus au cours des thèses de Sepideh Habibi et de Clément Baudequin.
- Le modèle basé sur les équations de Hermia [HERMIA 1982] qui relie le flux aux différentes natures de colmatage. Son intérêt et ses limites seront illustrés par l'analyse des résultats de filtration de Sepideh Habibi.

2.7.1 Le modèle de diffusion

Au cœur de la solution, la concentration est constante et égale à C_R . La zone où se crée le gradient de concentration est appelée couche de diffusion ou couche de polarisation de concentration. A la membrane, la concentration est égale à C_m et supérieure à C_R . Le gradient de concentration implique une diffusion du composé étudié qui s'oppose au flux convectif vers la membrane. En sortie côté perméat, la concentration est égale à C_P . Le bilan de matière pour l'espèce retenue par la membrane dans la portion de couche limite comprise entre la membrane et la côte x donne :

$$-JC_x + D\frac{dC_x}{dx} = -JC_P \quad (2.10)$$

avec :

J : le flux de solution traversant la membrane ($\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$)

C_x : la concentration du composé étudié à la distance x (mol m^{-3})

D : le coefficient de diffusion du composé étudié dans la couche limite ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Si l'on intègre cette expression sur la couche limite d'épaisseur δ (m), on obtient :

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m - C_P}{C_R - C_P} \quad (2.11)$$

On voit ici que le flux de perméat à travers la membrane est lié au composé retenu par l'intermédiaire de son coefficient de diffusion et sa concentration en solution et à la membrane. Il est aussi lié aux conditions hydrodynamiques. En effet, si l'on augmente la vitesse de circulation tangentielle, l'épaisseur de la couche limite δ diminue et favorise le passage du liquide. Enfin C_m est aussi liée à la pression. Pour permettre l'évaluation du flux de perméat à partir de cette expression, il est nécessaire de connaître le coefficient de transfert K égal à $\frac{D}{\delta}$ et C_m . Le coefficient de transfert peut être déterminé à partir des conditions hydrodynamiques. Par contre la concentration C_m est difficile à connaître, sauf si l'on est dans le cas de la formation d'un gel. Dans ce cas C_m est égale à C_g .

2.7.2 Le modèle des résistances en série

Le modèle des résistances en série est un modèle type « boîte noire » basé sur la loi de Darcy (equation 2.3). Il tient compte des différents phénomènes pouvant avoir lieu sans les décrire au niveau microscopique. Pour tenir compte du phénomène de colmatage (C), de polarisation de concentration ou couche limite (CL) ou de formation de gel (g) par exemple, des résistances supplémentaires sont ajoutées à la résistance de la membrane R_m . Les valeurs des résistances peuvent être estimées expérimentalement. C'est ce que nous présentons dans les exemples suivants.

$$J = \frac{QP}{A} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{CL} + R_g + R_C)} \quad (2.12)$$

Exemple de la filtration de biomolécules

Au cours de la thèse de Sepideh Habibi, des solutions contenant soit une protéine (l'albumine de sérum bovin, BSA, 66 kg mol⁻¹, 583 acides aminés), soit un peptide (Glutathione, 0,307 kg mol⁻¹, 3 acides aminés), ont été microfiltrées à l'aide d'un pilote PLEIADE Rayflow 100 équipé d'une membrane PES KOCH MFK-618 (décrite dans le paragraphe 2.4.2) en mode recyclage total (figure 2.2 (b)). Après un conditionnement classique de la membrane (nettoyage acide, base, eau de javel, rinçages à l'eau et compactage), les solutions ont été filtrées avec une vitesse tangentielle de

$0,3 \text{ ms}^{-1}$, à une pression transmembranaire de 1 bar, à température ambiante pendant 6h jusqu'à stabilisation du flux de perméat. Pour évaluer la réversibilité du colmatage et identifier les différentes couches, le protocole suivant a été suivi :

- Mesure du flux à l'eau sur membrane propre,
- Filtration de la solution de protéines, mesure du flux au cours du temps jusqu'à stabilisation,
- Remplacement de la solution de protéines par de l'eau pour éliminer la couche de polarisation puis mesure du flux à l'eau directement sur membrane colmatée,
- Rinçage à l'eau pendant 30 min pour éliminer la couche physiquement réversible, puis mesure du flux à l'eau,
- Nettoyage avec NaOH (0,4%w), pour éliminer le colmatage chimiquement réversible, c'est à dire les protéines excepté celles ayant créé de fortes interactions hydrophobes avec la membrane (ici colmatage irréversible), puis rinçage et mesure du flux à l'eau.

L'évolution du rapport entre le flux de perméat et le flux à l'eau de chaque coupon en fonction du temps avec les différentes solutions est présentée figure 2.7. On remarque que la glutathione accumulée en petite quantité sur la membrane peut la rendre plus perméable à l'eau. (cas de Glutathione à 4 g L^{-1}). Prenons l'exemple de la filtration d'une solution de BSA à $7,5 \text{ g L}^{-1}$. Les résistances sont calculées à partir des mesures de flux pour deux coupons de membrane différents sur la base de l'équation 2.12. Elles sont présentées figure 2.8. Dans ce cas, la résistance de la membrane reste majoritaire ($2 \text{ à } 3 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$) mais les résistances provoquées par l'accumulation de matière ne sont pas négligeables.

A travers cet exemple, il apparaît que les résistances sont déterminées expérimentalement en fonction des modes de nettoyage. Un nettoyage de la membrane par une solution contenant des protéases et / ou des tensioactifs aurait permis ici de réduire la quantité restante sur la membrane. Par cette méthode, nous n'avons que peu d'indice sur la nature du colmatage. Au cours des travaux de Clément Baudequin sur le traitement des eaux d'extinction d'incendie, nous avons proposé d'enrichir ce modèle en le couplant à une loi de type adsorption de Langmuir.

Exemple de la filtration de mélanges de tensioactifs

Lors de la thèse de Clément Baudequin [BAUDEQUIN 2011], un procédé de traitement des eaux d'extinction d'incendie a été proposé : l'électrocoagulation/filtration sur filtre presse, suivie d'une osmose inverse [BAUDEQUIN et collab. 2011b]. La filtration membranaire par osmose inverse a pour objectif de réduire la concentration en tensioactifs fluorés. Des essais de filtration en mode discontinu avec recyclage total de mélanges modèles de tensioactifs représentant des eaux d'extinction d'incendie prétraitées (figure 2.9, tableau 2.2) ont été réalisés sur différents pilotes pour vérifier la

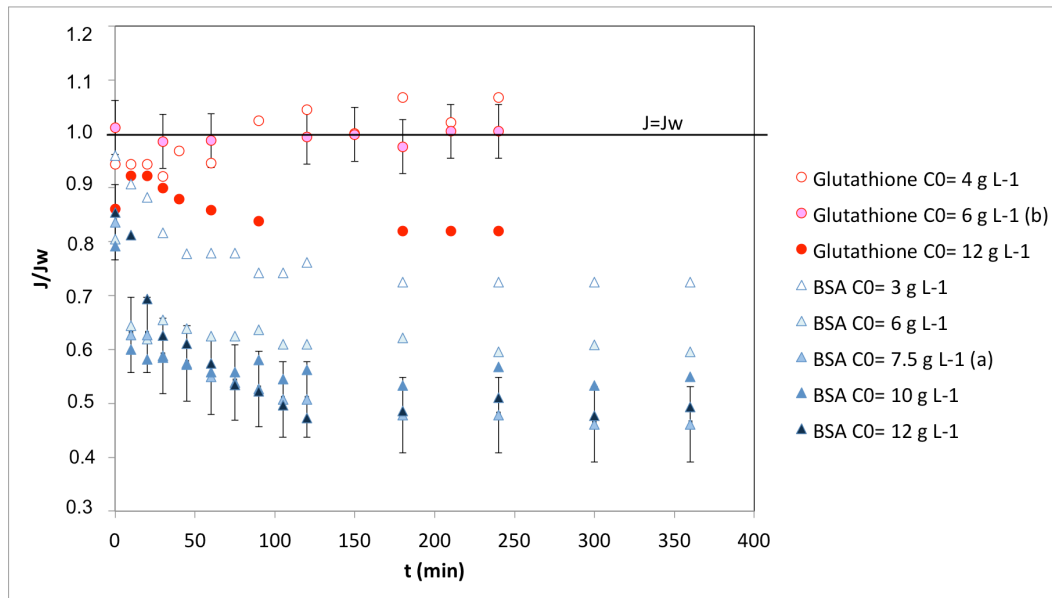


Figure 2.7 – Filtration de solutions de BSA ou de Glutathione sur une membrane KOCH MFK-618, PTM 1 bar, $0,3 \text{ m s}^{-1}$: évolution du rapport de flux sur flux à l'eau en fonction du temps [HABIBI 2013]

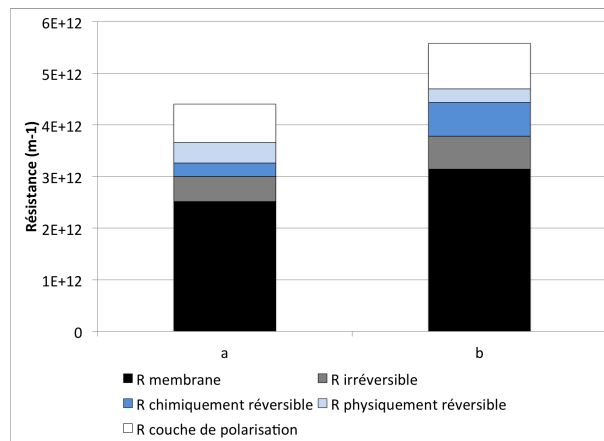
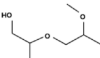
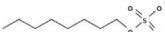
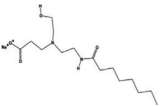
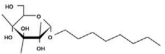


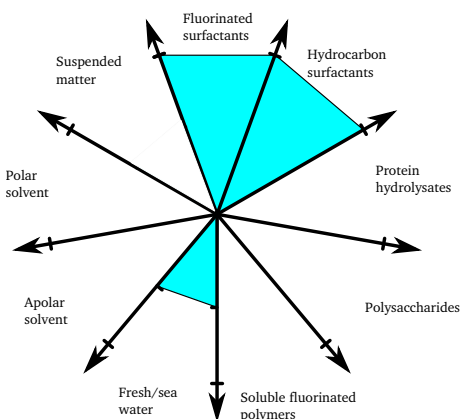
Figure 2.8 – Résistances au passage de l'eau à travers la membrane dues au matériau membranaire, au colmatage irréversible, chimiquement réversible, physiquement réversible et à la polarisation de concentration. Exemple de deux coupons a et b de membrane KOCH MFK-618 colmatés par de la BSA $7,5 \text{ g L}^{-1}$ [HABIBI 2013]

Table 2.2 – Composés utilisés pour produire le mélange modèle d'eau d'extinction d'incendie [BAUDEQUIN 2011; BAUDEQUIN et collab. 2014].

Components used to generate synthetic solutions.

Chemical name	Developed formula	Name of commercial product	CAS	Supplier	Critical micellar concentration	M (g mol ⁻¹)
Dipropylene glycol methyl ether		Dowanol [®] DPM	34590-94-8	Dow Chemicals	133 mmol L ⁻¹ 31 g L ⁻¹	148
Sodium octylsulfate		Disponil [®] SOS 842 ^a	142-31-4	Cognis	> 60 mmol L ⁻¹ (sodium nonyl sulfate CMC)	232
Sodium caprylamphopropionate		Tegotens [®] AM VSF ^a	64265-45-8	Evonik GmbH		309
D-Glucopyranose oligomers (C8-C10 alkyl polyglucosides)		Simulsol [®] SL8 ^a	68515-73-1	Seppic		354
Amphoteric fluorinated surfactant fraction	Non-communicated	Fluorinated surfactant		DuPont	0.10 g L ⁻¹	570

^a Commercial products.

**Figure 2.9** – Mélange modèle filtré par osmose inverse [BAUDEQUIN 2011; BAUDEQUIN et collab. 2014]

pertinence de l'osmose inverse[BAUDEQUIN et collab. 2014].

Le taux de rétention du tensioactif fluoré obtenu (0,994-0,999) est suffisant pour le concentrer dans le rétentat et ne pas dépasser la concentration souhaitée dans le perméat (0,1 mg L⁻¹). La baisse de flux est gouvernée par l'accumulation des tensioactifs à la surface de la membrane. Dans la figure 2.10, les résultats de la variation de la perméabilité en fonction de la concentration en tensioactifs fluorés pour les différents essais sont réunis. La concentration en tensioactifs fluorés est un indicateur de tous les tensioactifs présents dans le mélange et qui participent également à la baisse de flux.

Les tensioactifs majoritaires n'ont pas encore atteint leur concentration micellaire critique dans les conditions testées, en revanche leurs propriétés amphiphiles favorisent leur adsorption sur les surfaces. Nous avons donc proposé un modèle en tenant compte. On considère que la baisse de la

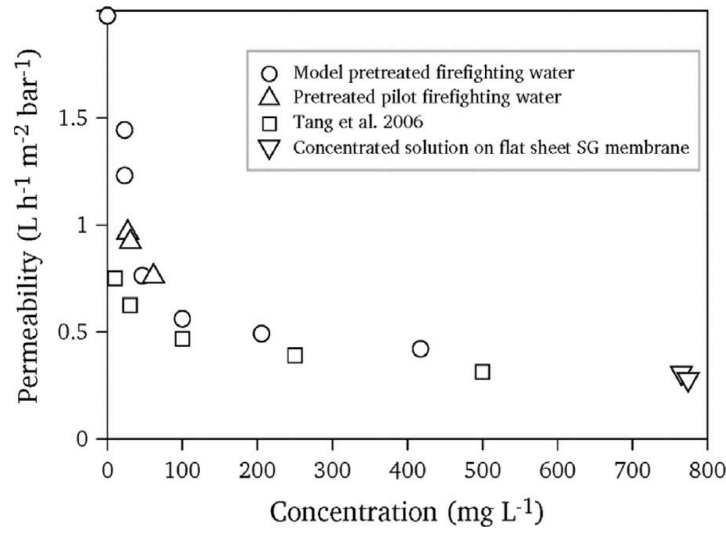


Figure 2.10 – Perméabilité de la membrane au cours de la filtration de mélanges modèles, en fonction de la concentration en tensioactifs fluorés, pour trois expériences, comparées à la littérature [BAUDEQUIN 2011; BAUDEQUIN et collab. 2014].

perméabilité peut être décrite par une loi de type résistances en série (équation 2.13).

$$L = \frac{J}{\Delta P} = \frac{1}{\mu R_{tot}} = \frac{1}{\mu(R_m + R_a)} \quad (2.13)$$

avec :

R_a : la résistance supplémentaire due à l'adsorption des composés tensioactifs sur la membrane.

R_m peut être déduite du flux à l'eau. Elle est dans le cas de la membrane d'osmose inverse de $1,82 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$, 100 fois plus importante que pour la membrane de microfiltration. La résistance due à l'adsorption varie en fonction de la concentration. Posons que la résistance due à l'adsorption peut être décrite avec une équation analogue à la loi de Langmuir (équation 2.14).

$$R_a = R_a^{max} \frac{KC_R}{1 + KC_R} \quad (2.14)$$

Le tracé de $\frac{1}{R_a}$ en fonction de $\frac{1}{C_R}$ est quasi linéaire et permet de déterminer la résistance maximale atteinte par l'accumulation de tensioactifs à la membrane R_a^{max} , soit $7,7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$, et la constante K, soit $13,1 \text{ mg m}^{-2}$. On voit dans ce cas que la matière accumulée génère une résistance

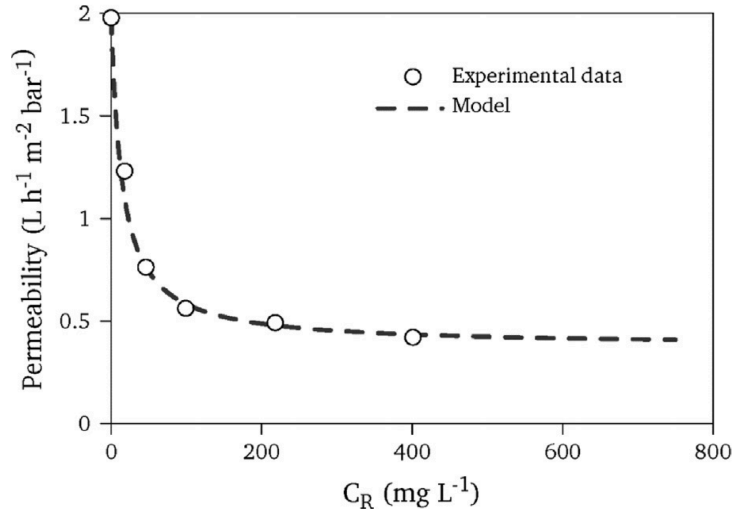


Figure 2.11 – Comparaison du modèle de perméabilité en fonction de la concentration en tensioactifs dans le rétentat aux expériences réalisées de filtration du mélange modèle représentatif d’eaux d’extinction d’incendie prétraitées sur pilote millipore [BAUDEQUIN et collab. 2014].

au passage du liquide qui peut être supérieure à celle de la membrane elle-même.

La perméabilité L de la membrane peut ainsi être exprimée en fonction de la concentration en tensioactifs dans le rétentat C_R (equation 2.15).

$$L = \frac{1}{\mu(R_m + \frac{R_a^{max} K C_R}{1 + K C_R})} \quad (2.15)$$

Ce modèle est comparé aux points expérimentaux dans la figure 2.11. Ce modèle apparaît comme pertinent ; la résistance due à l’adsorption est directement liée à la concentration en tensioactifs dans le rétentat.

Une autre analyse a été proposée par Hermia pour mieux faire le lien entre les mécanismes de colmatage et les flux de perméats. Cette méthode est présentée dans le paragraphe suivant.

2.7.3 Le modèle de type Hermia

Le colmatage des membranes est couramment décrit par les phénomènes suivant : l’adsorption, la réduction de la taille de pores par accumulation des composés sur la surface interne et modifiant aussi l’hydrophobicité, le blockage de pores (accumulation de composés à l’entrée du pore, en diminuant le diamètre), la formation d’un gâteau (accumulation de particules sur la membrane

Table 2.3 – Expressions mathématiques du flux de perméat en fonction du temps dans le cas de protéines. Q le débit de perméat, Q_0 le débit initial, C_b la concentration de l'alimentation (bulk), μ la viscosité, R_m la résistance de la membrane, ΔP le gradient de pression, α and α' l'aire bloquée par unité de masse de protéine amenée vers la membrane occupée ou non par des dépôts précédents, f' la fraction de protéines de la solution s'accumulant pour former un gâteau, R' la résistance spécifique du gâteau de protéines, α_{in} le volume de matière déposé uniformément à l'intérieur du pore par unité de masse de protéine filtrée à travers la membrane, $\pi r_0^2 \delta_m$ le volume initial de pore [DUCLOS-ORSELLO et collab. 2006a]

Model	Related equation
Pore constriction	$\sqrt{\frac{Q_0}{Q}} = 1 + \alpha_{in} \frac{Q_0}{\pi r_0^2 \delta_m} C_b t = 1 + \beta Q_0 C_b t$
Intermediate pore blocking	$\frac{Q_0}{Q} = 1 + \alpha' \frac{\Delta P}{\mu R_m} C_b t$
Complete pore blocking	$\ln \frac{Q_0}{Q} = -\alpha \frac{\Delta P}{\mu R_m} C_b t$
Cake filtration	$\left(\frac{Q_0}{Q}\right)^2 = 1 + f' R' \frac{2 \Delta P}{\mu R_m^2} C_b t$

formant un second milieu poreux). Hermia [HERMIA 1982] a proposé des équations modélisant ces phénomènes dans le cas de la filtration frontale et plusieurs auteurs ont basé leur analyse de la filtration tangentielle dessus. Duclos–Orsello a résumé les expressions mathématiques du flux de perméat en fonction du temps dans le cas de protéines en suivant ce modèle [DUCLOS-ORSELLO et collab. 2006a]. Ces expressions sont données dans le tableau 2.3.

Les différents modes de colmatage de la membrane de microfiltration par la protéine BSA ont été recherchés à partir des résultats de Sepideh Habibi. Une analyse graphique basée sur ces équations est présentée figure 2.12 dans le cas de la filtration de BSA à 12 g L⁻¹. Le graphique peut être divisé en 3 parties : avant 30 min, entre 30 et 120 min, et après 120 min de filtration. Dans chaque partie, le mécanisme le plus réaliste est celui avec le meilleur coefficient de regression linéaire. Pendant les 30 premières minutes, les mécanismes principaux sont le blocage total de pore et la réduction de diamètre de pore (pore constriction) ($R^2 > 0,95$ dans les deux cas). Après 30 min, la formation de gâteau devient prépondérante ($R^2 > 0,99$). Après 120 min, l'équilibre est atteint et le flux reste stable. Plusieurs paramètres qui peuvent être déduits des régressions linéaires sont décrits dans le tableau 2.4 et comparés à la littérature. La résistance du dépôt initial de BSA R_{p0} a une valeur équivalent à celles décrites dans la littérature. Les paramètres de blocage de pore et de reduction de diamètre de pore (α_{in}) sont plus élevés dans notre étude. La dispersion de taille de pore de la membrane utilisée, allant jusqu'à 0,6 μm , peut expliquer la quantité supérieure pénétrant les pores. La résistance du gâteau est du même ordre de grandeur, mais légèrement supérieur dans notre cas, ce qui est cohérent avec la pression supérieure utilisée.

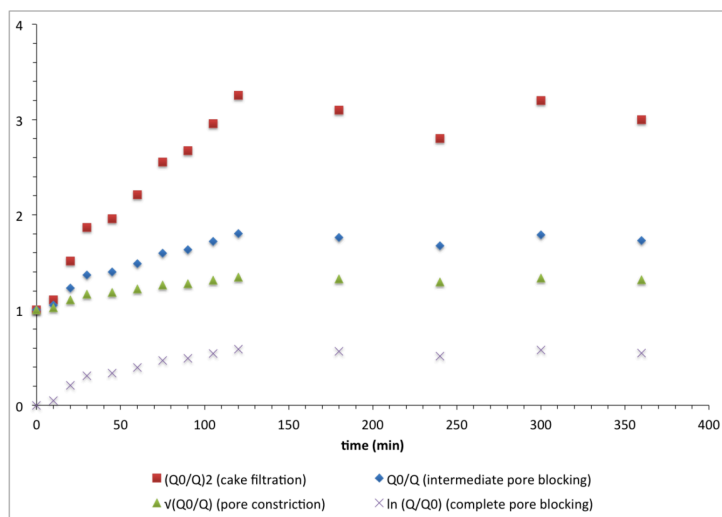


Figure 2.12 – Identification des mécanismes de colmatage de la membrane pendant la filtration de BSA12 gL^{-1} par une analyse graphique basée sur les équations de type Hermia [HERMIA 1982; DUCLOS-ORSELLO et collab. 2006a].

Nous voyons donc que nos résultats sont en accord avec la littérature. Cependant, durant l'analyse graphique selon les équations de Hermia, les différences de coefficients de régression sont souvent très faibles ($< 0,02$). La pertinence de cette méthode pour décrire les mécanismes de colmatage par des matières organiques dites "molles" peut être mise en doute. La compréhension de l'organisation des composés et du colmatage des membranes nécessite une autre approche. C'est ce que j'aborderai dans les prochains chapitres.

Table 2.4 – Comparaison des paramètres du modèle de type Hermia pour le colmatage de membranes par BSA

Filtrated solution	Membrane used (pore diameter)	Filtration conditions	Deduced mechanisms	Complete pore blockage	Membrane Resistance Rm Initial resistance of the deposit Rp0	Pore constriction	Cake filtration	Reference
				α (m ² Kg ⁻¹)	Rp0/Rm	β (Kg)	f R'	
BSA in deionised water, pH7 6-12 g L ⁻¹	Polyethersulfone (0.02-0.6µm)	Cross flow microfiltration 100KPa	Pore blockage Pore constriction Cake filtration	18	Rm = 2.16 10 ¹² m ⁻¹ Rp0 = 3.83 10 ¹¹ m ⁻¹ Rp0/Rm = 0.177	881.2	3.29 10 ¹³	This study
BSA in phosphate buffer 0.5-5 g L ⁻¹	Polycarbonate track etched (0.2µm)	Stirred Amicon cell 5-55KPa	Pore blockage Inhomogeneous cake filtration	4.1	Rp0 = 4 10 ¹¹ m ⁻¹	Not considered	2.4 10 ¹²	Ho, 2000
BSA in deionised water 1-8 g L ⁻¹	Polycarbonate track etched (0.22µm)	Amicon cell 14KPa Dead end filtration	Pore blockage Pore constriction Cake filtration	0.108	Rp0/Rm = 0.93	127.6	6.98 10 ¹⁰	D. Orsello, 2006
BSA in deionised water, pH7 0.5-5 g L	Polycarbonate track etched (0.2µm); cellulose acetate (0.2µm)	Similar to Amicon cell, 10-50KPa Dead end filtration	Membrane hydrophobicity Pore blockage Cake filtration	3.5	Rp0 = 4.18 10 ¹¹ m ⁻¹		5.51 10 ¹³	Astaraee, 2015

with α the area blocked per unit mass of protein aggregates convected to the membrane surface, $Rp0$ the initial resistance of the deposit, i.e., the resistance associated with a single protein aggregate, f' the fraction of protein aggregates present in the protein solution, R' the specific protein layer resistance, β a constant depending on α_n the volume of foulant uniformly deposited in the pore interior per unit mass of protein filtered through the membrane and $\pi r_0^2 \delta_m$ the initial pore volume.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai présenté la filtration membranaire, la complexité que représente le milieu poreux membranaire. Le principal verrou au développement de la filtration membranaire, c'est à dire le colmatage, a été mis en évidence à travers plusieurs exemples grâce à l'analyse des flux de perméat. A travers l'exemple de la filtration d'émulsion nous avons vu que le colmatage est lié non seulement au produit mais aussi aux propriétés de la membrane (diamètre des pore, nature du polymères, caractère hydrophile ou hydrophobe). Afin de faire le lien entre l'accumulation de matière sur la membrane et le flux de perméat, les modèles classiques ont été présentés. Le modèle de résistance en série et le modèle de type Hermia ont été illustrés. Cependant les méthodes développées ne permettent pas d'identifier clairement les mécanismes de colmatage ni l'organisation des composés organiques sur la membrane. Dans le chapitre suivant je présente les différentes stratégies adoptées pour ouvrir la "boîte noire" et commencer à répondre à la question : que se passe t'il à l'interface avec la membrane ?

Chapitre 3

A l'interface avec les membranes

Sommaire

3.1	Introduction	55
3.2	Le colmatage par des tensioactifs	56
3.2.1	L'organisation d'un tensioactif à l'interface avec une membrane d'OI	56
3.2.2	L'organisation d'un tensioactif à l'interface avec une membrane d'UF	64
3.3	Le colmatage par des biomolécules	66
3.4	Conclusion	68

3.1 Introduction

L'accumulation de composés organiques à la membrane génère une baisse des performances de la filtration, que ce soit en terme de flux ou de sélectivité. Dans ce chapitre l'objectif est d' "ouvrir la boîte noire" : Que se passe t'il à l'interface du matériau ? Je présente à travers quelques exemples ce que peuvent nous apprendre les bilans matière réalisés au cours de la filtration. Dans une première partie je présente les résultats obtenus lors de la thèse de Clément Baudequin qui a montré lui aussi l'accumulation de composés organiques, cette fois des tensioactifs, au cours de la filtration. Afin de mieux comprendre ce qu'il se passe lors de la filtration de tensioactifs, Zhaohuan Mai a étudié l'osmose inverse de solutions de dodécylsulfate de sodium et nous avons pu proposer une organisation des composés à l'interface avec la membrane. Une étude complémentaire a été menée par Liliana Villafañá López sur l'ultrafiltration en présence de tensioactifs.

Quand le bilan matière ne peut être réalisé ou lorsqu'il n'est pas suffisant, des outils de quantification de composés sur le matériau peuvent être envisagés. C'est ce qui a été réalisé dans le cadre de la thèse de Sepideh Habibi en collaboration avec Murielle Rabiller-Baudry (ISCR, Université de Rennes 1). Cette méthode, appliquée sur des membranes dans différentes conditions, a permis

d'approfondir les mécanismes de colmatage de membranes de microfiltration par des biomolécules. Ce travail est présenté dans une deuxième partie.

3.2 Le colmatage par des tensioactifs

La filtration de tensioactifs a été étudiée au cours de trois thèses : celles de BAUDEQUIN [2011]; MAI [2013]; VILLAFANA LÓPEZ [2014]. Dans le chapitre 1 j'ai présenté la composition des eaux d'extinction d'incendie contenant des tensioactifs hydrocarbonés et fluorés à traiter. Dans le chapitre 2 l'accumulation de matière sur la membrane d'osmose inverse a été mise en évidence par l'analyse des flux, et un mécanisme de type adsorption a été supposé. Dans les paragraphes suivants, je présente les résultats du bilan matière réalisé lors de la filtration de mélanges modèles représentatifs des eaux d'extinction d'incendie. Ensuite je présente les résultats de la thèse de Zhaohuan Mai au cours de laquelle des solutions modèles contenant uniquement un tensioactif hydrocarboné ont été filtrées. Une analyse détaillée a permis de proposer une organisation des tensioactifs à l'interface d'une membrane d'osmose inverse. En parallèle, Liliana Villafaña López a vérifié si cette approche pouvait être adaptée à l'étude de l'ultrafiltration de solutions de tensioactifs.

3.2.1 L'organisation d'un tensioactif à l'interface avec une membrane d'OI

Au cours de la thèse de Clément Baudequin [BAUDEQUIN 2011; BAUDEQUIN et collab. 2014], un mélange modèle décrit tableau 3.1, tableau 2.2 et figure 2.9 a été filtré en mode discontinu avec recyclage total (figure 2.2 (b)) sur un pilote fourni par Polymem (alimentation de 40L, surface de filtration de $2,5m^2$) équipé d'une membrane d'osmose inverse spiralée en polyamide. Le mélange modèle correspond à des eaux prétraitées et concentrées 20 à 25 fois pour simuler une filtration en continu avec un FRV compris entre 20 et 25. L'objectif de ces essais était de vérifier si, à forte concentration et durant une filtration longue (test 1 : 8h, test 2 : 10 jours), les composés s'accumulent sur la membrane et diffusent à travers le matériau, diminuant ainsi les performances de traitement.

Malgré une accumulation importante dès les premières minutes, les taux de rétention sont restés élevés pour tous les composés (figure 3.1). Le tensioactif accumulé dans le pilote de façon majeure est le tensioactif hydrocarboné, l'octylsulfate de sodium (SOS). la quantité accumulée peut atteindre $60 g m^{-2}$ si l'on considère que tout le SOS non présent en solution s'est accumulé sur la membrane. Pourtant le SOS est chargé négativement, tout comme la membrane, et les conditions de travail (pH 7, faible concentration ionique) favorisent les répulsions électrostatiques. On aurait pu croire que cela limiterait les interactions. Etant donné sa concentration en solution ($14 g L^{-1}$),

Table 3.1 – Composition du mélange modèle d’eaux d’extinction d’incendie filtré par osmose inverse sur le pilote Polymem [BAUDEQUIN 2011; BAUDEQUIN et collab. 2014]

Compositions in mg L^{-1} of concentrated solutions in the Polymem pilot. The volumes were 40 L, including the dead volume.

Name of commercial product	Large-scale exp. 1	Large-scale exp. 2
Dowanol [®] DPM	51,650	43,551
Disponil [®] SOS 842	16,000	14,777
Tegotens [®] AM VSF	4001	2289
Simulsol [®] SL8	2008	1868
Fluorinated surfactant	804	745

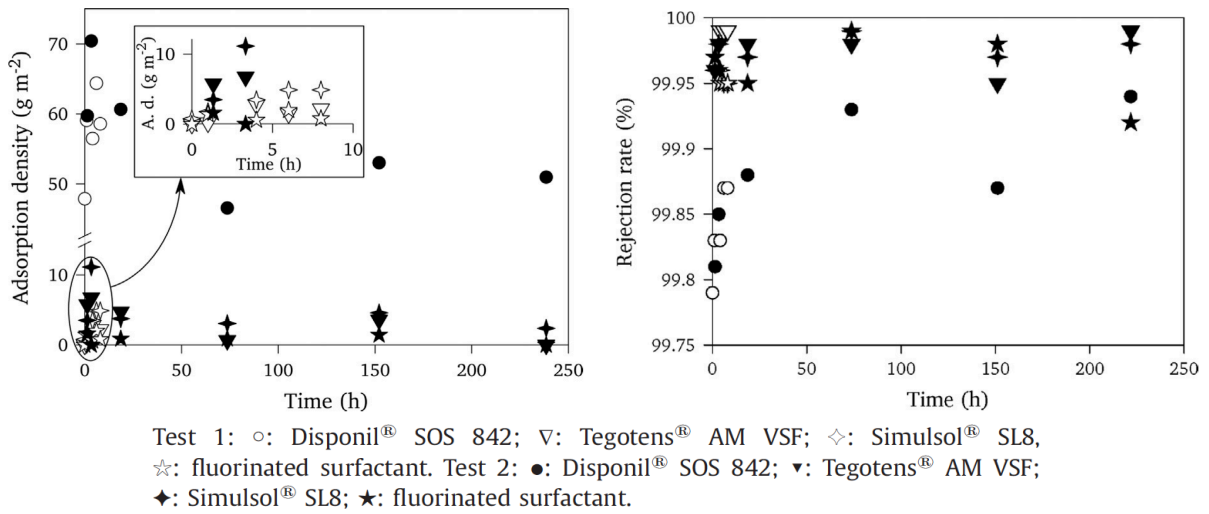


Figure 3.1 – Filtration d’un mélange modèle d’eaux d’extinction d’incendie par osmose inverse sur le pilote Polymem : accumulation de matière dans le pilote en fonction de temps, calculée grâce à un bilan matière, et taux de rétention. [BAUDEQUIN 2011; BAUDEQUIN et collab. 2014]

le SOS atteint à peine sa concentration micellaire critique, contrairement aux autres composés. Il est possible que des interactions hydrophobes entrent en jeu entre la queue du tensioactif et le polymère de la membrane. D’autres composés, comme le tensioactif fluoré, s’accumulent également. On suppose que les tensioactifs forment des structures mixtes contenant les différents composés à la surface de la membrane. Cependant ce bilan ne permet pas d’identifier les structures qui génèrent le colmatage de la membrane. C’est pourquoi la thèse de Zhaohuan Mai a été initiée.

Au cours de la thèse de Zhaohuan Mai [MAI 2013; MAI et collab. 2016], des solutions de tensioactif hydrocarboné ont été filtrées par osmose inverse pour approfondir l’organisation de ces composés lors du colmatage des membranes. Un tensioactif proche de celui présent dans les mousses extinctrices mais mieux décrit dans la littérature a été choisi : le dodecylsulfate de sodium (SDS).

Ce composé a une masse molaire de 288 g mol^{-1} , une solubilité dans l'eau à 20°C de 250 g L^{-1} et une concentration micellaire critique (CMC) comprise entre 8,0 et 8,4 mmol L^{-1} . Les solutions contiennent uniquement de l'eau ultrapure et du SDS. Pour rappel, la concentration micellaire critique est la concentration maximale à laquelle les molécules amphiphiles restent libres en solution. Au delà elles forment des agrégats appelés micelles. Des solutions de SDS avec différentes concentrations allant de 0,8 à 80 mmol L^{-1} (soit 0,1 à 10 CMC) ont été filtrées sur des membranes en polyamide thin film pendant 6h (pilote plan SEPA CFII de chez Osmonics, 140 cm^2). La baisse de flux et la quantité accumulée dans le pilote ont été mesurées. Des angles de contacts ont été mesurés sur les membranes propres et colmatées après démontage et séchage de la membrane, afin de déterminer l'impact de l'accumulation de SDS sur les propriétés interfaciales de la membrane. Dès les premières minutes de filtration, le colmatage se met en place et le flux se stabilise rapidement.

La perméabilité et la baisse du flux en fonction de la concentration en SDS sont présentés figure 3.2. Trois zones peuvent être identifiées en fonction de la concentration en tensioactifs dans la solution à l'équilibre avec la membrane : pour une concentration inférieure à la CMC/10, puis entre la CMC/10 et la CMC, au delà de la CMC.

- La perméabilité la plus faible est obtenue pour une concentration en SDS à l'équilibre avec la membrane égale à 0,84 mmol L^{-1} (CMC/10). C'est cohérent avec les résultats de la littérature qui étudient la filtration de tensioactifs à de faibles concentrations. Dans la thèse de Clément Baudequin, les deux principaux composés (le SOS mais aussi le Dowanol) sont au maximum à des concentrations égales à CMC/10 et CMC/4 respectivement, menant à une baisse de flux de 80% (figure 2.10). BOUSSU et collab. [2007] ont également montré que dans le cas de la filtration de dodécylbenzènesulfonate de sodium, le flux d'une membrane de nanofiltration diminue quand on augmente la concentration de CMC/100 à CMC/30.
- En revanche, quand on augmente la concentration au delà de la CMC/10 et jusqu'à une concentration égale à la CMC, la perméabilité augmente, suggérant ainsi que le colmatage est modifié.
- Aux concentrations les plus élevées (entre 11 et 97 mmol L^{-1}) elle augmente encore mais plus faiblement.

Ce colmatage est totalement réversible et nécessite uniquement un rinçage à l'eau. Cette réversibilité est probablement due aux interactions de faible énergie entre le tensioactif et la membrane, et à la grande solubilité de SDS dans l'eau. Une augmentation du flux au delà du flux initial a été observé et est probablement due à une augmentation de l'hydrophilicité provoquée par des tensioactifs qui restent sur le matériau [WEMSY DIAGNE et collab. 2013].

Afin de déterminer l'impact du colmatage sur les propriétés de l'interface, des mesures d'angle de

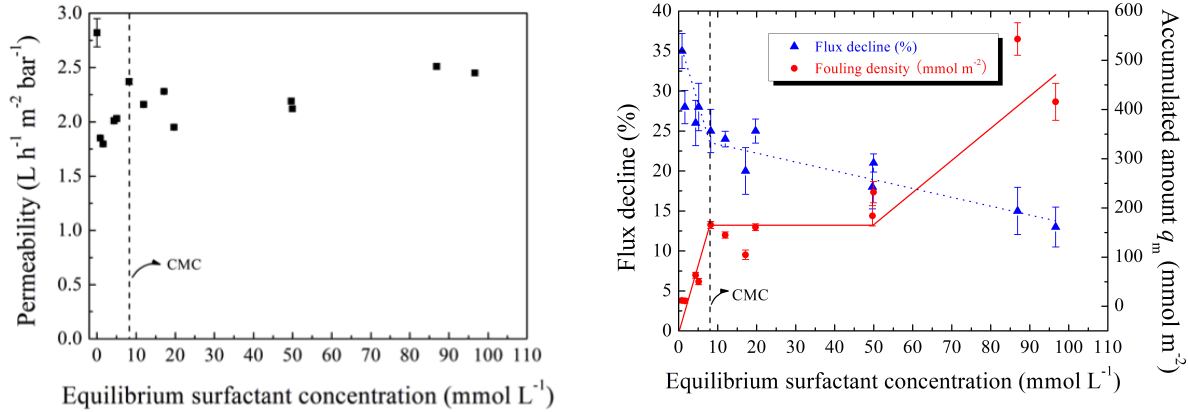


Figure 3.2 – Filtration de solutions de SDS à différentes concentrations : évolution de la perméabilité (gauche), de la baisse de flux (flux decline) et de la quantité accumulée sur la membrane (droite) en fonction de la concentration à l'équilibre dans le rétentat [MAI 2013; MAI et collab. 2016]

contact ont été réalisées avec l'eau. La membrane neuve est plutôt hydrophobe (angle de contact avec l'eau : 79°). Après filtration d'une solution à CMC/10, l'angle est de 88° , la membrane est plus hydrophobe, ce qui est cohérent avec la baisse de flux. Ensuite, au dessus de la CMC/10, l'angle diminue, la membrane devient plus hydrophile. A partir de la CMC, l'angle n'évolue plus (70°).

La quantité de matière accumulée dans le pilote a été déterminée par un bilan matière. La masse accumulée en dehors de la membrane a été estimée à 53% maximum. Cette quantité a été déduite afin de présenter uniquement la quantité de matière accumulée sur la membrane (q_m) (figure 3.2 (droite)). On observe que q_m évolue entre 11 et 543 mmol m^{-2} . Une augmentation rapide de la quantité de matière accumulée est observée jusqu'à la CMC (8 mmol L^{-1}). Ensuite q_m reste stable jusqu'à 50 mmol L^{-1} puis augment à nouveau. La baisse de flux présente une évolution inverse. La quantité de tensioactifs accumulés sur la membrane est cohérente avec les résultats d'études similaires de la littérature comme montré dans la figure 3.3 (Dans l'étude de Clément Baudequin, la quantité accumulée dans le pilote hors membrane n'a pas été déduite). Une fois la quantité accumulée sur la membrane connue, nous avons cherché à mieux comprendre l'organisation des composés, en lien avec l'évolution des flux de perméat. Trois hypothèses ont été comparées :

- Si le SDS forme une monocouche compacte sur la couche active de la membrane, on peut estimer q_m : le SDS occupe une surface de $45 \text{ \AA}^2$ à une interface eau-air, et légèrement plus faible à une interface liquide-solide. On aurait donc 4 à $16,6 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$, 660 fois moins que la plus petite quantité accumulée au cours de nos essais.
- Si le SDS pénètre dans le matériau membranaire, et forme une monocouche sur toutes les

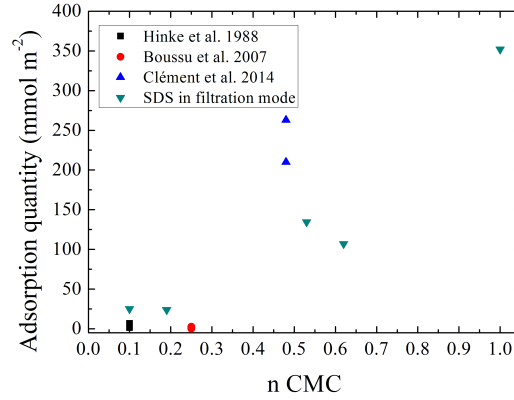


Figure 3.3 – Quantité accumulée (mmol m^{-2}) en fonction de la concentration en tensioactif dans le rétentat à l'équilibre (sous la forme de $n \text{ CMC}$), comparée à la littérature : ∇ Essais réalisés dans la thèse de Zhaohuan Mai : osmose inverse de solutions de SDS de 0,84 ($n = 0,1$) à 8,21 ($n = 1$) mmol L^{-1} avec une membrane polyamide SG à 30 bar ; $\square$ filtration par osmose inverse d'un surfactant anionique fluoré à 0,11 mmol L^{-1} avec une membrane CA-10, $P = 10$ et 40 bar, présenté par Hinke et al. [HINKE et collab. 1988] ; $\circ$ adsorption statique de surfactant anionique SDBS à 1,72 mmol L^{-1} avec des membranes de NF (NF270, Desal51HL, NTR745 and NFPES10), dans le travail de Boussu et al. [BOUSSU et collab. 2007] ; $\triangle$ Données de Clément Baudequin, filtration par osmose inverse d'un surfactant SOS à une concentration de 64 à 69 mmol L^{-1} avec une membrane CSM-RE2540-FE, $P = 30$ bar [BAUDEQUIN et collab. 2014]. [MAI 2013; MAI et collab. 2016]

surfaces disponibles, cela représenterait uniquement 6% de la masse accumulée lors des expériences (voir [MAI et collab. 2016]). Des structures plus complexes se forment donc.

- Une troisième hypothèse peut être formulée : D'après la théorie de la couche limite, la concentration de SDS aux abords de la membrane est très supérieure à la concentration dans la solution d'alimentation. Nous avons proposé un modèle simplifié pour prédire la concentration de polarisation. Nous avons supposé que le SDS s'est accumulé dans la moitié de la veine liquide au dessus de la membrane (le pilote plan n'étant équipé que d'une seule membrane). Cela représente $390 \mu\text{m}$, ce qui est une épaisseur proche des valeurs hautes d'épaisseur de couche limite ou de gâteau évaluée dans la littérature, les estimations allant de quelques μm à $200\text{--}400 \mu\text{m}$ [REDKAR et collab. 1996; POPE et collab. 1996; HAMACHI et MIETTON-PEUCHOT 2002; TARABARA 2004; BROECKMANN et collab. 2006; ZAKRZEWSKA-TRZNADEL et collab. 2009; SALCEDO-DÍAZ et collab. 2014; JIN et collab. 2014]. La concentration à la membrane C_m est estimée comme la somme de la concentration dans le rétentat circulant dans la veine liquide et de la matière accumulée sur la membrane (figure 3.4, équation 3.1). Cette hypothèse est approfondie ci-dessous.

