Interactions polyphénols – polyéthersulfone, impact des ions sur l'adsorption sur des membranes polymères d'ultrafiltration

Marie CERTIAT[1,2], Johanne TEYCHENE[2], Christelle GUIGUI[2], Stéphanie LABORIE[2], Franck JOLIBOIS[1]

Affiliation 1 : LPCNO, Université Fédérale de Toulouse Midi-Pyrénées, UMR5215, INSA-CNRS-UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Cedex 4 Toulouse, France

Affiliation 2 : TBI, INSA CNRS UMR 5504, INRA UMR 792, Université de Toulouse, 31077 Toulouse

Abondamment retrouvés dans les plantes, les polyphénols ont dernièrement reçu une attention grandissante. En effet, leurs propriétés antioxydantes et anti inflammatoires trouvent de nombreuses applications thérapeutiques, notamment dans le traitement et la prévention du cancer ou des maladies cardiovasculaires. Les procédés membranaires d'ultrafiltration sont récemment apparus comme une alternative écologique et économique pour l'extraction des polyphénols contenus dans les jus verts issus du pressage de la biomasse. Toutefois, l'une des principales limitations à l'utilisation de ce procédé pour la récupération des polyphénols est le colmatage des membranes, qui entraîne une importante baisse de performance. Diverses études ont montré qu'une augmentation de la concentration ionique en solution provoque un phénomène de colmatage plus sévère lors de la filtration de la matière organique. D'autre part, la présence de cations Ca^{2+} est également responsable d'un phénomène de colmatage plus important qu'en présence de Na^{+} ou Mg^{2+}. Le mécanisme par lequel les cations favorisent le colmatage reste cependant encore mal compris. La détermination et la compréhension des interactions présentes au voisinage de la membrane est donc primordiale à l'amélioration des conditions opératoires.

Pour avancer dans cet objectif à long terme, un système modèle contenant une membrane polymérique poreuse en polyéthersulfone (PES) et des polyphénols représentés par des molécules d'acide tannique (TA) ont été étudiés par des simulations de dynamique moléculaire (MD) à l'échelle atomique. Dans un premier temps, la mise en parallèle des spectres vibrationnels issus des MD et des spectres FTIR expérimentaux a permis de valider la modélisation de la membrane et des molécules de TA. Par la suite, des systèmes complets ont été modélisés, comprenant la membrane en PES et des molécules de TA, en présence de différents solvants (eau ; eau/NaCl ; eau/$CaCl_2$).

L'analyse des fonctions de distribution radiale entre différents groupements caractéristiques du système met en évidence que des interactions de type liaisons hydrogènes sont à l'origine de l'adsorption des TA sur la membrane en PES, responsable du colmatage. Cette adsorption est également régit par des interactions hydrophobes de type π-stacking (Figure 1). Ces mêmes types d'interactions sont à l'origine d'un phénomène d'agrégation des molécules de TA au sein des solvants, à l'origine de la baisse de sélectivité des membranes, en accord avec de récentes études effectuées à TBI qui démontrent la formation

d'agrégats de TA de l'ordre de 200 nm. Les cations présents en solution sont associés à une augmentation de l'adsorption des TA sur la membrane, accompagnée d'une baisse de l'agrégation. L'analyse des fonctions de distributions radiales entre les ions et la membrane ou les TA, le temps de résidence des cations et l'évolution du nombre de ponts qu'un cation forme entre deux TA ont permis d'expliquer les différences d'adsorption et d'agrégation observées en présence de sels. En effet, les mêmes groupements sont impliqués dans les interactions TA/cation et TA/TA, qui entrent donc en compétition.

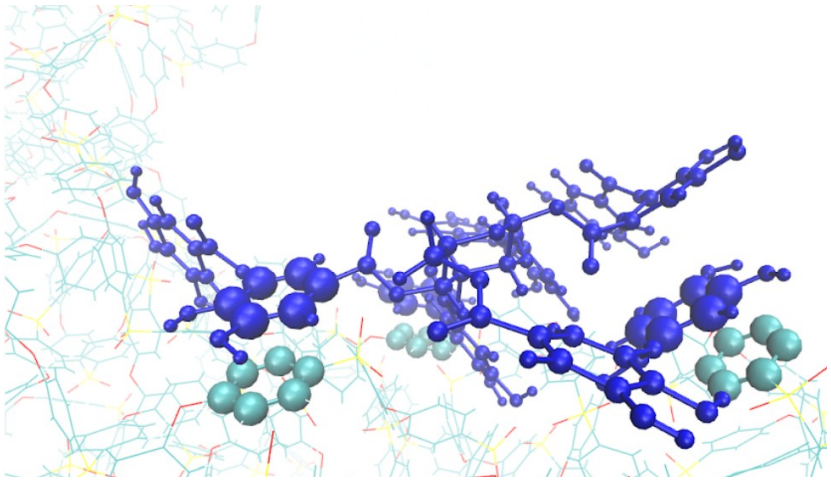

Figure 1 : Acide tannique (bleu) adsorbé à la surface d'une membrane en PES (carbone et hydrogène : cyan / oxygène : rouge / soufre : jaune). Atomes impliqués dans une interaction de π-stacking mis en évidence par de larges sphères.

Ahn, W. Y.; Kalinichev, A. G.; Clark, M. M., Effects of background cations on the fouling of polyethersulfone membranes by natural organic matter : Experimental and molecular modeling study. *Journal of Membrane Science,* 2008, 309(1-2), 128.

de Araújo, F. F.; de Paulo Farias, D.; Neri-Numa, I. A.; Pastore, G. M., Polyphenols and their applications : An approach in food chemistry and innovation potential. *Food Chemistry,* 2021, 338, 127535.

Galanakis, C. M.; Markouli, E.; Gekas, V., Recovery and fractionation of different phenolic classes from winery sludge using ultrafiltration. *Separation and Purification Technology,* 2013, 107, 245.

Hong, S.; Elimelech, M., Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science,* 1997, 132(2), 159.

Ignat, I.; Volf, I.; Popa, V. I., A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry,* 2011, 126(4), 1821.

Yammine, S.; Rabagliato, R.; Vitrac, X.; Mietton Peuchot, M.; Ghidossi, R., Selecting ultrafiltration membranes for fractionation of high added value compounds from grape pomace extracts. *OENO One,* 2019, 53(3).