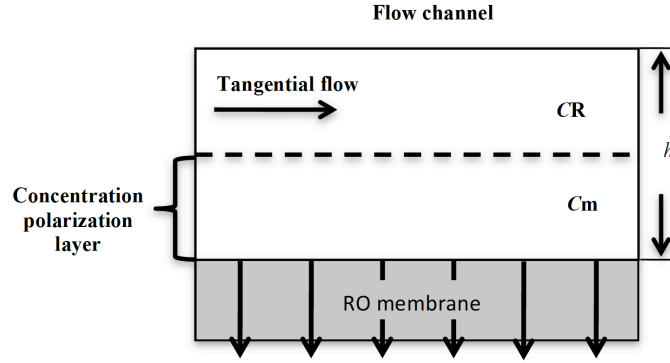


Figure 3.4 – Représentation simplifiée de la couche de polarisation dans la veine liquide au dessus de la membrane d’osmose inverse pendant les essais de filtration. C_R : concentration de SDS dans le rétentat, C_m : concentration de SDS dans la couche de polarisation, h : hauteur de la veine liquide [MAI 2013; MAI et collab. 2016]

$$C_m = C_R + 2 \frac{q_m}{h} \quad (3.1)$$

La concentration dans le rétentat et la baisse de flux de perméat sont tracés en fonction de la concentration à la membrane dans la figure 3.5. Afin de déterminer l’organisation possible des tensioactifs dans la couche limite, ces concentrations ont été comparées au diagramme de phase du SDS donné dans la littérature ([KÉKICHEFF 1989], figure 3.6). Une représentation des structures proposées est présentée figure 3.7.

- Quand $C_R = 0,84 \text{ mmol L}^{-1}$ (CMC/10), la concentration dans la couche de polarisation est 37 fois supérieure (31 mmol L^{-1}), la phase liquide correspond donc à une phase micellaire. En revanche le flux et les angles de contacts avec l’eau nous indiquent que l’organisation de tensioactifs génère une baisse de flux importante et une augmentation de l’hydrophobicité. Le surfactant est probablement organisé en une structure dense adsorbée sur la phase solide de la membrane, en équilibre avec les micelles, avec les queues hydrophobes du tensioactif vers la solution (par exemple des multicouches, figure 3.7 (1)).
- Quand C_R passe de $0,84$ à $4,67 \text{ mmol L}^{-1}$, la perméabilité et l’hydrophilicité de la membrane sont améliorées, alors que la concentration dans la couche de polarisation augmente jusqu’à 165 mmol L^{-1} . Cela montre une modification de l’organisation des tensioactifs. Le liquide dans la couche de polarisation est encore en phase micellaire. Le dépôt peut être une structure dense mais avec les têtes de tensioactifs orientées vers la solution.
- Pour C_R entre $4,67$ et $11,93 \text{ mmol L}^{-1}$, la concentration dans la couche de polarisation augmente drastiquement jusqu’ environ 400 mmol L^{-1} alors que la concentration dans le rétentat

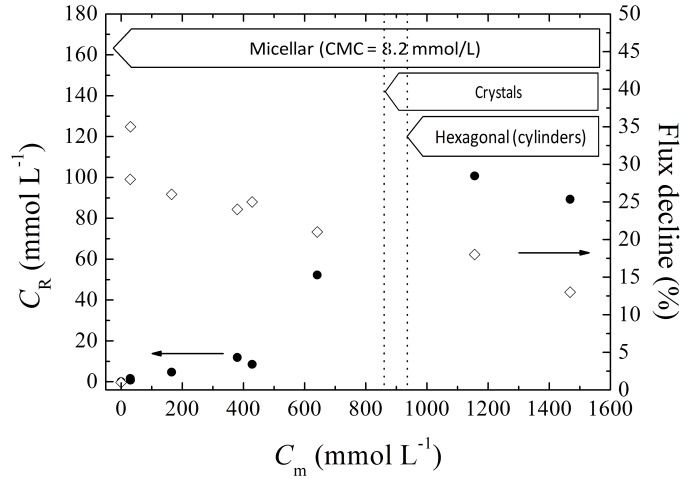


Figure 3.5 – Concentration dans le rétentat et la baisse de flux de perméat tracés en fonction de la concentration à la membrane. Les phases présentes aux abords de la membrane sont indiquées. [MAI 2013; MAI et collab. 2016]

augmente peu, mais passe la CMC. Le flux et les angles de contacts avec l'eau sont stables. Une structure contenant majoritairement des micelles accumulées et/ou des structures adsorbées pourrait composer le colmatage. L'épaisseur de ce gâteau poreux pourrait augmenter mais n'impacter le flux que faiblement en raison d'une grande porosité et de l'hydrophilie des micelles ayant des têtes polaires tournées vers la solution (figure 3.7 (2)).

- Pour C_R entre 11 et 100 mmol L⁻¹, la structure change à nouveau. la concentration dans le rétentat sortant du module de filtration passe de CMC à 10 CMC, et la concentration à la membrane passe de 400 à 1500 mmol L⁻¹, correspondant à des valeurs de 12 à 73%w. Selon le diagramme de phase du SDS, le gâteau serait constitué d'une mésophase de type cristaux liquides (figure 3.7 (3)). En fonction de la température locale, des formes cylindriques organisées en des structures hexagonales pourraient se former.
- Pour C_R au delà de 50 mmol L⁻¹, q_m augmente, l'épaisseur ou la densité de cette nouvelle structure évolue menant à une baisse de la perméabilité, bien que C_R et l'hydrophilie de la membrane évoluent peu.

Dans cette partie j'ai présenté les résultats de l'analyse de l'accumulation de tensioactifs sur une membrane d'osmose inverse. Dans la thèse de Clément Baudequin l'accumulation de matière avait été constatée ainsi que l'impact sur les flux de perméats. La quantité de composés retenus dans le

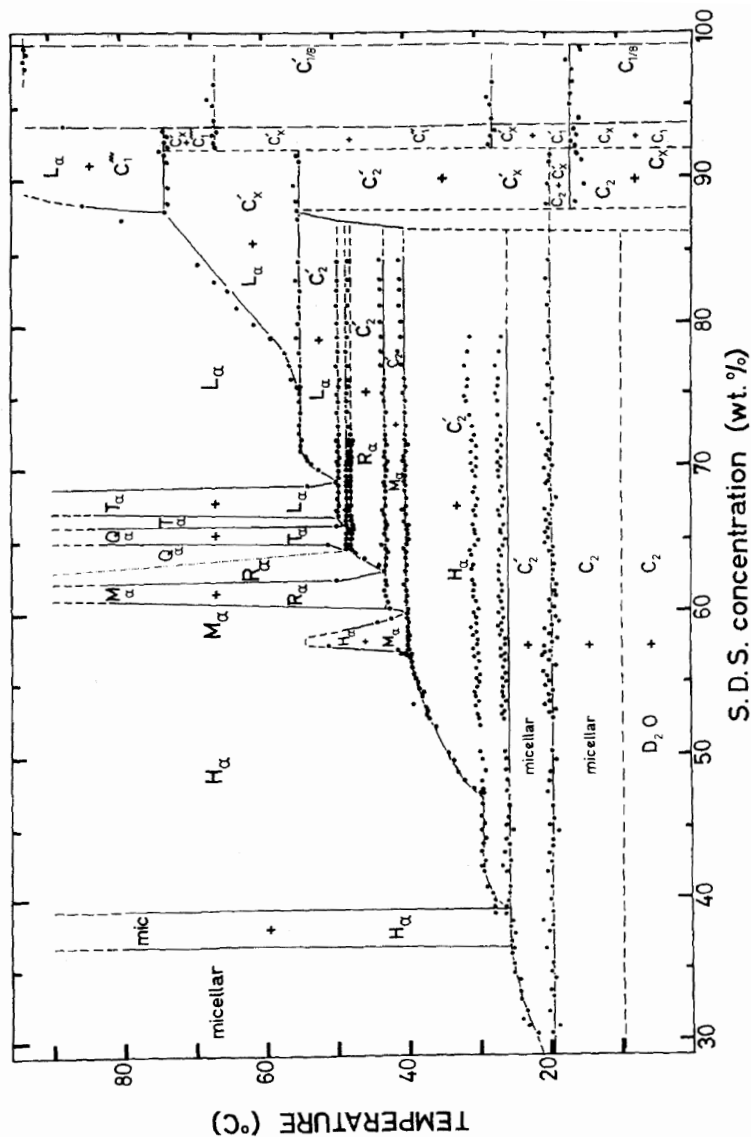


Figure 3.6 – Diagramme de phase du dodécylsulfate de sodium (SDS). Les concentrations sont exprimées en pourcentage massique de SDS. Différentes structures sont présentes en fonction des conditions de températures et de concentration : mic : structure micellaires, H_α : phase hexagonale, M_α : phase monoclinique à deux dimensions, R_α : phase rhomboédrique, Q_α : phase cubique, T_α : phase tétragonale, L_α : phase lamellaire, C : phase de cristaux liquides. [KÉKICHEFF 1989]

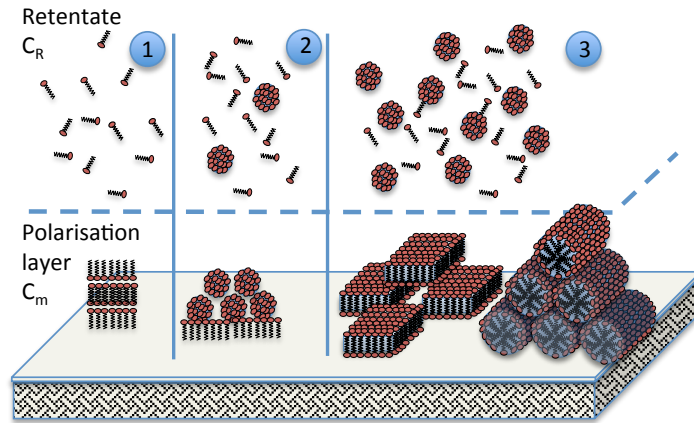


Figure 3.7 – Représentation de l’organisation des tensioactifs SDS dans la couche de polarisation durant la filtration par osmose inverse, en fonction de la concentration dans le rétentat. [MAI 2013; MAI et collab. 2016]

pilote et sur la membrane a été estimée, mais la structure du colmatage n’était pas connue. Grâce à l’étude de Zhaohuan Mai sur la filtration de mélanges modèles très simplifiés contenant uniquement du dodecylsulfate de sodium, nous avons apporté des connaissances qui ont permis de proposer une structure du colmatage. Pour cela, les mesures de flux ont été couplées à des mesures d’angles de contact et une analyse du bilan matière détaillée. La quantité accumulée sur la membrane en fonction de la concentration du mélange filtré a été estimée et comparée au diagramme de phase du composé. Cette démarche représente un premier pas dans la compréhension de l’organisation des composés lors du colmatage de la membrane. L’importance du couplage de différentes méthodes d’analyse a été mise en exergue. Cette démarche a ensuite été appliquée pour l’ultrafiltration de tensioactifs dans le cadre de la thèse de Liliana Villafaña López [VILLAFAÑA LÓPEZ 2014; VILLAFAÑA LÓPEZ et collab. submitted].

3.2.2 L’organisation d’un tensioactif à l’interface avec une membrane d’UF

Ici je présente succinctement les résultats de l’ultrafiltration de solutions modèles de dodecylsulfate de sodium (SDS), obtenus lors de la thèse de Liliana Villafaña López [VILLAFAÑA LÓPEZ 2014; VILLAFAÑA LÓPEZ et collab. submitted]. Le contexte était le traitement des eaux grises contenant beaucoup de tensioactifs, et l’éventuelle utilisation de l’ultrafiltration assistée par complexation pour le traitement d’eaux contenant des métaux. Des essais de filtration ont été réalisés dans un pilote Rayflow 50 contenant une membrane d’ultrafiltration en PES (Koch HFK-328, $7,22 \cdot 10^{-3} m^2$) ayant un seuil de coupure de 5 KDa. Le SDS dans les solutions d’alimentation était à une concentration comprise entre un dixième et dix fois concentration micellaire critique (de CMC/10 à 10 CMC).

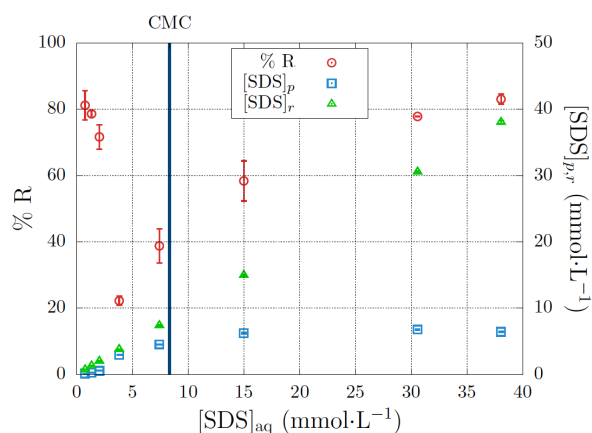


Figure 3.8 – ultrafiltration de solutions de SDS de concentration croissante en mode recyclage total (membrane PES 5KDa, 1 bar). Concentration en SDS dans le perméat (p), le rétentat (r) et le taux de rétention %R en fonction de la concentration de la solution d'alimentation. [VILLAFANA LÓPEZ 2014]

Les filtrations ont été menées en mode recyclage total (figure 2.2 (droite)) pendant 3h à une pression de 1 bar, en s'assurant que l'équilibre était atteint (flux stable et concentration en tensioactif constante en solution). Tout comme dans les travaux précédents, le flux de perméat a été mesuré, l'hydrophilie de la membrane a été caractérisée par mesure d'angles de contact, un bilan matière a permis d'estimer la quantité accumulée dans la couche de polarisation et d'en déduire la nature du colmatage.

Dans le cas de l'ultrafiltration, les tensioactifs seuls peuvent traverser les pores de la membrane. On en retrouve donc dans le perméat. Nous avons donc analysé les taux de rétention (figure 3.8). La quantité accumulée sur la membrane est présentée figure 3.9 (gauche) et l'organisation qui en est déduite figure 3.9 (droite).

A faible concentration, les monomères de SDS s'adsorbent sur la membrane, dans l'ensemble du milieu poreux, générant une baisse d'hydrophilie et de flux de 60% (non détaillé ici), et une forte rétention apparente (81%, figure 3.9). Quand la concentration augmente vers la CMC, les composés se réorganisent, rendant la membrane plus hydrophile, le flux augmente (réduction de flux de 40% seulement), et le taux de rétention diminue (22%) jusqu'à saturation du matériau. Quand la concentration est proche de la CMC, les molécules de tensioactifs sont organisées en monocouche dense, les molécules perpendiculaires à la membrane. Au delà de la CMC, les micelles s'accumulent sur la surface externe, menant à la formation d'un gâteau. Le colmatage augmente et le flux de perméat diminue (la réduction de flux est de 60%).

Les tensioactifs tels que le dodecylsulfate de sodium restent des molécules assez simples, et bien décrites dans la littérature. Nous avons pu nous appuyer sur des données issues de la littérature

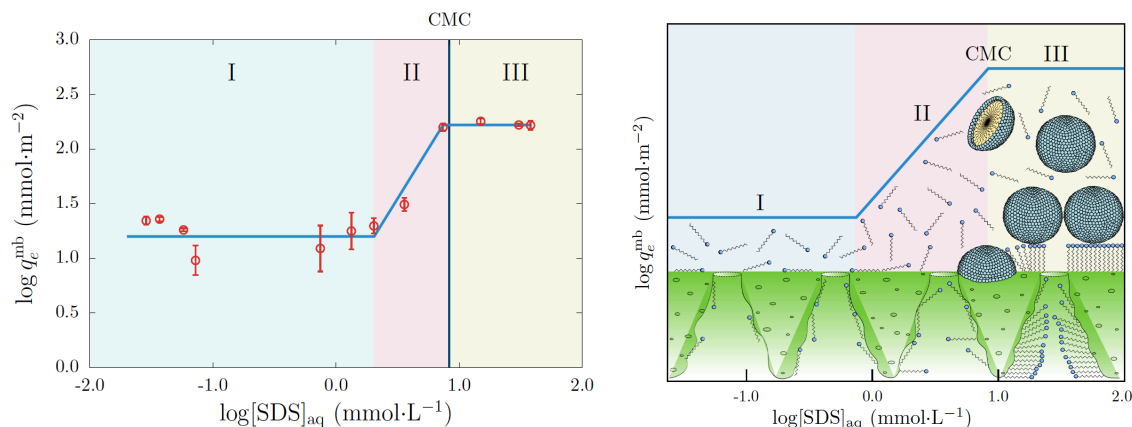


Figure 3.9 – ultrafiltration de solutions de SDS de concentration croissante en mode recyclage total (membrane PES 5KDa, 1 bar). Quantité accumulée sur la membrane et représentation de l’organisation des tensioactifs lors du colmatage. [VILLAFANA LÓPEZ 2014]

pour savoir comment le SDS s’organise à forte concentration. Mais qu’en est-il des molécules plus complexes telles que les protéines ? Peut-on mieux comprendre leur organisation lors du colmatage de membranes par ces macromolécules ? Dans la partie 3.3, je présente les résultats obtenus lors de la thèse de Sepideh Habibi.

3.3 Le colmatage par des biomolécules

Dans les parties 2.7.2 et 2.7.3, j’ai présenté l’étude du colmatage de membranes de microfiltration par deux biomolécules, une protéine, l’albumine de sérum bovin (BSA) et un peptide, la Glutathione. Dans le cas de la BSA, les mécanismes de colmatage proposés sont le blocage de pores, la réduction du diamètre de pore, et la formation de gâteau. Dans le cas du peptide glutathione l’évolution des flux (figure 2.7) suggère l’adsorption sur la membrane, augmentant l’hydrophilie du matériau avant une diminution de taille de pores.

Afin d’approfondir le mode de colmatage de la membrane par les deux biomolécules, les essais de filtration sont comparés à des essais d’adsorption des biomolécules en batch dans des erlenmeyers, les molécules ayant accès à l’ensemble du milieu poreux, et dans le pilote de filtration sans appliquer de pression, pour limiter l’accès au milieu poreux support. Les protéines accumulées sur les membranes ont été quantifiées directement sur le matériau par une méthode de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) en collaboration avec Murielle Rabiller-Baudry de l’Université de Rennes 1. Les quantités de matière accumulée sur les membranes au cours des différents essais sont comparées figures 3.10 pour la glutathione et 3.11 pour la BSA.

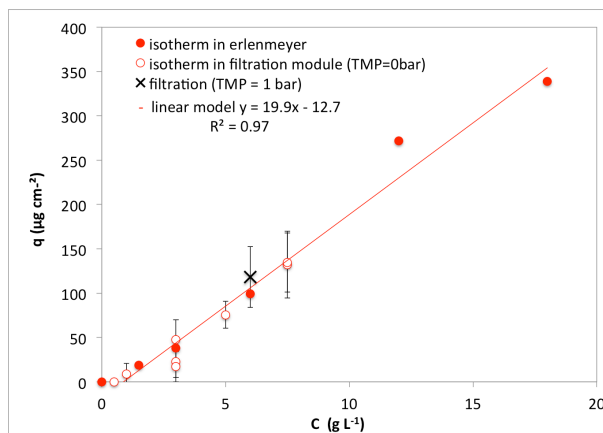


Figure 3.10 – Isotherme d’adsorption de Glutathione sur la membrane PES (KOCH, MFK-618) en Erlenmeyer (disques pleins rouge), en module de filtration sans pression (cercles rouges vides), et biomolécule accumulée sur la membrane pendant la filtration (croix noire). [HABIBI 2013]

Il apparaît que la Glutathione (constituée de 3 acides aminés) est une petite molécule qui a accès à tout le milieu poreux, quels que soient les essais réalisés. En effet, on voit que la quantité accumulée sur le matériau ne dépend que de la concentration, quelles que soient les conditions d’adsorption. L’hypothèse de l’adsorption simple de ce composé est crédible. En revanche, la quantité de BSA accumulée sur la membrane en Erlenmeyer est supérieure à la quantité accumulée sur la membrane dans le pilote de filtration. Ces résultats confirment que BSA n’a pas accès à tout le milieu poreux au cours de la filtration. Lors de la filtration de solutions contenant 6 g L^{-1} de biomolécules, la quantité accumulée sur la membrane est de 118 µg cm^{-2} pour la Glutathione et de 106 µg cm^{-2} pour la BSA. Cette même quantité accumulée sur la membrane génère une baisse de flux très différente suivant les molécules (figure 2.7), en raison des mécanismes de colmatage très différents.

La quantité de BSA accumulée sur la membrane après filtration d’une solution à $7,5 \text{ g L}^{-1}$ et après nettoyage a été comparée à la quantité que représenterait une monocouche de BSA afin d’estimer l’épaisseur du colmatage de la membrane. D’après la littérature [JONES et O’MELIA 2000], une monocouche de BSA représente $0,6 \text{ µg cm}^{-2}$ et dans nos essais en erlenmeyer le maximum de BSA adsorbée en monocouche représente $0,75 \text{ µg cm}^{-2}$. Nous avons posé les hypothèses suivantes : BSA ne pénètre pas dans le milieu poreux, elle peut recouvrir l’ensemble de la couche active, et la surface disponible correspond à la surface apparente de la membrane. Dans ces conditions, la quantité de BSA accumulée sur la membrane pendant la filtration ($123,6 \text{ µg cm}^{-2}$) est 165 fois plus grande qu’une hypothétique monocouche et 17 à 73 fois plus grande après nettoyage ($13 \text{ à } 55 \text{ µg cm}^{-2}$). Il est donc évident que BSA n’est pas organisée en monocouche même après nettoyage. Nous pouvons

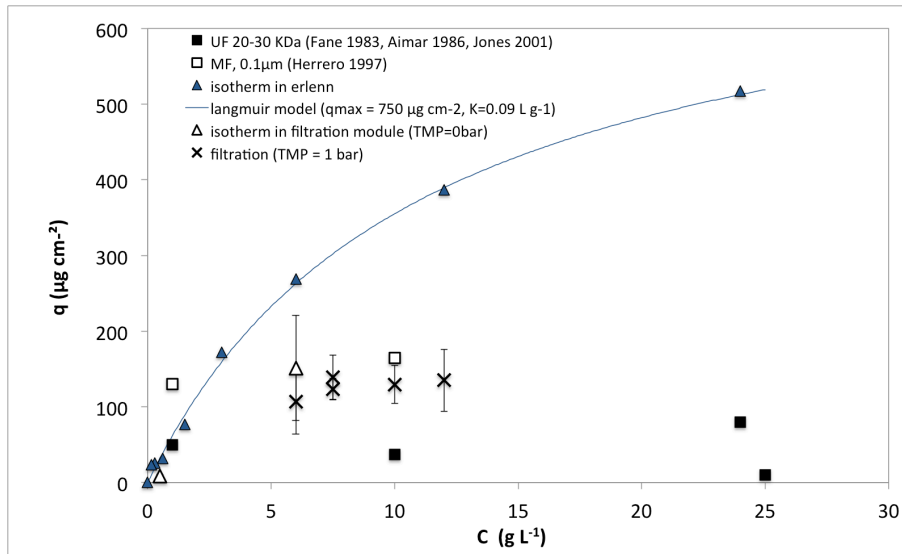


Figure 3.11 – Isotherme d'adsorption apparente de BSA sur la membrane PES (KOCH, MFK-618) en Erlenmeyer (triangles plein bleu), en module de filtration sans pression (triangles bleu vides), et biomolécule accumulée sur la membrane pendant la filtration (croix noire). [HABIBI 2013]

donc supposer que : soit elle a pénétré partiellement le milieu poreux, soit les molécules se sont organisées en une couche plus épaisse et résistante.

Le colmatage physiquement et chimiquement réversible est équivalent à environ 92 monocouches. Si l'on considère que l'épaisseur d'une monocouche est comprise entre 2 fois le rayon de stokes (3,5 nm) et 2 fois le rayon effectif de la protéine à pH 7 (441 nm, [DE LA CASA et collab. 2008]), l'épaisseur du dépôt peut être estimé entre 0,64 µm et 81 µm, en fonction de la stabilité de la sphère d'hydratation et de la réorganisation de la protéine qui peut avoir lieu à la surface du matériau.

En couplant ces résultats avec l'analyse des résistances présentée dans le paragraphe 2.7.2 et l'analyse des flux selon Hermia 2.7.3, une interprétation du colmatage de la membrane par les protéines a été déduite (figure 3.12). Cependant, le détail de la structure des différentes couches n'a pas été possible.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une analyse de l'organisation des composés organiques à l'interface avec la membrane a été réalisée dans deux cas. Dans une première partie, j'ai présenté le cas de la filtration de tensioactifs avec des membranes d'osmose inverse et d'ultrafiltration. L'accumulation de matière a été mise en évidence. Le couplage entre l'analyse des flux, des angles de contact avec l'eau, de la quantité de matière retenue sur la membrane associée au diagramme de phase d'un tensioactif

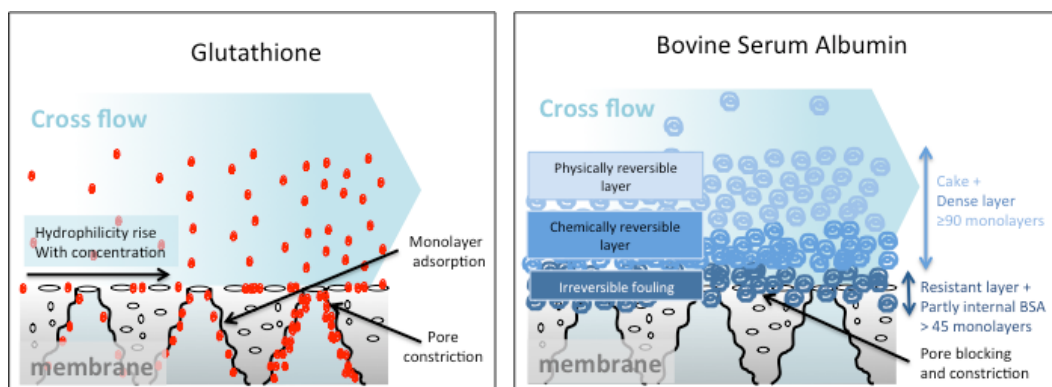


Figure 3.12 – Mécanismes de colmatage d’une membrane de microfiltration par Glutathione et BSA [HABIBI 2013]

connu a permis de proposer une organisation des composés dans la couche limite aux abords des membranes. Cependant la caractérisation in-situ de cette structure n’a pas été réalisée.

Dans la deuxième partie j’ai présenté une analyse de l’accumulation de biomolécules (une protéine et un peptide) sur une membrane de microfiltration. Dans ce cas un bilan matière n’a pu être réalisé mais une quantification des composés sur la membrane elle-même a permis de déduire la structure générale du colmatage. Là encore nous n’avons pas pu vérifier l’organisation proposée.

Dans le cas de la filtration de tensioactifs ou de protéines, les molécules sont généralement hydratées et cette hydratation a un impact sur la structure des dépôts. Ceux-ci sont instables si on modifie les conditions ou si l’on cherche à les sécher. Des observations classiques au microscope électronique à balayage ne sont pas possibles. De plus les membranes utilisées sont très irrégulières et les objets que l’on cherche à observer sont difficiles à différencier du matériau, par exemple en microscopie de force atomique. Il existe de nouvelles méthodes qu’il serait très intéressant d’approfondir : la microscopie électronique environnementale, qui limite les étapes de séchage, la cryo-microscopie électronique utilisée pour la caractérisation des échantillons biologiques ou d’autres matériaux avec une forte teneur en eau, ou la microscopie électronique à transmission couplée à une spectroscopie permettant de caractériser finement les éléments qui se sont accumulés à l’échelle locale. Ces méthodes peuvent être couplées à des préparateurs d’échantillons de type faisceau d’ions focalisés (FIB) qui permettent d’analyser différentes couches du matériau et ainsi d’accéder à la structure 3D. Je n’ai malheureusement pas eu l’opportunité à ce jour d’accéder à ce type de matériel ni de collaborer avec des personnes ayant développé les méthodes nécessaires à l’analyse d’échantillons tels que les nôtres.

Puisqu’expérimentalement il était difficile d’analyser plus finement l’organisation des composés organiques lors de la filtration, j’ai choisi de m’orienter vers la modélisation à l’échelle nanoscopique. C’est ce que je présente dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

La modélisation à l'échelle locale

Sommaire

4.1	Introduction	71
4.2	Présentation des outils de dynamique particulaire gros-grain	74
4.2.1	Principe de base de la dynamique particulaire	75
4.2.2	Les outils numériques	76
4.3	Méthodes et résultats des simulations	76
4.3.1	Simulation d'une interface eau-huile en DM-GG	77
4.3.2	Simulation de l'agrégation de tensioactifs dans l'eau en DPD	86
4.3.3	Comparaison des méthodes DM-GG et DPD	93
4.4	Conclusion : potentiels et limites des simulations gros grain	95

4.1 Introduction

J'ai choisi d'aborder la modélisation du comportement des composés organiques initialement parce que je rencontrais des difficultés à mettre en évidence expérimentalement l'organisation des composés aux abords de la membrane, dans la couche limite, quand la concentration augmente et à l'interface avec la membrane. En effet dans le cas des composés tensioactifs, les structures qui se forment sont instables. L'arrêt de la filtration, le démontage de la membrane, le séchage ou l'immersion dans des solutions salines nécessaires pour caractériser le colmatage impliquent des modifications de la structure du dépôt. Certains auteurs ont développé des expériences spécifiques (synchrotron) très intéressantes [DAVID et collab. 2008; HAUSMANN et collab. 2013; VICENTE et collab. 2013; XIE et collab. 2017]. De mon côté j'ai choisi d'évaluer l'intérêt des méthodes de modélisation à l'échelle des molécules.

L'objectif est de mettre en évidence la formation d'agrégats de différentes tailles et formes suivant les composés et leur concentration. Beaucoup de phénomènes à l'échelle de quelques microns pour les matières molles, comme la formation de micelles, de cristaux liquides, l'organisation des polymères, sont la conséquence de phénomènes physiques qui ont lieu à l'échelle des molécules (quelques dizaines de nanomètres)[MARRINK et collab. 2004]. Les simulations numériques mettant en oeuvre des méthodes particulières (représentant les molécules comme des ensemble de billes) sont intéressantes pour décrire le comportement des molécules du système étudié.

Dans les méthodes que j'ai considérées, les molécules qui constituent le fluide sont représentées par un ensemble de particules ou billes i . Chaque particule peut être décrite par sa position (coordonnées r_i) et sa quantité de mouvement ($\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$, avec m_i la masse et $\vec{v}_i$ la vitesse de la particule). Ces particules interagissent entre elles et subissent donc des forces qui vont engendrer leur déplacement au cours du temps, en suivant la deuxième loi de Newton (ou principe fondamental de la dynamique, équation 4.1) : la variation de la quantité de mouvement d'une particule est égale à la somme des forces extérieures qui s'exercent sur la particule.

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \sum \vec{F}_{ext} \quad (4.1)$$

C'est pourquoi ces méthodes sont appelées "dynamique". La nature des forces mises en jeu dépend de ce que représentent les particules (atomes, groupes d'atomes, molécules). L'objectif est de déterminer des propriétés de la matière en intégrant les équations du mouvement des N particules. Les grandeurs physiques sont calculées comme des moyennes temporelles le long de la trajectoire que suit le système (approche de mécanique statistique).

Il est extrêmement difficile, et au delà des capacités de calcul numérique usuelles, de décrire l'agrégation de multiples molécules à l'échelle d'une modélisation tout atome, étant donné le grand nombre de particules à prendre en compte (1400 atomes lourds hors hydrogène dans une seule micelle de dodecylsulfate de sodium), les dimensions (supérieures à 10 nm) et l'échelle de temps (entre la microseconde et la milliseconde) qu'il faut considérer. C'est pourquoi les simulations moléculaires dynamiques "gros grain" (Coarse Graining) ont été développées (figure 4.1). Le principe est qu'une particule représente plusieurs atomes voir plusieurs molécules. Cette approche s'est rapidement imposée dans mes travaux. De là est née la collaboration depuis 2010 avec Bernard Rousseau, spécialiste de ces méthodes (Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud, Orsay). Cette démarche a été appliquée dans deux cas : l'étude de l'organisation de tensioactifs (thèse de Zhao-huan MAI 2010-2013) [MAI et collab. 2014] et l'étude de l'organisation des lipides dans des mélanges modèles représentatifs de surnageants de broyats de microalgues (projet CNRS Algues-Molécules-

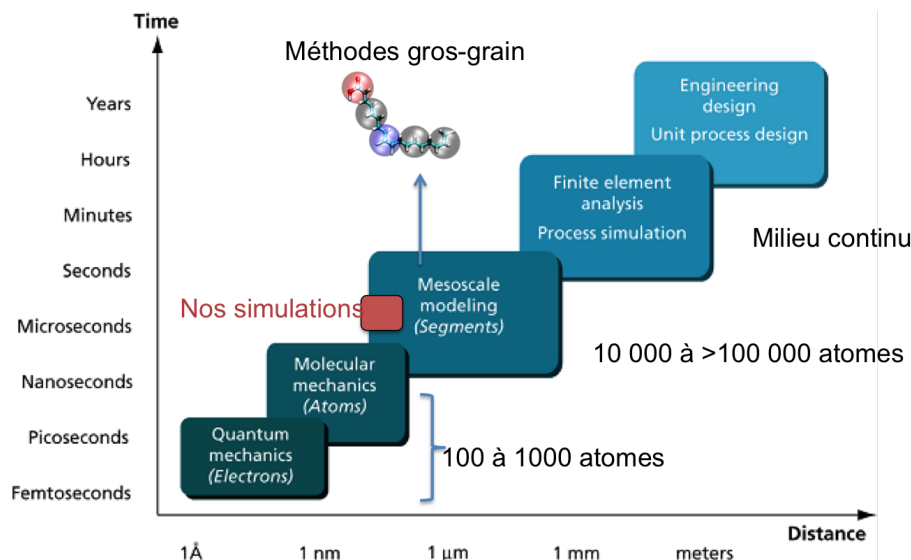


Figure 4.1 – Représentation multiéchelle des méthodes de simulation numérique (CCP5 Annual General Meeting 2007, Cambridge, UK, 29 - 31 août 2007)

Territoire, 2014-2017) [COUALLIER et collab. 2018b].

A quelle échelle se place-t-on dans ces simulations ? Comme nous le verrons dans les paragraphes qui suivent, les plus grandes "boîtes" de simulation utilisées dans mes travaux mesurent environ 150 x 150 x 450 nm. Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'épaisseur de la couche limite ou d'un gâteau déposé sur une membrane au cours de la filtration tangentielle est estimée entre 10 et 200–300 μm . Les simulations permettront donc de pénétrer dans ces couches mais pas de les décrire dans leur ensemble. Elles permettront d'analyser l'organisation des composés organiques dans des "prélèvements" que l'on ferait en différentes parties aux abords de la membrane.

Dans le cas de la thèse de MAI [2013], la dynamique particulaire dissipative (Dissipative Particle Dynamics) a été choisie. Dans le cas de l'étude des lipides, la dynamique moléculaire gros grain (Coarse-Grain Molecular Dynamics) a été retenue. Est ce que ces simulations sont représentatives de la réalité ? C'est une question légitime, en particulier pour une expérimentatrice comme moi. Nous avons donc à chaque fois choisi de vérifier la pertinence du modèle en le validant à travers des paramètres mesurables expérimentalement : dans le cas des tensioactifs nous avons calculé la concentration micellaire critique, et dans le cas des lipides, nous avons calculé la tension interfaciale huile-eau. Dans les deux cas la démarche a été la suivante :

1. Sélection des molécules à modéliser et du nombre de molécules à introduire dans la boîte de simulation pour être représentatif du système que l'on veut décrire,

2. Définition de la taille des grains, en se basant sur la littérature et les champs de force existants,
3. Construction de boîtes de simulation permettant de calculer la grandeur physique caractéristique,
4. Ajustement du champ de force sélectionné afin que la grandeur physique calculée s'accorde avec la valeur expérimentale,
5. Analyse de l'organisation des composés organiques dans la boîte de simulation.

Les travaux publiés [MAI et collab. 2014; COUALLIER et collab. 2018b] concernent l'étape de validation dans les deux cas. L'introduction d'une membrane solide a été testée au cours de la thèse de Zhaohuan Mai et ouvre des perspectives intéressantes [MAI 2013] mais le projet n'est pas allé plus loin en raison de mon changement de poste. Dans le cas de la filtration de lipides et de biomolécules, de nombreuses perspectives sont envisagées, que ce soit pour l'analyse de l'organisation des lipides à l'interface avec la membrane ou à l'interface huile-eau.

Dans une première partie je présente le principe des méthodes de simulation utilisées. Dans la deuxième partie je présente les résultats de l'analyse d'une interface huile-eau. Dans la troisième partie je présente les résultats obtenus sur l'organisation des tensioactifs. Enfin je compare les deux méthodes et je discute de l'apport de ces outils pour l'étude des procédés de séparation.

4.2 Présentation des outils de dynamique particulaire gros-grain

Le Coarse Graining consiste à créer des particules, billes, ou grains, qui représentent des clusters de molécules ou des groupes d'atomes. Les particules se déplacent dans une boîte de simulation et interagissent entre elles à travers un jeu de forces dépendant de paramètres prédéfinis (le champ de force, ou Force Field) et de la vitesse des particules. En dynamique moléculaire gros grain (DM-GG), les paramètres du champ de force sont basés sur un modèle théorique de la physique de particules. Les unités utilisées sont liées à ce modèle. En dynamique dissipative des particules (Dissipative Particle Dynamics, DPD) le champ de force est indépendant de la physique [KEAVENY et collab. 2005]. La relation entre les échelles de temps ou de longueur de la DPD et les échelles physiques doit être définie.

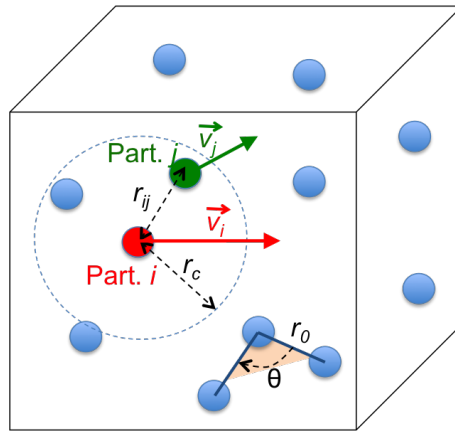


Figure 4.2 – Représentation d’une boîte de simulation

4.2.1 Principe de base de la dynamique particulaire

Définition du système étudié

La dynamique des particules consiste à simuler l’évolution dans le temps d’un système (ou une boîte) de N particules qui interagissent (figure 4.2) via des forces d’attraction, de répulsion, des forces électrostatiques et des forces de liaison quand elles appartiennent à la même molécule. A l’intérieur de cette boîte, l’énergie totale E est égale à la somme de l’énergie cinétique des particules (K) et de leur énergie potentielle (U). La simulation repose sur les lois de la mécanique classique, en particulier les lois de Newton (équation 4.1). Les systèmes étudiés ici sont des ensembles canoniques (nombre de particules, volume et température constants, NVT).

Calcul des trajectoires des particules

La définition de l’ensemble des forces appliquées à chaque particule permet de calculer sa trajectoire individuelle. Les équations définissant les forces d’interaction entre les particules sont différentes pour la dynamique moléculaire et la dynamique dissipative des particules. Elles sont détaillées pour chaque cas en Annexe. L’expression analytique du potentiel, comprenant l’ensemble des paramètres d’interaction entre les particules, donc l’ensemble des constantes utilisées dans les équations décrivant les forces qui s’appliquent sur les particules, est appelé *champ de force*.

Pour déterminer la trajectoire, l’ensemble des équations couplées qui doivent être résolues numériquement sont définies. La résolution des équations du mouvement se fait grâce à une discrétisation des équations dans le temps. On définit un pas de temps δt qui doit être suffisamment petit pour que les forces soient constantes dans cet intervalle de temps. A chaque itération, on calcule les forces agissant sur les particules, on en déduit les nouvelles positions, les vitesses et donc les trajectoires individuelles.

Afin de limiter le temps de simulation, les particules prises en compte pour le calcul des interactions sont celles présentes à une distance inférieure à un rayon de coupure r_c . L'influence des forces ou du potentiel est supposée négligeable au delà. La méthode de discrétisation puis d'intégration nécessaire pour résoudre les équations du mouvement est appelée "Algorithme de Verlet". Le principe est le développement en série de Taylor de la position de la particule i au temps $t + \delta t$ et $t - \delta t$, puis d'en déduire la vitesse de la particule à l'instant t et sa position au pas de temps suivant. Cette partie ne sera pas développée. Des informations plus détaillées sont disponibles dans la littérature [HAYOUN 2010; TRÉMENT et collab. 2014].

Conditions aux limites de la boîte de simulation

Lors des simulations de taille finie, la surface qui délimite la boîte est très importante par rapport au volume de la boîte. On a donc un risque important d'effet de bord (perte de particules). Pour éviter les effets de bords, on introduit des conditions aux limites périodiques. Chaque fois qu'une particule quitte la boîte par une face, on en introduit une par la face opposée avec la même vitesse. Il faut donc tenir compte des interactions non seulement avec les particules de la boîte mais aussi avec les particules images. On tend ainsi vers la simulation d'un système infini composé de cellules identiques.

4.2.2 Les outils numériques

Les simulations qui sont présentées ont été réalisées soit sur des calculateurs en local (Centrale-Supélec laboratoire LGPM, Université Paris Sud, Laboratoire LCP) soit sur des centres de calculs plus puissants comme le mésocentre de calcul de CentraleSupélec ou le Centre de Calcul des Pays de la Loire (CC IPL). Une partie des simulations DPD a été réalisée à l'aide du logiciel commercial Material Studio, une autre à l'aide du logiciel NEWTON développé par le laboratoire LCP. Les simulations MD-GG ont été réalisées grâce au code LAMMPS.

4.3 Méthodes et résultats des simulations

Maintenant que le principe des méthodes a été donné, je présente ici les principaux résultats obtenus lors des simulations sur deux systèmes : les lipides dans l'eau par DM-GG et les tensioactifs dans l'eau par DPD.

Rappelons la démarche adoptée dans chaque cas :

1. Sélection des molécules à modéliser et du nombre de molécules à introduire dans la boîte de simulation pour être représentatif du système que l'on veut décrire,

2. Définition de la taille des grains, en se basant sur la littérature et les champs de force existants,
3. Construction de boîtes de simulation permettant de calculer la grandeur physique caractéristique,
4. Ajustement du champ de force sélectionné afin que la grandeur physique calculée s'accorde avec la valeur expérimentale,
5. Analyse de l'organisation des composés organiques dans la boîte de simulation.

Dans les deux cas, la sélection des molécules, la définition de la taille des grains, la construction des boîtes de simulation et l'ajustement du champ de force ont été réalisés. En DPD la principale difficulté était de développer un champ de force. Une première analyse de l'organisation des composés au contact avec une membrane a été également réalisée.

Forts de cette expérience, et étant donné la complexité des mélanges que nous envisageons d'étudier, nous avons choisi en DM-GG de prendre un champ de force déjà existant sur lequel sont basés de nombreux travaux. Un ajustement a été nécessaire puis une analyse de l'organisation des composés a pu être réalisée.

4.3.1 Simulation d'une interface eau-huile en DM-GG

Nous avons utilisé la dynamique moléculaire dans le cadre du projet "Algues-Molécules-Territoire" et l'objectif était de modéliser l'organisation des lipides issus des microalgues une fois libérés en phase aqueuse. Nous nous sommes intéressés à l'organisation des lipides à l'interface huile-eau.

Dans cette étude nous avons choisi de représenter deux molécules lipidiques dans l'eau : un triglycéride, le glyceryltrioléate, et un acide gras, l'acide oléique. Une fois les molécules identifiées, nous avons sélectionné le champ de force. Les équations décrivant les interactions entre particules en DM-GG sont détaillées dans l'annexe [A.1](#).

A la suite d'une recherche bibliographique nous avons identifié plusieurs champs de force adaptés aux lipides et nous avons retenu celui le plus documenté : le champ de force MARTINI décrit par Marrink en 2004 et affiné en 2007 [MARRINK et collab. 2004, 2007]. Dans ce champ de force, le "coarse-graining" est de 4, c'est à dire qu'une particule représente 4 atomes lourds (carbone, oxygène, azote ou phosphore par exemple), et les atomes d'hydrogène associés. Marrink a défini quatre grands types de particules : les polaires (P), les peu polaires contenant des hétéroatomes (N), les apolaires contenant principalement des atomes de carbone (C) et les chargées (Q). Chaque type de particule est divisé en plusieurs sous-types décrivant leur capacité à créer des liaisons hydrogène ou

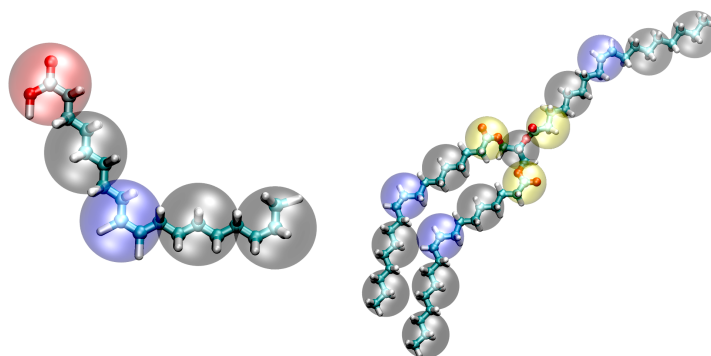


Figure 4.3 – Coarse-graining de l'acide oléique (gauche) et du glycéryltriolate (droite)

leur polarité plus ou moins importante par exemple.

Prenons l'exemple de l'acide oléique, du glycéryltriolate (figure 4.3) et de l'eau.

- L'acide oléique (OA) est représenté par une chaîne de 5 particules : une bille polaire (P, en rouge), 4 billes apolaires dont une contenant une double liaison (bleue, C_3) et trois sans double liaison (grise, C_1),
- Le glycéryltriolate (GTO) est un triester de glycérol issu de la réaction entre un glycérol et trois acides oléiques. La chaîne carbonée du glycérol est représentée par une bille C_1 et les fonctions esters par des billes jaunes Na, les chaînes carbonées restant identiques à celles de l'OA,
- L'eau est représentée par des billes contenant 4 molécules d'eau. Ces billes polaires sont nommées P_4 . Pour éviter la formation d'un réseau compact et uniforme de particules d'eau qui pourrait être assimilé à une congélation de l'eau, des particules appelées "antifreeze" BP_4 sont introduites. Elles ont les mêmes propriétés que les billes P_4 sauf avec les billes P_4 .

Les paramètres du champ de force définissant les interactions entre les différentes particules utilisées (P, C_1 , C_3 , Na, P_4 et BP_4) sont détaillés en annexe A.2.

Pour valider ce champ de force, nous avons choisi de comparer les valeurs calculées de la tension interfaciale $\gamma_{huile-eau}$ aux valeurs expérimentales, pour différentes compositions de la phase huile. Ensuite nous avons analysé plus précisément la structure de l'interface. Nous avons également comparé les valeurs expérimentales et calculées de la solubilité de l'eau dans la phase huile ainsi que l'aire occupée par les molécules d'huile à l'interface.

Construction de la boîte de simulation

Les boîtes de simulation sont des parallélépipèdes dont la longueur selon z est quatre fois plus grande que la longueur selon x et y. Les deux interfaces créées sont des plans normaux à l'axe z et

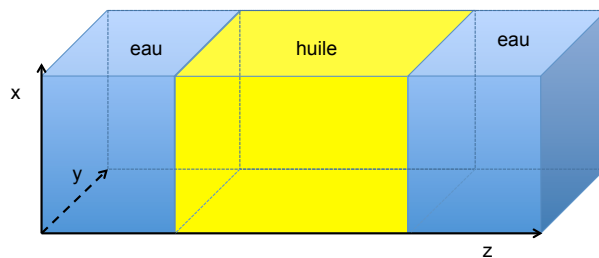


Figure 4.4 – Boîte de simulation en DM-GG.

les molécules d'eau et d'huile sont introduites séparément pour accélérer la démixtion mais il a été vérifié avant qu'elle se faisait naturellement (figure 4.4). Les molécules de OA et GTO sont réparties aléatoirement dans la phase huile. Neuf compositions différentes de la phase huile ont été étudiées, du GTO pur (système 1) à l'OA pur (système 9). La composition initiale des différents systèmes étudiés est donnée dans le tableau 4.1. La fraction molaire initiale de OA dans la phase huile est calculée selon l'équation 4.2. La méthode précise de préparation de la boîte est décrite dans l'article [COUALLIER et collab. 2018b]. La boîte de simulation est placée à 1 bar, 300K. Les dimensions sont fixées ensuite et sont proches de $107 \times 107 \times 465 \text{ \AA}^3$. Des simulations en NVT (nombre de particules, volume et température constants) sont réalisées pour chaque système. Le temps simulé correspond à un temps réel de $2\mu\text{s}$ et les propriétés d'équilibre sont analysées pendant les dernières $1,6\mu\text{s}$.

$$x_{\text{OA}}^0 = \frac{n_{\text{OA}}^0}{n_{\text{OA}}^0 + n_{\text{GTO}}^0} \quad (4.2)$$

La méthode de calcul de la tension interfaciale est présentée en annexe A.3.

Les principaux résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

Analyse et sélection des paramètres du champ de force

Le champ de force Martini est bien décrit dans la littérature. La construction de molécules de triacylglycérol est bien décrite. En revanche il n'y a pas unanimité sur le choix de la particule polaire P_i pour la tête des acides organiques tels que l'acide oléique. Dans ce travail différentes particules polaires P_i ont été testées pour sélectionner celle permettant de retrouver la tension interfaciale eau-acide oléique. Dans la figure 4.5, la tension interfaciale expérimentale est comparée à la tension interfaciale calculée pour le système 9 (eau et acide oléique pur). Plus la particule est polaire (P_4), plus la tension interfaciale est faible. La particule P_2 permet de retrouver une valeur de γ proche

Table 4.1 – Composition des systèmes étudiés. n_i^0 est le nombre initial de molécules de l'espèce i introduite dans la simulation. Si l'on considère une séparation totale des phases, x_{OA}^0 est la fraction molaire initiale de OA dans la phase huile.

Système	n_{GTO}^0	n_{OA}^0	n_{W}^0	x_{OA}^0
1	1874	0	15000	0
2	1780	300	15000	0.144
3	1686	600	15000	0.262
4	1500	1200	15000	0.444
5	1126	2400	15000	0.681
6	938	3000	15000	0.762
7	750	3600	15000	0.827
8	374	4800	15000	0.928
9	0	6000	15000	1

de la valeur expérimentale ($11,4 \pm 0,3 \text{ mN m}^{-1}$). Elle a donc été utilisée par la suite.

Analyse de l'organisation des lipides à l'interface huile-eau

Dans la figure 4.6, les densités locales des différentes particules des systèmes 2 et 7 sont présentées. Le profil de densité est construit en fonction de la position des particules par rapport à l'axe z , perpendiculaire à l'interface eau-huile. Chaque boîte de simulation est découpée en 300 couches. La densité locale est la masse par couche de chaque type de particule divisée par le volume de la couche, moyennée dans le temps sur $1,6 \mu\text{s}$ simulés, à l'équilibre.

On peut distinguer trois régions :

- la phase aqueuse : entre les couches 0 et 40 et 260 et 300,
- la phase huile : entre les couches 120 et 180,
- les deux régions interfaciales.

Les deux régions homogènes, la phase aqueuse et la phase huile, ne sont pas perturbées par les interfaces : la densité totale est constante. Les valeurs de densité de la phase huile et de la phase eau varient de 10% par rapports aux valeurs expérimentales. C'est une des limites du champ de force MARTINI confirmée par NEYT et collab. [2014].

Dans le cas étudié, aucune molécule d'huile n'est solubilisée dans l'eau (des molécules d'eau sont solubilisées dans l'huile, non détaillé ici). Une partie des molécules d'OA et de GTO s'organise à

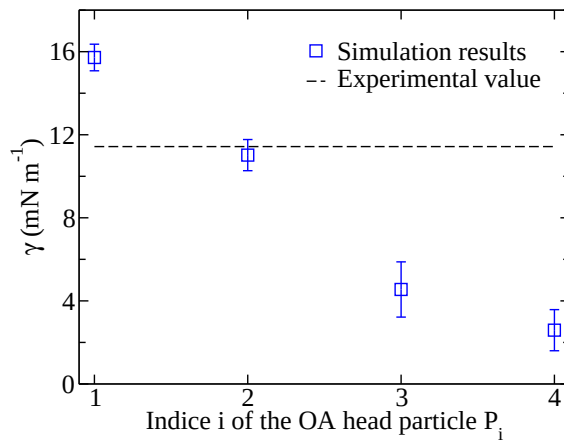


Figure 4.5 – Tension interfaciale du système 9 (eau-acide oléique pur) calculée en fonction de la particule P_i avec i compris entre 1 (peu polaire) et 4 (polaire).

l'interface : les particules polaires correspondantes (P_2 pour OA et Na pour GTO) sont en contact avec l'eau alors que les particules de queue (C_1 et C_3) sont en contact avec la phase huile. Quand OA et GTO sont présents à l'interface, P_2 est plus près de l'eau que Na.

Une structure intéressante a pu être mise en évidence : les maxima locaux de la densité de P_2 et de Na correspondent aux minima des particules de queue. Une analyse détaillée montre qu'une double couche lipidique de OA et/ou GTO se forme à l'interface eau-huile quelle que soit la composition du système, même avec GTO pur. Ce phénomène est illustré par des extraits de simulation présentés dans la figure 4.7. La distance entre 2 couches de particules polaires est comprise entre 25 et 30 Å proche de deux fois la longueur d'une molécule de OA. Une représentation schématique de ce comportement est présenté figure 4.8.

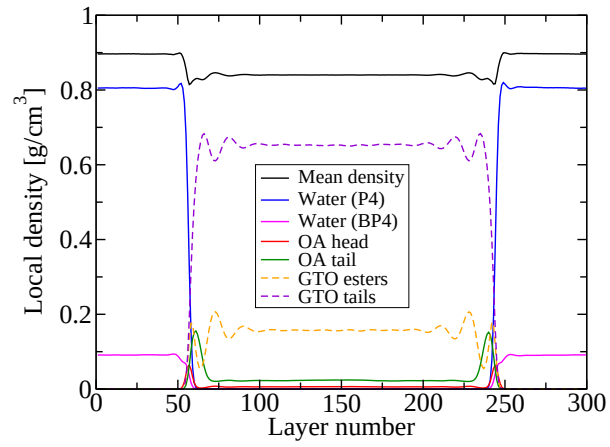
Tension interfaciale huile-eau en fonction de la composition de la phase huile

Au cours des simulations, les molécules s'organisent à l'interface. La concentration en acide oléique dans la phase huile homogène évolue donc. Les concentrations en OA dans la phase huile homogène (bulk) et à l'interface (int) ont été calculées de la façon suivante :

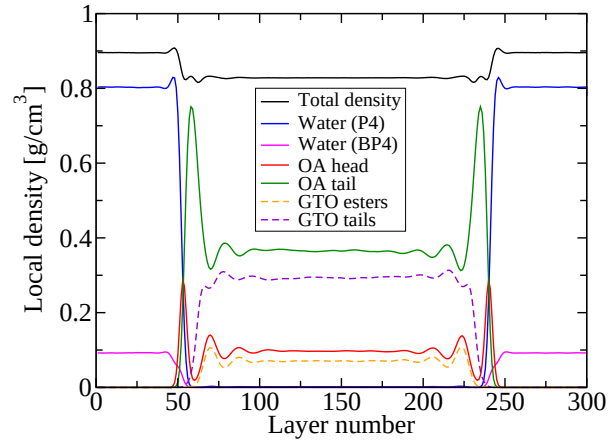
$$x_{OA}^b = \frac{n_{OA}^b}{n_{OA}^b + n_{GTO}^b} \quad (4.3)$$

$$x_{OA}^{int} = \frac{n_{OA}^{int}}{n_{OA}^{int} + n_{GTO}^{int}} \quad (4.4)$$

L'évolution de la concentration en OA dans la phase huile x_{OA}^b est négligeable dans les systèmes

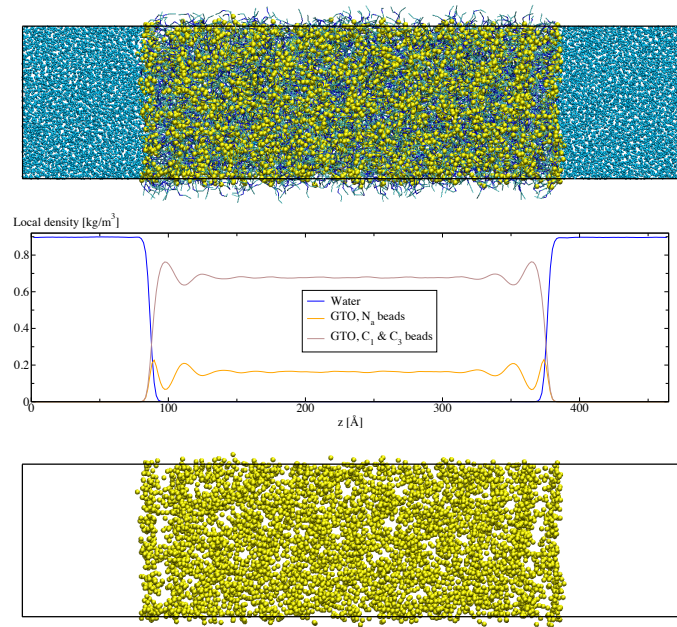


(System 2)

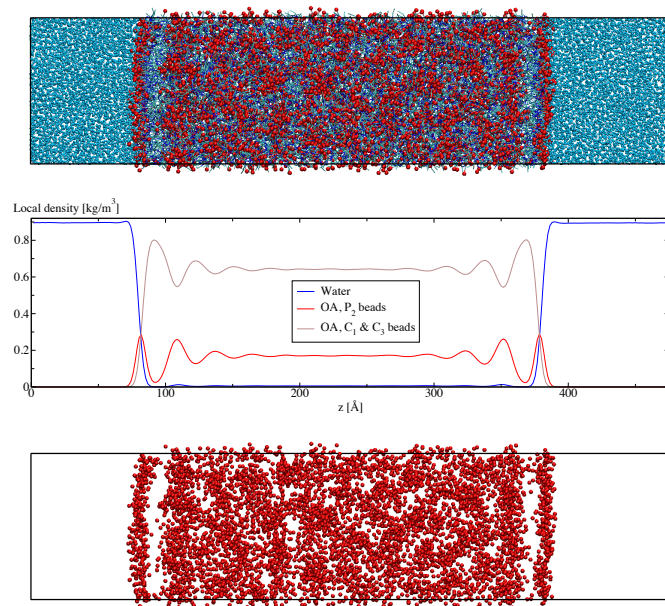


(System 7)

Figure 4.6 – Densité massique des différents types de particules et densité totale pour les systèmes 2 and 7.



(a) pure GTO



(b) pure OA

Figure 4.7 – Extraits de simulation montrant la bicouche à l’interface eau–huile des systèmes 1 contenant du GTO pur (a) et du système 9 contenant du OA pur (b). Ces extraits sont comparés aux profils de densité correspondants. Les extraits ont été produits à l’aide du logiciel VMD [HUMPHREY et collab. 1996; STONE 1998].

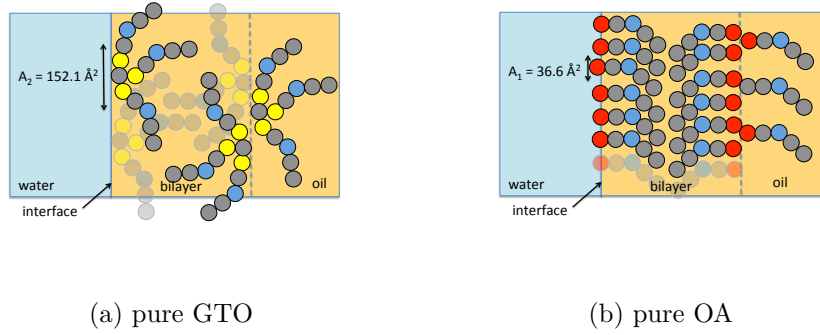


Figure 4.8 – Représentation graphique de la bicouche à l’interface eau–huile pour les systèmes 1 contenant du GTO pur (a) et 9 contenant du O1 pur (b).

expérimentaux macroscopiques pour lesquels le réservoir en OA est grand par rapport à la quantité de molécules se plaçant à l’interface, par exemple dans le cas d’expériences de type goutte pendante. Le tableau 4.2 présente les fractions molaires de OA dans la phase huile au début des simulations et à l’équilibre.

Table 4.2 – Fraction molaire de OA initiale et à l’équilibre dans la phase huile (couches 120-180).

Système	x_{OA}^0	x_{OA}^b
1	0	0
2	0.144	0.105
3	0.262	0.203
4	0.444	0.362
5	0.681	0.630
6	0.762	0.720
7	0.827	0.802
8	0.928	0.917
9	1	1

Dans la figure 4.9 la tension interfaciale calculée en fonction de la concentration en acide oléique dans la phase huile est comparée à des valeurs expérimentales obtenues par la méthode de la goutte pendante. Un bon accord est obtenu entre les valeurs expérimentales et numériques, bien que pour $0 < x_{\text{OA}}^b < 0.6$ un écart de 15% est constaté. La tension interfaciale des systèmes 1 et 9 (produits purs) est bien retrouvée. Il est donc probable que ce soit l’interaction OA–GTO qui ne soit pas très bien décrite dans le champ de force utilisé. Les concentrations en OA à l’interface devraient

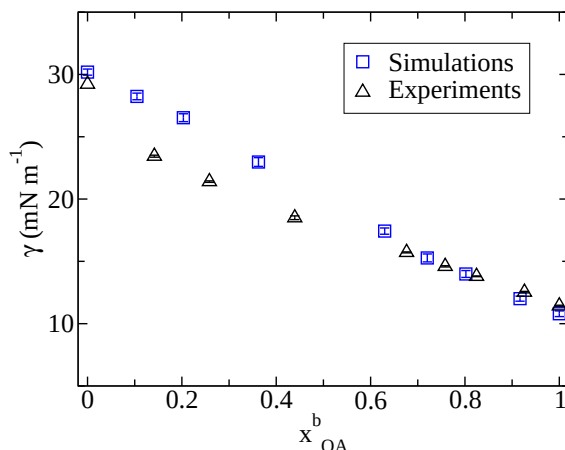


Figure 4.9 – Tension interfaciale mesurée et calculée γ , en fonction de la fraction molaire en OA dans la phase huile homogène (bulk) x_{OA}^b

être légèrement supérieures à faible concentration en OA. Cependant les simulations permettent d’obtenir des informations réalistes sur l’organisation des composés à l’interface huile-eau.

Le nombre de molécules à l’interface a été calculé à partir des molécules présentes dans la première couche, en contact avec l’eau. La surface occupée par OA et GTO à l’interface pour les produits purs est respectivement de $A_{OA}^* = 36.6 \text{ \AA}^2$ and $A_{GTO}^* = 152.1 \text{ \AA}^2$. Ces résultats sont comparables à des mesures réalisées avec une balance de Langmuir déjà décrites dans la littérature [LANGMUIR 1917; GONCALVES DA SILVA et ROMAO 2005; KURNIAWAN et collab. 2017] et obtenues dans des expériences complémentaires à l’INRA de Nantes.

Grâce à cet exemple, l’intérêt de la dynamique moléculaire gros grain a été mis en évidence. Le champ de force utilisé (MARTINI) permet de retrouver les valeurs expérimentales macroscopiques (tensions interfaciales) mais aussi microscopiques (l’aire par molécule). La structure en double couche de l’interface huile-eau difficile à caractériser expérimentalement a été mise en évidence. De nombreuses perspectives sont envisagées à la suite de ce travail pour élucider l’organisation des lipides dans les mélanges que l’on cherche à fractionner : des essais pourront être réalisés en mélangeant les natures de chaînes carbonées (longueur et nombre de doubles liaisons). En effet cela peut grandement modifier l’organisation à l’interface. Il sera possible d’introduire d’autres molécules lipidiques telles que les phospho ou glycolipides, afin de se rapprocher de la composition de mélanges réels. Nous pourrions également introduire une interface solide pour simuler l’organisation de lipides à l’interface avec une membrane. Mieux comprendre l’organisation des composés est une étape importante pour réussir à les séparer.

4.3.2 Simulation de l'agrégation de tensioactifs dans l'eau en DPD

Nous avons utilisé la DPD dans le cadre de la thèse Zhaoahuan MAI et de l'article associé [MAI et collab. 2014]. L'objectif était de comprendre l'organisation des molécules tensioactives dans le rétentat ou aux abords de la membrane d'osmose inverse, cette question ayant été soulevée lors de la thèse de Clément Baudequin [BAUDEQUIN 2011; BAUDEQUIN et collab. 2014; MAI et collab. 2016]. Dans cette étude nous avons choisi d'étudier une famille de tensioactifs très utilisés : les alkylsulfate de sodium. Il a tout d'abord été nécessaire de sélectionner un champ de force c'est à dire l'ensemble des paramètres nécessaires pour résoudre les équations. Afin de valider ce champ de force, nous avons calculé la concentration micellaire critique (CMC) des molécules étudiées ainsi que le nombre d'agrégation (Nagg), c'est à dire le nombre de molécules comprises dans une micelle, et nous les avons comparés à des valeurs expérimentales. Ce travail a fait l'objet d'une publication.

La dynamique particulaire dissipative

La dynamique dissipative des particules a été introduite par HOOGERBRUGGE et KOELMAN [1992] pour étudier le comportement de milieux fluides complexes avec une plus grande efficacité de calcul, en introduisant des particules présentant des potentiels de répulsions "mous". Dans ce cas, une particule contient de nombreux atomes et est considérée comme suffisamment flexible en interne pour permettre la superposition avec d'autres particules. Il n'y a plus de répulsion forte entre deux particules qui se rapprochent, comme décrit pour le potentiel Lennard-Jones en DM. Le principe reste similaire à la dynamique moléculaire gros grain, sauf que des forces sont introduites pour mimer l'influence des degrés de liberté négligés et jouer le rôle de thermostat. Les potentiels d'interaction mous autorisent l'utilisation de pas de temps plus grands lors de la discrétisation des équations du mouvement. Les calculs de trajectoire sont donc plus rapides. La méthode DPD a été optimisée pour reproduire les propriétés thermodynamiques du système ; en revanche les propriétés dynamiques sont plus difficiles à reproduire et ne sont pas étudiées ici. Les équations décrivant les interactions entre particules en DPD sont détaillées dans l'annexe B.1.

Les tensioactifs décrits dans ces travaux sont l'hexylsulfate de sodium (SHS), le nonylsulfate de sodium (SNS), le dodecylsulfate de sodium (SDS) et le pentadecylsulfate de sodium (SPS). La structure moléculaire et la représentation gros grain du SHS en chaîne linéaire H_1T_2 sont présentées figure 4.10. La particule H (Head) représente la tête hydrophile ($^-SO_3^-$) et la particule T (Tail) représente les groupes propyl centraux ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) ou terminaux ($-CH_2-CH_2-CH_3$) de la queue hydrophobe. De façon similaire les autres tensioactifs sont représentés par H_1T_x avec un nombre de particules T dépendant de la longueur de chaîne ($x= 1, 2, 3, 4$ ou 5). L'eau est représentée par des particules W (water) contenant chacune 3 molécules d'eau. Le volume d'une bille

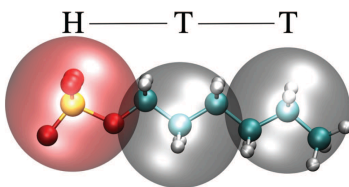


Figure 4.10 – Structure moléculaire de l’hexylsulfate de sodium SHS le modèle gros grain H1T2 associé.

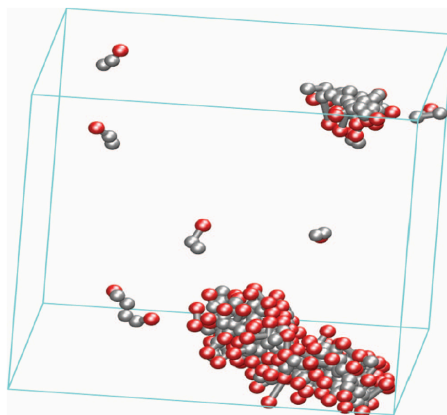


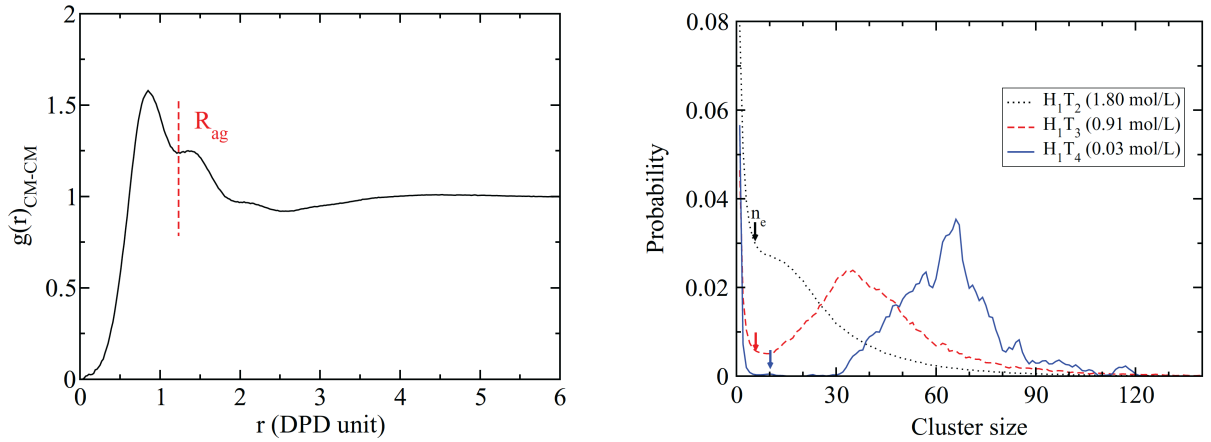
Figure 4.11 – Système H_1T_2 à l’équilibre.

T correspond à peu près au volume d’une bille W. Les détails du champ de force décrivant les interaction entre les particules H, T et W sont donnés en annexe [B.2](#).

Construction de la boîte de simulation et calcul de la CMC

Des boîtes cubiques ont été construites, contenant à chaque fois 500 molécules de surfactants H_1T_x , à des concentrations supérieures à leur concentration micellaire critique (CMC). Les tensioactifs et les particules d’eau ont été introduits de façon aléatoire dans les boîtes. les simulations ont duré $2,0 \cdot 10^6$ pas de temps. Le temps d’équilibre a été déterminé par la stabilisation de la concentration en tensioactifs libres et du nombre de molécules par agrégat. La figure [4.11](#) présente une image du système H_1T_2 à l’équilibre.

Les CMC ont été calculées de la façon suivante : deux molécules sont considérées appartenir au même agrégat si leurs centres de masse sont à une distance inférieure à un rayon de coupure R_{ag} l’un de l’autre. Si l’agrégat contient plus d’un nombre n_e de molécules, il est considéré comme une micelle. Si un tensioactif appartient à un agrégat de taille inférieure à n_e , il est considéré comme



Fonction de distribution radiale des centres de masse, $g(r)_{CM-CM}$ pour H_1T_2 . $C_{H_1T_2} = 1.80 \text{ mol/l}$.

Distribution de taille des agrégats contenus dans les solutions de H_1T_x .

Figure 4.12 – Exemples de détermination de (a) R_{ag} le rayon de coupure des premiers voisins et (b) n_e le nombre limite de molécules par agrégat pour déterminer si les molécules sont libres ou non ; $a_{HT} = 104$, $a_{HW} = 65$, $a_{WT} = 93.5$; $k_\theta = 6$, $\theta_0 = \Pi$, and $k_l = 100$, $r_0 = 0, 7$.

une molécule libre dans l'eau. La concentration en tensioactifs libres en présence de micelles est appelée la concentration micellaire critique (CMC).

La valeur de R_{ag} varie selon la longueur de la chaîne alkyl du tensioactif. Elle a été déterminée par la fonction radiale de distribution des centres de masse $g(r)$. Elle correspond à la fin de la zone des premiers voisins. La détermination de R_{ag} est illustrée dans la figure 4.12 (a) pour H_1T_2 . La valeur de n_e a été choisie entre les deux principaux pics de la distribution du nombre d'agrégation représentant chacun les tensioactifs libres et les tensioactifs présents sous forme de micelles (figure 4.12 (b)).

Analyse et sélection des paramètres du champ de force

L'impact de la valeur des différents paramètres du champ de force sont présentés succinctement figure 4.13. Je ne discuterai pas les valeurs numériques (l'analyse détaillée est disponible dans l'article correspondant), mais il apparaît clairement que k_θ (définissant la raideur de la chaîne), a_{HT} (paramètre de répulsion entre la tête polaire et la chaîne carbonée) et a_{WT} (paramètre de répulsion entre l'eau et la chaîne carbonée) ont un impact important sur la CMC et le nombre d'agrégation. La définition du champ de force et sa validation est donc une étape primordiale.

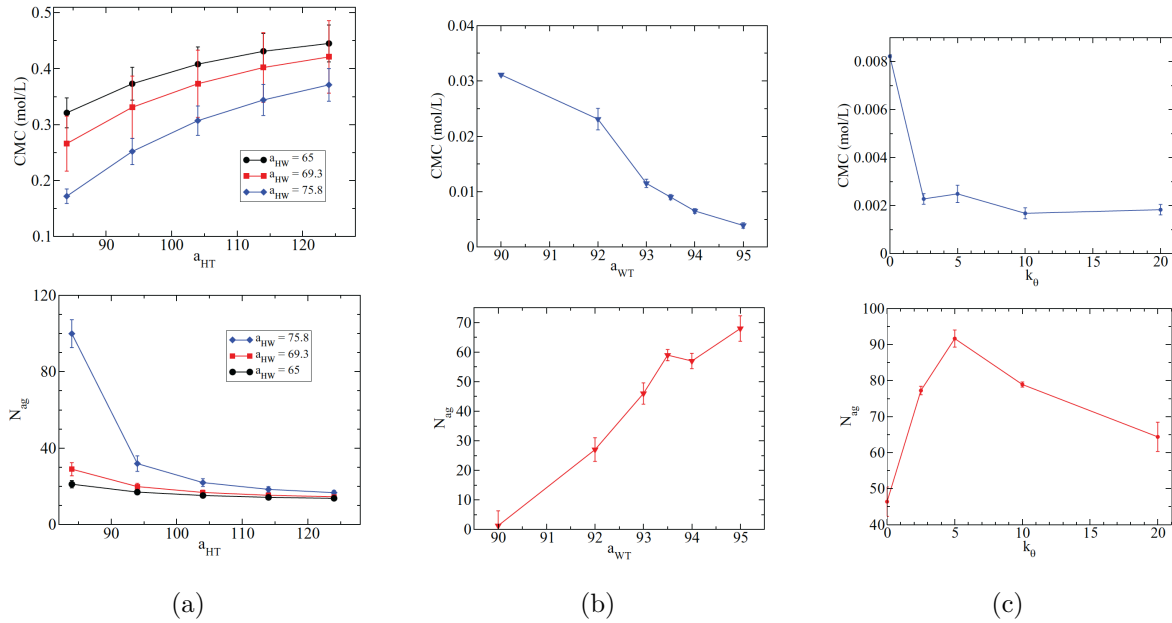


Figure 4.13 – CMC et N_{ag} en fonction de différents paramètres. (a) cas de H_1T_2 avec une variation de a_{HT} , (b) cas de H_1T_4 avec une variation de a_{WT} , (c) cas de H_1T_4 avec une variation de k_θ

Le paramètre a_{WT} exprime l'hydrophobicité de la chaîne carbonée du tensioactif. Plus a_{WT} est élevé, plus la chaîne est hydrophobe et plus les micelles se forment à de faibles concentrations. Ceci est particulièrement visible pour les longues molécules. La figure 4.14 (a) montre par exemple pour H_1T_5 que la CMC calculée peut varier de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L suivant la valeur de a_{WT} . Ce paramètre a également un impact sur le nombre moyen de molécules dans les micelles N_{ag} . Il apparaît figure 4.14 (b) pour H_1T_5 que N_{ag} calculé peut varier de 40 à 120.

Il est donc important de valider le champ de force choisi en comparant des grandeurs mesurables expérimentalement aux valeurs calculées correspondantes. Dans la figure 4.14 les valeurs calculées de la CMC et du N_{ag} sont comparées aux valeurs expérimentales. Cela a permis de sélectionner le champ de force permettant de les reproduire au mieux (Annexe, tableau B1).

Premiers essais d'introduction d'une membrane

Afin de montrer l'intérêt des simulations pour mettre en évidence le comportement des tensioactifs aux abords de la membrane, des simulations ont été réalisées. On notera que ces travaux ont été réalisés avant l'optimisation finale du champ de force comme vu précédemment. Les tensioactifs H_1T_2 et H_1T_3 ont été modélisés. La membrane a été introduite comme une surface solide hydrophobe sur le plan à $z=0$ (figure 4.15). Des boîtes de $20 r_c$ de côté (r_c : rayon de coupure, unité de distance DPD, voir figure 4.2) ont été construites dans le cas de H_1T_2 , des boîtes de 30

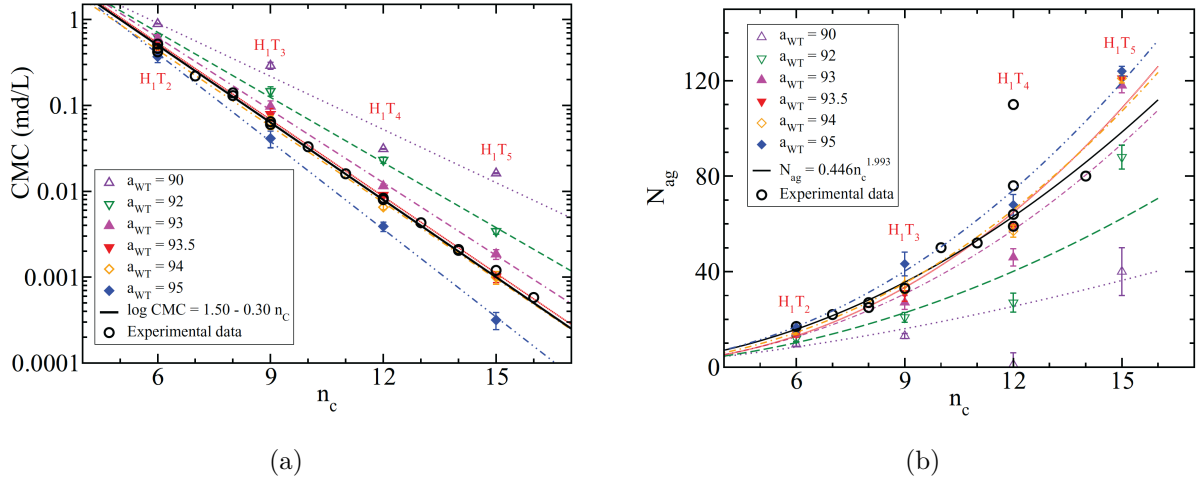


Figure 4.14 – CMC et N_{ag} en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la queue du tensioactif, comparaison des données expérimentales aux valeurs calculées pour différentes valeurs de a_{WT} . (a) Concentration micellaire critiques CMC (b) nombre moyen de molécules dans les agrégats micellaires N_{ag} .

r_c de côté dans le cas de H_1T_3 . Les paramètres d'interaction avec la membrane ont été choisis de façon à illustrer une forte répulsion entre la tête H du tensioactif et la membrane, peu d'interactions entre l'eau et la membrane, et des interactions plutôt favorable entre la queue du tensioactif T et la membrane. L'outil de simulation Matérial Studio a été utilisé et n'a pas permis l'extraction des trajectoires et donc l'analyse fine des structures.

L'effet du paramètre de répulsion a_{TM} sur l'adsorption des tensioactifs H_1T_2 sur la membrane est présenté dans la figure 4.16. Le tensioactif a été introduit de façon aléatoire dans la boîte à une concentration initiale de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$. Les images présentées ont été prises à $t=50\,000$ (temps DPD).

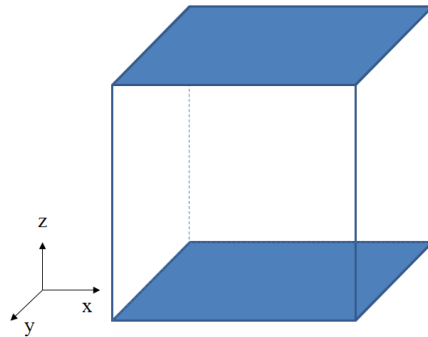


Figure 4.15 – Boîte de simulation en présence d'une membrane à $z=0$. en raison des conditions périodiques, le plan à z_{max} est également considéré comme une membrane

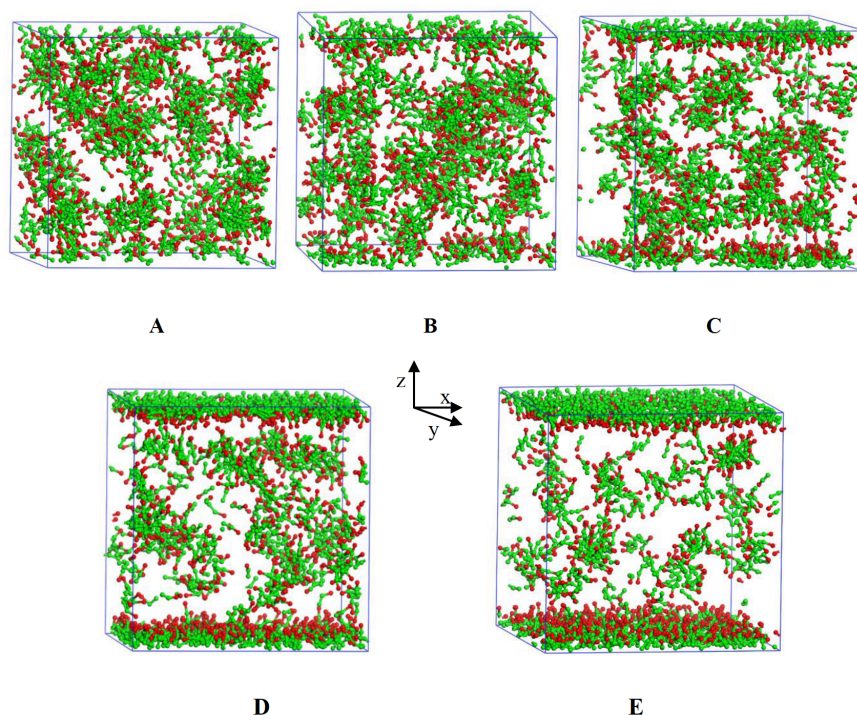


Figure 4.16 – image finales de l’adsorption de H_1T_2 à la surface d’une membrane pour différentes valeurs de a_{TM} . Les têtes polaires sont rouges, les queues apolaires sont vertes, la membrane est en haut et en bas de la boîte. (A) : $a_{TM}=78$; (B) : $a_{TM}=75,8$; (C) : $a_{TM}=73,7$; (D) : $a_{TM}=69,3$; (E) : $a_{TM}=65$.

L’eau n’est pas montrée pour plus de clarté. Il apparaît que dans la phase liquide, des micelles sont présentes. Pour $a_{TM}=78$ (A), il n’y a ni répulsion ni attraction entre le tensioactif et la membrane, il y a donc peu de molécules aux abords du solide. Quand a_{TM} décroît, l’attraction entre les queues du surfactant et la membrane augmente en raison de l’augmentation d’interactions hydrophobes, et la quantité de tensioactifs accumulés sur la membrane augmente significativement. Les têtes des tensioactifs sont toujours orientées vers la solution, en raison de la forte répulsion entre la tête du tensioactif et la membrane mimant une répulsion électrostatique.

L’effet de la concentration en tensioactifs est présenté figure 4.17 pour H_1T_2 . Dans ce cas $a_{TM}=65$ et la concentration introduite initialement va de 0,1 à 0,7 mol L⁻¹. Lorsque la concentration augmente, la quantité adsorbée augmente également, et on passe d’agrégats de surface à une monocouche. Simultanément, la concentration dans la solution augmente jusqu’à former des micelles ou prémicelles aux plus fortes concentrations, lorsque la surface est saturée. Ceci est en accord avec les analyses réalisées au chapitre 3.

Ces premiers résultats de simulation illustrent ce qui pourra être apporté par la simulation gros

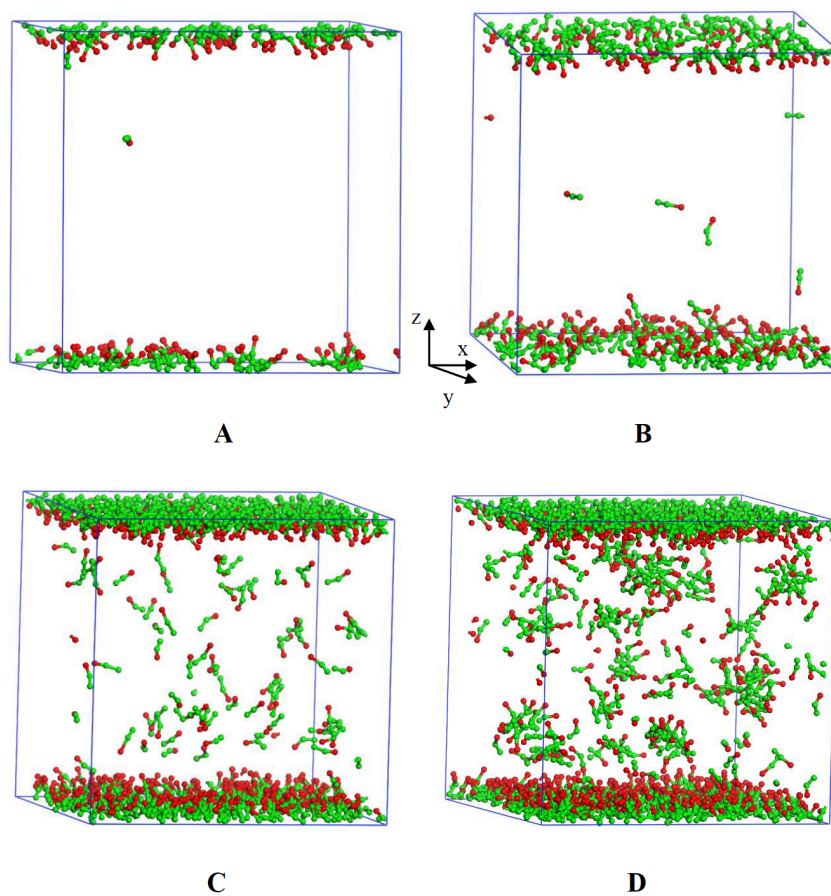


Figure 4.17 – Images finales de l'adsorption de H_1T_2 à la surface d'une membrane pour différentes concentrations. Les têtes polaires sont rouges, les queues apolaires sont vertes, la membrane est en haut et en bas de la boîte. (A) : $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (B) : $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; (C) : $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (D) : $0,7 \text{ mol L}^{-1}$.

grain (DM ou DPD) pour la compréhension du comportement des composés dans la phase liquide et aux abords de la membrane. Dans les paragraphes suivants, je compare les deux méthodes utilisées, puis je présente ce que l'on pourrait en attendre de mon point de vue.

4.3.3 Comparaison des méthodes DM–GG et DPD

Les paramètres des méthodes DM–GG et DPD sont résumés dans le tableau 4.3. Ces méthodes présentent des points communs et des différences :

Dans les deux cas étudiés, les billes représentent des groupes d'atomes similaires, contenant 3 ou 4 molécules d'eau ou atomes lourds. Les tailles de boîtes sont similaires (entre 100 et 400 Å de côté). En revanche, les pas de temps et donc les temps simulés en DPD sont 1000 fois supérieurs à ceux de DM–GG. Notons également que les forces mises en jeux sont exprimées différemment : les paramètres du champ de force en DPD doivent être estimées à partir de paramètres de Flory-Huggins puis ajustés en fonction de données expérimentales. Elles n'ont pas de lien direct avec des données physiques. Des forces dissipatives et aléatoires sont ajoutées pour compenser les degrés de liberté non pris en compte dans les forces conservatives. Les paramètres du champ de force en DM–GG peuvent être calculés par des simulation en DM tout atome (méthode bottom-up) et sont directement liés à des données physiques.

Le choix d'une méthode ou de l'autre dépendra donc de la taille des objets à simuler, du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre que l'on souhaite étudier, de la précision du lien avec les échelles physiques souhaitée et des moyens de calcul disponibles.

Table 4.3 – Paramètres de Dynamique Moléculaire (DM) et de Dynamique Particulaire Dissipative (DPD).

Données	DM	DPD	
	Unité physique	Unité DPD	Unité physique
Densité ρ	4	3	
Rayon de coupure r_C	12 Å	1	6,46 Å
Dimensions max de la boîte	107x107x465 Å ³	30x30x30	194x194x194 Å ³
Nombre de molécules d'eau	15 000		15 000 – 891 000
Nombre de molécules organiques	1 000 – 6 000		500
Nombre d'atomes lourds	max 135 000		max 900 000
Température	300 K		300 K
Unité de temps	fs	1	80 ps* (80.10 ⁻¹² s)
Pas de temps	20 fs (20.10 ⁻¹⁵ s)	0,04	32 ps* (32.10 ⁻¹² s)
Temps simulé	2 μ s (2.10 ⁻⁶ s)	2,0 10 ⁶	160 ms* (160.10 ⁻³ s)

* valeur estimée par la diffusion des molécules d'eau

4.4 Conclusion : potentiels et limites des simulations gros grain

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence que les méthodes de simulation dites "gros grain" sont très intéressantes. En effet, elles permettent de :

- Déterminer l'impact de la structure des molécules, de la composition d'un mélange sur l'organisation des composés à différentes concentrations, en phase liquide ou à l'interface avec une membrane,
- Proposer des organisations de composés dans des zones difficiles à caractériser expérimentalement,
- Avancer vers la compréhension de la structure du colmatage par exemple.

Il faut néanmoins avoir conscience des limites de cette méthode. Nous rencontrerons certaines difficultés qui nécessiteront des développements particuliers ou de nouvelles collaborations :

- L'évaluation réaliste des dynamiques (calcul du temps de formation des agrégats par exemple) reste délicate,
- La modélisation des mélanges très complexes avec beaucoup de composés nécessite un grand nombre de paramètres à valider préalablement et une grande taille de boîte pour faire un bon échantillonnage, engendrant des temps de calculs élevés,
- La prise en compte de très grosses molécules comme les protéines et les polysaccharides nécessite une description fine de leur structure et la connaissance des paramètres d'interaction,
- La prise en compte de l'hydrodynamique représentative des procédés peut être difficile.

Il sera donc nécessaire de prendre en compte les contraintes méthodologiques :

- La définition du champ de force adapté et validé expérimentalement : le besoin d'affiner certains paramètres peut prendre beaucoup de temps,
- Les grandes boîtes de simulations permettant un bon échantillonnage : des ressources de calcul importantes sont indispensables. (Le travail avec le CCIPL est un atout.)

D'autres méthodes pourraient être complémentaires comme les simulations de type Monte Carlo pour palier aux dynamiques très longues.

Chapitre 5

Mon projet de recherche

Sommaire

5.1	Introduction	97
5.2	La culture et le bioraffinage de microalgues	100
5.3	Le fractionnement par membrane d'extraits de microalgues	103
5.4	Les procédés membranaires : ouvrir la "boîte noire"	105
5.5	Mon positionnement et les enjeux que je souhaite aborder	108
5.5.1	La filtration membranaire appliquée au fractionnement de biomolécules . .	108
5.5.2	La maîtrise du mélange complexe à filtrer	112
5.6	Outils, méthodes et collaborations mis en place et à venir	115
5.6.1	Mélanges réels et modèles	116
5.6.2	Etude à l'échelle macroscopique	117
5.6.3	Etude à l'échelle microscopique	117
5.6.4	Etude à l'échelle nanoscopique	119
5.6.5	Le lien entre les échelles	119
5.7	Prenons un peu de recul	122

5.1 Introduction

Dans les chapitres précédents j'ai présenté les approches mises en place pour :

- La caractérisation des mélanges complexes, la formulation de mélanges modèles (chapitre 1),
- L'étude de la filtration à l'échelle macroscopique (chapitre 2),
- L'étude des interfaces solution/membrane à l'échelle microscopique (chapitre 3),
- La modélisation à l'échelle nanoscopique de l'organisation des composés organiques aux interfaces (chapitre 4).

L'ensemble de ces outils sont des briques constitutives de mon projet de recherche concernant "La filtration membranaire de mélanges complexes contenant des molécules organiques".

Mon projet s'inscrit dans une démarche de soutien au développement durable des nouvelles industries, en encourageant l'utilisation de procédés propres tels que les procédés de séparation membranaire. Je souhaite apporter une meilleure connaissance des phénomènes ayant lieu aux échelles microscopiques et nanoscopiques, qui régissent les performances de ces procédés (sélectivité, perméabilité limitée par le colmatage, nettoyabilité), pour à terme construire un modèle de connaissance permettant la prédiction des performances et le dimensionnement des opérations à l'échelle macroscopique.

Depuis le début de ma carrière, j'ai mis en place des travaux de recherche à différentes échelles. Ma thèse sur l'étude du recyclage en fermentation alcoolique des condensats d'évaporation de vinasses de distilleries [MORIN COUALLIER et collab. 2006; COUALLIER et collab. 2006; MORIN COUALLIER et collab. 2008] et la thèse CIFRE de Clément Baudequin sur la conception d'une unité mobile pour le post-traitement d'eau utilisée pendant l'extinction d'incendie [BAUDEQUIN et collab. 2011b, 2014] montrent mon intérêt pour le dimensionnement d'installations industrielles, tout en initiant une réflexion sur la compréhension des phénomènes à l'échelle locale. Dans la thèse de Zhaohuan Mai nous avons approfondi l'étude des interactions entre tensioactifs et membranes à l'échelle locale, problème soulevé lors de la thèse de Clément Baudequin [MAI et collab. 2014, 2016]. Dans la thèse de Sepideh Habibi, une ébauche de modèle macroscopique de colmatage de membranes basé sur des lois locales décrivant l'adsorption de composés puis le changement d'échelle par prise de moyenne volumique a été proposée [HABIBI et collab. 2012, 2013]. Sur la base de mon expérience je suis convaincue de la nécessité de cette approche multiéchelle pour développer les procédés séparatifs dans les industries de demain.

Je souhaite appliquer cette démarche à deux grandes applications : le fractionnement de biomolécules issues des microalgues et le traitement d'effluents industriels. J'ai rejoint en octobre 2013 l'équipe Bioprocédés Appliqués aux Microalgues (BAM) du laboratoire GEPEA. Le projet majeur de cette équipe est le développement de nouvelles filières industrielles de culture et de bioraffinage des microalgues. Ma démarche s'inscrit dans la thématique Bioraffinage, animée par Luc Marchal et moi. Les procédés membranaires ont potentiellement un rôle important à jouer dans le fractionnement, la concentration et la purification des molécules d'intérêt produites par les microalgues. C'est une thématique très dynamique au sein du laboratoire GEPEA pour laquelle beaucoup de besoins émergent.

J'ai initié mes travaux au GEPEA depuis 2013 sur l'étude multiéchelle du fractionnement de biomolécules issues de microalgues par procédés membranaires, à travers des projets, des collaborations et des travaux aux différentes échelles. Les premiers résultats aux échelles macroscopiques et microscopiques ont été obtenus au cours de la thèse de Erika Clavijo Rivera (voir les sections 1.4, 2.6) [CLAVIJO et collab. 2016, 2017a; CLAVIJO RIVERA 2017; CLAVIJO RIVERA et collab. 2018], du post-doctorat de Liliana Villafaña López [VILLAFANÁ LÓPEZ et collab. 2017a,b], en collaboration avec Matthieur Frappart et Patrick Bourseau (GEPEA), Cécile Monteux (ESPCI) et Alain Riaublanc (INRA de Nantes). Avec Bernard Rousseau des avancées ont aussi été réalisées à l'échelle nanoscopique (voir section 4.3.1) [COUALLIER et collab. 2016, 2018b]. De nouveaux projets sont en cours : la thèse de Shuli Liu (2017-2020) et le post-doctorat de Vinoth Kumar Raja (2018-2020), en collaboration avec l'INRA de Nantes mais aussi Anthony Szymczyk et Murielle Rabiller Baudry (ISCR Rennes) et Silvia Alvarez Blanco (Polytechnic University of Valencia, Spain). A travers ces travaux, des questions clés pour le bioraffinage ont été soulevées, en particulier l'impact des procédés en amont (culture, broyage, clarification éventuelle) sur les performances du fractionnement. Elles seront au coeur de mon projet pour les prochaines années, en m'appuyant sur les collaborations établies mais aussi en renforçant mes interactions avec les collègues du GEPEA (Luc Marchal pour le broyage et la séparation par solvant, Nour-Eddine Sabiri pour la récolte et la clarification, Anthony Massé pour les séparations membranaires, Olivier Gonçalves pour le choix des molécules cibles) et de la plateforme Algosolis pour la production de biomasse. L'évaluation du coût énergétique et environnemental de la filière "culture et bioraffinage des microalgues" sera également nécessaire et sera une synthèse des expertises de chacun.

Le traitement d'effluents industriels est quant à lui un sujet que j'ai abordé dans des travaux précédents et que j'aimerais réouvrir même si ce n'est pas le coeur de mes activités actuelles. Ma collaboration avec la chercheuse chinoise Zhaohuan Mai, que j'ai eu la chance d'encadrer pendant sa thèse à CentraleSupélec, est dans ce cadre.

Dans les paragraphes suivant je présente mon projet de recherche dans le domaine du fractionnement de biomolécules issues des microalgues. Je rappelle tout d'abord le contexte de la culture et du bioraffinage de microalgues. Puis je propose une articulation entre les travaux aux différentes échelles, avant de mettre l'accent sur les questions scientifiques qui sont et seront au coeur de mes activités présentes et futures.

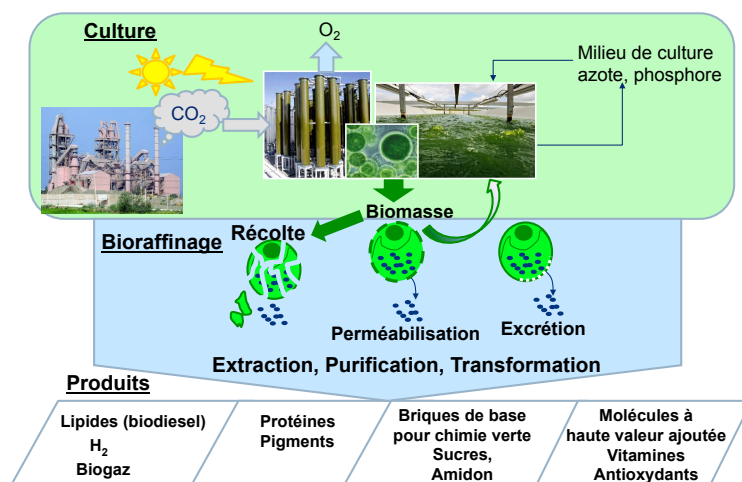


Figure 5.1 – Principe d'une bioraffinerie basée sur la culture de microalgues

5.2 La culture et le bioraffinage de microalgues

Le développement de nouvelles industries, telles que les bioraffineries, représente un enjeu majeur pour répondre aux problématiques de changement climatique, de besoin en énergie et matières renouvelables [GREENWELL et collab. 2010; PERSON et collab. 2010; GHASEMI et collab. 2012; MORENO-GARCIA et collab. 2017]. L'éco-conception de ces complexes industriels est cruciale pour limiter leur impact sur l'environnement et faciliter leur implantation et leur développement durable.

Le principe de bioraffinerie de microalgues est de cultiver puis de fractionner ces espèces photosynthétiques permettant de transformer le dioxyde de carbone, provenant par exemple d'un effluent gazeux industriel, en biomasse et en molécules valorisables telles que les lipides, les polysaccharides, les protéines, les pigments (chlorophylles, caroténoïdes) [KLEINEGRIS et collab. 2011a,b; CHEW et collab. 2017; D'ALESSANDRO et ANTONIOSI FILHO 2016; GONG et BASSI 2016; EJIKE et collab. 2017; STEINRÜCKEN et collab. 2017]. Certaines microalgues sont également capables de produire de l'hydrogène. Certains composés à haute valeur ajoutée présentent des propriétés antioxydantes, antivirales, antibiotiques etc (figure 5.1). D'autres présentent un fort intérêt pour l'énergie (biocarburants de troisième génération) ou l'alimentation.

Si l'on considère le nombre de publications concernant les microalgues identifiées par le moteur de recherche "Web of Science", on peut mettre en évidence que les travaux apparaissent dès les années 80, mais que cela s'est intensifié depuis 2007 avec les premiers travaux sur la production de biocarburants de troisième génération (figure 5.2) [DARZINS 2007; PATIL 2007; CHISTI 2007; KONG et collab. 2007; WILLIAMS 2007; CADORET et BERNARD 2008; CHISTI 2008; SCHENK et collab. 2008].

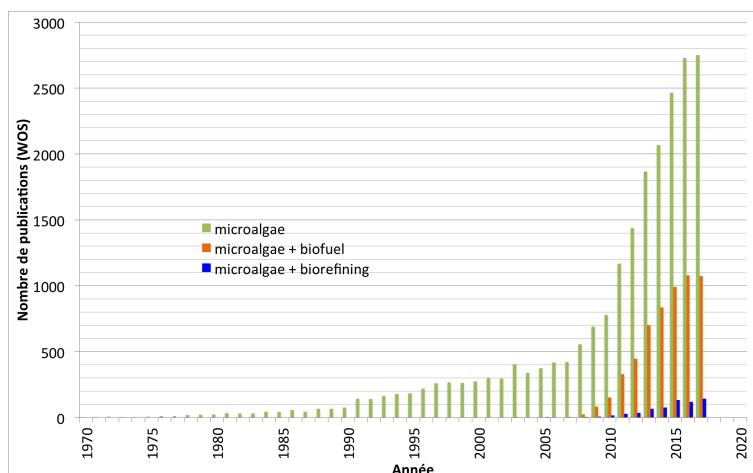


Figure 5.2 – Bibliométrie sur l'étude des microalgues et des biocarburants (base de donnée "Web Of Science" WOS)

Un grand nombre d'acteurs français publics et privés dans le domaine des microalgues se sont réunis lors du colloque "Algues : filière du futur" qui a donné lieu à la rédaction du livre *Turquoise* en 2010 [PERSON et collab. 2010]. Les objectifs étaient de fédérer les acteurs de la filière Algues, d'identifier les points forts et les points faibles afin de lever les obstacles pour le développement de nouvelles industries.

Afin de minimiser les coûts de production et d'augmenter la productivité des cultures de microalgues (intensification), il est nécessaire d'optimiser l'éclairage des cellules, de trouver des sources riches en CO_2 et si possible des milieux de cultures à moindre coût. Le couplage d'une bioraffinerie avec une entreprise générant beaucoup de rejets gazeux telle qu'une centrale thermique au charbon ou une cimenterie est un avantage pour les deux parties [DOUSKOVA et collab. 2010; ROSENBERG et collab. 2011; CLEMENT-LAROSIERE 2012]. Le recyclage des milieux de culture est une possibilité [HADJ-ROMDHANE et collab. 2013; HWANG et RITTMANN 2017; HO et collab. 2018], mais actuellement beaucoup d'équipes se tournent vers l'utilisation d'effluents aqueux comme source de nutriments (azote, phosphore) : effluents domestiques, industriels ou agricoles [KUMAR et collab. 2010; PITTMAN et collab. 2011; RAWAT et collab. 2011; CICCI et collab. 2013; FAROOQ et collab. 2015; MORENO-GARCIA et collab. 2017; ZHANG et collab. 2018; JEBALI et collab. 2018; KHAN et collab. 2018; KHATOON et collab. 2018; MISHRA et collab. 2018; WANG et collab. 2018]. Il est cependant important de connaître les débouchés des molécules produites car suivant les applications (molécules d'intérêt pharmaceutique, alimentaire etc) des contraintes de sécurité, législatives et d'acceptabilité sont à prendre en compte.

Suivant les produits valorisés, plusieurs méthodes d'extraction peuvent être envisagées. Si les composés valorisables sont des composés intracellulaires, comme les lipides, il est nécessaire de :

- récolter les microalgues, de les concentrer (par ultra ou microfiltration, centrifugation, électrocoagulation, floculation, flottation, filtration frontale),
- de les prétraiter (séchage éventuel, broyage)
- avant de procéder au fractionnement (extraction par l'eau, par solvant liquide au soxhlet, souscritique ou supercritique par exemple).

De nombreux auteurs ont récemment mis l'accent sur le besoin important de développement des travaux de recherche sur les procédés de récolte et de fractionnement de la biomasse, qui ne sont pas encore matures [CHIARAMONTI et collab. 2017; ISLAM et collab. 2017; SU et collab. 2017; ROUX et collab. 2017; LAM et collab. 2018]. Considérons le prétraitement de la biomasse. Le séchage de la biomasse a été majoritairement étudié [BJORNSSON et collab. 2012; SU et collab. 2017; TAN et collab. 2018; ANSARI et collab. 2018]. Pourtant cette étape est énergivore. L'extraction par voie « humide » est une alternative intéressante dans le cadre du développement durable de la filière microalgues [JENCK et collab. 2011; XU et collab. 2011; HALIM et collab. 2014; MUBARAK et collab. 2015; PARK et collab. 2015; ISLAM et collab. 2017; DICKINSON et collab. 2017]. L'eau et le sel qui baignent les microalgues impliquent de rechercher des méthodes d'extraction innovantes, efficaces et non polluantes. Le broyage des microalgues peut se faire par broyage à billes, ultrasons, microondes, champ électrique pulsé, autoclavage, congélation/décongélation, choc osmotique, réaction acido-basique ou enzymatique [PERSON et collab. 2010; SERIVE et collab. 2012; HALIM et collab. 2012; KANDA et collab. 2012; MCNICHOL et collab. 2012; GÜNERKEN et collab. 2015; CHATSUNGNOEN et CHISTI 2016; HALIM et collab. 2016; ANSARI et collab. 2018; CARULLO et collab. 2018; GROSSMANN et collab. 2018]. Le GEPEA privilégie actuellement le broyage à billes. Si les composés sont excrétés par les cellules il est alors envisageable de les récupérer dans le milieu de culture. Des procédés innovants d'extraction des molécules d'intérêt tels que le « milking » (ou « traite » des cellules c'est-à-dire extraction des composés sans destruction des cellules) sont également en développement [HEJAZI et WIJFFELS 2004; PRUVOST et collab. 2008; UNGUREANU et collab. 2012; JACKSON et collab. 2017; MIAZEK et collab. 2017]. Après extraction, des étapes de séparation et de purification sont nécessaires (procédés membranaires, chromatographie classique ou centrifuge par exemple).

Plusieurs verrous au développement de ces nouvelles industries sont encore présents et font l'objet de travaux de recherche. De nombreux travaux concernent la culture des microalgues. Mais la récolte, l'extraction et la valorisation des microalgues et de chacun des co-produits, en limitant la dégradation à chaque étape des molécules extraites en aval, sont également en développement et doivent être adaptées à chaque culture et chaque produit en tenant compte des coûts de production et de l'impact environnemental. Le bioraffinage des microalgues devra permettre d'en extraire tous

les composants dans des conditions économiques, écologiques et énergétiques acceptables.

Les procédés séparatifs ont une place importante dans le développement de ces bioraffineries et nécessitent des travaux de recherche approfondis, en particulier sur les points suivants :

- L'optimisation de la récolte et de la concentration en limitant le stress des microalgues afin d'éviter la surproduction d'exopolysaccharides, le biofouling et la chute des performances du procédé de séparation,
- La purification et/ou le recyclage du milieu de culture,
- Le développement du fractionnement et de la concentration des composés cibles tels que les huiles, les protéines ou les polysaccharides.

5.3 Le fractionnement par membrane d'extraits de microalgues

Les procédés membranaires représentent une voie intéressante pour ces différentes étapes. L'utilisation des membranes dans le domaine des microalgues a démarré avant les années 2000 [JAOUEN et collab. 1999; ROSSIGNOL et collab. 1999; VANDANJON et collab. 1999], et s'est fortement développé pour la récolte des microalgues, leur concentration et le recyclage des milieux de culture (figure 5.3) [ROSSIGNOL et collab. 1999; ROSSI et collab. 2005; ZHANG et collab. 2010; FRAPPART et collab. 2011; BHAVE et collab. 2012; RIOS et collab. 2012; WICAKSANA et collab. 2012; BILAD et collab. 2014; NURRA et collab. 2014; GERARDO et collab. 2015; ZHAO et collab. 2016, 2017; MONTE et collab. 2018; FASAEI et collab. 2018]. Le fractionnement des biomolécules issues de microalgues est plus rare [GIORNO et collab. 2013; PATEL et collab. 2013; URSU et collab. 2014; MARCATI et collab. 2014; LORENTE et collab. 2017; SAFI et collab. 2017]. Le fractionnement et la purification des lipides issus des microalgues par les procédés membranaires n'est apparu que très récemment dans la littérature [LORENTE et collab. 2017].

Considérons plus particulièrement le fractionnement des lipides et des protéines. La filtration membranaire est un procédé propre et sobre qui a déjà montré son intérêt dans le fractionnement de protéines et de peptides [BOURSEAU et collab. 2009; CHABEAUD et collab. 2009; VANDANJON et collab. 2009; PICOT et collab. 2010], mais aussi dans le traitement d'effluents contenant des émulsions [CHERYAN et RAJAGOPALAN 1998; LI et collab. 2006; GUTIERREZ et collab. 2011; SANTOS et collab. 2016; SANCHES et collab. 2017], dans la purification d'huile végétale pour la production de carburant [SNAPE et NAKAJIMA 1996; ALICIEO et collab. 2002; DEL COLLE et collab. 2007, 2009; LI et collab. 2009], dans la séparation et la purification de colorants [ROSSIGNOL et collab. 2000; DENIS et collab. 2009], etc.

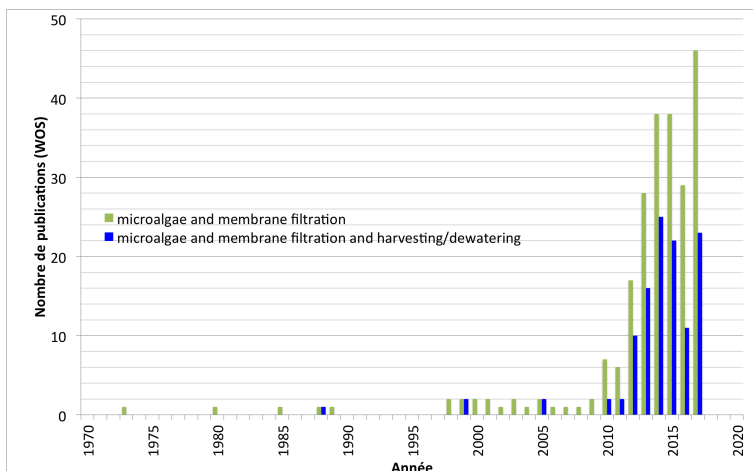


Figure 5.3 – Bibliométrie sur l'étude des microalgues et des procédés membranaires (base de donnée "Web Of Science" WOS)

Concernant le traitement des émulsions par procédés membranaires, deux méthodes ont été principalement étudiées dans le cadre du traitement d'effluents et de la valorisation d'huile végétale : la coalescence forcée et la concentration de la phase huile. La coalescence consiste à faire passer l'émulsion à travers les pores d'une membrane hydrophobe. Sous l'effet du cisaillement dans les pores, le film de surfactants éventuellement présent à la surface des gouttelettes est perturbé et cela permet la coalescence à la sortie de la membrane pour former des gouttes plus grosses qui peuvent ensuite remonter à la surface [DAIMINGER et collab. 1995; HLAVACEK 1995; HONG et collab. 2003]. La concentration de la phase huile se fait majoritairement par filtration à travers des membranes hydrophiles. Cette technique a principalement été étudiée pour traiter des effluents contenant des émulsions d'huiles végétales [FONTES et collab. 2005; LOBO et collab. 2006; DEL COLLE et collab. 2007; HUA et collab. 2007; LI et collab. 2009; PADAKI et collab. 2015] mais aussi des effluents industriels [ABADI et collab. 2011]. Aujourd'hui les auteurs se penchent sur les mécanismes d'interaction influençant le colmatage des membranes lors de la filtration d'émulsion, comme la nature des tensioactifs, ou la force ionique [DICKHOUT et collab. 2018; MONFARED et collab. 2017; TANUDJAJA et CHEW 2018; TSENG et collab. 2018]. L'utilisation des procédés membranaires pour la concentration et la purification par voie humide des huiles produites par les microalgues est donc tout à fait envisageable. Cette démarche a été initiée au GEPEA lors de la thèse de Valeria Montalescot (2012-2015) et s'est poursuivie avec les thèses de Erika Clavijo Rivera (2014-2017) et de Shuli Liu (2017-2020) ainsi que les post-doctorats de Liliana Villafañá López (2016-2017) et de Vinoth Kumar Raja (2018-2020).

GIORNO et collab. [2013] ont étudié la séparation de triglycérides à partir de biomasse humide

prétraitée par ultrasons. Ils ont utilisé des membranes d'ultrafiltration en cellulose régénérée avec des seuils de coupure de 10 à 100KDa. D'après l'auteur, les triglycérides ne seraient pas retenus par une membrane d'UF (100KDa) contrairement aux débris cellulaires. Ces résultats ne coïncident pas avec les résultats obtenus par MONTALESCOT et collab. [2015] ni ceux obtenus récemment au cours de nos travaux. MONTALESCOT et collab. [2015] a étudié le fractionnement de biomasse humide après un passage dans un broyeur à billes suivi ou non par une centrifugation. Des membranes céramiques avec des diamètres de pores de 50 nm à 1,4 μm ont été testées et la transmission des lipides n'a pas dépassé 4%. Une forte rétention des protéines et des sucres a également été constatée sans centrifugation préalable. De notre côté, les filtrations de surnageants de broyats réels [LIU et collab. 2018] ou modèles [CLAVIJO RIVERA 2017; VILLAFANÍA LÓPEZ et collab. 2017a; CLAVIJO et collab. 2017a] par des membranes organiques de différentes natures (PES, PAN, PVDF) et de différents seuils de coupure (200KDa à 1,4 μm) montrent une très bonne rétention des lipides et une certaine transmission des protéines et des sucres. LORENTE et collab. [2017] ont concentré les lipides, issus de biomasse éclatée à la vapeur, par filtration dynamique (disque vibrant) avant une extraction au solvant. SAFI et collab. [2017] ont testé la récupération de protéines à partir de biomasse broyée. Ils ont mis en évidence la possibilité de récupérer des protéines dénaturées dans le perméat de filtration de la biomasse (membrane PES 300KDa) alors que les protéines non dénaturées ne sont pas facilement transmises à travers la membrane. L'ensemble de ces travaux montrent la difficulté du fractionnement des broyats de microalgues ainsi que la complexité du colmatage qui en résulte. Il me semble donc important de travailler à lever ce verrou qu'est le colmatage des membranes, pour faciliter le fractionnement des biomolécules. L'étude du couplage entre les étapes de libération des métabolites, les produits qui en résultent puis leur fractionnement est également primordial.

5.4 Les procédés membranaires : ouvrir la "boîte noire"

Le verrou majeur au développement des procédés baromembranaires et à l'optimisation des performances est le colmatage des membranes générant une baisse de flux, impactant la nettoyabilité et la sélectivité. De nombreuses études de cas existent dans la littérature. Aujourd'hui la communauté scientifique s'attache à mieux comprendre les mécanismes impliqués [BACCHIN et collab. 2005, 2006, 2011; AIMAR et BACCHIN 2010; DREWS 2010; MENG et collab. 2010; GAO et collab. 2011, 2012; TANG et collab. 2011; WANG et TANG 2011a,b; AL-JUBOORI et YUSAF 2012; GUTMAN et collab. 2012; ZHANG et collab. 2012; PAUGAM et collab. 2013; WEMSY DIAGNE et collab. 2013] et la modélisation y prend une part croissante. Jusqu'ici le milieu poreux membranaire où tout se joue n'était souvent qu'une boîte noire. Ce qu'il se passe « sur » ou plus encore « dans » la membrane a fait l'objet d'hypothèses et de modélisations basées sur les modèles des résistances en série, de

polarisation de concentration, de formation de gâteau, de blocage de pores et de réduction de taille de pores [HERMIA 1982]. Mais l'étude à l'échelle locale est un domaine d'exploration très récent. C'est pourtant là que tout se joue. Les membranes sont des milieux poreux complexes, polymères ou minéraux, de natures chimiques variables, plus ou moins hydrophiles, hydrophobes, comprenant des hétéroatomes, des noyaux aromatiques etc. Suivant l'état de surface des membranes étudiées (surface supérieure de la couche active mais aussi surface interne des pores) les composés peuvent interagir via des liaisons hydrogènes, des liaisons hydrophobes de type Van der Waals, des liaisons types acide-base de Lewis, de l'échange d'ions. Suivant les interactions mises en jeu entre la membrane et les composés, elles peuvent générer : une baisse de flux de perméat due au colmatage de la membrane (blocage des pores, réduction de la taille des pores), une diminution ou une augmentation de la rétention des composés, une difficulté pour le nettoyage des membranes et donc la récupération des performances initiales. Une meilleure compréhension des interactions permettrait de proposer des stratégies pour les limiter (modification de l'état de surface des membranes, choix des protocoles de filtration et des procédures de nettoyage). Ceci permettrait une meilleure maîtrise du procédé pour une séparation efficace, en limitant les coûts énergétiques pour lutter contre la baisse des flux, et en rationalisant l'utilisation des produits et périodes de nettoyage. Pour ouvrir cette boîte noire, nous avons besoin de :

- Une connaissance précise du mélange complexe à traiter : sa composition mais aussi les interactions possibles entre les composés, leur partage entre les différentes phases éventuellement en présence. L'objectif ici est de maîtriser la complexité et de pouvoir tirer des méthodes voire des lois applicables à d'autres mélanges.
- Une connaissance précise du matériau membranaire : morphologie, nature des interfaces, interactions physicochimiques et électrostatiques possibles etc.
- Une étude approfondie des interactions matériau-mélange : les interactions entre les composés du mélange (lipides, protéines, sucres) et les phases en présence (phase solide membranaire, débris cellulaires, ou phase huile par exemple); sans oublier l'évolution du mélange et du matériau au cours du temps (cinétique de colmatage).

La caractérisation de la membrane et l'étude approfondie des interactions font l'objet de nombreuses publications : étude du colmatage, du vieillissement des membranes [WEMSY DIAGNE et collab. 2013; LEPEROUX et RABILLER-BAUDRY 2012; CAUSSERAND et collab. 2015; PELLEGRIN et collab. 2015; KOURDE-HANAFI et collab. 2017], autopsie [DELAUNAY et collab. 2008; JEONG et collab. 2016; SILVA et collab. 2017; JUNG et collab. 2018], utilisation de la microfluidique pour comprendre les mécanismes de colmatage [KROMKAMP et collab. 2006; BACCHIN et collab. 2011, 2014; SENDEKIE et BACCHIN 2016; LAAR et collab. 2016; DI et collab. 2017, 2018] etc. Les récents travaux de JIN et collab. [2014]; FORTUNATO et collab. [2017]; HAN et collab. [2018]; PARK et collab. [2018];

THIEN AN et collab. [2018] illustrent des avancées dans le domaine de la caractérisation de la couche de polarisation et du colmatage des membranes par analyse de diffusion de rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering) ou par tomographie par cohérence optique (OCT). Des variations de concentration dans la couche de polarisation ont été mesurées à partir d'une distance de $20\mu\text{m}$ au dessus de la membrane par JIN et collab. [2014]. Un biofilm d'une épaisseur de 50 à $250\mu\text{m}$ a par exemple été observé par FORTUNATO et collab. [2017]. La difficulté pour comprendre la structure du colmatage réside dans l'échelle submicronique de la plupart des objets que l'on cherche à observer dans le cas des molécules organiques. Il est également difficile pour l'instant de donner une structure réelle en 3 dimensions des membranes de microfiltration et ultrafiltration en différents matériaux, à de rares exceptions près [VICENTE et collab. 2013]. De même, l'orientation d'une protéine pour faciliter sa pénétration dans un pore, l'organisation de molécules amphiphiles à la surface du matériau ne sont pas accessibles expérimentalement à ce jour.

C'est pourquoi la modélisation est un outil indispensable et complémentaire à l'expérimentation pour décrire ce qu'il se passe à l'échelle locale. Les outils de modélisation développés pour l'instant sont :

- Soit de la modélisation macroscopique : modélisation du procédé, modélisation des résistances en série avec utilisation de lois semi-empiriques [HERMIA 1982; GHAF FOUR 2004; DUCLOS-ORSELLO et collab. 2006b; LI et collab. 2009; MAH et collab. 2012; HOU et collab. 2017; LAN et collab. 2017; OCHANDO-PULIDO et MARTINEZ-FEREZ 2017; YAO et collab. 2018], dynamique des fluides numériques [JIN et collab. 2017], approches types Nernst Planck [CHEVEREAU et collab. 2010; DUTOURNIE et collab. 2011; DÉON et collab. 2012],
- Soit la modélisation à l'échelle moléculaire [DE LUCA et collab. 2014; DING et collab. 2014].

Aucun travail à ma connaissance n'a utilisé de modélisation à l'échelle nanoscopique par des méthodes dites « gros grain » (coarse graining) permettant de simuler le comportement d'un grand ensemble de molécules. C'est pourtant un outil qui permet de mieux comprendre le comportement de mélanges complexes aux interfaces, tels qu'une solution ou une suspension filtrée sur une membrane. La compréhension de ce qui se passe à l'échelle locale est nécessaire pour optimiser la séparation et développer des procédés performants. La modélisation à l'échelle locale permettra de relier des grandeurs physiques, telles que la tension interfaciale, la mouillabilité d'un matériau, la quantité adsorbée par unité de surface, à l'organisation des composés (monocouches, agrégats type micelles, cristaux liquides ou réseau tridimensionnel), en fonction de leur nature, leur concentration ou la température par exemple. Ces grandeurs physiques pourront ensuite être intégrées dans des outils de simulation des procédés pour faciliter l'optimisation et le contrôle des opérations unitaires. Ces résultats pourront être utilisés par la suite dans le dimensionnement d'unités industrielles en tenant compte des paramètres clés.

5.5 Mon positionnement et les enjeux que je souhaite aborder

Le développement des bioraffineries basées sur la culture de microalgues représente un défi industriel majeur, qui potentiellement apportera des réponses aux problèmes énergétiques et environnementaux de notre société. Une des étapes clés est la séparation puis la concentration des biomolécules issues de microalgues par voie humide (broyage, séparation des débris et des composés, concentration et purification). Le verrou de cette étape est la compréhension à l'échelle locale de l'évolution de la composition du broyat et de l'organisation des composés au cours du fractionnement. Mon projet est centré sur la filtration membranaire mais pour le mener à bien, une maîtrise du produit en amont est nécessaire. Il sera nécessaire de prendre en compte les étapes de récolte, broyage, clarification et de stockage. Cela nécessite de collaborer étroitement avec les collègues maîtrisant ces opérations (démarche transverse). Dans le tableau 5.1 les étapes de culture et de bioraffinage des microalgues, les principaux procédés et paramètres envisagés au laboratoire GEPEA sont résumés ainsi que leur impact sur les procédés de séparation. Dans les paragraphes suivants je présente tout d'abord la méthode avec laquelle je souhaite aborder l'étape de filtration. Ensuite je présente la démarche transverse que je souhaite mettre en place afin de maîtriser la composition du mélange réel complexe à séparer.

5.5.1 La filtration membranaire appliquée au fractionnement de biomolécules

Prenons l'exemple de la filtration pour séparer les lipides et les protéines de microalgues d'un broyat clarifié (figure 5.4).

Une première méthode (à l'échelle macroscopique) pour étudier cette opération est de filtrer des mélanges caractérisés globalement (matière sèche, concentration en huile et en composés amphiphiles par exemple) avec une membrane sélectionnée pour son seuil de coupure donné par le fournisseur. Pour chaque couple (mélange-membrane) des performances de filtration sont obtenues : perméabilité, taux de rétention de l'huile et des autres composés. Celles-ci sont spécifiques à chaque étude. Des comparaisons pourront être réalisées et des hypothèses sur l'efficacité du procédé posées. Cependant la rétention des composés, qui dépend non seulement de la taille des composés mais aussi de leur organisation au sein du mélange, de leur interaction avec la membrane, des composés accumulés sur la matériau poreux, sera difficilement expliquée, tout comme le flux de perméat. Les différences probables de performances au cours d'un changement d'échelle ne seront pas prévisibles.

Une deuxième méthode (à l'échelle microscopique) peut être proposée afin de mieux comprendre

Table 5.1 – L’impact des différentes étapes de la culture et du bioraffinage sur le fractionnement des biomolécules

Projet / Action transverse		
Etape	Procédés / Paramètres	Impact sur les étapes qui suivent
Culture	- Souche, milieu, carence, - Photobioréacteur fermé, raceway, réacteur intensifié	- Phase aqueuse: sels, pH, composés organiques - État des cellules: composition, fragilité, taille - Concentration - Contamination
Récolte	- Procédé (flottation, centrifugation, Filtration) - Temps, température - Rinçage ?	- Concentration - Composition/taille des cellules récoltées - Phase aqueuse: sels, pH, composés organiques - Contamination
Stockage Biomasse	- Température, temps de conservation, volume de stockage, - Atmosphère contrôlée	- Intégrité des cellules - Contamination - Dégradation des composés
Broyage	- Procédé: Broyeur à bille - Concentration en biomasse - Température, temps de séjour, nombre de passages, nature, taille et nombre de billes, vitesses d'agitation	- Taux de destruction des cellules - Taux de libération des composés - Dégradation des composés - Réorganisation des composés
Stockage Broyat Fractions	- Température, temps de conservation, volume de stockage, - Atmosphère contrôlée - Ajout de produits de conservation (antioxydants etc)	- Dégradation des composés - Réorganisation des composés - Contamination
Clarification Éventuelle	Procédé: Filtration, Décantation/flottation, centrifugation	- Taux de récupération des produits - Qualité des fractions récupérées - Sélectivité - Dégradation des composés - Réorganisation
Concentration Séparation Par membranes	- Liposolubles /hydrosolubles - macromolécules/composés - Procédé: Filtration tangentielle / dynamique - Nature de la membrane, seuil de coupure, géométrie - Pression, cisaillement, température	
Extraction Purification Solvant	- Procédé: extraction solvant, chromatographie, - centrifuge ou non - Nature du solvant	

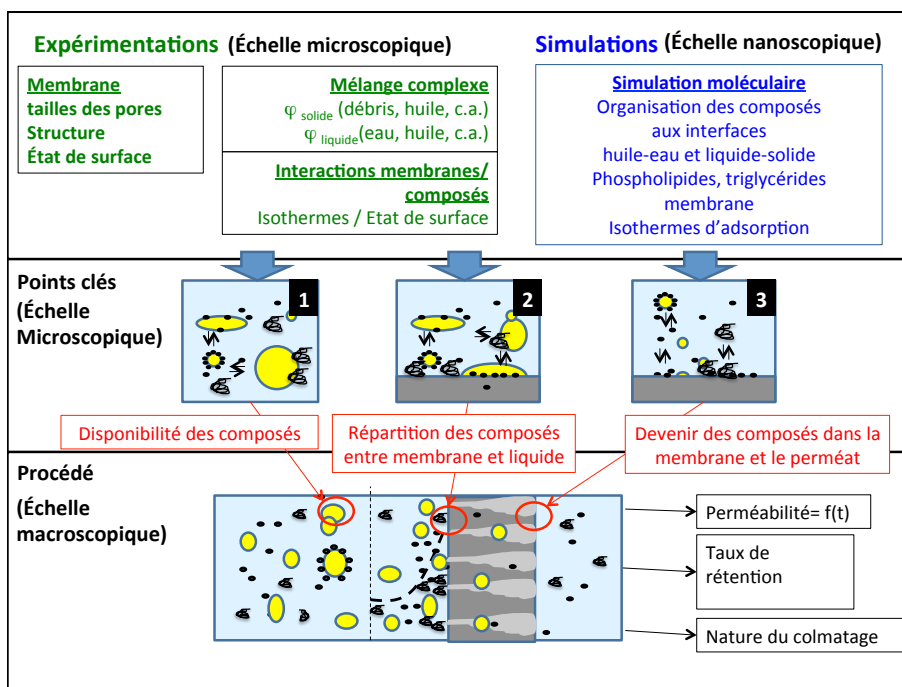


Figure 5.4 – Différentes échelles de représentation de l'étape de filtration : exemple de la séparation des lipides et des protéines à partir d'un broyat de microalgues clarifié

l'organisation des composés dans le liquide et les phénomènes de colmatage dans le but d'optimiser le procédé. Pour cela le mélange complexe peut être caractérisé plus précisément : reste-t-il des fragments cellulaires, la répartition de l'huile et des autres composés dans la phase aqueuse est-elle connue ? Les protéines peuvent être solubilisées en phase aqueuse ou interagir avec les lipides, ne permettant pas leur séparation. La prise en compte des cinétiques sera également importante. Ainsi une protéine peut être dispersée en phase aqueuse juste après le broyage, mais ensuite se réarranger puis s'adsorber sur des débris ou des gouttelettes de lipides. L'impact des composés et des paramètres de filtration (cisaillement) sur la stabilité de l'interface eau-huile peut être étudiée. La membrane peut elle aussi être caractérisée plus précisément avant et après filtration ; on peut par exemple analyser la distribution de la taille des pores, le caractère hydrophobe, la charge de surface, identifier et quantifier les composés déposés sur le matériau poreux. Une étude à l'échelle microscopique permettra la construction d'un premier modèle de connaissance tenant compte de la répartition des composés dans le mélange complexe et de l'impact sur le colmatage de la membrane. Nous chercherons à savoir quels composés s'accumulent et où sur la membrane, en fonction de la composition de départ et des conditions de filtration.

Afin de comprendre l'impact des différents composés sur les mesures réalisées à l'échelle microscopique, l'organisation des composés pourra être approfondie à l'échelle nanoscopique, la simulation

moléculaire gros grain permettant d'étudier la formation d'agrégats de composés en phase liquide ou aux interfaces liquide-liquide et liquide-solide.

Les trois points clés qui nécessitent une représentation aux échelles micro et nanoscopiques sont les suivants :

- **La caractérisation du mélange complexe issu du broyage afin de déterminer la disponibilité des composés dans le produit de départ.** Le broyat est un mélange très complexe qui dépend de la microalgue, des conditions de culture et du mode de broyage. Il contient des débris solides, des lipides, des pigments, des protéines, des polysaccharides, des sels (teneur en sels variable selon qu'on cultive en eau douce ou eau salée) etc. Les lipides peuvent être dispersés en phase aqueuse, émulsionnés, adsorbés sur les débris ou contenus dans les débris (si le broyage ne les a pas libérés correctement) ; des molécules organiques peuvent être solubilisées dans l'huile (comme le β -carotène par exemple) ou dans l'eau, d'autres amphiphiles peuvent se placer aux interfaces favorisant la dispersion ; elles peuvent aussi se placer à la surface des débris, stabilisant leur interface avec le liquide et limitant leur séparation. La caractérisation précise du mélange complexe sera obtenue par des études expérimentales sur mélanges réels (nature des composés, répartition, concentration, caractère hydrophile ou hydrophobe) ou modèles (mesure de tension interfaciale, pression de surface) couplée à des simulations moléculaires gros grain (DM-GG) pour identifier l'organisation des composés à l'échelle nanoscopique.
- **La répartition des composés entre phases liquides et solides au cours de la filtration.** Par exemple l'huile aura-t-elle plus d'affinité pour la membrane ou pour la phase liquide ? L'huile formera-t-elle un gâteau, sera-t-elle adsorbée ou restera-t-elle dispersée ? La présence de composés amphiphiles à la surface des gouttelettes de lipides risque de modifier la capacité de séparation des membranes. La modification de l'interface membranaire par l'adsorption de composés peut modifier la séparation. La membrane devra être caractérisée précisément (taille des pores, structure, état de surface). Les interactions entre la membrane et les composés seront déterminées expérimentalement par des isothermes d'adsorption et l'analyse de l'évolution de l'état de surface des membranes au cours de filtrations (goutte posée, mesure de potentiel zéta) ; ces résultats seront couplés à des simulations DM-GG.
- **Le devenir des composés pénétrant dans le matériau membranaire.** Seront-ils adsorbés, quel sera le rôle des composés amphiphiles dans la rétention, la coalescence ou le passage de l'huile à travers la membrane ? Les outils décrits ci-dessus pourront être utilisés.

La représentation aux échelles nano et microscopiques de ces trois points clés permettra d'atteindre un premier objectif : la compréhension du rôle de chaque élément (composés et membrane) dans la qualité de la séparation. Le deuxième objectif sera de déduire des organisations locales des paramètres qui pourront être utilisés dans un modèle macroscopique pour prédire les performances du procédé. Par exemple, dans les travaux précédents, la tension interfaciale, grandeur microscopique, a été reliée à l'organisation des composés à l'échelle nanoscopique. Elle peut être utilisée également comme donnée d'entrée d'un modèle décrivant le comportement des gouttelettes d'huile au cours du procédé de filtration (déformation à la surface de la membrane sous l'effet du cisaillement, écrasement sous l'effet de la pression, pénétration dans le milieu poreux).

Le futur modèle permettra de prédire les performances du système de filtration, de mettre en évidence les paramètres clés à prendre en compte aux différentes échelles, de proposer des pistes pour limiter le colmatage, maîtriser la nettoyabilité des membranes et maximiser les rendements de l'opération ; il facilitera la montée en échelle pour passer des pilotes de laboratoire à des installations de taille industrielle.

5.5.2 La maîtrise du mélange complexe à filtrer

Considérons à nouveau la filtration membranaire pour séparer des lipides et des protéines issues d'un broyat clarifié. La connaissance du mélange réel est nécessaire pour mettre au point le fractionnement. Il est donc important de maîtriser les conditions d'obtention de ce mélange. Je m'attacherai donc à mieux comprendre l'impact des opérations, depuis la culture jusqu'à la filtration, sur la composition des différentes fractions valorisables. Nous avons vu également que la conception de mélanges modèles peut être une étape utile pour mieux comprendre le comportement des différents composés au cours du procédé. C'est pourquoi je souhaite également rationaliser une démarche de conception de mélange modèle, adaptée à l'étude des procédés de filtration.

La composition du mélange réel

Le broyat clarifié est une matière première qui peut être obtenue de différentes façons et toutes les étapes en amont auront un impact sur les performances du fractionnement (tableau 5.1).

- Suivant la souche cultivée, elle sera capable de produire des quantités différentes de lipides et de protéines en fonction de son métabolisme et des conditions de culture (substrat, lumière etc). Les molécules seront plus ou moins faciles à libérer suivant que la microalgue est grosse ou petite, avec une paroi cellulaire ou non, une gangue protectrice d'exopolysaccharides etc. Le choix d'utiliser un photobioréacteur ouvert ou fermé et un milieu de culture à partir

d'eaux usées ou non influencera la contamination de la culture par d'autres microorganismes (microalgues, bactéries etc) qui pourront modifier la composition des composés libérés par la suite. Le milieu de culture pourra être plus ou moins concentré en cellules suivant les technologies utilisées et contiendra des concentrations en sel variant entre eau douce ou eau de mer suivant la souche. Il est connu que la composition en sel influence grandement le comportement des molécules organiques, en particulier les protéines.

- La récolte peut jouer sur la taille des cellules récoltées et leur composition suivant le procédé (jouant sur la densité pour la flottation ou la centrifugation, ou la taille des cellules pour la filtration) et la période de récolte (diurne ou nocturne). Le rinçage éventuel de la biomasse pour limiter la présence des sels peut influencer l'intégrité des cellules (choc osmotique). Suivant la température et le temps d'opération, une contamination microbiologique peut avoir lieu, ou une modification de la composition en raison de l'évolution du métabolisme de la microalgue ou de la libération d'enzymes.
- Le stockage peut lui aussi engendrer une contamination, une perte d'intégrité des cellules et une dégradation des composés en fonction du temps, de la température (ambiante, 4°C, -20°C ou -80°C) et de l'ajout d'éventuels additifs.
- Le broyage est une étape cruciale du fractionnement. Le taux de destruction cellulaire influence le taux de libération des composés, mais aussi la production de petits fragments cellulaires et la libération de composés amphiphiles comme les phospholipides de la paroi cellulaire, qui peuvent beaucoup influencer l'organisation des lipides et des protéines libérées dans le milieu. Les petits fragments cellulaires peuvent être difficiles à enlever lors de la clarification et générer un fort colmatage des membranes. Au cours du broyage, les composés d'intérêt (ici les lipides et les protéines) peuvent être libérés mais aussi des enzymes qui peuvent les dégrader (lipases, protéases). Leur désactivation doit alors être envisagée. Les composés cibles peuvent être sensibles à la température et aux échauffements locaux dans le procédé, ainsi qu'à l'oxydation au contact de l'air ou de l'eau (comme les acides gras polyinsaturés qui peuvent s'oxyder et perdre leur caractère antioxydant ou les protéines qui peuvent d'agréger et voir leur rétention par la membrane modifiée). Il convient alors de maîtriser la température et éventuellement prévoir l'ajout de réactif ou la maîtrise de l'atmosphère.
- Une fois la biomasse broyée, elle peut être traitée immédiatement ou stockée, de quelques heures à plusieurs jours, avant traitement. Une forte évolution du produit peut avoir lieu en fonction des conditions : réorganisation des agrégats, dégradation, oxydation, contamination etc. Des composés jusque là isolés en phase aqueuse peuvent s'adsorber avec des cinétiques différentes sur les débris et ne plus être disponibles. Des bactéries présentes peuvent consommer certains sucres et produire des acides par exemple, modifiant le pH du produit.

- La clarification pour enlever les débris cellulaires peut modifier la concentration des composés : Au cours d’une filtration les composés peuvent s’adsorber sur le matériau ou les débris, au cours de la centrifugation ou de la flottation, une partie des lipides peut être entraînée avec les fragments cellulaires par exemple.
- Les performances de la filtration membranaire dépendent de toutes les étapes en amont. Ainsi, si les membranes permettent normalement de séparer des protéines hydrosolubles et des lipides sous forme de gouttelettes, il se peut que les modifications subies par le produit empêchent le fractionnement, voire provoquent la perte de valeur ajoutée des produits. Si les conditions sont bien maîtrisées en amont, la filtration membranaire peut par exemple limiter le volume de solvant nécessaire pour extraire les lipides du concentrat, tout en limitant la production de mousse ou d’émulsion grâce à l’élimination des protéines.

Il serait trop ambitieux dans un premier temps de vouloir décrire toutes les réactions et réorganisations ayant lieu à chaque étape de préparation des extraits de microalgues avant leur filtration. Il est cependant nécessaire d’en prendre conscience afin de maîtriser au mieux les paramètres qui peuvent les influencer et faciliter le maintien de la disponibilité des composés cibles. Une coordination avec l’ensemble des acteurs, pour identifier la cascade d’opérations unitaires nécessaire et intégrer toutes les étapes du bioraffinage, est donc indispensable pour travailler sur les produits réels. Cependant l’étude des performances de la filtration à partir d’une matière première qui évolue autant est délicate. Il m’a donc semblé indispensable de coupler les travaux sur des produits réels à des filtrations de mélanges modèles de complexité croissante. Cette démarche permet de prévoir des performances en fonction du produit à traiter et de mieux comprendre le rôle de chaque composé dans le colmatage de la membrane par exemple.

La conception de mélanges modèles

Il sera utile de travailler sur la rationalisation de la conception de mélanges modèles. En effet, il n’est pas si simple de définir ce qu’est un mélange modèle approprié. Dans la figure 5.5 je présente une carte qui rassemble certains points à prendre en compte. C’est une ébauche qui pourra être complétée. Notre but est d’étudier l’impact d’un procédé sur un mélange représentatif d’un produit réel. Suivant l’opération unitaire choisie, les paramètres clés ne seront pas forcément les mêmes (température d’ébullition, tension interfaciale, solubilité...). Un mélange modèle est certes défini par sa composition : les ingrédients que l’on aura voulu ajouter, si possible proches des composés réels, ainsi que les impuretés qui les accompagnent. Mais suivant le procédé de mise en oeuvre pour faire ce mélange (dispersion par rotor stator ou homogénéisateur haute pression par exemple), l’organisation pourra être très différente, et de même pour les propriétés qui en découlent (viscosité, tension interfaciale etc.). La composition et l’organisation des composés au sein du mélange peuvent

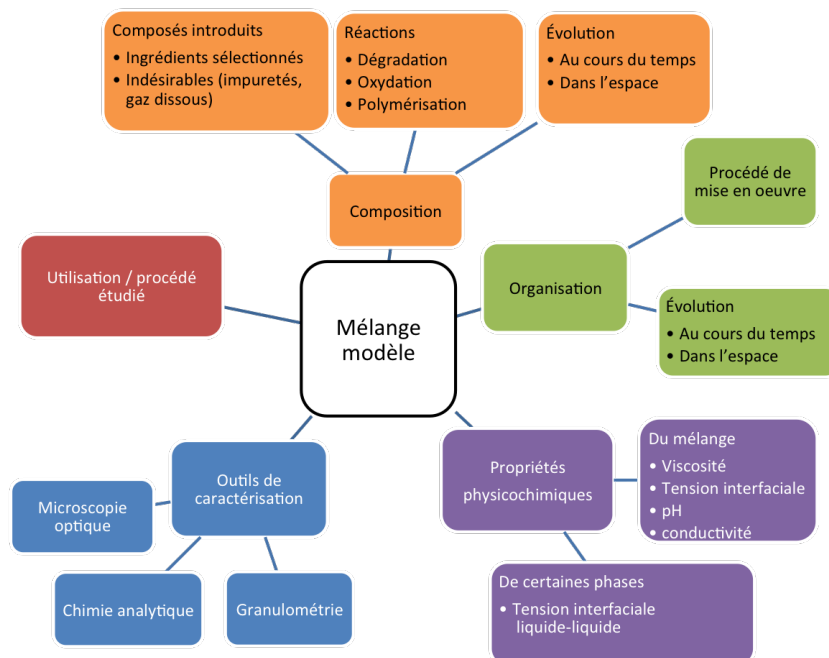


Figure 5.5 – La conception de mélanges modèles : paramètres à prendre en compte

évoluer en fonction du temps et des interfaces rencontrées. Suivant les outils à notre disposition pour caractériser ce mélange modèle avant et après, il sera peut être nécessaire d'adapter la formulation (introduction de marqueurs fluorescents par exemple, ou définition d'une taille de gouttelettes dispersées). Pour avancer dans cette démarche, il pourra être intéressant d'approfondir les outils du Génie de la Formulation.

5.6 Outils, méthodes et collaborations mis en place et à venir

Au cours des cinq dernières années, j'ai posé les premières pierres de mon projet de recherche sur "La filtration membranaire de mélanges complexes contenant des molécules organiques" appliquée au "fractionnement de biomolécules issues de microalgues". J'ai choisi dans un premier temps de me consacrer à la séparation des lipides et des protéines à partir d'un broyat clarifié par centrifugation (peu ou pas de fragments cellulaires dans le mélange). Une souche d'eau douce pour limiter la présence de sels, *Parachlorella kessleri*, a été retenue car il a été démontré précédemment qu'elle était capable de produire de grandes quantités de lipides dans des conditions de carence azotée et de stress lumineux. Cette microalgue produit peu d'exopolysaccharides ce qui devrait limiter le colmatage des membranes par ces composés. Une culture en petit volume permet une très bonne

production de lipides et la souche contient alors peu de protéines. Mais en grand volume, la culture est plus délicate (stress lumineux plus difficile à mettre en œuvre, influence du cycle jour–nuit sur la composition, risque de contaminations) et une quantité de protéines beaucoup plus importante est présente. Mon objectif est de séparer la fraction lipidique et la fraction protéique afin de les valoriser séparément. Ce cas d’étude permettra d’acquérir des données et de mettre en place une démarche que nous pourrons appliquer pour le fractionnement d’autres souches de microalgues et d’autres biomolécules. J’ai mis en place des outils et des méthodes, à la fois sur la partie expérimentale et en modélisation, au GEPEA mais aussi en collaboration avec des collègues de plusieurs sites (voir Introduction, figure 3).

5.6.1 Mélanges réels et modèles

Concernant la caractérisation des mélanges réels et la formulation des mélanges modèles représentatifs, j’ai présenté dans le chapitre 1 le travail réalisé dans le cadre de la thèse d’Erika Clavijo Rivera (2014-2017). La fraction lipidique d’une culture de *Parachlorella kessleri* cultivée en carence azotée a été caractérisée [CLAVIJO RIVERA et collab. 2018] et un mélange modèle représentatif d’un surnageant de broyat a été proposé. L’impact de l’opération de broyage sur la fraction lipidique a également été analysé. Il conviendra d’approfondir cette partie, en affinant la composition du mélange modèle permettant de mieux maîtriser la nature des lipides polaires. Au cours de la thèse de Shuli Liu (2017-2020), un travail sur les méthodes de préparation d’un surnageant de broyat réel a été initié en collaboration avec différents collègues du GEPEA (Culture sur Algosolis et broyage à billes avec Luc Marchal). Il est prévu de caractériser la fraction protéique et de concevoir un mélange modèle comprenant les lipides et les protéines. L’intégration de toutes les étapes du bioraffinage afin de maîtriser le devenir des composés et réussir leur fractionnement est une étape clé dans laquelle je souhaite m’investir.

La caractérisation des lipides et des protéines se fait en collaboration entre le GEPEA et le laboratoire BIA de l’INRA de Nantes (dans le cadre de la Structure Fédérative de Recherche "Ingénierie des Biopolymères pour la Structuration des Matrices et des Matériaux"). Les méthodes sont entre autres la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie liquide haute performance (HPLC) ou sur couche mince (HPTLC) pour les lipides, le fractionnement par Couplage Flux-Force (Asymmetrical flow field-flow fractionation, AF4) pour les protéines. La taille des débris cellulaires et des gouttelettes de lipides peuvent être suivis par granulométrie laser (acquisition par le GEPEA sur le CPER 2017). Les mélanges modèles seront constitués d’huiles végétales, de lipides polaires et d’extrait protéiques de luzerne (collaboration avec Loubna Firdaous, Laboratoire ProBioGEM, Université de Lille 1). Dans de futurs projets il serait intéressant de cibler certaines molécules iden-

tifiées comme actives en santé par exemple. Ce travail d'identification des molécules et de mesure de leur activité est porté au GEPEA par Olivier Gonçalves. Il serait intéressant de travailler ensemble pour mettre en évidence l'impact du procédé sur la structure et l'activité des molécules cibles.

5.6.2 Etude à l'échelle macroscopique

La filtration membranaire a été abordée à l'échelle macroscopique sur des mélanges modèles contenant des lipides [CLAVIJO RIVERA 2017]. La filtration tangentielle en module plan a été étudiée (chapitre 2, section 2.6), mais aussi la filtration dynamique à l'aide d'un disque rotatif dans le cadre du post-doctorat de Liliana Villafañá López (2016-2017), en collaboration avec Matthieu Frappart. Des résultats encourageants ont été obtenus (2 articles sont en cours de soumission). En augmentant le cisaillement à la surface de la membrane il a en effet été possible de travailler à des pressions au moins deux fois plus élevées que dans un module plan classique, et d'obtenir des flux de perméat trois fois plus importants, démontrant la limitation du colmatage grâce au cisaillement [VILLAFANÁ LÓPEZ et collab. 2017a]. Dans certaines conditions, une coalescence des gouttelettes a été observée. La filtration de mélanges réels a également été initiée lors de la thèse de Shuli Liu (2017-2020). Les premiers résultats montrent une forte augmentation de l'hydrophilie de la membrane en présence de produits réels. La perméabilité de la membrane est plus élevée pour les mélanges réels que pour les premiers mélanges modèles mais ceci est principalement dû à une concentration plus faible en lipides et protéines. Dans les prochaines années mon objectif est de continuer l'étude de la filtration tangentielle et dynamique et de comparer leurs performances pour le fractionnement de produits réels et modèles.

Des travaux à l'échelle microscopique ont également été initiés, afin de comprendre quelles sont les molécules qui modifient la membrane et comment se comportent les composés en phase liquide.

5.6.3 Etude à l'échelle microscopique

Dans le chapitre 3 j'ai montré comment à partir de bilans matières et de mesures d'angle de contact à l'interface avec la membrane par exemple il était possible de proposer une organisation des molécules organiques dans la couche de polarisation. Dans le cas des protéines, nous avons pu quantifier les composés accumulés à la surface de la membrane et en couplant avec les opérations de nettoyage, nous avons proposé une structure du gâteau. Je souhaite à présent aller plus loin. J'ai initié l'étude à l'échelle microscopique pour étudier le comportement des composés dans les mélanges complexes et à l'interface avec la membrane.

Concernant les composés dans les mélanges complexes, j'ai mis en place une collaboration avec Cécile Monteux de l'ESPCI et Alain Riaublanc et Elisabeth David-Briand au BIA pour étudier l'interface entre les gouttelettes d'huile et la phase aqueuse. Des essais de caractérisation ont été menés pour mettre en évidence le comportement des phospholipides et des glycolipides, composés amphiphiles qui se placent à l'interface huile-eau. Des mesures de tension interfaciale par goutte pendante en fonction du temps et de la concentration des différents composés ont été réalisées ainsi qu'une analyse de compressibilité d'interface avec une balance de Langmuir [CLAVIJO RIVERA 2017]. Il a été montré que dans les conditions de concentrations utilisées, les composés amphiphiles se placent quasi immédiatement à la surface des gouttelettes de lipides, stabilisant ainsi l'interface et donc l'émulsion. D'après l'analyse des interfaces en balance de Langmuir couplée à des caractérisations d'interface par microscopie de force atomique, certaines zones de l'interface contiendraient soit majoritairement des alkylpolyglucosides (APG), soit des phosphatidylcholines (PC) ; Les zones contenant les PC, moins cohésives, pourraient être plus faciles à déstabiliser que les zones comportant des APG plus organisées. Ces zones pourraient faciliter la coalescence de gouttelettes lorsque la concentration augmente dans le rétentat. Ces travaux de caractérisation de l'interface eau-huile seront approfondis et enrichis en affinant le rôle des différents lipides et en introduisant des fractions protéiques dans la phase aqueuse afin d'évaluer leur caractère amphiphile, stabilisant ou non l'interface.

L'impact de l'accumulation de matière sur la membrane sera prochainement évalué en collaboration avec Murielle Rabiller-Baudry et Anthony Szymczyk de l'ISCR ainsi que Silvia Alvarez Blanco de l'Université Polytechnique de Valence (Espagne). A Rennes, les protéines et les lipides accumulés sur la membrane seront quantifiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). L'impact de l'accumulation de matière sur les propriétés interfaciales de la membrane et l'éventuelle pénétration dans le milieu poreux seront évaluées par goutte posée mais aussi par les méthodes électrocinétiques. Ces méthodes ont été mises en place à Rennes et leur adaptation pour les lipides a été initiée au cours du projet MACCLIME financé par l'Europôle Mer (2016–2017, un article en cours de soumission) et continue avec le projet 3M-FOODGY financé par le RFI Food For Tomorrow (2018-2020). La caractérisation du colmatage par microscopie de force atomique et microscopie confocale sera réalisée à Valence avec l'aide de Silvia Alvarez Blanco (3M-FOODGY). J'ai également été contactée par Patricia Abellan, une spécialiste de microscopie électronique pour participer au montage d'un projet "Junior Talent" (projet régional favorisant la venue de chercheurs). L'objectif est d'utiliser la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) pour non seulement cartographier la présence d'atomes de carbone, oxygène ou azote mais aussi d'identifier des groupes fonctionnels associés à différentes familles de molécules, avec une résolution

comprise entre 1 et 3 nm (microscope installé à l’Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes). Une préparation d’échantillon par congélation et découpe par faisceau d’ions focalisés (Cryo-FIB) permettra d’étudier différentes profondeurs d’échantillon de membrane avant et après filtration de mélanges réels ou modèles pour identifier la nature du colmatage. Cela représente un travail important qui sera initié avec une thèse.

Le lien entre les mesures réalisées à l’échelle microscopique et l’organisation des composés sera réalisé grâce à la modélisation à l’échelle nanoscopique.

5.6.4 Etude à l’échelle nanoscopique

La dynamique moléculaire gros grain a été sélectionnée pour modéliser les comportement des biomolécules aux interfaces (chapitre 4), en collaboration avec Bernard Rousseau du LCP, Orsay. Le champ de force utilisé permet aisément de représenter les différents lipides et dans un premier temps nous nous attacherons à étudier des mélanges de complexité croissante de lipides. Nous pourrons par exemple introduire des lipides polaires (phospholipides ou glycolipides), étudier leur organisation aux interfaces, calculer la tension interfaciale et la surface occupée par ces molécules et les comparer à des données expérimentales afin de valider les structures proposées. Nous pourrons dans un deuxième temps introduire une interface solide représentant une membrane. La structure de celle-ci pourra être plus ou moins complexe : des structures de membranes ont déjà été proposées en modélisation tout atomes [DING et collab. 2014] et elles pourraient être utilisées pour produire un modèle de membrane en Gros-Grain. L’organisation des lipides entre une phase aqueuse et une membrane pourrait alors être étudiée. Dans un troisième temps, l’introduction de macromolécules telles que des peptides, des protéines ou des polysaccharides pourra être proposée. Cela représente un défi plus important en raison de la taille et de la complexité de la structure de ces composés. Une collaboration avec des spécialistes de ces biomolécules en tout atomes tels que De Luca en Italie [DE LUCA et collab. 2014] serait souhaitable pour faire des choix judicieux sur la structure Gros-Grain d’une protéine. Dans tous les cas des outils de simulation moléculaire puissants sont indispensables, c’est pourquoi l’accès au Centre de Calcul des Pays de la Loire est une chance et devrait permettre la plupart des travaux.

Le dernier défi sera la construction du lien entre toutes les échelles nano, micro et macroscopiques.

5.6.5 Le lien entre les échelles

Le lien entre l’échelle nanoscopique et l’échelle microscopique est possible et nous l’avons montré dans le chapitre 4 en calculant la tension interfaciale huile-eau. Je présente ici une ébauche de cal-

culs réalisés dans le but de faire le lien entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique dans le cadre de la filtration d'une émulsion d'huile dans l'eau [CLAVIJO RIVERA 2017]. Cette démarche nécessitera d'être approfondie.

Ci dessous des nombres adimensionnels permettant de comparer les propriétés interfaciales (tension interfaciale huile-eau, angle de contact huile-membrane) aux conditions de filtration (vitesse d'écoulement ou pression de filtration) sont calculés :

Les gouttelettes présentes dans l'émulsion sont soumises au cours du procédé à plusieurs forces dans la veine liquide et à la membrane : la force stabilisante de la tension interfaciale qui favorise la sphéricité, et les forces d'inertie, de viscosité et de gravité qui peuvent engendrer une déformation [CHARCOSSET 2012; COUDERC et collab. 2008]. Le détachement d'une goutte déjà sur la membrane n'est pas considéré ici. L'importance de ces forces peut être évaluée à l'aide de certains nombres adimensionnels :

- Le nombre de Weber compare les effets de l'inertie aux effets de la tension interfaciale (équation 5.1).

$$We = \frac{\rho_c U_{rel}^2 d_{goutte}}{\gamma_{huile-eau}} \quad (5.1)$$

- Le nombre de Eötvös (ou nombre de Bond) compare l'effet de la gravité (poussée d'Archimède) à ceux de la tension interfaciale (équation 5.2).

$$Eo = \frac{\Delta \rho_c g d_{goutte}^2}{\gamma_{huile-eau}} \quad (5.2)$$

- Le nombre capillaire compare les effets visqueux aux effets de tension interfaciale (équation 5.3).

$$Ca = \frac{\mu_c U_{rel}}{\gamma_{huile-eau}} \quad (5.3)$$

Si ces trois nombres sont très inférieurs à 1, la tension interfaciale prédomine et la goutte n'est pas déformée. En revanche, si l'un des trois nombres est proche ou supérieur à 1, la gouttelette se déforme. Nos résultats ont montré que si une gouttelette de $3\mu\text{m}$ est dans la veine liquide, elle n'est pas déformée. En revanche si la gouttelette se place près de la paroi dans une zone de gradient de vitesse (la couche limite) ou se dépose sur la paroi, en prenant une vitesse de liquide de 1 m s^{-1} comme utilisé au cours de la filtration, les nombres de Weber et Capillaire estimés sont supérieurs ou égaux à 1. Les forces d'inertie et les effets visqueux ne sont plus négligeables. La gouttelette est déformée.

Il est également possible de calculer la pression de Laplace à l'intérieur de la gouttelette (équation

5.4).

$$P_L = \frac{4\gamma_{huile-eau}}{d_{goutte}} \quad (5.4)$$

La pression pour une goutte d'huile de 3 μm est de 0,01 bar. La gouttelette près de la membrane subit une pression supérieure à 0,2 bar lors de la filtration, elle peut donc se déformer. Au cours de la filtration les gouttelettes sont amenées près de la paroi. Si elles se déposent et se déforment, elles peuvent aussi interagir avec le matériau, s'accumuler et éventuellement former un film. Afin de déterminer si les lipides ont une affinité avec les différents matériaux utilisés, des angles de contacts ont été mesurés. Les membranes présentent une affinité pour les huiles. Au cours de la filtration, les membranes sont hydratées et les gouttelettes recouvertes de tensioactifs avec pour certains une charge partielle, il est probable qu'une répulsion ait lieu. Pourtant les déformations des gouttelettes pourront faciliter le contact entre la membrane et les lipides.

Une fois les lipides déposés à la surface de la membrane, formant éventuellement un film, peuvent-ils pénétrer le matériau ? Afin de le vérifier il est possible de calculer la pression capillaire P_c , pression qu'il faut appliquer pour faire pénétrer un liquide dans un pore (équation 5.5). La pénétration dépend de l'affinité de l'huile pour le matériau et de la structure de la membrane utilisée, en particulier le diamètre des pores. Par exemple, une pression supérieure à 1 bar permettrait de faire pénétrer de l'huile dans une membrane PAN avec des pores de 30nm (telle que la PAN 500 KDa utilisée par Erika Clavijo Rivera).

$$P_c = \frac{4\gamma_{huile-eau}\cos\theta_{huile-membrane}}{d_{pore}} \quad (5.5)$$

L'approche utilisée ici est rudimentaire. La construction d'un modèle permettant de faire le lien entre les propriétés interfaciales (interface huile-eau et interface liquide-solide) et les performances du procédé demande une expertise en modélisation en milieu continu et en mécanique des fluides. Il me faudra construire une nouvelle collaboration pour aller au bout de cette démarche. Mes travaux précédents avec Fabien Bellet et Benoît Goyeau, spécialiste de modélisation dans les milieux poreux ont ouvert des perspectives intéressantes (thèse de Sepideh Habibi) mais nous n'avons pas eu à ce jour l'opportunité d'aller plus loin. Des collègues ayant déjà travaillé sur la modélisation d'opérations de filtration et l'impact des conditions hydrodynamiques sur le colmatage seraient une aide précieuse. De nombreuses données seront disponibles pour alimenter ce modèle.

Une fois posées toutes ces ambitions scientifiques, il semble raisonnable de prendre un peu de

recul et c'est ce que je propose dans la dernière partie.

5.7 Prenons un peu de recul

Il y 5 ans j'ai intégré le laboratoire GEPEA en proposant un projet de recherche ambitieux : étudier "La filtration membranaire de mélanges complexes contenant des molécules organiques" et l'appliquer au fractionnement de biomolécules issues des microalgues. J'ai choisi de mettre en place le travail à toutes les échelles dès le début, avec le soutien d'un projet interdisciplinaire "Energie" du CNRS. Les difficultés sont nombreuses, à chaque niveau de l'étude. Mais c'est un choix assumé. Travailler à une seule échelle revient de mon point de vue à avancer dans le noir. C'est le travail aux niveaux macro, micro et nanoscopiques, en même temps, qui me permet d'éclairer toutes les pièces de ce puzzle complexe. Travailler uniquement à l'échelle macroscopique du procédé en faisant des essais/erreurs me semble intéressant mais insuffisant. Les questions posées à l'échelle de l'organisation des molécules nourrit la démarche de développement des procédés.

Aujourd'hui les première pierres sont posées et portent leurs fruits : un article a été publié sur la caractérisation des mélanges réels et l'impact des procédés [CLAVIJO RIVERA et collab. 2018], un sur la modélisation gros grain d'une interface huile-eau [COUALLIER et collab. 2018b] et trois seront soumis prochainement, deux sur la filtration tangentielle et dynamique de mélanges réels et modèles et une sur la caractérisation des membranes colmatées par des lipides.

A travers ce projet, mon objectif est à la fois de construire des connaissances pour la communauté "Membranes", et de nourrir l'activité culture et bioraffinage des microalgues au GEPEA. L'approche multidisciplinaire est primordiale dans le contexte du Génie des Procédés en général, et du GEPEA en particulier. C'est un très gros laboratoire, multisite, multitutelle et recouvrant de nombreux domaines du Génie des Procédés. Au sein de l'équipe Bioprocédés Appliqués aux Microalgues de nombreuses spécialités se croisent, entre microbiologistes, spécialistes de chimie analytique, et bien sûr de génie des procédés, travaillant sur différentes opérations unitaires. Mon approche multidisciplinaire est en phase avec les besoins du GEPEA.

Aujourd'hui une structuration de la dynamique bioraffinage des microalgues prend forme. Une question scientifique majeure émerge des premiers essais transverses que nous avons réalisés dans le cadre de la thèse de Shuli Liu : comment maîtriser l'impact de chaque étape de la culture et du bioraffinage, y compris le stockage, sur le devenir des composés cibles ? Au vu des publications et des congrès, cette question est d'actualité dans la communauté scientifique travaillant sur la valorisation

des bioressources, pas seulement sur les microalgues pour lesquelles tout est à faire, mais aussi dans des domaines aussi connus que le lait. Cette question met en exergue le besoin de compréhension de l'organisation des molécules à différentes échelles et le fort besoin d'intégration des différentes étapes de préparation de la biomasse. Je m'attacherai donc les prochaines années à construire une dynamique autour de cette démarche multiéchelle. Une autre question transverse est au cœur des travaux de développement des opérations de culture et de bioraffinage : la construction d'une filière économe en matière et en énergie ; Bien que la filière ne soit pas encore optimisée, des avancées sont en cours et il pourrait être intéressant d'évaluer quelles sont les étapes limitantes (la culture ou le bioraffinage) et les gains attendus par les futurs développements.

Bien évidemment, la recherche de financement est indispensable pour mener à bien mon projet de recherche. J'ai pour l'instant obtenu des financements nationaux (CNRS, ADEME) et régionaux. De solides collaborations sont en place et l'efficacité du consortium commence à être reconnue. Cela devrait faciliter l'accès aux financement type ANR. Maintenant que je suis bien implantée dans le laboratoire et la région, je souhaite développer mon réseau national et international pour enrichir le projet et pouvoir bénéficier d'autres sources de financement.

Conclusion

Dans ce document, j'ai résumé mes 18 années de recherche sur la "La filtration membranaire de composés organiques en phase aqueuse". Après 4 ans à l'AgroParisTech Massy au sein de l'UMR GENIAL (alors appelé ENSIA) et 9 ans passés à CentraleSupélec (alors appelé Ecole Centrale Paris) au sein du laboratoire LGPM, j'ai rejoint le CNRS et le GEPEA, où j'évolue depuis 5 ans. Depuis mes débuts je m'intéresse à la filtration de mélanges complexes que je me suis appliquée à décrire et maîtriser. J'ai étudié la filtration membranaire aux échelles que j'ai choisies d'appeler macroscopique (celle du procédé), microscopique (celle des interfaces) et nanoscopique (celle des molécules). Les besoins du laboratoire GEPEA dans le domaine du fractionnement des biomolécules issues des microalgues ont représenté pour moi l'opportunité de faire la synthèse de mes compétences pour proposer un projet de recherche très stimulant. Le poste de chargée de recherche CNRS m'offre une grande liberté que je souhaite mettre à profit pour acquérir des connaissances qui bénéficieront je l'espère aux communautés "Membrane" et "Bioraffinage".

Curriculum Vitae

Sommaire

Etat civil - Situation - Formation	128
Encadrements	130
Résumé des activités de recherche	131
Liste des projets et contrats	137
Enseignement	141
Responsabilités scientifiques et administratives	142
Publications et communications	143

Etat civil - Situation - Formation

Etat civil

Estelle MORIN épouse COUALLIER

date de naissance : 18/04/1977

Nationalité : Française

Situation : Mariée, 2 enfants (2007, 2008)

Situation actuelle

Depuis octobre 2013 : Chargée de recherche CNRS section 10

Laboratoire de rattachement : GEPEA UMR CNRS 6144

Adresse : CRTT, 37 boulevard de l'université, BP 406, 44602 SAINT-NAZAIRE Cedex

Tel : 02.40.17.26.67

Mail : estelle.couallier@univ-nantes.fr

Situations professionnelles antérieures

2006-2013 : Maître de conférences à CentraleSupélec

Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, LGPM EA 4038

2005-2006 : Attachée temporaire d'Enseignement et de Recherche à CentraleSupélec

Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, LGPM EA 4038

septembre 2004-août 2005 : Ingénieure de recherche, AgroParisTech, UMR INRA GENIAL, Massy

septembre 2001 - août 2004 : Doctorante, AgroParisTech, UMR INRA GENIAL, Massy

Formation

- 2001-2004 : Doctorat en Génie des Procédés de l'ENSIA (AgroParisTech), Massy
soutenance : 2 décembre 2004 ; directrice de thèse : Marie-Laure Lameloise
titre : Etude du recyclage en fermentation alcoolique des condensats d'évaporation
de vinasses de distilleries
- 2000-2001 : DEA en Génie des Procédés, option procédés membranaires
Université de Montpellier 2
- 1997-2001 : Ingénieure Chimiste de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (ENSCMu)

Encadrements

J'ai co-encadré 6 doctorants, 1 stage doctoral, 4 post-doctorants, et 9 stagiaires.

Doctorants			
Année	Nom Prénom	Financement - <i>situation actuelle</i>	taux d'encadrement
2017-2020 :	LIU Shuli	Cofinancement ADEME - Pays de la Loire <i>Doctorante</i>	30%
2014-2017 :	CLAVIJO RIVERA Erika	Bourse CNRS <i>Chargée de recherche, Chaire ABI, France</i>	30%
2010-2014 :	HABIBI Sepideh	Contrat Institut Carnot C3S <i>Resp. Environnement, Ville de Téhéran, Iran</i>	20%
2010-2013 :	MAI Zhoahuan	Bourse chinoise CSC <i>Chercheuse, Jiangxi Academy of Sciences, Chine</i>	70%
2008-2010 :	BAUDEQUIN Clément	Bourse CIFRE Dupont-de-Nemours <i>Entrepreneur, projet "MUOM", Aix-En-Provence</i>	50%
2005-2008 :	JAMIE FERRER Salvador	Bourse du Mexique CONACYT <i>Responsable R&D, CIATEC, CONACYT, Mexique</i>	50%

Post-doctorants, ATER et stages doctoraux		
Année	Nom Prénom	Financement
2018-2020 :	KUMAR RAJA Vinoth	post-doctorant RFI 3M-FOODGY <i>Assistant Professor, NIT Andhra Pradesh, Inde</i>
2016-2017 :	VILLAFANA LÓPEZ Liliana	post-doctorante Bourse du Mexique CONACYT <i>Chercheuse, CIATEC, CONACYT, Mexique</i>
2012-2013 :	VILLAFANA LÓPEZ Liliana	doctorante Bourse du Mexique CONACYT
2011-2012 :	ZHU Haochen	ATER ECP <i>Assistant Professor, Tongji University, Shanghai, Chine</i>
2008-2009 :	CASADEMONT Christophe	post-doctorat ECP <i>Ingénieur Procédé, AKKA Technologies, Toulouse</i>

Stagiaires			
Année	Nom Prénom	formation	niveau
2018 :	ABDUL RAJAB Puteri Nurnatasha	IUT Saint Nazaire	L2
2017 :	BINTI MOHD ASRI Ayuni	IUT Saint Nazaire	L2
2016-2017 :	LIU Shuli	Master international GTESD AgroParisTech	M2
2016 :	BIN HOUZAINI Mohammad Hazren	IUT Saint Nazaire	L2
2014 :	SAUTER Robin	INSA de Toulouse	M1
2012 :	APRONIA Kevin	IUT d'Orsay	L2
2010 :	HABIBI Sepideh	Master ECP	M2
2007 :	BAUDEQUIN Clément	ENSC Montpellier	M2
2006 :	VARSIER Sabrina	IUT d'Orsay	L2

Résumé des activités de recherche

Dans cette partie je présente les résumés de ma thèse et de celles que j'ai encadrées à CentraleSupélec et à l'Université de Nantes.

Résumé de ma thèse

Etude du recyclage en fermentation alcoolique des condensats d'évaporation de vinasses de distilleries

UMR INRA 1145 Génie Industriel Alimentaire, AgroParisTech

Directrice de thèse : Marie-Laure Lameloise

Collaborations : LETIAM, EA 4041, Université Paris Sud, Union Nationale des Groupements de Distillateurs d'Alcool.

Articles et communications : MORIN COUALLIER et collab. [2008, 2007, 2006, 2005]; COUALLIER et collab. [2006]; BES et collab. [2004]; MORIN et collab. [2003a,b,c,d, 2002]; LAMELOISE et MORIN [2002]

L'objectif de ce travail était l'étude du traitement et du recyclage en fermentation alcoolique des condensats d'évaporation de vinasses de distillerie. Ici, une analyse fine d'un milieu complexe a permis le choix d'un procédé de traitement autorisant le recyclage d'effluents dans l'industrie. Les condensats représentent une grande quantité d'eau qui ne peut être recyclée directement car cela provoque l'inhibition de la fermentation. L'origine de cette inhibition était mal connue et aucun traitement efficace n'avait été proposé jusque là. Tout d'abord, les effluents ont été analysés pour identifier les composés inhibiteurs qu'ils contiennent. Nous avons recherché l'origine de ces composés et vérifié qu'il n'était pas possible de limiter leur production. Les composés gênants ont été quantifiés et leur pouvoir inhibiteur seuls ou en mélange évalué grâce à un test de fermentation. Sur la base de ces résultats, des procédés de traitement de ces eaux ont été proposés, en particulier l'osmose inverse. Nous avons montré à l'aide des méthodes d'analyse et du test de fermentation

que l'augmentation du pH de traitement par osmose inverse permet d'obtenir des condensats traités de bonne qualité, autorisant leur recyclage. Ceci a pu être expliqué par les répulsions électrostatiques entre la membrane chargée négativement et la forme basique des acides gras, composés inhibiteurs majoritaires.

Résumé des thèses encadrées à CentraleSupélec

Conversion du formiate de sodium en acide formique et hydroxyde de sodium par procédés électromembranaires : rôle de la diffusion à travers les membranes et modélisation de l'électrodialyse à membranes bipolaires

J.S. Jaime Ferrer (2005-2008)

EA4038 Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris

Coencadrement : M. Rakib

Articles et communications : JAIME-FERRER et collab. [2009, 2008]; JAIME FERRER et collab. [2007a,b,c]

L'ensemble de ce travail répond à la fois à un besoin de compréhension des phénomènes limitant les procédés électromembranaires et à un besoin d'outils permettant de sélectionner les membranes les plus adaptées à un problème donné et de prévoir les rendements sur la base de quelques essais à l'échelle laboratoire. Le cas étudié était la régénération d'acide formique et de soude à partir de formiate de sodium, issu d'un effluent industriel. L'objectif principal était de mettre en évidence et quantifier les fuites d'acide formique, d'ions hydroxyde ou de formiate à travers les membranes lors de la régénération d'acide formique et de soude par électrodialyse à membrane bipolaire (EDMB). Un modèle macroscopique prédictif basé sur les bilans de matière a été construit à partir des concentrations initiales, de la densité de courant, de l'évolution de la température et des coefficients de transfert mesurés préalablement. Il permet d'estimer l'évolution des concentrations des différentes espèces ainsi que le rendement faradique attendu. Les résultats de ce modèle ont été validés par des expériences sur deux pilotes d'EDMB à deux et à trois compartiments.

Conception d'une unité mobile pour le post-traitement d'eau utilisée pendant des opérations d'extinction d'incendie

C. Baudequin (2008-2011)

EA4038 Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris

Collaboration : R. Severac, M. Pabon, Dupont de Nemours France SAS, Mantes laVille, France

Coencadrement : M. Rakib

Articles et communications : BAUDEQUIN et collab. [2014, 2011b, 2012, 2011a, 2010, 2009]; MORIN COUALLIER et collab. [2008]

Le premier objectif de cette thèse était de concevoir une unité mobile de traitement d'eau d'extinction d'incendie, pour retenir les tensioactifs fluorés utilisés. Au vu des contraintes de faible encombrement, de limitation des quantités de matière à transporter puis à incinérer, de simplicité de mise en œuvre, de robustesse face à un effluent dont la composition peut varier, l'électrocoagulation couplée à l'osmose inverse ont

été sélectionnées. Les conditions adéquates de traitement de ces eaux ont été déterminées. Les tensioactifs, composés majoritaires des mousses extinctrices, sont des composés amphiphiles dont le comportement aux interfaces solide-liquide des procédés sélectionnés pour le traitement a été étudié. En électrocoagulation des hypothèses ont été émises sur le rôle des particules sur l'efficacité de cette étape. En osmose inverse, un modèle macroscopique du colmatage des membranes dû à l'adsorption des tensioactifs a été construit. Il couple un modèle de résistances en série et une loi d'adsorption de type Langmuir et permet de retrouver les valeurs de flux de perméat en fonction de la concentration en tensioactifs. L'étude du comportement des composés à l'échelle microscopique n'a pu être approfondie ici et représente une des perspectives de ce travail.

Membrane processes for water and wastewater treatment : study and modeling of interactions between membrane and organic matter

Z. Mai (2010-2013)

EA4038 Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris

Coencadrement : M. Rakib

Collaborations : Bernard Rousseau (Directeur de recherche UMR 8000 CNRS, Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud 11), Murielle Rabiller Baudry (professeur, UMR CNRS 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université Rennes 1)

Articles et communications : MAI et collab. [2016, 2014, 2015, 2012]

Ce travail est la suite de la thèse de Clément Baudequin. L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence le comportement à l'échelle microscopique de composés organiques (les tensioactifs) au cours des procédés membranaires. Pour cela des outils expérimentaux et de modélisation ont été mis au point. Les méthodes de caractérisation expérimentale des mélanges complexes et de l'état de surface des solides utilisés étaient entre autres la construction d'isothermes d'adsorption et la mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte posée. L'outil de simulation du comportement des composés en phase liquide et à l'interface liquide-solide permettant une description à une échelle plus fine que celle atteignable expérimentalement était la DPD (Dynamique Particulaire Dissipative). Le cas étudié était celui de la filtration de solutions modèles de tensioactifs par osmose inverse. Une première étape a permis de simuler l'agrégation des tensioactifs en solution et de retrouver les valeurs expérimentales des concentrations micellaires critiques de trois tensioactifs anioniques. L'étude de l'adsorption des tensioactifs sur une membrane d'osmose inverse a été réalisée et a permis de mettre en évidence l'organisation des composés à l'échelle locale.

Caractérisation multi-échelles d'un système de filtration en présence d'un biofilm

S. Habibi (2010-2014)

EA4038 Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris

Coencadrement : M. Rakib, F. Lopes (LGPM), B. Goyeau et F. Bellet (EM2C, CNRS UPR 288)

Collaboration : Murielle Rabiller Baudry (professeur, UMR CNRS 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université Rennes 1)

Articles et communications : HABIBI et collab. [2013, 2012]

Ce projet avait pour objectif de construire une modélisation macroscopique du milieu poreux constitué d'une membrane colmatée par un biofilm. Ce modèle est basé sur une description locale des phénomènes puis sur le changement d'échelle par prise de moyenne volumique dans le cas de deux sous-systèmes (membrane et biofilm). La thèse de S. Habibi a constitué une première étape au cours de laquelle des outils méthodologiques ont été développés. Deux parties ont été principalement étudiées : le colmatage en volume de la membrane par des protéines et le développement du biofilm en surface. Les équations locales sont basées sur les résultats expérimentaux d'expériences dédiées, comme la construction d'isothermes d'adsorption de protéines sur la membrane.

Résumé des thèses encadrées à l'Université de Nantes

Production de biocarburant de troisième génération : étude physicochimique du comportement d'un broyat de microalgues et de la séparation par procédés membranaires des lipides qu'il contient

Erika Patricia CLAVIJO RIVERA (2014-2017)

GEPEA UMR CNRS 6144 Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, Université de Nantes

Coencadrement : Patrick Bourseau (professeur Université Bretagne Sud-GEPEA), Cécile Monteux (chargée de recherche, UMR CNRS 7615, ESPCI, Paris)

Collaboration : Matthieu Frappart (maître de conférence Université de Nantes, GEPEA), Alain Riaubanc et Claude Genot (chargé de recherche et directrice de recherche, BIA UR INRA 1268, Nantes)

Articles et communications : CLAVIJO RIVERA et collab. [2018]; CLAVIJO et collab. [2017a,b, 2016]

Ce travail est développé dans un contexte de bioraffinage de produits issus de microalgues. L'objectif principal était d'étudier la filtration membranaire de lipides produits par des microalgues ainsi que de comprendre les phénomènes physicochimiques pouvant avoir lieu à l'interface liquide-liquide lors de la séparation. Pour cela, trois axes de recherche ont été suivis. Initialement, sur la base de la caractérisation d'un broyat réel de la microalgue *P. kessleri*, cultivée en conditions de carence en azote, un mélange synthétique constitué d'une émulsion d'huile dans l'eau a été préparé. Une composition spécifique a été définie et un protocole d'émulsification a été établi. Deuxièmement, le comportement des surfactants de l'émulsion à l'interface huile/eau et air/eau a été évalué par la méthode de la goutte pendante et de la balance de Langmuir. La tension interfaciale à l'équilibre, la dynamique d'adsorption (interface huile/eau) et les isothermes de compression (interface air/eau) ont été ainsi déterminées. Finalement, afin d'évaluer la séparation des lipides de l'émulsion par des procédés membranaires, les performances de plusieurs membranes hydrophobes et hydrophiles (polyéthersulfone, polyfluorure de vinylidène, polyacrylonitrile) de micro et ultrafiltration ont été examinées. En complément, afin de fournir des éléments permettant d'évaluer le lien entre les propriétés de l'interface huile/eau et les performances de la filtration, l'évolution de la taille de gouttelettes et l'apparition du phénomène de coalescence et de colmatage au cours de la filtration, ont été analysés.

Fractionnement de biomolécules issues de microalgues par filtration membranaire : Impact du milieu complexe sur les performances du procédé

Shuli LIU (2017-2020)

GEPEA UMR CNRS 6144 Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, Université de Nantes

Coencadrement : Patrick Bourseau (professeur Université Bretagne Sud-GEPEA), Matthieu Frappart (maître de conférences IUT Saint-Nazaire)

Articles et communications : LIU et collab. [2018]

Le sujet concerne le bioraffinage de microalgues pour la production de biocarburants de 3ème génération et de produits biosourcés. Il vise à étudier le fractionnement par filtration membranaire des lipides valorisables en biocarburants et des biomolécules de type protéines hydrosolubles, valorisables en agroalimentaire.

Le bioraffinage consiste à broyer les microalgues en phase aqueuse puis à séparer les fragments cellulaires et les composés libérés. Au cours du broyage, les composés issus des cellules se réorganisent dans la phase aqueuse pour former un mélange complexe. Les procédés membranaires sont adaptés pour le fractionnement de ces mélanges. Dans le cas du bioraffinage, le verrou au développement des procédés est le manque de connaissances sur l'organisation des composés. Cette organisation impacte directement les performances de la séparation. L'objectif de cette thèse est de lever ce verrou. Les interactions entre les lipides et les composés hydrosolubles en mélange seront donc étudiées, ainsi qu'à l'interface avec la membrane au cours de la filtration. En se basant sur une meilleure compréhension des interactions et du colmatage, nous pourrions proposer des stratégies de fractionnement, c'est à dire de récupération de fractions enrichies en lipides et composés hydrosolubles, en optimisant les performances de filtration : flux de perméation, sélectivité, nettoyabilité. Les méthodes et résultats de cette étude indispensable pour maîtriser le bioraffinage de microalgues, seront utiles pour d'autres applications comme le traitement d'effluents et la valorisation de divers fluides alimentaires ou biotechnologiques.

Liste des projets et contrats

Ci-dessous sont présentés les projets internationaux, nationaux, régionaux et les contrats dont le financement a été obtenu. J'ai également déposé trois projets ANR (2 Jeune Chercheuse, 1 projet de recherche collaborative) et participé à la rédaction d'un projet européen mais ils n'ont pas été retenus malgré des évaluations favorables. Pour 2019, j'ai soumis un projet ANR et je participe à la rédaction d'un projet européen.

Projets internationaux

2015-2017 : Mexique - post-doctorat de 2 ans de Liliana Villafaña López	
Financement :	CONACYT, Mexique (Salaire)
Sujet :	Membrane for the biorefinery of microalgae : study of the fractionation process
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	M. Frappart (GEPEA, Saint Nazaire)
Articles et com. :	LIU et collab. [2018]; VILLAFAÑA LÓPEZ et collab. [2017a,b]
2015-2016 : Chine - Programme de collaboration	
Financement :	NSFC, Chine
Sujet :	Fouling mechanism during integrated membrane process for ammonia nitrogen removal from rare earth industry effluents
Rôle :	Participante
Collaboration :	Z. Mai (Energy research institute, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang, China)
2010-2013 : Chine - Bourse de thèse	
Financement :	CSC, Chine
Sujet :	Membrane processes for water and wastewater treatment : study and modeling of interactions between membrane and organic matter
Rôle :	Porteuse, Co-Encadrante
Collaboration :	M. Rakib (ECP), B. Rousseau (LCP, Université Paris Sud Orsay)
Articles et com. :	MAI et collab. [2016, 2014, 2015, 2012]

Projets nationaux

2017-2020 : Cofinancement de thèse de Shuli LIU	
Financement :	ADEME (1/2 bourse de thèse)
Sujet :	Fractionnement de biomolécules issues de microalgues par filtration membranaire : Impact du milieu complexe sur les performances du procédé
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	P. Bourseau, M. Frappart (GEPEA, Saint Nazaire)
Articles et com. :	LIU et collab. [2018]
2014-2017 : CNRS - Mission interdisciplinaire énergie - Projets fédérateurs 2014 - Algues-Molécules-Territoire	
Financement :	CNRS (Bourse de thèse de Erika Clavijo + 60k€)
Sujet :	Bioraffinage de microalgues pour la production de biocarburant de troisième génération : étude multiéchelle, de la molécule au territoire
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	M. Frappart et P. Bourseau (GEPEA), C. Monteux (SIMM , ESPCI Paris), B. Rousseau (LCP, Université Paris Sud Orsay), B. Trouillet (LETG-Nantes Géolittomer)
Articles et com. :	COUALLIER et collab. [2018b]; CLAVIJO RIVERA et collab. [2018]; COUALLIER [2018]; CLAVIJO et collab. [2017b,a]; COUALLIER et collab. [2016]; CLAVIJO et collab. [2016]; CHADENAS et collab. [2016]; COUALLIER et collab. [2015]
2014 : PTI 2014 – Physique théorique et ses interfaces	
Financement :	CNRS (5k€)
Sujet :	Etude expérimentale et simulation moléculaire des interactions entre composés issus d'un broyat de microalgues cultivées pour la production de biocarburant
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	M. Frappart et P. Bourseau (GEPEA), C. Monteux (SIMM , ESPCI Paris), B. Rousseau (LCP, Université Paris Sud Orsay)
Articles et com. :	COUALLIER et ROUSSEAU [2014a,b]

Projets régionaux

2019-2022 :	Next Junior Talent porté par Patricia Abellan : projet e-BRIDGE, Bridging the gap between structure and properties using advanced electron microscopy
Financement :	i-site NExT (611k€) avec entre autres une thèse coencadrée
Sujet :	Local organization of biomolecules during the filtration process
Rôle :	partenaire et codirectrice de thèse
Collaboration :	P. Abellan, P. Moreau (IMN, Nantes), M. Anton, A. Riaublanc, B. Novales (BIA, INRA , Nantes)
2018-2020 :	3M-FOODGY, RFI Food for Tomorrow - Cap Aliment
Financement :	Région Pays de la Loire (85k€ dont 18 mois de post-doctorat)
Sujet :	Membrane fractionation of bioMolecules from Microalgae for FOOD, health and enerGY : characterisation of the membrane fouling
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	M. Frappart (GEPEA, Saint Nazaire), A. Szymczyk et M. Rabiller-Baudry (ISCR, Rennes), A. Riaublanc et C. Genot (BIA, INRA, Nantes), S. Alvarez Blanco et M. I. Iborra Clar (Universitat Politècnica de València)
2018 :	COLIPROM
Financement :	Université Bretagne Loire (6 mois de post-doctorat)
Sujet :	Fractionnement de broyats de microalgues riches en triglycérides par procédés membranaires : mise au point de méthodes de caractérisation physico-chimique du COLmatage par les LIpides et les PROtéines des Membranes de filtration.
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	A. Szymczyk et M. Rabiller-Baudry (ISCR, Rennes)
2017-2020 :	Cofinancement de thèse de Shuli LIU
Financement :	Région Pays de la Loire (1/2 bourse de thèse)
Sujet :	Fractionnement de biomolécules issues de microalgues par filtration membranaire : Impact du milieu complexe sur les performances du procédé
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	P. Bourseau, M. Frappart (GEPEA, Saint Nazaire)

2016-2017 : MACCLIME	
Financement :	Europole Mer - Sciences et Ingénieries Marines (12k€)
Sujet :	Fractionnement de broyats de MicroAlgues riches en triglycérides par procédés membranaires : mise au point de méthodes de Caractérisation physico-chimique du Colmatage par les Lipides des MEMbranes de filtration
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	A. Szymczyk et M. Rabiller-Baudry (ISCR, Rennes), M. Frappart (GEPEA, Saint Nazaire)
Articles et com. :	SZYMCZYK et collab. [2018]; DREVET et collab. [2017]
2015-2016 : Cofinancement du projet CNRS Algues-Molécules-Territoire	
Financement :	Institut Universitaire Mer et Littoral (IUML) (4,5k€)
Sujet :	Intégration en zone littorale d'une unité industrielle basée sur la culture et le bioraffinage de microalgues
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	B. Trouillet, P. Pottier, C. Chadenas et E. Chauveau (LETG-Nantes Géolittomer)

Contrats

2010 - 2013 : Projet CARNOT C3S	
Financement :	CARNOT C3S (180k€ dont la bourse de thèse de Sepideh Habibi)
Sujet :	Caractérisation multi-échelles d'un système de filtration en présence d'un biofilm
Rôle :	Co-porteuse
Collaboration :	M. Rakib et F. Lopes (LGPM, Centrale Supélec), B. Goyeau et F. Bellet (EM2C, Centrale Supélec)
Articles et com. :	HABIBI et collab. [2013, 2012]
2008 - 2011 : Contrat CIFRE DuPonts de Nemours	
Financement :	DuPonts de Nemours (stage M2 et thèse de Clément Baudequin, accompagnement 60K€)
Sujet :	Conception d'une unité mobile pour le post-traitement d'eau utilisée pendant des opérations d'extinction d'incendie
Rôle :	Porteuse
Collaboration :	M. Rakib (LGPM, Centrale Supélec), R. Severac, M. Pabon (DuPonts de Nemours)
Articles et com. :	BAUDEQUIN et collab. [2014, 2011b, 2012, 2011a, 2010, 2009]; MORIN COUALLIER et collab. [2008]

Enseignement

Enseignement depuis octobre 2013

Depuis que je suis au CNRS j'ai choisi de garder une activité d'enseignement parce que j'ai plaisir à transmettre mes connaissances et mon goût pour la recherche, mais aussi pour être en contact avec des élèves qui pourraient poursuivre en thèse, comme Shuli LIU (Master AgroParisTech) ou en stage, comme Natasha, Ayuni et Hazren.

Etablissement	Nom du cours	Niveau	Volume horaire
AgroParisTech	Traitement des eaux industrielles	M2 International	6h
AgroParisTech	Culture et bioraffinage de microalgues	Ing. 3A, M2	2h
IMT Atlantique	Membrane processes and water treatment	M1 International	10h
IMTA/ Polytech Nantes	Membrane filtration for microalgae biorefining	M2 International	6h
CentraleSupélec	Procédés membranaires et bioraffinage	Ing. 2A, M1	6h
IUT de Saint-Nazaire	Traitement de l'eau	IUT 1A, L1	15h cours/TD

Enseignement avant octobre 2013 à CentraleSupélec

En tant que maître de conférences, j'avais la responsabilité d'une activité majeure de première année d'ingénieur, l'enjeu Environnement. Cette activité comprenait des cycles de conférences, des visites d'usines, la réalisation de projets industriels sur toute l'année scolaire avec 4 soutenances par an, 70-85 étudiants concernés par an, 15-20 projets avec chacun un client industriel et un encadrant. J'étais également responsable de plusieurs cours et travaux pratiques.

Etablissement	Nom du cours	Niveau	Volume horaire
CentraleSupélec	Responsable Enjeu Environnement	Ing. 1A, L3	Resp. et encadrante
CentraleSupélec	Traitement de l'eau et protection des nappes	Ing. 2A, M1	Resp. + 9h cours
CentraleSupélec	Les procédés membranaires	Ing. 3A, M2	Resp. + 9h cours
CentraleSupélec	Traitement de l'eau	Ing. 3A, M2	Resp. + 18h cours
CentraleSupélec	TP Analyses chimiques et biologiques de l'eau	Ing. 3A, M2	Resp.
CentraleSupélec	TP Procédés membranaires	Ing. 3A, M2	Resp.
Univ. de Guanajuato, Mexique	Water treatment and membrane processes	M2 (2011)	10h

Responsabilités scientifiques et administratives

Encadrements

6 thèses de doctorat dont 5 soutenues, 1 stage doctoral, 4 post-doctorats/ATER, 4 stages de Master, 5 stages IUT

Projets

Porteuse de 2 projets internationaux, 3 projets nationaux, 5 projets régionaux et 2 contrats

Vie de l'établissement et de l'unité

- Co-animation de la thématique bioraffinage avec Luc Marchal au GEPEA (2016-aujourd'hui)
- Membre du jury d'évaluation des doctorants de l'école doctorale SPIGA (2016)
- Membre du Conseil d'Administration de Centrale Paris (2012-2013)
- Membre du comité de pilotage du laboratoire LGPM (2006-2008)

Rayonnement

- Membre du Club Français des Membranes (CFM), de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), de la European Membrane Society (EMS)
- Membre du comité d'organisation du congrès MEMPRO VI (Juin 2017), du comité scientifique de MEMPRO V (Toulouse, avril 2014)
- Chairwoman pour la journée des doctorants du CFM (avril 2016)
- Membre de deux comités de thèse de V. Montalescot (Université de Nantes, GEPEA, 2012-2015) et de Jeanne Combes (Chaire Agro-biotechnologies Industrielles (ABI) - AgroParisTech, 2018-2021)
- Membre de quatre jurys de recrutement de maîtres de conférences (Laboratoire de Génie industriel, ECP, 2011; l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1, 2014; Laboratoire Aliments Bioprocédés Toxicologie Environnements, Université de Caen, 2017; Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, 2018)
- Membre de trois jurys de thèse de L. Villafañá López (Guanajuato, Mexique, 2014), M. Ding (Université Rennes 1, France, 2015), Y. Hanafi-Kourde (Université Rennes 1, France, 2017)
- Membre du jury d'HDR de L. Firdaous (Université de Lille, 2018)
- Expert pour l'évaluation de dossiers pour l'ANR (2013)
- Expert pour l'évaluation d'un projet de recherche interdisciplinaire, Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale (Hes.so, 2014)
- Expert pour l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT, 2016, 2018)
- Reviewer pour les journaux internationaux : Separation and Purification Technology, Journal of Membrane Science, Chemical Engineering Science, Chimica Oggi- Chemistry Today
- 1 conférence invitée

Publications et communications

Publications dans des revues à comité de lecture

En plus de celles citées ci-dessous, trois publications sont en cours de soumission sur la filtration membranaire appliquée au fractionnement des biomolécules issues des microalgues.

1. COUALLIER, E., A. RIAUBLANC, E. DAVID BRIAND B. ROUSSEAU. 2018b, « Molecular simulation of the water-triolein-oleic acid mixture : Local structure and thermodynamic properties », *The Journal of Chemical Physics*, 148, 18, doi: 10.1063/1.5021753, 184 702, ISSN 0021-9606. URL <https://doi.org/10.1063/1.5021753>
2. CLAVIJO RIVERA, E., V. MONTALESCOT, M. VIAU, D. DROUIN, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, C. MONTEUX E. COUALLIER. 2018, « Mechanical cell disruption of *parachlorella kessleri* microalgae : Impact on lipid fraction composition », *Bioresour Technol*, 256, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.148, 77–85, ISSN 1873-2976 (Electronic) 0960-8524 (Linking). URL <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29433049>
3. MAI, Z., V. BUTIN, M. RAKIB, H. ZHU, M. RABILLER-BAUDRY E. COUALLIER. 2016, « Influence of bulk concentration on the organisation of molecules at a membrane surface and flux decline during reverse osmosis of an anionic surfactant », *Journal of Membrane Science*, 499, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.012>, 257–268, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815302404>
4. MAI, Z., E. COUALLIER, M. RAKIB B. ROUSSEAU. 2014, « Parameterization of a mesoscopic model for the self-assembly of linear sodium alkyl sulfates », *J Chem Phys*, 140, 20, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4875515>, 204 902, ISSN 1089-7690 (Electronic) 0021-9606 (Linking). URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24880320>
5. BAUDEQUIN, C., Z. MAI, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC, M. PABON E. COUALLIER. 2014, « Removal of fluorinated surfactants by reverse osmosis – role of surfactants in membrane fouling », *Journal of Membrane Science*, 458, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.063>, 111–119, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814000866>
6. BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC M. PABON. 2011b, « Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation–filtration », *Separation and Purification Technology*, 76, 3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.016>, 275–282, ISSN 1383-5866. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586610004399>
7. JAIME-FERRER, J. S., E. COUALLIER, P. VIERS M. RAKIB. 2009, « Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide : Modelling », *Journal of Membrane Science*, 328, 1–2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.058>, 75–80, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808009393>
8. MORIN COUALLIER, E., C. FARGUES, R. LEWANDOWSKI, M. DECLOUX M.-L. LAMELOISE. 2008, « Reducing water consumption in beet distilleries by recycling the condensates to the fermentation phase », *Journal of Cleaner Production*, 16, 5, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.02.009>, 655–663, ISSN 0959-6526. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652607000479>

9. JAIME-FERRER, J. S., E. COUALLIER, P. VIERS, G. DURAND M. RAKIB. 2008, « Three-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide : Role of diffusion of molecular acid », *Journal of Membrane Science*, 325, 2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.059>, 528–536, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808007382>
10. MORIN COUALLIER, E., J. BLETON, M. L. LAMELOISE A. TCHAPLA. 2007, « Quantification of deformed peaks in capillary gas chromatography (cgc) : Application to simultaneous analysis of free fatty acids and less polar compounds in aqueous distillery effluent », *Analytica Chimica Acta*, 583, 2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.024>, 259–265, ISSN 0003-2670. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326700602099X>
11. JAIME FERRER, J., E. COUALLIER, M. RAKIB G. DURAND. 2007a, « Electrochemical determination of acidity level and dissociation of formic acid/water mixtures as solvent », *Electrochimica Acta*, 52, 19, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.058>, 5773–5780, ISSN 0013-4686. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468607003155>
12. MORIN COUALLIER, E., B. SALGADO RUIZ, M.-L. LAMELOISE M. DECLOUX. 2006, « Usefulness of reverse osmosis in the treatment of condensates arising from the concentration of distillery vinasses », *Desalination*, 196, 1–3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.002>, 306–317, ISSN 0011-9164. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406004437>
13. COUALLIER, E. M., T. PAYOT, A. P. BERTIN M. L. LAMELOISE. 2006, « Recycling of distillery effluents in alcoholic fermentation - role in inhibition of 10 organic molecules », *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 133, 3, doi: 10.1385/abab:133:3:217, 217–237, ISSN 0273-2289. URL <https://link.springer.com/article/10.1385/ABAB:133:3:217>
14. MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, A. TCHAPLA M. DECLOUX. 2003c, « Analyse des condensats de distillerie en vue de leur traitement et de leur recyclage », *Industries Alimentaires et Agricoles*, Juillet/Août, 15–21. URL <http://www.revue-iaa.fr/revues/a-96/>
15. DARNON, E., E. MORIN, M. BELLEVILLE G. RIOS. 2003, « Ultrafiltration within downstream processing : some process design considerations », *Chemical Engineering and Processing*, 42, 299–309. URL [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00053-3)
16. LAMELOISE, M. E. MORIN. 2002, « Gestion de l'eau dans les industries des sucres : traitement des condensats d'évaporation en vue de leur recyclage », *Industries Alimentaires et Agricoles, actualités techniques*, juillet, 36–40. URL <http://www.revue-iaa.fr/revues/a-70/>

Conférence invitée

1. COUALLIER, E. 2018, « Fractionnement de biomolécules issues des microalgues : exemple du couplage entre broyage et filtration membranaire », *journée « Microalgues : de l'optimisation à la valorisation »*, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), Pomacle, France

Communications dans des congrès internationaux

1. COUALLIER, E., S. LIU, E. CLAVIJO RIVERA, L. VILLAFANA LÓPEZ, P. BOURSEAU M. FRAPPART. 2018a, « Membrane filtration for the recovery of lipids from microalgae extracts (poster) », *Algaeurope*, Amsterdam, Holland
2. LIU, S., L. VILLAFANA LÓPEZ, E. CLAVIJO RIVERA, P. BOURSEAU, M. FRAPPART E. COUALLIER. 2018, « Membrane filtration for the recovery of lipids from microalgae extracts (oral) », *Euromembrane*, Valencia, Spain
3. SZYMCZYK, A., V. DREVET, S. LIU, E. CLAVIJO RIVERA, L. VILLAFANA LÓPEZ, M. RABILLER BAUDRY, E. COUALLIER M. FRAPPART. 2018, « Using electrokinetic leakage to probe internal fouling of ultrafiltration membranes (poster) », *Euromembrane*, Valencia, Spain
4. CHAUNIER, L., B. DUCHEMIN, E. COUALLIER, G. DELLA VALLE, D. LOURDIN, A.-L. REGUERRE E. LEROY. 2018, « Fusion bonding behavior of plasticized corn proteins in fused deposition modeling process (oral) », *34th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-32)*, Taipei, Taiwan. URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01823576>
5. VILLAFANA LÓPEZ, L., E. CLAVIJO, S. LIU, E. COUALLIER M. FRAPPART. 2017a, « Shear-enhanced membrane filtration of synthetic microalgae lipid fractions for applications in biorefinery (poster) », *6th congress of the international society for applied phycology (ISAP)*, Nantes, France
6. DREVET, V., E. CLAVIJO, L. VILLAFANA LÓPEZ, M. FRAPPART, E. COUALLIER, A. SZYMCZYK M. RABILLER BAUDRY. 2017, « Characterisation of the fouling of an ultrafiltration polyethersulfone membrane fouled by an emulsion modelling lipids issued from microalgae (poster) », *ICOM*, San Francisco, USA
7. CLAVIJO, E., L. VILLAFANA LÓPEZ, S. LIU, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, C. MONTEUX E. COUALLIER. 2017a, « Understanding microalgae lipids recovery by membrane processes : cross flow filtration of a representative synthetic mixture (o/w emulsion) (oral) », *10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE)*, Barcelone, Spain
8. COUALLIER, E., E. CLAVIJO, C. MONTEUX B. ROUSSEAU. 2016, « Lipids behaviour in aqueous solution of disrupted microalgae cultivated under nitrogen starving conditions : molecular simulation compared to experimental study of representative synthetic mixtures (poster) », *12th international conference on Renewable Ressources and Biorefineries*, Ghent, Belgium
9. CLAVIJO, E., V. MONTALESCOT, M. VIAU, D. KUCMA, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, C. MONTEUX E. COUALLIER. 2016, « Characterization of lipids produced by *parachlorella kessleri*, cultured under nitrogen starving conditions (oral) », *12th international conference on Renewable Ressources and Biorefineries*, Ghent, Belgium
10. CHADENAS, C., E. CHAUVEAU E. COUALLIER. 2016, « Geographical analysis for the integration of a microalgae production and biorefining unit in “pays de la loire” (oral) », *Interdisciplinary conference OCEANEXT*, Nantes, France
11. MAI, Z., V. BUTIN, M. RAKIB, H. ZHU, M. RABILLER BAUDRY E. COUALLIER. 2015, « Fouling of ro membranes by surfactants (oral) », *Engineering with Membranes*, Beijing, China

12. COUALLIER, E. B. ROUSSEAU. 2014b, « Multiscale simulation of grinded microalgae fractionation : application to biofuel production (poster) », *Multiscale Modelling of Condensed Phase and Biological Systems*, Manchester, UK
13. VILLAFANA LÓPEZ, L., M. D. P. GONZÁLEZ MUÑOZ, E. COUALLIER M. ÁVILA RODRÍGUEZ. 2013, « Adsorption of an anionic surfactant on polyethersulfone (pes) membranes and their characterization (poster) », *POLYMAT*, Oaxaca, Mexique
14. HABIBI, S., F. BELLET, E. COUALLIER, F. LOPES, B. GOYEAU M. RAKIB. 2013, « Upscaled modeling of microfiltration membrane fouling by protein adsorption (oral) », *5th International Conference on Porous Media (Interpore)*, Prague, Czech Republic
15. MAI, Z., E. COUALLIER, H. ZHU, B. ROUSSEAU M. RAKIB. 2012, « Mechanisms of ro membrane fouling by surfactants : A combination of experiments and simulation studies (poster) », *Euromembrane*, 44, London, UK, ISBN 1877-7058, 1751–1752, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.935>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812039550>
16. HABIBI, S., F. BELLET, F. LOPES, E. COUALLIER, B. GOYEAU M. RAKIB. 2012, « Modeling of mf/uf membrane fouling by a protein : A new multiscale approach (poster) », *Euromembrane*, 44, London, UK, ISBN 1877-7058, 1842–1843, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.970>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812039902>
17. BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, Z. MAI, M. RAKIB, I. DEGUERRY R. SEVERAC. 2012, « Fouling of reverse osmosis membranes by hydrocarbonated and fluorinated surfactants contained in firefighting water (poster) », *Euromembrane*, 44, London, UK, ISBN 1877-7058, 1753–1755, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.936>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812039562>
18. BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC M. PABON. 2011a, « Fouling of ro membrane by hydrocarbonated and fluorinated surfactants contained in firefighting water : measure and characterization (oral) », *ICOM*, Amsterdam, Holland
19. BAUDEQUIN, C., R. SEVERAC, M. PABON, E. COUALLIER M. RAKIB. 2009, « Design of a mobile post-treatment unit for the water used during fire extinguishment (oral) », *4th Foam Seminar*, Bolton, UK
20. COUALLIER, E., M. RAKIB, C. BAUDEQUIN, R. SEVERAC M. PABON. 2008, « Separation of fluorinated surfactants from firefighting water by membrane processes (oral) », *7th World Surfactants Congress (CESIO)*, Paris, France
21. GUYOMARC'H, J., E. MORIN, A. GOUTARD F. MERLIN. 2005, « Experimental oilweathering studies in hydraulic canal and open pool to predict oils behavior in case of casual spillage (communication orale) », *International Oil Spill conference*, 2001, Tampa, Florida, USA, 1541–1546

Communications dans des congrès et colloques nationaux

1. COUALLIER, E. B. ROUSSEAU. 2018, « Simulation d'une interface entre un mélange trioléine-acide oléique et l'eau : analyse de la tension interfaciale et de l'organisation des lipides (oral). », *Journées scientifiques*,

Université de Nantes - Travaux scientifiques basés sur le calcul intensif (HPC) dans la région des Pays de la Loire, Nantes, France

2. VILLAFANA LÓPEZ, L., S. LIU, E. CLAVIJO, P. BOURSEAU, E. COUALLIER M. FRAPPART. 2017b, « Filtration d'une émulsion représentative d'un extrait de microalgues pour la concentration des lipides : Comparaison des filtrations dynamique et tangentielle (poster) », *MemPro 6*, Saint-Malo, France
3. CLAVIJO, E., L. VILLAFANA LÓPEZ, S. LIU, V. DREVET, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, A. SZYMCHYK, M. RABILLER BAUDRY E. COUALLIER. 2017b, « Filtration d'une émulsion représentative d'un extrait de microalgues pour la concentration des lipides : choix de membrane et caractérisation du colmatage (poster) », *MemPro 6*, Saint-Malo, France
4. COUALLIER, E. B. ROUSSEAU. 2014a, « Modeling of membrane fractionation of grinded microalgae for biofuel production (poster) », *MemPro 5*, Toulouse, France
5. BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC M. PABON. 2010, « Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation-filtration (poster) », *MemPro 4, Integration des membranes dans les procédés*, Marseille, France
6. JAIME FERRER, J., E. MORIN COUALLIER, G. DURAND M. RAKIB. 2007c, « Régénération d'acide formique par électrodialyse à membranes bipolaires à deux compartiments : Etude de la diffusion du formiate à travers les membranes », *SFGP*, Saint-Etienne, France
7. JAIME FERRER, J., E. MORIN COUALLIER, G. DURAND M. RAKIB. 2007b, « Régénération de l'acide formique à partir de formiate de sodium par électrodialyse à membranes bipolaires à trois compartiments : rôle de la diffusion de l'acide à travers les membranes et modélisation », *SFGP*, Saint-Etienne, France
8. MORIN COUALLIER, E., B. SALGADO RUIZ, M. LAMELOISE M. DECLOUX. 2005, « intérêt de l'osmose inverse pour le traitement des condensats issus de la concentration des vinasses de distillerie (poster) », *SFGP*, Toulouse, France
9. BES, M., E. MORIN, C. FARGUES M. LAMELOISE. 2004, « Etude du piégeage de molécules cibles par différents contacteurs liquide / solide (communication orale) », *PROSETIA*, Toulouse, France
10. MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, A. TCHAPLA M. DECLOUX. 2003d, « Analyse des condensats de distillerie en vue de leur traitement et de leur recyclage (oral) », *SFGP*, Saint-Nazaire, France
11. MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, I. SOUCHON, F. PIERRE V. ATHES. 2003b, « Traitement des effluents de procédés peu chargés en vue de leur valorisation (communication orale) », *PROSETIA*, Rennes, France
12. MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, M. DECLOUX A. TCHAPLA. 2003a, « Mise au point de l'analyse d'effluents aqueux de distillerie par gc/sm, comparaison de protocoles de préparation d'échantillons (poster) », *SEP*, Lyon, France
13. MORIN, E., M. LAMELOISE, M. DECLOUX, J. BLETON P. GIAMPAOLI. 2002, « Étude du traitement des condensats d'évaporation issus de la concentration des vinasses de distillerie en vue de leur recyclage en fermentation (communication orale) », *PROSETIA*, Compiègne, France

Autres communications

1. COUALLIER, E., M. FRAPPART, P. BOURSEAU, B. TROUILLET, B. ROUSSEAU C. MONTEUX. 2015, « Bioraffinage de microalgues pour la production de biocarburant de 3ème generation : etude multiéchelle, de la molecule au territoire (oral) », *Colloque CNRS Défi Transition Energétique*, Paris, France
2. COUALLIER, E. M. RAKIB. 2010, « Procédés de séparation par membranes : les milieux poreux au service du traitement de l'eau (oral) », *Colloque Milieux Poreux, Ecole Centrale Paris*, Châtenay-Malabry, France

Annexes

Sommaire

A	La dynamique moléculaire gros grain	149
A.1	Définition des forces en DM	149
A.2	Le champ de force	151
A.3	Calcul de la tension interfaciale	152
B	La dynamique particulaire dissipative	153
B.1	Définition des forces en DPD	153
B.2	Choix du champ de force	155
B.3	Détails de certains paramètres	156

A La dynamique moléculaire gros grain

A.1 Définition des forces en DM

En DM, les forces agissant sur chaque particule sont calculées à partir du gradient d'énergie potentielle par rapport au vecteur position de la particule :

$$\vec{f}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U \quad (\text{A1})$$

Les forces appliquées sur les particules dérivent de l'énergie potentielle. L'énergie potentielle dépend des positions de toutes les particules. Elle est de la forme suivante :

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi_{ij} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (\text{A2})$$

avec $\phi_{ij} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ le potentiel d'interaction par paire.

Deux particules indépendantes peuvent interagir par des forces d'attraction et de répulsion (en fonction de leur polarité, de l'hydrophobicité etc). La formule du potentiel d'interaction entre deux

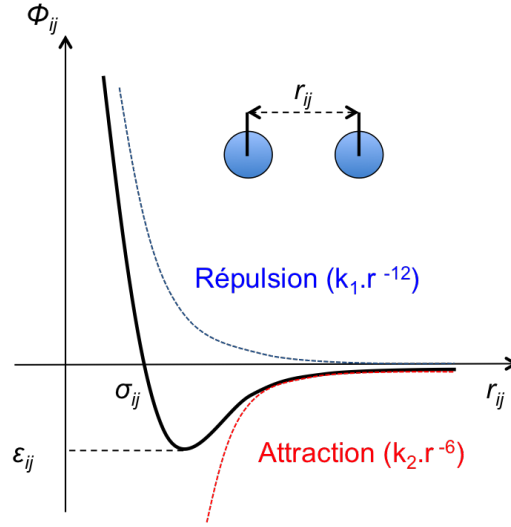


Figure A1 – Représentation graphique du potentiel de type Lennard–Jones

particules indépendantes est celle du potentiel de Lennard–Jones (figure A1), prenant en compte un terme répulsif (en r_{ij}^{-12}) et un terme attractif dominant à grande distance (en r_{ij}^{-6}) :

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{A3})$$

avec :

r_{ij} : la distance entre les deux particules i et j ,

ε_{ij} : la profondeur du puits de potentiel,

σ_{ij} : la distance minimale entre les deux particules en deçà de laquelle les forces de répulsions deviennent prépondérantes.

Lorsque plusieurs particules sont reliées par des liaisons covalentes au sein d'une molécule, plusieurs potentiels doivent être pris en compte (figure 4.2).

Dans le cas d'une liaison entre deux particules, un potentiel harmonique permet de décrire la fluctuation de la longueur de liaison autour d'une valeur moyenne r_0 (bonding) :

$$U^l(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_l(r_{ij} - r_0)^2 \quad (\text{A4})$$

avec :

r_0 : la longueur de liaison à l'équilibre,

k_l : la "raideur" de la liaison.

Pour des molécules contenant 3 particules ou plus, la contrainte liée à l'angle formé par les deux liaisons autour de la particule centrale peut être décrite par un potentiel de pliage (bending). Dans nos travaux nous avons utilisé un potentiel harmonique en cosinus de l'angle :

$$U^{angle}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_{angle}(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2 \quad (\text{A5})$$

avec :

θ_{ijk} : l'angle entre les particules i , j et k ,

θ_0 : l'angle au repos,

k_{angle} : la "raideur" de l'angle.

Pour les molécules contenant 4 atomes ou plus, un potentiel de torsion de liaison peut être pris en compte ; ce paramètre peut être important si la particule représente un atome. Dans le cas des particules gros grain représentant plusieurs atomes, ce potentiel peut être négligé. C'est ce que nous avons fait dans nos simulations.

Les particules chargées peuvent également interagir via un potentiel électrostatique de type coulombien :

$$U^{el}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (\text{A6})$$

avec :

q_i : la charge de la particule i ,

ϵ_0 : la permittivité du vide,

ϵ_r : la permittivité relative du milieu (ou constante diélectrique).

A.2 Le champ de force

Les interactions entre les particules non liées sont de type Lennard–Jones (équation A3). Neuf types d'interactions ont été définies, chacune correspondant à un couple $[\epsilon_{ij} ; \sigma_{ij}]$.

La distance minimale entre les deux particules σ_{ij} a été définie par Marrink égale à 0,47 nm sauf pour l'interaction P_4 – BP_4 ($\sigma_{P_4-BP_4}$ = 0.57 nm). La force de l'interaction définie par la profondeur du puits de potentiel (ϵ_{ij}) est définie suivant les particules. Les différentes valeurs de ϵ_{ij} sont décrites pour les molécules étudiées dans le tableau A1. Elles sont issues de l'article de MARRINK et collab. [2007].

Les interactions de liaison entre deux particules sont décrites par le potentiel harmonique (équation A5).

Table A1 – Paramètres du champ de force de DM. Définition de la force d'interaction ϵ_{ij} (kJ mol⁻¹)

Particule	BP ₄	P ₄	P ₁	P ₂	P ₃	Na	C ₁	C ₃
BP ₄	5.0	5.6	4.5	4.5	5.0	4.0	2.0	2.7
P ₄	5.6	5.0	4.5	4.5	5.0	4.0	2.0	2.7
P ₁	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.7	3.5
P ₂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.3	3.1
P ₃	5.0	5.0	4.5	4.5	5.0	4.5	3.1	2.3
Na	4.0	4.0	4.5	4.5	4.5	4.0	2.7	2.7
C ₁	2.0	2.0	2.7	2.3	3.1	2.7	3.5	3.5
C ₃	2.7	2.7	3.5	3.1	2.3	2.7	3.5	3.5

tion A4) avec une distance à l'équilibre de 0,47 nm et une constante de force de 1250 kJ mol⁻¹nm⁻². L'angle à l'équilibre entre trois particules est de 180° avec une constante de force de 25 kJ mol⁻¹rad⁻² (équation A5) sauf pour la double liaison *cis* pour laquelle l'angle est de 120° avec une constante de force de 45 kJ mol⁻¹rad⁻². Aucune particule chargée n'a été étudiée ici.

Les autres paramètres de simulation sont donnés dans le tableau 4.3.

A.3 Calcul de la tension interfaciale

Dans ce travail, la tension interfaciale a été calculée à partir des composantes locales de pression selon l'équation A7 [WALTON et collab. 1983].

$$\gamma_{IK} = \frac{1}{2} \int_0^L [\langle P_{\perp}(z) \rangle - \langle P_{\parallel}(z) \rangle] dz \quad (A7)$$

avec :

L : la longueur de la boîte dans la direction z ,

$P_{\perp}$ et $P_{\parallel}$: les composantes instantanées de la pression respectivement normales et parallèles à l'interface.

Le facteur 1/2 vient de la présence des deux interfaces.

Les valeurs de $P_{\perp}$ et $P_{\parallel}$ sont calculées à chaque instant à partir du calcul des contraintes exercées sur un petit élément de volume (tenseur de pression, équations A8 et A9). Le tenseur local de pression a été calculé en divisant la boîte en 300 couches perpendiculaires à l'axe z et en réalisant un bilan des forces exercées sur les différentes surfaces de cet élément de volume. L'épaisseur de ces

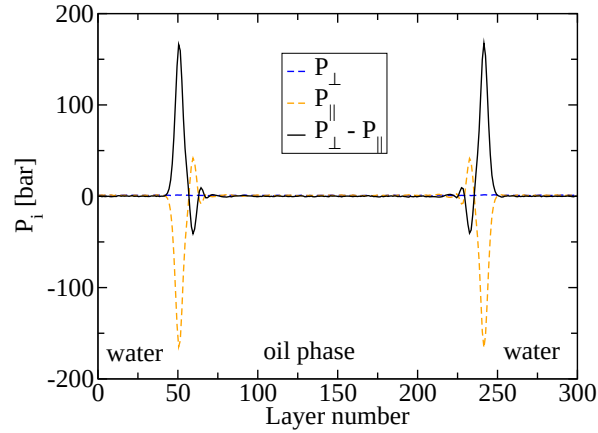


Figure A2 – Exemple de composantes de la pression locale selon l’axe z pour le système 7.

couches était comprise entre 1,55 et 1,58 Å suivant les systèmes.

$$P_{\perp} = P_{zz} \quad (\text{A8})$$

$$P_{\parallel} = \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \quad (\text{A9})$$

La figure A2 présente l’évolution des valeurs locales de $P_{\perp}$ et $P_{\parallel}$ selon l’axe z . $P_{\perp}$ est constante selon l’axe z car le système est à l’équilibre et l’interface ne bouge pas. En revanche de grandes variations de $P_{\parallel}$ sont visibles autour des couches 50 et 230, correspondant aux interfaces. Aux abords de l’interface, les molécules subissent dans le plan xy des interactions avec leurs plus proches voisins qui sont très différentes d’un côté ou de l’autre de l’interface. Loin des interfaces, les forces sont identiques d’une couche à l’autre.

B La dynamique particulaire dissipative

B.1 Définition des forces en DPD

En DPD, les particules sont soumises à des forces conservatives ($\vec{F}_{ij}^C$), dissipatives ($\vec{F}_{ij}^D$) et aléatoires (random, $\vec{F}_{ij}^R$) :

$$\vec{F}_i = \sum_{i \neq j} \left(\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R \right) \quad (\text{B1})$$

La force conservative correspond à une répulsion douce entre les particules (figure B1). Elle est définie selon l’équation B2 pour $r_{ij} \leq r_C$, et nulle au delà de r_C .

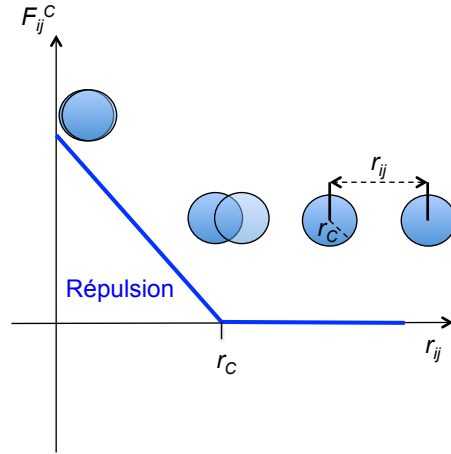


Figure B1 – Représentation graphique de la force conservative en DPD

$$\vec{F}_{ij}^C = a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_C} \right) \vec{e}_{ij} \quad (\text{B2})$$

avec :

$r_{ij} = r_i - r_j$: la distance entre les billes i et j,

$\vec{e}_{ij}$: le vecteur unité,

a_{ij} : le paramètre de répulsion entre les billes i et j.

GROOT et WARREN [1997] ont développé une expression reliant le paramètre de répulsion a_{ij} et les paramètres de Flory-Huggins χ_{ij} (calculés à partir de paramètres de solubilité de i dans j).

La combinaison des forces dissipatives et aléatoires forme le thermostat du système : la force dissipative implique la dissipation d'une partie de l'énergie système à travers des "frottements" tandis que la force aléatoire réinjecte de l'énergie.

La force dissipative $\vec{F}_{ij}^D$ s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma \omega_{(r_{ij})}^D (\vec{v}_{ij} \cdot \vec{e}_{ij}) \vec{e}_{ij} \quad (\text{B3})$$

avec :

γ : le coefficient de friction,

$\omega_{(r_{ij})}^D$: une fonction de poids,

$\vec{v}_{ij}$: la différence de vitesse entre les particules i et j.

La force aléatoire $\vec{F}_{ij}^R$ apporte de l'énergie au système et associée à la force dissipative, elle

permet un thermostat [GROOT et WARREN 1997] :

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma \omega_{(r_{ij})}^R \cdot \xi_{ij} \frac{1}{\sqrt{\delta t}} \vec{e}_{ij} \quad (\text{B4})$$

avec :

σ : l'amplitude de fluctuation,

ξ_{ij} : le bruit (nombre aléatoire issu d'une distribution gaussienne avec une moyenne égale à 0 et une variance égale à 1),

δt : le pas de temps d'intégration des équations du mouvement.

A ces forces s'ajoutent, dans le cas de molécules composées de plusieurs particules, des forces intramoléculaires de liaison et de flexibilité des chaînes. Le potentiel de liaison est décrit dans l'équation B5 et l'énergie potentielle associée au pliage (exprimée cette fois en fonction des angles θ) dans l'équation B6.

$$U^l(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_l (r_{ij} - r_0)^2 \quad (\text{B5})$$

avec :

k_l : la constante de raideur de la liaison,

r_0 : la longueur de liaison à l'équilibre.

$$U^{angle}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{angle} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (\text{B6})$$

avec :

k_θ : la constante de raideur de la liaison,

θ_0 : la longueur de liaison à l'équilibre.

B.2 Choix du champ de force

Le choix des paramètres du champ de force a été basé sur le travail de GROOT et WARREN [1997] et GROOT et RABONE [2001]. Il n'existait pas de paramètres permettant de décrire les systèmes étudiés, en particulier les paramètres a_{ij} permettant de calculer les forces conservatives. Nous avons donc tout d'abord réalisé des simulations avec un premier jeu de données issues du travail de GROOT et RABONE [2001]. Nous avons donc considéré des particules de rayon r_C égal à 6,46 nm, et une densité en nombre $\rho = \frac{n}{r_C^3}$ de 3. Le coefficient de friction est de 4,5. Le potentiel de pliage n'a pas été considéré dans le premier modèle ($k_\theta = 0$). La constante de raideur de liaison est restée

Table B1 – Paramètres a_{ij} retenus pour décrire les interactions répulsives entre les particules H, T et W.

a_{ij}	H	T	W
H	86.7		
T	104	78	
W	65	93.5	78

Table B2 – Paramètres a_{ij} retenus pour décrire les interactions répulsives entre les particules H, T, W et la membrane M.

a_{ij}	H	T	W	M
H	86.7			104
T	104	78		65 to 78
W	65	98	78	78

égale à 100 et la longueur de liaison à l'équilibre égale à 0,7 (unité DPD). Le jeu de paramètres ne permettant pas de reproduire de façon appropriée les données expérimentales (CMC et N_{agg}), il a été ensuite optimisé [MAI et collab. 2014]. Les paramètres a_{ij} retenus sont présentés dans le tableau B1. L'impact du potentiel de pliage a été démontré et un nouveau $k_\theta = 6$ a été retenu.

Les autres paramètres de simulation sont décrits dans le tableau 4.3.

B.3 Détails de certains paramètres

Pour reproduire la compressibilité de l'eau à température ambiante, le paramètre de répulsion entre deux particules identiques a_{ii} est défini de la façon suivante [MAI et collab. 2014] :

$$a_{ii} = \frac{16N_m - 1}{0,2} \cdot \frac{K_B T}{\rho} \quad (\text{B7})$$

avec :

N_m : le nombre de molécules d'eau par particules,

$k_B T$: l'unité d'énergie avec k_B la constante de Boltzmann et T la température,

ρ : le nombre moyen de particule dans une unité de volume r_C^3 .

Le paramètre de répulsion entre des particules différentes est défini comme suit pour $\rho = 3$:

$$a_{ij} = a_{ii} + \frac{\chi_{ij}}{0,231} \quad (\text{B8})$$

Les fonctions de poids ont été définies par ESPAÑOL et WARREN [1995] de la façon suivante :

$$\left(\omega_{(r_{ij})}^R\right)^2 = \omega_{(r_{ij})}^D \quad (\text{B9})$$

$$\begin{aligned} \omega_{(r_{ij})}^R &= \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_C}\right) && \text{for } r_{ij} < r_C \\ \omega_{(r_{ij})}^R &= 0 && \text{else} \end{aligned} \quad (\text{B10})$$

Bibliographie

- ABADI, S. R. H., M. R. SEBZARI, M. HEMATI, F. REKABDAR et T. MOHAMMADI. 2011, « Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater », *Desalination*, vol. 265, n° 1-3, doi: 10.1016/j.desal.2010.07.055, p. 222–228, ISSN 00119164.
- ADAM, F., M. ABERT-VIAN, G. PELTIER et F. CHEMAT. 2012, « "solvent-free" ultrasound-assisted extraction of lipids from fresh microalgae cells : a green, clean and scalable process », *Bioresource technology*, vol. 114, p. 457–65.
- AIMAR, P. et P. BACCHIN. 2010, « Slow colloidal aggregation and membrane fouling », *Journal of Membrane Science*, vol. 360, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2010.05.001, p. 70–76, ISSN 0376-7388.
- AL-JUBOORI, R. A. et T. YUSAF. 2012, « Biofouling in ro system : Mechanisms, monitoring and controlling », *Desalination*, vol. 302, doi: 10.1016/j.desal.2012.06.016, p. 1–23, ISSN 00119164.
- ALICIEO, T. V. R., E. S. MENDES, N. C. PEREIRA et O. C. M. LIMA. 2002, « Membrane ultrafiltration of crude soybean oil », *Desalination*, vol. 148, n° 1-3, doi: 10.1016/S0011-9164(02)00660-4, p. 99–102, ISSN 0011-9164.
- ANSARI, F. A., S. K. GUPTA, M. NASR, I. RAWAT et F. BUX. 2018, « Evaluation of various cell drying and disruption techniques for sustainable metabolite extractions from microalgae grown in wastewater : A multivariate approach », *Journal of Cleaner Production*, vol. 182, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.098, p. 634–643, ISSN 09596526.
- BACCHIN, P., Q. DEREKX, D. VEYRET, K. GLUCINA et P. MOULIN. 2014, « Clogging of microporous channels networks : role of connectivity and tortuosity », *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 17, n° 1, doi: 10.1007/s10404-013-1288-4, p. 85–96, ISSN 1613-4982.
- BACCHIN, P., B. ESPINASSE et P. AIMAR. 2005, « Distributions of critical flux : modelling, experimental analysis and consequences for cross-flow membrane filtration », *Journal of Membrane Science*, vol. 250, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2004.10.033, p. 223–234, ISSN 0376-7388.
- BACCHIN, P., B. ESPINASSE, Y. BESSIERE, D. F. FLETCHER et P. AIMAR. 2006, « Numerical simulation of colloidal dispersion filtration : description of critical flux and comparison with experimental results », *Desalination*, vol. 192, n° 1–3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.05.028>, p. 74–81, ISSN 0011-9164.

- BACCHIN, P., A. MARTY, P. DURU, M. MEIRELES et P. AIMAR. 2011, « Colloidal surface interactions and membrane fouling : Investigations at pore scale », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 164, n° 1-2, doi: 10.1016/j.cis.2010.10.005, p. 2–11, ISSN 0001-8686.
- BALDUYCK, L., S. BIJTTEBIER, C. BRUNEEL, G. JACOBS, S. VOORSPOELS, J. VAN DURME, K. MUYLEAERT et I. FOUBERT. 2016, « Lipolysis in t-isochrysis lutea during wet storage at different temperatures », *Algal Research*, vol. 18, doi: 10.1016/j.algal.2016.07.003, p. 281–287, ISSN 22119264.
- BALDUYCK, L., T. STOCK, S. BIJTTEBIER, C. BRUNEEL, G. JACOBS, S. VOORSPOELS, K. MUYLEAERT et I. FOUBERT. 2017, « Integrity of the microalgal cell plays a major role in the lipolytic stability during wet storage », *Algal Research*, vol. 25, doi: 10.1016/j.algal.2017.06.013, p. 516–524, ISSN 22119264.
- BAUDEQUIN, C. 2011, *Conception d'une unité mobile pour le post-traitement d'eau utilisée pendant les opérations d'extinction d'incendie*, Thesis, Ecole Centrale Paris, France.
- BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, Z. MAI, M. RAKIB, I. DEGUERRY et R. SEVERAC. 2012, « Fouling of reverse osmosis membranes by hydrocarbonated and fluorinated surfactants contained in firefighting water (poster) », dans *Euromembrane*, vol. 44, London, UK, ISBN 1877-7058, p. 1753–1755, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.936>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812039562>.
- BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC et M. PABON. 2010, « Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation-filtration (poster) », dans *MemPro 4, Integration des membranes dans les procédés*, Marseille, France.
- BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC et M. PABON. 2011a, « Fouling of ro membrane by hydrocarbonated and fluorinated surfactants contained in firefighting water : measure and characterization (oral) », dans *ICOM*, Amsterdam, Holland.
- BAUDEQUIN, C., E. COUALLIER, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC et M. PABON. 2011b, « Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation-filtration », *Separation and Purification Technology*, vol. 76, n° 3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.016>, p. 275–282, ISSN 1383-5866. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586610004399>.
- BAUDEQUIN, C., Z. MAI, M. RAKIB, I. DEGUERRY, R. SEVERAC, M. PABON et E. COUALLIER. 2014, « Removal of fluorinated surfactants by reverse osmosis – role of surfactants in membrane fouling », *Journal of Membrane Science*, vol. 458, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.063>, p. 111–119, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814000866>.
- BAUDEQUIN, C., R. SEVERAC, M. PABON, E. COUALLIER et M. RAKIB. 2009, « Design of a mobile post-treatment unit for the water used during fire extinguishment (oral) », dans *4th Foam Seminar*, Bolton, UK.

- BERTON, C., M. H. ROPERS, D. BERTRAND, M. VIAU et C. GENOT. 2012, « Oxidative stability of oil-in-water emulsions stabilised with protein or surfactant emulsifiers in various oxidation conditions », *Food Chemistry*, vol. 131, n° 4, doi: 10.1016/j.foodchem.2011.09.137, p. 1360–1369, ISSN 0308-8146.
- BERTON-CARABIN, C. C., M. H. ROPERS et C. GENOT. 2014, « Lipid oxidation in oil-in-water emulsions : Involvement of the interfacial layer », *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 13, doi: 10.1111/1541-4337.12097, p. 945–977.
- BES, M., E. MORIN, C. FARGUES et M. LAMELOISE. 2004, « Etude du piégeage de molécules cibles par différents contacteurs liquide / solide (communication orale) », dans *PROSETIA*, Toulouse, France.
- BHAVE, R., T. KURITZ, L. POWELL et D. ADCOCK. 2012, « Membrane-based energy efficient dewatering of microalgae in biofuels production and recovery of value added co-products », *Environmental Science Technology*, vol. 46, n° 10, doi: 10.1021/es204107d, p. 5599–5606, ISSN 0013-936X.
- BIGOGNO, C., I. KHOZIN-GOLDBERG, S. BOUSSIBA, A. VONSHAK et Z. COHEN. 2002, « Lipid and fatty acid composition of the green oleaginous alga *parietochloris incisa*, the richest plant source of arachidonic acid », *Phytochemistry*, vol. 60, n° 5, doi: [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(02)00100-0), p. 497–503, ISSN 0031-9422.
- BILAD, M. R., V. DISCART, D. VANDAMME, I. FOUBERT, K. MUYLEAERT et I. F. VANKELECOM. 2014, « Coupled cultivation and pre-harvesting of microalgae in a membrane photobioreactor (mpbr) », *Bioresour Technol*, vol. 155, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.026, p. 410–7, ISSN 1873-2976 (Electronic) 0960-8524 (Linking).
- BJORNSSON, W. J., K. M. MACDOUGALL, J. E. MELANSON, S. J. B. O'LEARY et P. J. MCGINN. 2012, « Pilot-scale supercritical carbon dioxide extractions for the recovery of triacylglycerols from microalgae : a practical tool for algal biofuels research », *Journal of Applied Phycology*, vol. 24, n° 3, doi: 10.1007/s10811-011-9756-2, p. 547–555, ISSN 0921-8971.
- BOURSEAU, P., L. VANDANJON, P. JAUEN, M. CHAPLAIN-DEROUINIOT, A. MASSE, F. GUERARD, A. CHABEAUD, M. FOUCHEREAU-PERON, Y. LE GAL, R. RAVALLEC-PLE, J. P. BERGE, L. PICOT, J. M. PIOT, I. BATISTA, G. THORKELSSON, C. DELANNOY, G. JAKOBSEN et I. JOHANSSON. 2009, « Fractionation of fish protein hydrolysates by ultrafiltration and nanofiltration : impact on peptidic populations », *Desalination*, vol. 244, n° 1-3, doi: 10.1016/j.desal.2008.05.026, p. 303–320, ISSN 0011-9164.
- BOUSSU, K., B. VAN DER BRUGGEN, A. VOLODIN, C. VAN HAESENDONCK, J. A. DELCOUR, P. VAN DER MEEREN et C. VANDECASTEELE. 2006, « Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes », *Desalination*, vol. 191, n° 1-3, doi: 10.1016/j.desal.2005.07.025, p. 245–253, ISSN 00119164.
- BOUSSU, K., C. KINDTS, C. VANDECASTEELE et B. VAN DER BRUGGEN. 2007, « Surfactant fouling of nanofiltration membranes : measurements and mechanisms », *Chemphyschem*, vol. 8, n° 12, doi: 10.1002/cphc.200700236, p. 1836–45, ISSN 1439-4235 (Print) 1439-4235 (Linking).

- BROECKMANN, A., J. BUSCH, T. WINTGENS et W. MARQUARDT. 2006, « Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment », *Desalination*, vol. 189, n° 1-3, doi: 10.1016/j.desal.2005.06.018, p. 97–109, ISSN 00119164.
- CADORET, J.-P. et O. BERNARD. 2008, « Lipid biofuel production with microalgae : potential and challenges », *Journal de la Societe de biologie*, vol. 202, n° 3, doi: 10.1051/jbio:2008022, p. 201–11, ISSN 1295-0661.
- CAO, P., M. A. DUBE et A. Y. TREMBLAY. 2008, « Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor », *Fuel*, vol. 87, n° 6, doi: 10.1016/j.fuel.2007.05.048, p. 825–833, ISSN 0016-2361.
- CARULLO, D., B. D. ABERA, A. A. CASAZZA, F. DONSI, P. PEREGO, G. FERRARI et G. PATARO. 2018, « Effect of pulsed electric fields and high pressure homogenization on the aqueous extraction of intracellular compounds from the microalgae *Chlorella vulgaris* », *Algal Research*, vol. 31, doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.01.017>, p. 60–69, ISSN 2211-9264.
- DE LA CASA, E. J., A. GUADIX, R. IBÁÑEZ, F. CAMACHO et E. M. GUADIX. 2008, « A combined fouling model to describe the influence of the electrostatic environment on the cross-flow microfiltration of bsa », *Journal of Membrane Science*, vol. 318, n° 1–2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.047>, p. 247–254, ISSN 0376-7388.
- CAUSSERAND, C., B. PELLEGRIN et J. C. ROUCH. 2015, « Effects of sodium hypochlorite exposure mode on pes/pvp ultrafiltration membrane degradation », *Water Res*, vol. 85, doi: 10.1016/j.watres.2015.08.028, p. 316–26, ISSN 1879-2448 (Electronic) 0043-1354 (Linking).
- CHABEAUD, A., L. VANDANJON, R. BOURSEAU, P. JAOUEN, M. CHAPLAIN-DEROUINIOT et F. GUERARD. 2009, « Performances of ultrafiltration membranes for fractionating a fish protein hydrolysate : Application to the refining of bioactive peptidic fractions », *Separation and Purification Technology*, vol. 66, n° 3, doi: 10.1016/j.seppur.2009.02.012, p. 463–471, ISSN 1383-5866.
- CHADENAS, C., E. CHAUVEAU et E. COUALLIER. 2016, « Geographical analysis for the integration of a microalgae production and biorefining unit in “pays de la loire” (oral) », dans *Interdisciplinary conference OCEANEXT*, Nantes, France.
- CHARCOSSET, C. 2012, « Membranes for the preparation of emulsions and particles », doi: 10.1016/b978-0-444-56334-7.00006-x, p. 213–251.
- CHATSUNGNOEN, T. et Y. CHISTI. 2016, « Oil production by six microalgae : impact of flocculants and drying on oil recovery from the biomass », *Journal of Applied Phycology*, vol. 28, n° 5, doi: 10.1007/s10811-016-0823-6, p. 2697–2705, ISSN 0921-8971 1573-5176.
- CHAUNIER, L., B. DUCHEMIN, E. COUALLIER, G. DELLA VALLE, D. LOURDIN, A.-L. REGUERRE et E. LE-ROY. 2018, « Fusion bonding behavior of plasticized corn proteins in fused deposition modeling process (oral) », dans *34th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-32)*, Taipei, Taiwan. URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01823576>.

- CHEN, B., C. WAN, M. A. MEHMOOD, J.-S. CHANG, F. BAI et X. ZHAO. 2017, « Manipulating environmental stresses and stress tolerance of microalgae for enhanced production of lipids and value-added products—a review », *Bioresource Technology*, vol. 244, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.170>, p. 1198–1206, ISSN 0960-8524.
- CHENG, L. H., Y. F. CHENG, S. Y. YEN et J. H. CHEN. 2009, « Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil-fame-meoh », *Journal of Membrane Science*, vol. 330, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2008.12.057, p. 156–165, ISSN 0376-7388.
- CHENG, L. H., S. Y. YEN, Z. S. CHEN et J. H. CHEN. 2012, « Modeling and simulation of biodiesel production using a membrane reactor integrated with a prereactor », *Chemical Engineering Science*, vol. 69, n° 1, doi: 10.1016/j.ces.2011.09.049, p. 81–92, ISSN 0009-2509.
- CHENG, L. H., S. Y. YEN, L. S. SU et J. H. CHEN. 2010, « Study on membrane reactors for biodiesel production by phase behaviors of canola oil methanolysis in batch reactors », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 17, doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.095, p. 6663–6668, ISSN 0960-8524.
- CHERYAN, M. et N. RAJAGOPALAN. 1998, « Membrane processing of oily streams. wastewater treatment and waste reduction », *Journal of Membrane Science*, vol. 151, n° 1, doi: 10.1016/S0376-7388(98)00190-2, p. 13–28, ISSN 0376-7388.
- CHEVEREAU, E., N. ZOUAOU, L. LIMOUSY, P. DUTOURNÉ, S. DÉON et P. BOURSEAU. 2010, « Surface properties of ceramic ultrafiltration tio2 membranes : Effects of surface equilibriums on salt retention », *Desalination*, vol. 255, n° 1–3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.007>, p. 1–8, ISSN 0011-9164.
- CHEW, K. W., J. Y. YAP, P. L. SHOW, N. H. SUAN, J. C. JUAN, T. C. LING, D.-J. LEE et J.-S. CHANG. 2017, « Microalgae biorefinery : High value products perspectives », *Bioresource Technology*, vol. 229, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.006>, p. 53–62, ISSN 0960-8524.
- CHIARAMONTI, D., M. PRUSSI, M. BUFFI, A. M. RIZZO et L. PARI. 2017, « Review and experimental study on pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgae for biofuel production », *Applied Energy*, vol. 185, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.12.001, p. 963–972, ISSN 03062619.
- CHISTI, Y. 2007, « Biodiesel from microalgae », *Biotechnology Advances*, vol. 25, n° 3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>, p. 294–306, ISSN 0734-9750.
- CHISTI, Y. 2008, « Biodiesel from microalgae beats bioethanol », *Trends in Biotechnology*, vol. 26, n° 3, doi: 10.1016/j.tibtech.2007.12.002, p. 126–131, ISSN 0167-7799.
- CICCI, A., M. STOLLER et M. BRAVI. 2013, « Microalgal biomass production by using ultra- and nanofiltration membrane fractions of olive mill wastewater », *Water Research*, vol. 47, n° 13, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.030>, p. 4710–4718, ISSN 0043-1354.
- CLAVIJO, E., V. MONTALESCOT, M. VIAU, D. KUCMA, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, C. MONTEUX et E. COUALLIER. 2016, « Characterization of lipids produced by *parachlorella kessleri*, cultured under

- nitrogen starving conditions (oral) », dans *12th international conference on Renewable Ressources and Biorefineries*, Ghent, Belgium.
- CLAVIJO, E., L. VILLAFANA LÓPEZ, S. LIU, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, C. MONTEUX et E. COUALLIER. 2017a, « Understanding microalgae lipids recovery by membrane processes : cross flow filtration of a representative synthetic mixture (o/w emulsion) (oral) », dans *10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE)*, Barcelone, Spain.
- CLAVIJO, E., L. VILLAFANA LÓPEZ, S. LIU, V. DREVET, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, A. SZYMCHYK, M. RABILLER BAUDRY et E. COUALLIER. 2017b, « Filtration d'une émulsion représentative d'un extrait de microalgues pour la concentration des lipides : choix de membrane et caractérisation du colmatage (poster) », dans *MemPro 6*, Saint-Malo, France.
- CLAVIJO RIVERA, E. 2017, *Production de biocarburant de troisième génération : étude physicochimique du comportement d'un broyat de microalgues et de la séparation par procédés membranaires des lipides qu'il contient*, Thesis, Université de Nantes, France.
- CLAVIJO RIVERA, E., V. MONTALESCOT, M. VIAU, D. DROUIN, P. BOURSEAU, M. FRAPPART, C. MONTEUX et E. COUALLIER. 2018, « Mechanical cell disruption of *parachlorella kessleri* microalgae : Impact on lipid fraction composition », *Bioresour Technol*, vol. 256, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.148, p. 77–85, ISSN 1873-2976 (Electronic) 0960-8524 (Linking). URL <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29433049>.
- CLEMENT-LAROSIERE, B. 2012, *Etude de la croissance de Chlorella vulgaris en photobioréacteur batch et continu, en présence de concentrations élevées de CO₂*, Thesis.
- COUALLIER, E. 2018, « Fractionnement de biomolécules issues des microalgues : exemple du couplage entre broyage et filtration membranaire », dans *journée « Microalgues : de l'optimisation à la valorisation »*, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), Pomacle, France.
- COUALLIER, E., E. CLAVIJO, C. MONTEUX et B. ROUSSEAU. 2016, « Lipids behaviour in aqueous solution of disrupted microalgae cultivated under nitrogen starving conditions : molecular simulation compared to experimental study of representative synthetic mixtures (poster) », dans *12th international conference on Renewable Ressources and Biorefineries*, Ghent, Belgium.
- COUALLIER, E., M. FRAPPART, P. BOURSEAU, B. TROUILLET, B. ROUSSEAU et C. MONTEUX. 2015, « Bioraffinage de microalgues pour la production de biocarburant de 3ème generation : etude multiéchelle, de la molecule au territoire (oral) », dans *Colloque CNRS Défi Transition Energétique*, Paris, France.
- COUALLIER, E., S. LIU, E. CLAVIJO RIVERA, L. VILLAFANA LÓPEZ, P. BOURSEAU et M. FRAPPART. 2018a, « Membrane filtration for the recovery of lipids from microalgae extracts (poster) », dans *Algaeurope*, Amsterdam, Holland.

- COUALLIER, E. et M. RAKIB. 2010, « Procédés de séparation par membranes : les milieux poreux au service du traitement de l'eau (oral) », dans *Colloque Milieux Poreux, Ecole Centrale Paris*, Châtenay-Malabry, France.
- COUALLIER, E., M. RAKIB, C. BAUDEQUIN, R. SEVERAC et M. PABON. 2008, « Separation of fluorinated surfactants from firefighting water by membrane processes (oral) », dans *7th World Surfactants Congress (CESIO)*, Paris, France.
- COUALLIER, E., A. RIAUBLANC, E. DAVID BRIAND et B. ROUSSEAU. 2018b, « Molecular simulation of the water-triolein-oleic acid mixture : Local structure and thermodynamic properties », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 148, n° 18, doi: 10.1063/1.5021753, p. 184 702, ISSN 0021-9606. URL <https://doi.org/10.1063/1.5021753>.
- COUALLIER, E. et B. ROUSSEAU. 2014a, « Modeling of membrane fractionation of grinded microalgae for biofuel production (poster) », dans *MemPro 5*, Toulouse, France.
- COUALLIER, E. et B. ROUSSEAU. 2014b, « Multiscale simulation of grinded microalgae fractionation : application to biofuel production (poster) », dans *Multiscale Modelling of Condensed Phase and Biological Systems*, Manchester, UK.
- COUALLIER, E. et B. ROUSSEAU. 2018, « Simulation d'une interface entre un mélange trioléine-acide oléique et l'eau : analyse de la tension interfaciale et de l'organisation des lipides (oral). », dans *Journées scientifiques, Université de Nantes - Travaux scientifiques basés sur le calcul intensif (HPC) dans la région des Pays de la Loire*, Nantes, France.
- COUALLIER, E. M., T. PAYOT, A. P. BERTIN et M. L. LAMELOISE. 2006, « Recycling of distillery effluents in alcoholic fermentation - role in inhibition of 10 organic molecules », *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 133, n° 3, doi: 10.1385/abab:133:3:217, p. 217–237, ISSN 0273-2289. URL <https://link.springer.com/article/10.1385/ABAB:133:3:217>.
- COUDERC, J., C. GOURDON et A. LINÉ. 2008, *Phénomènes de transfert en Génie des Procédés*, Traité de Génie des Procédés, ISBN 978-2-7430-1006-5.
- DAIMINGER, U., W. NITSCH, P. PLUCINSKI et S. HOFFMANN. 1995, « Novel techniques for oil-water separation », *Journal of Membrane Science*, vol. 99, n° 2, doi: 10.1016/0376-7388(94)00218-n, p. 197–203, ISSN 0376-7388.
- DARNON, E., E. MORIN, M. BELLEVILLE et G. RIOS. 2003, « Ultrafiltration within downstream processing : some process design considerations », *Chemical Engineering and Processing*, vol. 42, p. 299–309. URL [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00053-3).
- DARZINS, A. 2007, « The vision of biofuels and biorefining in the us : Opportunities for biomass », *In Vitro Cellular Developmental Biology-Animal*, vol. 43, p. S12–S12, ISSN 1071-2690.

- DAVID, C., F. PIGNON, T. NARAYANAN, M. SZTUCKI, G. GESAN-GUIZIOU et A. MAGNIN. 2008, « Spatial and temporal in situ evolution of the concentration profile during casein micelle ultrafiltration probed by small-angle x-ray scattering », *Langmuir*, vol. 24, n° 9, doi: 10.1021/la703256s, p. 4523–4529, ISSN 0743-7463.
- DE LUCA, G., F. BISIGNANO, F. PAONE et S. CURCIO. 2014, « Multi-scale modeling of protein fouling in ultrafiltration process », *Journal of Membrane Science*, vol. 452, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.061>, p. 400–414, ISSN 0376-7388.
- DEL COLLE, R., C. A. FORTULAN et S. R. FONTES. 2009, « Manufacture of ceramic membranes for application in demulsification process for cross-flow microfiltration », *Desalination*, vol. 245, n° 1-3, doi: 10.1016/j.desal.2009.02.016, p. 527–532, ISSN 0011-9164.
- DEL COLLE, R., E. LONGO et S. R. FONTES. 2007, « Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes », *Journal of Membrane Science*, vol. 289, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2006.11.048, p. 58–66, ISSN 03767388.
- DELAUNAY, D., M. RABILLER-BAUDRY, J. M. GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, B. BALANNEC, M. FRAPPART et L. PAUGAM. 2008, « Mapping of protein fouling by ftir-atr as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by cfd simulation », *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, vol. 47, n° 7, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.12.008>, p. 1106–1117, ISSN 0255-2701.
- DENIS, C., A. MASSE, J. FLEURENCE et P. JAOUEN. 2009, « Concentration and pre-purification with ultrafiltration of a r-phycoerythrin solution extracted from macro-algae grateloupia turuturu : Process definition and up-scaling », *Separation and Purification Technology*, vol. 69, n° 1, doi: 10.1016/j.seppur.2009.06.017, p. 37–42, ISSN 1383-5866.
- DI, H., G. J. O. MARTIN et D. E. DUNSTAN. 2017, « A microfluidic system for studying particle deposition during ultrafiltration », *Journal of Membrane Science*, vol. 532, doi: 10.1016/j.memsci.2017.03.017, p. 68–75, ISSN 03767388.
- DI, H., G. J. O. MARTIN, Q. SUN, D. XIE et D. E. DUNSTAN. 2018, « Detailed, real-time characterization of particle deposition during crossflow filtration as influenced by solution properties », *Journal of Membrane Science*, vol. 555, doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.021, p. 115–124, ISSN 0376-7388.
- DICKHOUT, J. M., J. M. KLEIJN, R. G. H. LAMMERTINK et W. M. DE VOS. 2018, « Adhesion of emulsified oil droplets to hydrophilic and hydrophobic surfaces - effect of surfactant charge, surfactant concentration and ionic strength », *Soft Matter*, vol. 14, n° 26, doi: 10.1039/c8sm00476e, p. 5452–5460, ISSN 1744-6848 (Electronic) 1744-683X (Linking).
- DICKINSON, S., M. MIENTUS, D. FREY, A. AMINI-HAJIBASHI, S. OZTURK, F. SHAIKH, D. SENGUPTA et M. M. EL-HALWAGI. 2017, « A review of biodiesel production from microalgae », *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 19, n° 3, doi: 10.1007/s10098-016-1309-6, p. 637–668, ISSN 1618-9558.

- DING, M., A. SZYMCHYK, F. GOUJON, A. SOLDERA et A. GHOUFI. 2014, « Structure and dynamics of water confined in a polyamide reverse-osmosis membrane : A molecular-simulation study », *Journal of Membrane Science*, vol. 458, doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.054, p. 236–244, ISSN 03767388.
- DOUSKOVA, I., F. KASTANEK, Y. MALETEROVA, P. KASTANEK, J. DOUCHA et V. ZACHLEDER. 2010, « Utilization of distillery stillage for energy generation and concurrent production of valuable microalgal biomass in the sequence : biogas-cogeneration-microalgae-products », *Energy Conversion and Management*, vol. 51, n° 3, doi: 10.1016/j.enconman.2009.11.008, p. 606–611, ISSN 0196-8904.
- DREVET, V., E. CLAVIJO, L. VILLAFANA LÓPEZ, M. FRAPPART, E. COUALLIER, A. SZYMCHYK et M. RABILLER BAUDRY. 2017, « Characterisation of the fouling of an ultrafiltration polyethersulfone membrane fouled by an emulsion modelling lipids issued from microalgae (poster) », dans *ICOM*, San Francisco, USA.
- DREWS, A. 2010, « Membrane fouling in membrane bioreactors-characterisation, contradictions, cause and cures », *Journal of Membrane Science*, vol. 363, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.046, p. 1–28, ISSN 0376-7388.
- DUCLOS-ORSELLO, C., W. Y. LI et C. C. HO. 2006a, « A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 280, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2006.03.005, p. 856–866, ISSN 0376-7388.
- DUCLOS-ORSELLO, C., W. Y. LI et C. C. HO. 2006b, « A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 280, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2006.03.005, p. 856–866, ISSN 0376-7388.
- DUTOURNIÉ, P., L. LIMOUSY, S. DÉON et P. BOURSEAU. 2011, « Unsteady transport of divalent salt through a mineral membrane of ultrafiltration : Numerical estimation of physical parameters », *Desalination*, vol. 265, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.050>, p. 184–189, ISSN 0011-9164.
- DÉON, S., P. FIEVET et C. OSMAN DOUBAD. 2012, « Tangential streaming potential/current measurements for the characterization of composite membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 423–424, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.038>, p. 413–421, ISSN 0376-7388.
- D’ALESSANDRO, E. B. et N. R. ANTONIOSI FILHO. 2016, « Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae : A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.162, p. 832–841, ISSN 13640321.
- EJIKE, C. E. C. C., S. A. COLLINS, N. BALASURIYA, A. K. SWANSON, B. MASON et C. C. UDENIGWE. 2017, « Prospects of microalgae proteins in producing peptide-based functional foods for promoting cardiovascular health », *Trends in Food Science Technology*, vol. 59, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.10.026>, p. 30–36, ISSN 0924-2244.
- ESPAÑOL, P. et P. WARREN. 1995, « Statistical mechanics of dissipative particle dynamics », *Europhysics Letters*, vol. 30, p. 191–196.

- FAROOQ, W., W. I. SUH, M. S. PARK et J.-W. YANG. 2015, « Water use and its recycling in microalgae cultivation for biofuel application », *Bioresource Technology*, vol. 184, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.140>, p. 73–81, ISSN 0960-8524.
- FASAEI, F., J. H. BITTER, P. M. SLEGGERS et A. J. B. VAN BOXTEL. 2018, « Techno-economic evaluation of microalgae harvesting and dewatering systems », *Algal Research*, vol. 31, doi: [10.1016/j.algal.2017.11.038](https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.11.038), p. 347–362, ISSN 22119264.
- FERNANDES, B., J. TEIXEIRA, G. DRAGONE, A. A. VICENTE, S. KAWANO, K. BIŠOVÁ, P. PŘIBYL, V. ZACHLEDER et M. VÍTOVÁ. 2013, « Relationship between starch and lipid accumulation induced by nutrient depletion and replenishment in the microalga *parachlorella kessleri* », *Bioresource Technology*, vol. 144, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.096>, p. 268–274, ISSN 0960-8524.
- FONTES, S. R., V. M. S. QUEIROZ, E. LONGO et M. V. ANTUNES. 2005, « Tubular microporous alumina structure for demulsifying vegetable oil/water emulsions and concentrating macromolecular suspensions », *Separation and Purification Technology*, vol. 44, n° 3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.001>, p. 235–241, ISSN 1383-5866.
- FORTUNATO, L., A. QAMAR, Y. WANG, S. JEONG et T. LEIKNES. 2017, « In-situ assessment of biofilm formation in submerged membrane system using optical coherence tomography and computational fluid dynamics », *Journal of Membrane Science*, vol. 521, p. 84–94, ISSN 0376-7388.
- FRAPPART, M., A. MASSE, M. Y. JAFFRIN, J. PRUVOST et P. JAOUEN. 2011, « Influence of hydrodynamics in tangential and dynamic ultrafiltration systems for microalgae separation », *Desalination*, vol. 265, n° 1-3, doi: [10.1016/j.desal.2010.07.061](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.061), p. 279–283, ISSN 0011-9164.
- GAO, W., H. LIANG, J. MA, M. HAN, Z. L. CHEN, Z. S. HAN et G. B. LI. 2011, « Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production : A review », *Desalination*, vol. 272, n° 1-3, doi: [10.1016/j.desal.2011.01.051](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.051), p. 1–8, ISSN 0011-9164.
- GAO, W. J., X. QU, K. T. LEUNG et B. Q. LIAO. 2012, « Influence of temperature and temperature shock on sludge properties, cake layer structure, and membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor », *Journal of Membrane Science*, vol. 421-422, doi: [10.1016/j.memsci.2012.07.003](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.07.003), p. 131–144, ISSN 03767388.
- GERARDO, M. L., S. VAN DEN HENDE, H. VERVAEREN, T. COWARD et S. C. SKILL. 2015, « Harvesting of microalgae within a biorefinery approach : A review of the developments and case studies from pilot-plants », *Algal Research*, vol. 11, doi: [10.1016/j.algal.2015.06.019](https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.06.019), p. 248–262, ISSN 22119264.
- GHAFFOUR, N. 2004, « Modeling of fouling phenomena in cross-flow ultrafiltration of suspensions containing suspended solids and oil droplets », *Desalination*, vol. 167, n° 1-3, doi: [10.1016/j.desal.2004.06.137](https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.137), p. 281–291, ISSN 0011-9164.

- GHASEMI, Y., S. RASOUL-AMINI, A. T. NASERI, N. MONTAZERI-NAJAFABADY, M. A. MOBASHER et F. DABBAGH. 2012, « Microalgae biofuel potentials (review) », *Applied Biochemistry and Microbiology*, vol. 48, n° 2, doi: 10.1134/s0003683812020068, p. 126–144, ISSN 0003-6838.
- GIORNO, F., R. MAZZEI et L. GIORNO. 2013, « Purification of triacylglycerols for biodiesel production from nanochloropsis microalgae by membrane technology », *Bioresource Technology*, vol. 140, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.073>, p. 172–178, ISSN 0960-8524.
- GOMES, M. C. S., P. A. ARROYO et N. C. PEREIRA. 2011, « Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 378, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2011.05.033, p. 453–461, ISSN 0376-7388.
- GOMES, M. C. S., N. C. PEREIRA et S. T. D. DE BARROS. 2010, « Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 352, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.030, p. 271–276, ISSN 0376-7388.
- GONG, M. et A. BASSI. 2016, « Carotenoids from microalgae : A review of recent developments », *Biotechnology Advances*, vol. 34, n° 8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2016.10.005>, p. 1396–1412, ISSN 0734-9750.
- GREENWELL, H. C., L. M. L. LAURENS, R. J. SHIELDS, R. W. LOVITT et K. J. FLYNN. 2010, « Placing microalgae on the biofuels priority list : a review of the technological challenges », *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 7, n° 46, doi: 10.1098/rsif.2009.0322, p. 703–726, ISSN 1742-5689.
- GROOT, R. D. et K. L. RABONE. 2001, « Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants », *Biophysical Journal*, vol. 81, n° 2, doi: 10.1016/S0006-3495(01)75737-2, p. 725–36.
- GROOT, R. D. et P. B. WARREN. 1997, « Dissipative particle dynamics : Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, n° 11, doi: 10.1063/1.474784, p. 4423–4423.
- GROSSMANN, L., S. EBERT, J. HINRICHS et J. WEISS. 2018, « Effect of precipitation, lyophilization, and organic solvent extraction on preparation of protein-rich powders from the microalgae *Chlorella protothecoides* », *Algal Research*, vol. 29, doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.11.019>, p. 266–276, ISSN 2211-9264.
- GUTIERREZ, G., A. LOBO, J. M. BENITO, J. COCA et C. PAZOS. 2011, « Treatment of a waste oil-in-water emulsion from a copper-rolling process by ultrafiltration and vacuum evaporation », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, n° 2-3, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.088, p. 1569–1574, ISSN 0304-3894.
- GUTMAN, J., S. FOX et J. GILRON. 2012, « Interactions between biofilms and nf/ro flux and their implications for control-a review of recent developments », *Journal of Membrane Science*, vol. 421, doi: 10.1016/j.memsci.2012.06.032, p. 1–7, ISSN 0376-7388.

- GUYOMARC'H, J., E. MORIN, A. GOUTARD et F. MERLIN. 2005, « Experimental oilweathering studies in hydraulic canal and open pool to predict oils behavior in case of casual spillage (communication orale) », dans *International Oil Spill conference*, vol. 2001, Tampa, Florida, USA, p. 1541–1546.
- GÜNERKEN, E., E. D'HONDT, M. H. M. EPPINK, L. GARCIA-GONZALEZ, K. ELST et R. H. WIJFFELS. 2015, « Cell disruption for microalgae biorefineries », *Biotechnology Advances*, vol. 33, n° 2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.01.008>, p. 243–260, ISSN 0734-9750.
- HABIBI, S. 2013, *Caractérisation multi-échelles d'un système de filtration en présence d'un biofilm et de tensioactifs*, Thesis, Ecole Centrale Paris, France.
- HABIBI, S., F. BELLET, E. COUALLIER, F. LOPES, B. GOYEAU et M. RAKIB. 2013, « Upscaled modeling of microfiltration membrane fouling by protein adsorption (oral) », dans *5th International Conference on Porous Media (Interpore)*, Prague, Czech Republic.
- HABIBI, S., F. BELLET, F. LOPES, E. COUALLIER, B. GOYEAU et M. RAKIB. 2012, « Modeling of mf/uf membrane fouling by a protein : A new multiscale approach (poster) », dans *Euromembrane*, vol. 44, London, UK, ISBN 1877-7058, p. 1842–1843, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.970>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812039902>.
- HADJ-ROMDHANE, F., X. ZHENG, P. JAOUEN, J. PRUVOST, D. GRIZEAU, J. P. CROUÉ et P. BOURSEAU. 2013, « The culture of chlorella vulgaris in a recycled supernatant : Effects on biomass production and medium quality », *Bioresource Technology*, vol. 132, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.025>, p. 285–292, ISSN 0960-8524.
- HALIM, R., M. K. DANQUAH et P. A. WEBLEY. 2012, « Extraction of oil from microalgae for biodiesel production : A review », *Biotechnology Advances*, vol. 30, n° 3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.001>, p. 709–732, ISSN 0734-9750.
- HALIM, R., B. GLADMAN, M. K. DANQUAH et P. A. WEBLEY. 2011, « Oil extraction from microalgae for biodiesel production », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 1, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.136>, p. 178–185, ISSN 0960-8524.
- HALIM, R., T. W. T. RUPASINGHE, D. L. TULL et P. A. WEBLEY. 2014, « Modelling the kinetics of lipid extraction from wet microalgal concentrate : A novel perspective on a classical process », *Chemical Engineering Journal*, vol. 242, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.070>, p. 234–253, ISSN 1385-8947.
- HALIM, R., P. A. WEBLEY et G. J. O. MARTIN. 2016, « The cides process : Fractionation of concentrated microalgal paste for co-production of biofuel, nutraceuticals, and high-grade protein feed », *Algal Research*, vol. 19, doi: [10.1016/j.algal.2015.09.018](http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2015.09.018), p. 299–306, ISSN 2211-9264.
- HAMACHI, M. et M. MIETTON-PEUCHOT. 2002, « Analysis of deposit behaviour in crossflow microfiltration by means of thickness measurement », *Chemical Engineering Journal*, vol. 86, p. 251–257.

- HAN, Q., W. LI, T. THIEN AN, A. G. FANE et J. W. CHEW. 2018, « Effect of the surface charge of monodisperse particulate foulants on cake formation », *Journal of Membrane Science*, vol. 548, doi: 10.1016/j.memsci.2017.11.017, p. 108–116, ISSN 0376-7388.
- HANAFI, Y., P. LOULERGUE, S. ABABOU-GIRARD, C. MERIADEC, M. RABILLER-BAUDRY, K. BADDARI et A. SZYMCHYK. 2016, « Electrokinetic analysis of pes/pvp membranes aged by sodium hypochlorite solutions at different ph », *Journal of Membrane Science*, vol. 501, doi: 10.1016/j.memsci.2015.11.041, p. 24–32, ISSN 03767388.
- HAUSMANN, A., P. SANCIOLO, T. VASILJEVIC, M. WEEKS, K. SCHROEN, S. GRAY et M. DUKE. 2013, « Fouling mechanisms of dairy streams during membrane distillation », *Journal of Membrane Science*, vol. 441, doi: 10.1016/j.memsci.2013.03.043, p. 102–111, ISSN 0376-7388.
- HAYOUN, M. 2010, *Simulation numérique des ensembles statistiques : méthodes de Monte carlo et de la dynamique moléculaire*.
- HEJAZI, M. A. et R. H. WIJFFELS. 2004, « Milking of microalgae », *Trends in Biotechnology*, vol. 22, n° 4, doi: 10.1016/j.tibtech.2004.02.009, p. 189–194, ISSN 0167-7799.
- HERMIA, J. 1982, « Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-newtonian fluids », *Trans IChemE*, vol. 60, p. 183–187.
- HINKE, E., D. LASLOP et E. STAUDE. 1988, « The influence of charged surfactants upon reverse osmosis », *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol. 99, p. 94–99.
- HLAVACEK, M. 1995, « Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 102, p. 1–7.
- HO, S.-H., J.-F. LIAO, C.-Y. CHEN et J.-S. CHANG. 2018, « Combining light strategies with recycled medium to enhance the economic feasibility of phycocyanin production with spirulina platensis », *Bioresource Technology*, vol. 247, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.165, p. 669–675, ISSN 0960-8524.
- HONG, A., A. G. FANE et R. BURFORD. 2003, « Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions », *Journal of Membrane Science*, vol. 222, n° 1-2, doi: 10.1016/S0376-7388(03)00137-6, p. 19–39, ISSN 0376-7388.
- HOOGERBRUGGE, P. J. et J. M. V. KOELMAN. 1992, « a simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics », *Europhysics Letters*, vol. 19, p. 155–160.
- HOU, L., Z. WANG et P. SONG. 2017, « A precise combined complete blocking and cake filtration model for describing the flux variation in membrane filtration process with bsa solution », *Journal of Membrane Science*, vol. 542, doi: 10.1016/j.memsci.2017.08.013, p. 186–194, ISSN 0376-7388.
- HUA, F. L., Y. F. TSANG, Y. J. WANG, S. Y. CHAN, H. CHUA et S. N. SIN. 2007, « Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 128, n° 2-3, doi: 10.1016/j.cej.2006.10.017, p. 169–175, ISSN 1385-8947.

- HUMPHREY, W., A. DALKE et K. SCHULTEN. 1996, « VMD – Visual Molecular Dynamics », *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, p. 33–38.
- HWANG, J.-H. et B. E. RITTMANN. 2017, « Effect of permeate recycling and light intensity on growth kinetics of *synechocystis* sp pcc 6803 », *Algal Research-Biomass Biofuels and Bioproducts*, vol. 27, doi: 10.1016/j.algal.2017.09.008, p. 170–176, ISSN 2211-9264.
- INDOK NURUL HASYIMAH, M. A. et A. W. MOHAMMAD. 2014, « Assessment of fouling mechanisms in treating organic solutes synthesizing glycerin–water solutions by modified hermia model », *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n° 39, doi: 10.1021/ie502509d, p. 15 213–15 221, ISSN 0888-5885 1520-5045.
- ISLAM, M. A., K. HEIMANN et R. J. BROWN. 2017, « Microalgae biodiesel : Current status and future needs for engine performance and emissions », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.041>, p. 1160–1170, ISSN 1364-0321.
- JACKSON, B. A., P. A. BAHRI et N. R. MOHEIMANI. 2017, « Repetitive non-destructive milking of hydrocarbons from *botryococcus braunii* », *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.130, p. 1229–1240, ISSN 1364-0321.
- JAIME FERRER, J., E. COUALLIER, M. RAKIB et G. DURAND. 2007a, « Electrochemical determination of acidity level and dissociation of formic acid/water mixtures as solvent », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 19, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.058>, p. 5773–5780, ISSN 0013-4686. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468607003155>.
- JAIME FERRER, J., E. MORIN COUALLIER, G. DURAND et M. RAKIB. 2007b, « Régénération de l'acide formique à partir de formiate de sodium par électrodialyse à membranes bipolaires à trois compartiments : rôle de la diffusion de l'acide à travers les membranes et modélisation », dans *SFGP*, Saint-Etienne, France.
- JAIME FERRER, J., E. MORIN COUALLIER, G. DURAND et M. RAKIB. 2007c, « Régénération d'acide formique par électrodialyse à membranes bipolaires à deux compartiments : Etude de la diffusion du formiate à travers les membranes », dans *SFGP*, Saint-Etienne, France.
- JAIME-FERRER, J. S., E. COUALLIER, P. VIERS, G. DURAND et M. RAKIB. 2008, « Three-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide : Role of diffusion of molecular acid », *Journal of Membrane Science*, vol. 325, n° 2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.059>, p. 528–536, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808007382>.
- JAIME-FERRER, J. S., E. COUALLIER, P. VIERS et M. RAKIB. 2009, « Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide : Modelling », *Journal of Membrane Science*, vol. 328, n° 1–2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.058>, p. 75–80, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808009393>.

- JAOUEN, P., L. VANDANJON et F. QUEMENEUR. 1999, « The shear stress of microalgal cell suspensions (*tetraselmis suecica*) in tangential flow filtration systems : the role of pumps », *Bioresource Technology*, vol. 68, n° 2, doi: 10.1016/S0960-8524(98)00144-8, p. 149–154, ISSN 0960-8524.
- JEBALI, A., F. GABRIEL ACIEN, E. RODRIGUEZ BARRADAS, E. J. OLGUIN, S. SAYADI et E. MOLINA GRIMA. 2018, « Pilot-scale outdoor production of *scenedesmus* sp in raceways using flue gases and centrate from anaerobic digestion as the sole culture medium », *Bioresource Technology*, vol. 262, doi: 10.1016/j.biortech.2018.04.057, p. 1–8, ISSN 0960-8524.
- JENCK, J., O. LÉPINE, J. LEGRAND, P. DRENO, D. GRIZEAU et C. DUPRÉ. 2011, « Valorisation industrielle des microalgues photosynthétiques », *Techniques de l'ingénieur Bioprocédés dans les domaines de l'énergie et de l'environnement*, vol. base documentaire : TIB161DUO, n° ref. article : in201.
- JEONG, S., G. NAIDU, R. VOLLPRECHT, T. LEIKNES et S. VIGNESWARAN. 2016, « In-depth analyses of organic matters in a full-scale seawater desalination plant and an autopsy of reverse osmosis membrane », *Separation and Purification Technology*, vol. 162, doi: 10.1016/j.seppur.2016.02.029, p. 171–179, ISSN 1383-5866.
- JIN, Y., N. HENGL, S. BAUP, G. MAITREJEAN et F. PIGNON. 2017, « Modeling and analysis of concentration profiles obtained by in-situ saxs during cross-flow ultrafiltration of », *Journal of Membrane Science*, vol. 528, doi: 10.1016/j.memsci.2017.01.019, p. 34–45, ISSN 0376-7388.
- JIN, Y., N. HENGL, S. BAUP, F. PIGNON, N. GONDREXON, A. MAGNIN, M. SZTUCKI, T. NARAYANAN, L. MICHOT et B. CABANE. 2014, « Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ saxs », *Journal of Membrane Science*, vol. 453, doi: 10.1016/j.memsci.2013.12.001, p. 624–635, ISSN 0376-7388.
- JONES, K. L. et C. R. O'MELIA. 2000, « Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces : effects of ph and ionic strength », *Journal of Membrane Science*, vol. 165, n° 1, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00218-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00218-5), p. 31–46, ISSN 0376-7388.
- JUNG, J., J. RYU, S. Y. CHOI, K. Y. PARK, W. J. SONG, Y. YU, Y.-S. JANG, J. PARK et J. KWEON. 2018, « Autopsy study of irreversible foulants on polyvinylidene fluoride hollow-fiber membranes in an immersed microfiltration system operated for five years », *Separation and Purification Technology*, vol. 199, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.039, p. 1–8, ISSN 1383-5866.
- KANDA, H., P. LI, T. IKEHARA et M. YASUMOTO-HIROSE. 2012, « Lipids extracted from several species of natural blue-green microalgae by dimethyl ether : Extraction yield and properties », *Fuel*, vol. 95, n° 1, doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.064, p. 88–92, ISSN 0016-2361.
- KARTIKA, I. 2005, *Nouveau procédé de fractionnement des graines de tournesol : expression et extraction en extrudeur bi-vis, purification par ultrafiltration de l'huile de tournesol*, Thesis.

- KEAVENY, E. E., I. V. PIVKIN, M. MAXEY et G. EM KARNIADAKIS. 2005, « A comparative study between dissipative particle dynamics and molecular dynamics for simple- and complex-geometry flows », *J Chem Phys*, vol. 123, n° 10, doi: 10.1063/1.2018635, p. 104-107, ISSN 0021-9606 (Print) 0021-9606 (Linking).
- KHAN, S. A., F. A. MALLA, RASHMI, L. C. MALAV, N. GUPTA et A. KUMAR. 2018, « Potential of wastewater treating *Chlorella minutissima* for methane enrichment and CO₂ sequestration of biogas and producing lipids », *Energy*, vol. 150, doi: 10.1016/j.energy.2018.02.126, p. 153–163, ISSN 0360-5442.
- KHANRA, S., M. MONDAL, G. HALDER, O. N. TIWARI, K. GAYEN et T. K. BHOWMICK. 2018, « Downstream processing of microalgae for pigments, protein and carbohydrate in industrial application : A review », *Food and Bioproducts Processing*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.02.002>, ISSN 0960-3085.
- KHATOON, H., H. HARIS, N. A. RAHMAN, M. N. ZAKARIA, H. BEGUM et S. MIAN. 2018, « Growth, proximate composition and pigment production of *Tetraselmis chuii* cultured with aquaculture wastewater », *Journal of Ocean University of China*, vol. 17, n° 3, doi: 10.1007/s11802-018-3428-7, p. 641–646, ISSN 1672-5182.
- KLEINEGRIS, D. M. M., M. JANSSEN, W. A. BRANDENBURG et R. H. WIJFFELS. 2011a, « Continuous production of carotenoids from *Dunaliella salina* », *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 48, n° 3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2010.11.005>, p. 253–259, ISSN 0141-0229.
- KLEINEGRIS, D. M. M., M. JANSSEN, W. A. BRANDENBURG et R. H. WIJFFELS. 2011b, « Two-phase systems : Potential for in situ extraction of microalgal products », *Biotechnology Advances*, vol. 29, n° 5, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.018>, p. 502–507, ISSN 0734-9750.
- KOLTUNIEWICZ, A. B., R. W. FIELD et T. C. ARNOT. 1995, « Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. part i : Experimental study and analysis of flux decline », *Journal of Membrane Science*, vol. 102, n° 0, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00320-X](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(94)00320-X), p. 193–207, ISSN 0376-7388.
- KONG, Q., P. CHEN et R. RUAN. 2007, « Iec 48-mass culture of microalgae on wastewater and gases from sludge burning for production of biomass feedstock for biodiesel », *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 234, ISSN 0065-7727.
- KOURDE-HANAFI, Y., P. LOULERGUE, A. SZYMCHYK, B. VAN DER BRUGGEN, M. NACHTNEBEL, M. RABILLER-BAUDRY, J.-L. AUDIC, P. PÖLT et K. BADDARI. 2017, « Influence of pvp content on degradation of pes/pvp membranes : Insights from characterization of membranes with controlled composition », *Journal of Membrane Science*, vol. 533, doi: 10.1016/j.memsci.2017.03.050, p. 261–269, ISSN 03767388.
- KROMKAMP, J., F. FABER, K. SCHROEN et R. BOOM. 2006, « Effects of particle size segregation on cross-flow microfiltration performance : Control mechanism for concentration polarisation and particle fractionation », *Journal of Membrane Science*, vol. 268, n° 2, doi: 10.1016/j.memsci.2005.06.012, p. 189–197, ISSN 03767388.

- KUMAR, A., S. ERGAS, X. YUAN, A. SAHU, Q. O. ZHANG, J. DEWULF, F. X. MALCATA et H. VAN LANGENHOVE. 2010, « Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae : recent developments and future directions », *Trends in Biotechnology*, vol. 28, n° 7, doi: 10.1016/j.tibtech.2010.04.004, p. 371–380, ISSN 0167-7799.
- KURNIAWAN, J., K. SUGA et T. L. KUHL. 2017, « Interaction forces and membrane charge tunability : Oleic acid containing membranes in different pH conditions », *Biochim Biophys Acta*, vol. 1859, n° 2, doi: 10.1016/j.bbamem.2016.11.001, p. 211–217, ISSN 0006-3002 (Print) 0006-3002 (Linking).
- KÉKICHEFF, P. 1989, « Phase diagram of sodium dodecyl sulfate - water system », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 131, n° 1, p. 133–152.
- LAAR, T., S. T. KLOOSTER, K. SCHROEN et J. SPRAKEL. 2016, « Transition-state theory predicts clogging at the microscale », *Sci Rep*, vol. 6, doi: 10.1038/srep28450, p. 28 450, ISSN 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking).
- LAM, G. P., M. H. VERMUE, M. H. M. EPPINK, R. H. WIJFFELS et C. VAN DEN BERG. 2018, « Multi-product microalgae biorefineries : From concept towards reality », *Trends in Biotechnology*, vol. 36, n° 2, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.10.011>, p. 216–227, ISSN 0167-7799.
- LAMELOISE, M. et E. MORIN. 2002, « Gestion de l'eau dans les industries des sucres : traitement des condensats d'évaporation en vue de leur recyclage », *Industries Alimentaires et Agricoles, actualités techniques*, vol. juillet, p. 36–40. URL <http://www.revue-iaa.fr/revues/a-70/>.
- LAN, Y., K. GROENEN-SERRANO, C. COETSIER et C. CAUSSERAND. 2017, « Fouling control using critical, threshold and limiting fluxes concepts for cross-flow NF of a complex matrix : Membrane bioreactor effluent », *Journal of Membrane Science*, vol. 524, doi: 10.1016/j.memsci.2016.11.001, p. 288–298, ISSN 0376-7388.
- LANGMUIR, I. 1917, « The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 39, p. 1848–1906.
- LEE, S., Y. AURELLE et H. ROQUES. 1984, « Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil », *Journal of Membrane Science*, vol. 19, p. 2338.
- LEPEROUX, C. et M. RABILLER-BAUDRY. 2012, « Coupling UF and micro-waves to accelerate ageing of PES membrane by sodium hypochlorite : A lab scale methodology allowing preparation of aged membrane similar to long term aged membrane obtained at industrial scale », *Procedia Engineering*, vol. 44, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.667>, p. 1035–1037, ISSN 1877-7058.
- LI, H. H., Y. M. CAO, H. J. QIN, X. M. JIE, T. H. WANG, J. H. LIU et Q. YUAN. 2006, « Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil-water separation », *Journal of Membrane Science*, vol. 279, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2005.12.025, p. 328–335, ISSN 0376-7388.

- LI, L., L. H. DING, Z. H. TU, Y. H. WAN, D. CLAUSSE et J. L. LANOISELLE. 2009, « Recovery of linseed oil dispersed within an oil-in-water emulsion using hydrophilic membrane by rotating disk filtration system », *Journal of Membrane Science*, vol. 342, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2009.06.023, p. 70–79, ISSN 0376-7388.
- LI, N. N., A. G. FANE, W. WINSTON HO et T. MATSUURA. 2008, *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley, ISBN 978-0-471-73167-2.
- LIPP, P., C. H. LEE, A. G. FANE et C. J. D. FELL. 1988, « A fundamental-study of the ultrafiltration of oil-water emulsions », *Journal of Membrane Science*, vol. 36, doi: 10.1016/0376-7388(88)80014-0, p. 161–177, ISSN 0376-7388.
- LIU, S., L. VILLAFANA LÓPEZ, E. CLAVIJO RIVERA, P. BOURSEAU, M. FRAPPART et E. COUALLIER. 2018, « Membrane filtration for the recovery of lipids from microalgae extracts (oral) », dans *Euromembrane*, Valencia, Spain.
- LOBO, A., A. CAMBIELLA, J. M. BENITO, C. PAZOS et J. COCA. 2006, « Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes : Influence of ph and crossflow velocity », *Journal of Membrane Science*, vol. 278, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2005.11.016, p. 328–334, ISSN 0376-7388.
- LORENTE, E., M. HAPONSKA, E. CLAVERO, C. TORRAS et J. SALVADÓ. 2017, « Microalgae fractionation using steam explosion, dynamic and tangential cross-flow membrane filtration », *Bioresource Technology*, vol. 237, doi: 10.1016/j.biortech.2017.03.129, p. 3–10.
- MAH, S.-K., C.-K. CHUAH, W. P. CATHIE LEE et S.-P. CHAI. 2012, « Ultrafiltration of palm oil–oleic acid–glycerin solutions : Fouling mechanism identification, fouling mechanism analysis and membrane characterizations », *Separation and Purification Technology*, vol. 98, doi: 10.1016/j.seppur.2012.07.020, p. 419–431, ISSN 13835866.
- MAI, Z. 2013, *Membrane processes for water and wastewater treatment : study and modeling of interactions between membrane and organic matter*, Thesis, Ecole Centrale Paris, France.
- MAI, Z., V. BUTIN, M. RAKIB, H. ZHU, M. RABILLER BAUDRY et E. COUALLIER. 2015, « Fouling of ro membranes by surfactants (oral) », dans *Engineering with Membranes*, Beijing, China.
- MAI, Z., V. BUTIN, M. RAKIB, H. ZHU, M. RABILLER-BAUDRY et E. COUALLIER. 2016, « Influence of bulk concentration on the organisation of molecules at a membrane surface and flux decline during reverse osmosis of an anionic surfactant », *Journal of Membrane Science*, vol. 499, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.012>, p. 257–268, ISSN 0376-7388. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815302404>.
- MAI, Z., E. COUALLIER, M. RAKIB et B. ROUSSEAU. 2014, « Parameterization of a mesoscopic model for the self-assembly of linear sodium alkyl sulfates », *J Chem Phys*, vol. 140, n° 20, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4875515>, p. 204 902, ISSN 1089-7690 (Electronic) 0021-9606 (Linking). URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24880320>.

- MAI, Z., E. COUALLIER, H. ZHU, B. ROUSSEAU et M. RAKIB. 2012, « Mechanisms of ro membrane fouling by surfactants : A combination of experiments and simulation studies (poster) », dans *Euromembrane*, vol. 44, London, UK, ISBN 1877-7058, p. 1751–1752, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.935>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812039550>.
- MANICKAM, S. S., J. GELB et J. R. MCCUTCHEON. 2014, « Pore structure characterization of asymmetric membranes : Non-destructive characterization of porosity and tortuosity », *Journal of Membrane Science*, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.044>, ISSN 0376-7388.
- MANICKAM, S. S. et J. R. MCCUTCHEON. 2012, « Characterization of polymeric nonwovens using porosimetry, porometry and x-ray computed tomography », *Journal of Membrane Science*, vol. 407–408, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.022>, p. 108–115, ISSN 0376-7388.
- MARCATI, A., A. V. URSU, C. LAROCHE, N. SOANEN, L. MARCHAL, S. JUBEAU, G. DJELVEH et P. MICHAUD. 2014, « Extraction and fractionation of polysaccharides and b-phycoerythrin from the microalga porphyridium cruentum by membrane technology », *Algal Research*, vol. 5, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2014.03.006>, p. 258–263, ISSN 2211-9264.
- MARRINK, S. J., H. J. RISSELADA, S. YEFIMOV, D. P. TIELEMAN et A. H. DE VRIES. 2007, « The martini force field : Coarse grained model for biomolecular simulations », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 27, doi: [10.1021/jp071097f](http://dx.doi.org/10.1021/jp071097f), p. 7812–7824, ISSN 1520-6106.
- MARRINK, S. J., A. H. DE VRIES et A. E. MARK. 2004, « Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 2, doi: [10.1021/jp036508g](http://dx.doi.org/10.1021/jp036508g), p. 750–760, ISSN 1520-6106.
- MARTIN, G. J., D. R. HILL, I. L. OLMSTEAD, A. BERGAMIN, M. J. SHEARS, D. A. DIAS, S. E. KENTISH, P. J. SCALES, C. Y. BOTTE et D. L. CALLAHAN. 2014, « Lipid profile remodeling in response to nitrogen deprivation in the microalgae chlorella sp. (trebouxiophyceae) and nannochloropsis sp. (eustigmatophyceae) », *PLoS One*, vol. 9, n° 8, doi: [10.1371/journal.pone.0103389](http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0103389), p. e103 389, ISSN 1932-6203 (Electronic) 1932-6203 (Linking).
- McNICHOL, J., K. M. MACDOUGALL, J. E. MELANSON et P. J. MCGINN. 2012, « Suitability of soxhlet extraction to quantify microalgal fatty acids as determined by comparison with in situ transesterification », *Lipids*, vol. 47, n° 2, doi: [10.1007/s11745-011-3624-3](http://dx.doi.org/10.1007/s11745-011-3624-3), p. 195–207, ISSN 0024-4201.
- MENG, F. G., B. Q. LIAO, S. A. LIANG, F. L. YANG, H. M. ZHANG et L. F. SONG. 2010, « Morphological visualization, componential characterization and microbiological identification of membrane fouling in membrane bioreactors (mbrs) », *Journal of Membrane Science*, vol. 361, n° 1-2, doi: [10.1016/j.memsci.2010.06.006](http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.006), p. 1–14, ISSN 0376-7388.
- MIAZEK, K., L. KRATKY, R. SULC, T. JIROUT, M. AGUEDO, A. RICHEL et D. GOFFIN. 2017, « Effect of organic solvents on microalgae growth, metabolism and industrial bioproduct extraction : A review », *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 18, n° 7, doi: [10.3390/ijms18071429](http://dx.doi.org/10.3390/ijms18071429), ISSN 1422-0067.

- MISHRA, A., K. MEDHI, N. MAHESHWARI, S. SRIVASTAVA et I. S. THAKUR. 2018, « Biofuel production and phycoremediation by *Chlorella sp. istla1* isolated from landfill site », *Bioresource Technology*, vol. 253, doi: 10.1016/j.biortech.2017.12.012, p. 121–129, ISSN 0960-8524.
- MONFARED, M. A., N. KASIRI et T. MOHAMMADI. 2017, « A cfd model for prediction of critical electric potential preventing membrane fouling in oily waste water treatment », *Journal of Membrane Science*, vol. 539, doi: 10.1016/j.memsci.2017.05.077, p. 320–328, ISSN 03767388.
- MONTALESCOT, V., R. TOUCHARD, M. FRAPPART, J. PRUVOST, P. JAOUEN et P. BOURSEAU. 2015, « Potential of membrane fractionation of wet microalgal biomass : metabolites recovery after cell disruption », dans *10th European Congress of Chemical Engineering – ECCE10*.
- MONTE, J., M. SÁ, C. F. GALINHA, L. COSTA, H. HOEKSTRA, C. BRAZINHA et J. G. CRESPO. 2018, « Harvesting of *Dunaliella salina* by membrane filtration at pilot scale », *Separation and Purification Technology*, vol. 190, doi: 10.1016/j.seppur.2017.08.019, p. 252–260, ISSN 13835866.
- MORENO-GARCIA, L., K. ADJALLÉ, S. BARNABÉ et G. S. V. RAGHAVAN. 2017, « Microalgae biomass production for a biorefinery system : Recent advances and the way towards sustainability », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.024>, p. 493–506, ISSN 1364-0321.
- MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, M. DECLOUX et A. TCHAPLA. 2003a, « Mise au point de l'analyse d'effluents aqueux de distillerie par gc/sm, comparaison de protocoles de préparation d'échantillons (poster) », dans *SEP*, Lyon, France.
- MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, I. SOUCHON, F. PIERRE et V. ATHES. 2003b, « Traitement des effluents de procédés peu chargés en vue de leur valorisation (communication orale) », dans *PROSETIA*, Rennes, France.
- MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, A. TCHAPLA et M. DECLOUX. 2003c, « Analyse des condensats de distillerie en vue de leur traitement et de leur recyclage », *Industries Alimentaires et Agricoles*, vol. Juillet/Août, p. 15–21. URL <http://www.revue-iaa.fr/revues/a-96/>.
- MORIN, E., J. BLETON, M. LAMELOISE, A. TCHAPLA et M. DECLOUX. 2003d, « Analyse des condensats de distillerie en vue de leur traitement et de leur recyclage (oral) », dans *SFGP*, Saint-Nazaire, France.
- MORIN, E., M. LAMELOISE, M. DECLOUX, J. BLETON et P. GIAMPAOLI. 2002, « Étude du traitement des condensats d'évaporation issus de la concentration des vinasses de distillerie en vue de leur recyclage en fermentation (communication orale) », dans *PROSETIA*, Compiègne, France.
- MORIN-COUALLIER, E. 2004, *Etude du recyclage en fermentation alcoolique des condensats d'évaporation de vinasses de distilleries*, Thesis, Agro Paris Tech - Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, France.

- MORIN COUALLIER, E., J. BLETON, M. L. LAMELOISE et A. TCHAPLA. 2007, « Quantification of deformed peaks in capillary gas chromatography (cgc) : Application to simultaneous analysis of free fatty acids and less polar compounds in aqueous distillery effluent », *Analytica Chimica Acta*, vol. 583, n° 2, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.024>, p. 259–265, ISSN 0003-2670. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326700602099X>.
- MORIN COUALLIER, E., C. FARGUES, R. LEWANDOWSKI, M. DECLOUX et M.-L. LAMELOISE. 2008, « Reducing water consumption in beet distilleries by recycling the condensates to the fermentation phase », *Journal of Cleaner Production*, vol. 16, n° 5, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.02.009>, p. 655–663, ISSN 0959-6526. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652607000479>.
- MORIN COUALLIER, E., B. SALGADO RUIZ, M. LAMELOISE et M. DECLOUX. 2005, « intérêt de l'osmose inverse pour le traitement des condensats issus de la concentration des vinasses de distillerie (poster) », dans *SFGP*, Toulouse, France.
- MORIN COUALLIER, E., B. SALGADO RUIZ, M.-L. LAMELOISE et M. DECLOUX. 2006, « Usefulness of reverse osmosis in the treatment of condensates arising from the concentration of distillery vinasses », *Desalination*, vol. 196, n° 1–3, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.002>, p. 306–317, ISSN 0011-9164. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406004437>.
- MORWEISER, M., O. KRUSE, B. HANKAMER et C. POSTEN. 2010, « Developments and perspectives of photobioreactors for biofuel production », *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 87, n° 4, doi: 10.1007/s00253-010-2697-x, p. 1291–1301, ISSN 0175-7598.
- MUBARAK, M., A. SHAIJA et T. V. SUCHITHRA. 2015, « A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production », *Algal Research*, vol. 7, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2014.10.008>, p. 117–123, ISSN 2211-9264.
- MUSSGNUG, J. H., V. KLASSEN, A. SCHLUTER et O. KRUSE. 2010, « Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept », *Journal of Biotechnology*, vol. 150, n° 1, doi: 10.1016/j.jbiotec.2010.07.030, p. 51–56, ISSN 0168-1656.
- NEYT, J.-C., A. WENDER, V. LACHET, A. GHOUFI et P. MALFREYT. 2014, « Quantitative predictions of the interfacial tensions of liquid–liquid interfaces through atomistic and coarse grained models », *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, n° 5, doi: 10.1021/ct500053c, p. 1887–1899, ISSN 1549-9618 1549-9626.
- NURRA, C., E. CLAVERO, J. SALVADO et C. TORRAS. 2014, « Vibrating membrane filtration as improved technology for microalgae dewatering », *Bioresour Technol*, vol. 157, doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.115, p. 247–53, ISSN 1873-2976 (Electronic) 0960-8524 (Linking).
- OCHANDO-PULIDO, J. M. et A. MARTINEZ-FEREZ. 2017, « Fouling modelling on a reverse osmosis membrane in the purification of pretreated olive mill wastewater by adapted crossflow blocking mechanisms », *Journal of Membrane Science*, vol. 544, doi: 10.1016/j.memsci.2017.09.018, p. 108–118, ISSN 0376-7388.

- PADAKI, M., R. SURYA MURALI, M. S. ABDULLAH, N. MISDAN, A. MOSLEHYANI, M. A. KASSIM, N. HILAL et A. F. ISMAIL. 2015, « Membrane technology enhancement in oil–water separation. a review », *Desalination*, vol. 357, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>, p. 197–207, ISSN 0011-9164.
- PARK, J., S. LEE, J. YOU, S. PARK, Y. AHN, W. JUNG et K. H. CHO. 2018, « Evaluation of fouling in nanofiltration for desalination using a resistance-in-series model and optical coherence tomography », *The Science of the total environment*, vol. 642, doi: [10.1016/j.scitotenv.2018.06.041](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.041), p. 349–355.
- PARK, J.-Y., M. S. PARK, Y.-C. LEE et J.-W. YANG. 2015, « Advances in direct transesterification of algal oils from wet biomass », *Bioresource Technology*, vol. 184, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.089>, p. 267–275, ISSN 0960-8524.
- PATEL, A. K., C. LAROCHE, A. MARCATI, A. V. URSU, S. JUBEAU, L. MARCHAL, E. PETIT, G. DJELVEH et P. MICHAUD. 2013, « Separation and fractionation of exopolysaccharides from *porphyridium cruentum* », *Bioresource Technology*, vol. 145, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.038>, p. 345–350, ISSN 0960-8524.
- PATIL, V. 2007, « The relevance of biofuels », *Current Science*, vol. 92, n° 6, p. 707–707, ISSN 0011-3891.
- PAUGAM, L., D. DELAUNAY, N. DIAGNE et M. RABILLER-BAUDRY. 2013, « Cleaning of skim milk pes ultrafiltration membrane : On the real effect of nitric acid step », *Journal of Membrane Science*, vol. 428, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.013>, p. 275–280, ISSN 0376-7388.
- PELLEGRIN, B., F. MEZZARI, Y. HANAFI, A. SZYMCHYK, J.-C. REMIGY et C. CAUSSERAND. 2015, « Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite aged pes/pvp ultrafiltration membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 474, doi: [10.1016/j.memsci.2014.09.028](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.028), p. 175–186, ISSN 03767388.
- PENG, Y., F. GUO, Q. WEN, F. YANG et Z. GUO. 2017, « A novel polyacrylonitrile membrane with a high flux for emulsified oil/water separation », *Separation and Purification Technology*, vol. 184, doi: [10.1016/j.seppur.2017.04.036](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.036), p. 72–78, ISSN 13835866.
- PERSON, J., D. LANDO et D. MATHIEU. 2010, « Livre turquoise, algues, filières du futur », .
- PICOT, L., R. RAVALLEC, M. FOUCHEREAU-PERON, L. VANDANJON, P. JAOUEN, M. CHAPLAIN-DEROUINIOT, F. GUERARD, A. CHABEAUD, Y. LEGAL, O. M. ALVAREZ, J. P. BERGE, J. M. PIOT, I. BATISTA, C. PIRES, G. THORKELSSON, C. DELANNOY, G. JAKOBSEN, I. JOHANSSON et P. BOURSEAU. 2010, « Impact of ultrafiltration and nanofiltration of an industrial fish protein hydrolysate on its bioactive properties », *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 90, n° 11, doi: [10.1002/jsfa.4020](https://doi.org/10.1002/jsfa.4020), p. 1819–1826, ISSN 0022-5142.
- PITTMAN, J. K., A. P. DEAN et O. OSUNDEKO. 2011, « The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 1, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.035>, p. 17–25, ISSN 0960-8524.

- POPE, J., S. YAO et A. FANE. 1996, « Quantitative measurements of the concentration polarisation layer thickness in membrane filtration of oil-water emulsions using nmr micro-imaging », *Journal of Membrane Science*, vol. 118, p. 247–257.
- PRUVOST, J., J. LEGRAND et A. FOUCAULT. 2008, « Method for the intensive extraction of cellular compounds from micro-organisms by continuous culture and extraction, and corresponding device », *Patent*, vol. WO2008/135382 A2.
- PRUVOST, J., G. VAN VOOREN, B. LE GOUIC, A. COUZINET-MOSSION et J. LEGRAND. 2011, « Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 1, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.153, p. 150–158, ISSN 0960-8524.
- RABILLER BAUDRY, M. 2016, « Nettoyage et décolmatage des membranes de filtration », *Techniques de l'ingénieur*, vol. J2797.
- RAHIMPOUR, A. et S. S. MADAENI. 2007, « Polyethersulfone (pes)/cellulose acetate phthalate (cap) blend ultrafiltration membranes : Preparation, morphology, performance and antifouling properties », *Journal of Membrane Science*, vol. 305, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2007.08.030, p. 299–312, ISSN 03767388.
- RAWAT, I., R. R. KUMAR, T. MUTANDA et F. BUX. 2011, « Dual role of microalgae : Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production », *Applied Energy*, vol. 88, n° 10, doi: 10.1016/j.apenergy.2010.11.025, p. 3411–3424, ISSN 0306-2619.
- REDKAR, S., V. KUBERKAR et R. DAVIS. 1996, « Modeling of concentration polarization and depolarization with high-frequency backpulsing », *Journal of Membrane Science*, vol. 121, p. 229–242.
- RIOS, S. D., J. SALVADO, X. FARRIOL et C. TORRAS. 2012, « Antifouling microfiltration strategies to harvest microalgae for biofuel », *Bioresource Technology*, vol. 119, doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.044, p. 406–418, ISSN 0960-8524.
- ROSENBERG, J. N., A. MATHIAS, K. KORTH, M. J. BETENBAUGH et G. A. OYLER. 2011, « Microalgal biomass production and carbon dioxide sequestration from an integrated ethanol biorefinery in iowa : A technical appraisal and economic feasibility evaluation », *Biomass Bioenergy*, vol. 35, n° 9, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.05.014, p. 3865–3876, ISSN 0961-9534.
- ROSSI, N., I. PETIT, P. JAOUEN, P. LEGENTILHOMME et M. DEROUINIOT. 2005, « Harvesting of cyanobacterium arthrospira platensis using inorganic filtration membranes », *Separation Science and Technology*, vol. 40, n° 15, doi: 10.1080/01496390500385046, p. 3033–3050, ISSN 0149-6395.
- ROSSIGNOL, N., T. LEBEAU, P. JAOUEN et J. M. ROBERT. 2000, « Comparison of two membrane - photobioreactors, with free or immobilized cells, for the production of pigments by a marine diatom », *Bioprocess Engineering*, vol. 23, n° 5, doi: 10.1007/s004499900186, p. 495–501, ISSN 0178-515X.
- ROSSIGNOL, N., L. VANDANJON, P. JAOUEN et F. QUEMENEUR. 1999, « Membrane technology for the continuous separation microalgae/culture medium : compared performances of cross-flow microfiltration

- and ultra-filtration », *Aquacultural Engineering*, vol. 20, n° 3, doi: 10.1016/s0144-8609(99)00018-7, p. 191–208, ISSN 0144-8609.
- ROUX, J.-M., H. LAMOTTE et J.-L. ACHARD. 2017, « An overview of microalgae lipid extraction in a biorefinery framework », *Energy Procedia*, vol. 112, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1137>, p. 680–688, ISSN 1876-6102.
- SAFI, C., G. OLIVIERI, R. P. CAMPOS, N. ENGELEN-SMIT, W. J. MULDER, L. A. M. VAN DEN BROEK et L. SIJTSMA. 2017, « Biorefinery of microalgal soluble proteins by sequential processing and membrane filtration », *Bioresour Technol*, vol. 225, doi: 10.1016/j.biortech.2016.11.068, p. 151–158, ISSN 1873-2976 (Electronic) 0960-8524 (Linking).
- SALCEDO-DÍAZ, R., P. GARCÍA-ALGADO, M. GARCÍA-RODRÍGUEZ, J. FERNÁNDEZ-SEMPERE et F. RUIZ-BEVIÁ. 2014, « Visualization and modeling of the polarization layer in crossflow reverse osmosis in a slit-type channel », *Journal of Membrane Science*, vol. 456, doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.019, p. 21–30, ISSN 03767388.
- SANCHES, S., M. C. FRAGA, N. A. SILVA, P. NUNES, J. G. CRESPO et V. J. PEREIRA. 2017, « Pilot scale nanofiltration treatment of olive mill wastewater : a technical and economical evaluation », *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, n° 4, doi: 10.1007/s11356-016-8083-1, p. 3506–3518, ISSN 0944-1344.
- SANTOS, B., J. G. CRESPO, M. A. SANTOS et S. VELIZAROV. 2016, « Oil refinery hazardous effluents minimization by membrane filtration : An on-site pilot plant study », *Journal of Environmental Management*, vol. 181, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.027, p. 762–769, ISSN 0301-4797.
- SCHARNAGL, N. et H. BUSCHATZ. 2001, « Polyacrylonitrile (pan) membranes for ultra- and microfiltration », *Desalination*, vol. 139, n° 1, doi: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00310-1), p. 191–198, ISSN 0011-9164.
- SCHENK, P. M., S. R. THOMAS-HALL, E. STEPHENS, U. C. MARX, J. H. MUSSGUG, C. POSTEN, O. KRUSE et B. HANKAMER. 2008, « Second generation biofuels : High-efficiency microalgae for biodiesel production », *Bioenergy Research*, vol. 1, n° 1, doi: 10.1007/s12155-008-9008-8, p. 20–43, ISSN 1939-1234.
- SENDEKIE, Z. B. et P. BACCHIN. 2016, « Colloidal jamming dynamics in microchannel bottlenecks », *Langmuir*, vol. 32, n° 6, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b04218, p. 1478–1488, ISSN 0743-7463.
- SERIVE, B., R. KAAS, J.-B. BÄRARD, V. PASQUET, L. PICOT et J.-P. CADORET. 2012, « Selection and optimisation of a method for efficient metabolites extraction from microalgae », *Bioresource Technology*, vol. 124, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.105>, p. 311–320, ISSN 0960-8524.
- SILVA, A. F., S. ANTUNES, F. FREITAS, G. CARVALHO, M. A. M. REIS et M. T. BARRETO CRESPO. 2017, « Impact of sludge retention time on mbr fouling : role of extracellular polymeric substances determined through membrane autopsy », *Biofouling*, vol. 33, n° 7, doi: 10.1080/08927014.2017.1333112, p. 556–566, ISSN 0892-7014.

- GONCALVES DA SILVA, A. M. et R. I. ROMAO. 2005, « Mixed monolayers involving dppc, dodab and oleic acid and their interaction with nicotinic acid at the air-water interface », *Chem Phys Lipids*, vol. 137, n° 1-2, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2005.06.004, p. 62–76, ISSN 0009-3084 (Print) 0009-3084 (Linking).
- SNAPE, J. B. et M. NAKAJIMA. 1996, « Processing of agricultural fats and oils using membrane technology », *Journal of Food Engineering*, vol. 30, p. 1–41.
- DE SOUZA, M. P., J. C. CUNHA PETRUS, L. A. GUARALDO GONÇALVES et L. A. VIOTTO. 2008, « Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane », *Journal of Food Engineering*, vol. 86, n° 4, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.11.006, p. 557–564, ISSN 02608774.
- STANSELL, G. R., V. M. GRAY et S. D. SYM. 2012, « Microalgal fatty acid composition : implications for biodiesel quality », *Journal of Applied Phycology*, vol. 24, n° 4, doi: 10.1007/s10811-011-9696-x, p. 791–801, ISSN 0921-8971.
- STEINRÜCKEN, P., S. R. ERGA, S. A. MJØS, H. KLEIVDAL et S. K. PRESTEGARD. 2017, « Bioprospecting north atlantic microalgae with fast growth and high polyunsaturated fatty acid (pufa) content for microalgae-based technologies », *Algal Research*, vol. 26, doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.07.030>, p. 392–401, ISSN 2211-9264.
- STONE, J. 1998, An Efficient Library for Parallel Ray Tracing and Animation, mémoire de maîtrise, Computer Science Department, University of Missouri-Rolla.
- SU, Y., K. SONG, P. ZHANG, Y. SU, J. CHENG et X. CHEN. 2017, « Progress of microalgae biofuel's commercialization », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.078>, p. 402–411, ISSN 1364-0321.
- SZYMCZYK, A., V. DREVET, S. LIU, E. CLAVIJO RIVERA, L. VILLAFANA LÓPEZ, M. RABILLER BAUDRY, E. COUALLIER et M. FRAPPART. 2018, « Using electrokinetic leakage to probe internal fouling of ultrafiltration membranes (poster) », dans *Euromembrane*, Valencia, Spain.
- TALEB, A., R. KANDILIAN, R. TOUCHARD, V. MONTALESCOT, T. RINALDI, S. TAHA, H. TAKACHE, L. MARCHAL, J. LEGRAND et J. PRUVOST. 2016, « Screening of freshwater and seawater microalgae strains in fully controlled photobioreactors for biodiesel production », *Bioresource Technology*, vol. 218, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.086>, p. 480–490, ISSN 0960-8524.
- TALEB, A., J. PRUVOST, J. LEGRAND, H. MAREC, B. LE-GOUIC, B. MIRABELLA, B. LEGERET, S. BOUVET, G. PELTIER, Y. LI-BEISSON, S. TAHA et H. TAKACHE. 2015, « Development and validation of a screening procedure of microalgae for biodiesel production : application to the genus of marine microalgae nannochloropsis », *Bioresour Technol*, vol. 177, doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.068, p. 224–32, ISSN 1873-2976 (Electronic) 0960-8524 (Linking).
- TAN, X. B., M. K. LAM, Y. UEMURA, J. W. LIM, C. Y. WONG et K. T. LEE. 2018, « Cultivation of microalgae for biodiesel production : A review on upstream and downstream processing », *Chinese Journal*

- of Chemical Engineering*, vol. 26, n° 1, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.010>, p. 17–30, ISSN 1004-9541.
- TANG, C. Y. Y., T. H. CHONG et A. G. FANE. 2011, « Colloidal interactions and fouling of nf and ro membranes : A review », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 164, n° 1-2, doi: 10.1016/j.cis.2010.10.007, p. 126–143, ISSN 0001-8686.
- TANUDJAJA, H. J. et J. W. CHEW. 2018, « Assessment of oil fouling by oil-membrane interaction energy analysis », *Journal of Membrane Science*, vol. 560, doi: 10.1016/j.memsci.2018.05.008, p. 21–29, ISSN 03767388.
- TARABARA, V. 2004, « Effect of hydrodynamics and solution ionic strength on permeate flux in cross-flow filtration : direct experimental observation of filter cake cross-sections », *Journal of Membrane Science*, vol. 241, n° 1, doi: 10.1016/j.memsci.2004.04.030, p. 65–78, ISSN 03767388.
- THIEN AN, T., W. LI, Q. HAN, X. LIU, A. G. FANE et J. W. CHEW. 2018, « Analyzing external and internal membrane fouling by oil emulsions via 3d optical coherence tomography », *Journal of Membrane Science*, vol. 548, doi: 10.1016/j.memsci.2017.10.043, p. 632–640, ISSN 0376-7388.
- TRÉMENT, S., B. SCHNELL, L. PETITJEAN, M. COUTY et B. ROUSSEAU. 2014, « Conservative and dissipative force field for simulation of coarse-grained alkane molecules : a bottom-up approach », *The Journal of chemical physics*, vol. 140, n° 13, doi: 10.1063/1.4870394, p. 134113–134113.
- TSEHAYE, M. T., J. WANG, J. ZHU, S. VELIZAROV et B. VAN DER BRUGGEN. 2018, « Development and characterization of polyethersulfone-based nanofiltration membrane with stability to hydrogen peroxide », *Journal of Membrane Science*, doi: 10.1016/j.memsci.2018.01.022, ISSN 03767388.
- TSENG, H.-H., J.-C. WU, Y.-C. LIN et G.-L. ZHUANG. 2018, « Superoleophilic and superhydrophobic carbon membranes for high quantity and quality separation of trace water-in-oil emulsions », *Journal of Membrane Science*, vol. 559, doi: 10.1016/j.memsci.2018.04.056, p. 148–158, ISSN 03767388.
- UNGUREANU, C., L. MARCHAL, A. A. CHIRVASE et A. FOUCAULT. 2012, « Centrifugal partition extraction, a new method for direct metabolites recovery from culture broth : case study of torularhodin recovery from *rhodotorula rubra* », *Bioresource Technology*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.105>, ISSN 0960-8524.
- URSU, A.-V., A. MARCATI, T. SAYD, V. SANTE-LHOUTELLIER, G. DJELVEH et P. MICHAUD. 2014, « Extraction, fractionation and functional properties of proteins from the microalgae *chlorella vulgaris* », *Bioresource Technology*, vol. 157, n° 0, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.071>, p. 134–139, ISSN 0960-8524.
- VANDANJON, L., M. GRIGNON, E. COUROIS, P. BOURSEAU et P. JAOUEN. 2009, « Fractionating white fish fillet hydrolysates by ultrafiltration and nanofiltration », *Journal of Food Engineering*, vol. 95, n° 1, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2009.04.007, p. 36–44, ISSN 0260-8774.

- VANDANJON, L., P. JAOUEN, N. ROSSIGNOL, F. QUÃ©MÃ©NEUR et J. M. ROBERT. 1999, « Concentration and desalting by membrane processes of a natural pigment produced by the marine diatom *Haslea ostrearia simonsen* », *Journal of Biotechnology*, vol. 70, n° 1â“3, p. 393–402, ISSN 0168-1656.
- VICENTE, J., Y. WYART et P. MOULIN. 2013, « Characterization (two-dimensional-three-dimensional) of ceramic microfiltration membrane by synchrotron radiation : New and abraded membranes », *Journal of Porous Media*, vol. 16, n° 6, doi: 10.1615/JPorMedia.v16.i6.50, p. 537–545, ISSN 1091-028X.
- VILLAFANA LÓPEZ, L. 2014, *Etude physicochimique des intéreactions entre les membranes d’ultrafiltration et les tensioactifs pour le traitement d’eau contenant de l’arsenic*, Thesis, Universidad de Guanajuato, Mexique.
- VILLAFANA LÓPEZ, L., E. CLAVIJO, S. LIU, E. COUALLIER et M. FRAPPART. 2017a, « Shear-enhanced membrane filtration of synthetic microalgae lipid fractions for applications in biorefinery (poster) », dans *6th congress of the international society for applied phycology (ISAP)*, Nantes, France.
- VILLAFANA LÓPEZ, L., E. COUALLIER, M. AVILA-RODRIGUEZ et M. D. P. GONZÁLEZ MUÑOZ. submitted, « Study of the organization of sodium dodecyl sulfate at the interface with a polyethersulfone ultrafiltration membrane », -.
- VILLAFANA LÓPEZ, L., M. D. P. GONZÁLEZ MUÑOZ, E. COUALLIER et M. ÁVILA RODRÍGUEZ. 2013, « Adsorption of an anionic surfactant on polyethersulfone (pes) membranes and their characterization (poster) », dans *POLYMAT*, Oaxaca, Mexique.
- VILLAFANA LÓPEZ, L., S. LIU, E. CLAVIJO, P. BOURSEAU, E. COUALLIER et M. FRAPPART. 2017b, « Filtration d’une émulsion représentative d’un extrait de microalgues pour la concentration des lipides : Comparaison des filtrations dynamique et tangentielle (poster) », dans *MemPro 6*, Saint-Malo, France.
- WALTON, J. P. R. B., D. J. TILDESLEY, J. S. ROWLINSON et J. R. HENDERSON. 1983, « The pressure tensor at the planar surface of a liquid », *Molecular Physics*, vol. 48, n° 6, doi: 10.1080/00268978300100971, p. 1357–1368.
- WANG, S.-K., X. WANG, J. MIAO et Y.-T. TIAN. 2018, « Tofu whey wastewater is a promising basal medium for microalgae culture », *Bioresource Technology*, vol. 253, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.012, p. 79–84, ISSN 0960-8524.
- WANG, Y. N. et C. Y. TANG. 2011a, « Fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes by protein mixtures : the role of inter-foulant-species interaction », *Environ Sci Technol*, vol. 45, n° 15, doi: 10.1021/es2013177, p. 6373–9, ISSN 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking).
- WANG, Y.-N. et C. Y. TANG. 2011b, « Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes—the role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties », *Journal of Membrane Science*, vol. 376, n° 1-2, doi: 10.1016/j.memsci.2011.04.036, p. 275–282, ISSN 03767388.

- WEMS Y. DIAGNE, N., M. RABILLER-BAUDRY et L. PAUGAM. 2013, « On the actual cleanability of polyethersulfone membrane fouled by proteins at critical or limiting flux », *Journal of Membrane Science*, vol. 425-426, doi: 10.1016/j.memsci.2012.09.001, p. 40–47, ISSN 03767388.
- WICAKSANA, F., A. G. FANE, P. PONGPAIROJ et R. FIELD. 2012, « Microfiltration of algae (*Chlorella sorokiniana*) : Critical flux, fouling and transmission », *Journal of Membrane Science*, vol. 387, doi: 10.1016/j.memsci.2011.10.013, p. 83–92, ISSN 0376-7388.
- WILLIAMS, P. J. L. B. 2007, « Biofuel : microalgae cut the social and ecological costs », *Nature*, vol. 450, n° 7169, doi: 10.1038/450478a, p. 478–478, ISSN 0028-0836.
- XIE, M., W. LUO et S. R. GRAY. 2017, « Synchrotron fourier transform infrared mapping : A novel approach for membrane fouling characterization », *Water Research*, vol. 111, doi: 10.1016/j.watres.2017.01.020, p. 375–381, ISSN 0043-1354.
- XU, L., D. W. F. BRILMAN, J. A. M. WITHAG, G. BREM et S. KERSTEN. 2011, « Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae : Energy balance analysis », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 8, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.066>, p. 5113–5122, ISSN 0960-8524.
- YAO, W., Z. WANG et P. SONG. 2018, « The cake layer formation in the early stage of filtration in mbr : Mechanism and model », *Journal of Membrane Science*, vol. 559, doi: 10.1016/j.memsci.2018.04.042, p. 75–86, ISSN 0376-7388.
- ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G., M. HARASIMOWICZ, A. MIŚKIEWICZ, A. JAWORSKA, E. DŁUSKA et S. WROŃSKI. 2009, « Reducing fouling and boundary-layer by application of helical flow in ultrafiltration module employed for radioactive wastes processing », *Desalination*, vol. 240, n° 1-3, doi: 10.1016/j.desal.2007.10.091, p. 108–116, ISSN 00119164.
- ZHANG, L., J. CHENG, H. PEI, J. PAN, L. JIANG, Q. HOU et F. HAN. 2018, « Cultivation of microalgae using anaerobically digested effluent from kitchen waste as a nutrient source for biodiesel production », *Renewable Energy*, vol. 115, doi: 10.1016/j.renene.2017.08.034, p. 276–287, ISSN 09601481.
- ZHANG, X. Z., Q. HU, M. SOMMERFELD, E. PURUHITO et Y. S. CHEN. 2010, « Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 14, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.007, p. 5297–5304, ISSN 0960-8524.
- ZHANG, Y., C. Y. Y. TANG et G. B. LI. 2012, « The role of hydrodynamic conditions and pH on algal-rich water fouling of ultrafiltration », *Water Research*, vol. 46, n° 15, doi: 10.1016/j.watres.2012.06.020, p. 4783–4789, ISSN 0043-1354.
- ZHAO, C., J. XUE, F. RAN et S. SUN. 2013, « Modification of polyethersulfone membranes – a review of methods », *Progress in Materials Science*, vol. 58, n° 1, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.07.002, p. 76–150, ISSN 00796425.

- ZHAO, F., H. CHU, X. TAN, Y. ZHANG, L. YANG, X. ZHOU et J. ZHAO. 2016, « Comparison of axial vibration membrane and submerged aeration membrane in microalgae harvesting », *Bioresour Technol*, vol. 208, doi: 10.1016/j.biortech.2016.02.099, p. 178–183, ISSN 1873-2976 (Electronic) 0960-8524 (Linking).
- ZHAO, F., H. CHU, Y. ZHANG, S. JIANG, Z. YU, X. ZHOU et J. ZHAO. 2017, « Increasing the vibration frequency to mitigate reversible and irreversible membrane fouling using an axial vibration membrane in microalgae harvesting », *Journal of Membrane Science*, vol. 529, doi: 10.1016/j.memsci.2017.01.039, p. 215–223, ISSN 03767388.
- ZHU, Y., D. WANG, L. JIANG et J. JIN. 2014, « Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation », *NPG Asia Materials*, vol. 6, n° 5, doi: 10.1038/am.2014.23, p. e101, ISSN 1884-4057.

Résumé

Au cours de mes 18 années de recherche, j'ai consacré mes travaux à *"la filtration membranaire de composés organiques dispersés en phase aqueuse"*. Après 4 ans passés en tant que jeune chercheuse à AgroParisTech Massy au sein de l'UMR GENIAL et 9 ans à CentraleSupélec au sein du laboratoire LGPM en tant qu'ATER puis maître de conférences, j'ai rejoint le CNRS et le GEPEA, où j'évolue comme chargée de recherche depuis 5 ans. J'ai étudié les procédés membranaires (l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la microfiltration et plus rarement l'électrodialyse) pour la filtration de mélanges complexes contenant des petits composés organiques volatils, des tensioactifs, des protéines, des lipides ou des microorganismes. Au cours de ces différents travaux j'ai été confrontée au traitement de solutions complexes contenant un grand nombre de composés dispersés en phase aqueuse (effluents industriels, eaux grises, broyats de microalgues). J'ai mis en place une stratégie commune comprenant trois parties concernant le produit, le procédé et l'intégration des connaissances pour le développement de l'application industrielle.

Concernant *le produit*, les mélanges réels complexes ont été tout d'abord caractérisés finement afin d'identifier les composés cibles à extraire de la phase aqueuse et les conditions dans lesquelles ces composés se trouvaient. Des mélanges modèles représentatifs ont été définis pour palier certaines difficultés rencontrées avec les produits réels (quantités limitées, composition très variable, mauvaise conservation) ou pour maîtriser la complexité des interactions entre les composés.

Concernant *le procédé*, trois échelles d'analyse ont été étudiées. *A l'échelle macroscopique*, les performances de la filtration (rétention des composés cibles, perméabilité, nettoyabilité) ont été évaluées. Les procédés de filtration mettent en œuvre une interface liquide–solide qui joue un rôle crucial. Dans le cas de phases non miscibles, l'interface liquide–liquide peut également modifier les performances du procédé. C'est pourquoi une caractérisation des interfaces *à l'échelle microscopique* a été entreprise. J'ai également approfondi l'organisation des composés organiques en phase aqueuse et aux interfaces *à l'échelle nanoscopique* grâce à la modélisation moléculaire dite "gros grain".

L'intégration de toutes les connaissances acquises est un chemin de longue haleine. L'objectif est de faire le lien entre l'organisation des composés organiques et les performances de la filtration. Les premières pierres pour construire un modèle de connaissances sont posées pour certains systèmes. J'ai pu mettre en place cette démarche grâce à de riches collaborations et avec l'aide entre autres de six doctorants et quatre post-doctorants. Sur la base de mon expérience, je suis convaincue de la nécessité de cette approche multiéchelle pour développer les procédés séparatifs dans les industries de demain. Aujourd'hui je souhaite appliquer cette démarche dans le contexte de deux grandes applications : le bioraffinage, en particulier le fractionnement de biomolécules issues de microalgues, et le traitement d'effluents industriels.