

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES



Faculté Des Sciences de L'Ingénieur
Département Génie de l'environnement
Laboratoire de Recherche de Technologie Alimentaire

LRTA

MEMOIRE DE MAGISTER

Pour l'obtention du titre de Magister en Génie de l'environnement

Option : Traitement des Effluents Industriels

Thème:

**VALORISATION DES REJETS DE L'INDUSTRIE
LAITIERE PAR TECHNIQUES MEMBRANAIRES
(ULTRAFILTRATION)**

Présenté par :

M^{elle} LACHEBI Samia

Devant le jury :

Mr NOURI L'Hadi

Mr NACEUR Mohamed Wahib

Mr CHERFI Abd el Hamid

Mme BELAKROUF Amina

Mme YELLES Fouzia

Professeur UMBB

Professeur USD, Blida

Chargé de cours UMBB

Maître de conférence UMBB

Chargée de cours UMBB

Président

Examineur

Examineur

Promoteur

Co- Promoteur

Année universitaire : 2008/2009

REMERCIEMENTS

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de technologie alimentaire de l'université de Boumerdes (LRTA).

J'exprime mes remerciements à M^{me} A. BELAKROUF, maître de conférence à l'université de Boumerdes, pour la confiance qu'elle m'a témoigné en me proposant ce sujet, comme je l'exprime ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail.

Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à M^{me} F. YELLES, chargée de cours à l'université de Boumerdes, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, ainsi que pour ses nombreux et précieux conseils.

Mes vifs remerciements à M^r L. NOURI, pour l'honneur qu'il m'a fait en président le jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : M^r M^r M.W.NACEUR, professeur à l'université de Blida et Mr CHERFI Abd el Hamid chargé de cours à l'université de Boumerdes.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail, en particulier : mon mari, M^{elle} H. Karima., M^{elle} M.Samia, M^{elle} H.Sabrina et les laborantins (es) des départements génie de l'environnement, technologie alimentaire et génie des procédés.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail
A la mémoire de mon grand père,
A ma chère grand mère,
A mes parents que j'adore,
A mes frères,
A mes sœurs,
A mon mari,
Et a toutes mes amies.

Liste des annexes

Annexe 1

Tableau 1 : Courbe étalon de BSA

Tableau 2 : Détermination de la concentration en protéines de nos échantillons

Annexe 2

Figure N°1 : Courbe d'étalonnage du phosphore

Figure N°2 : Courbe d'étalonnage du sodium

Figure N°3 : Courbe d'étalonnage du calcium

Figure N°4 : Courbe d'étalonnage du magnésium

Figure N° 5: Courbe d'étalonnage du potassium

Figure N°6 : Courbe d'étalonnage du BSA.

Annexe 3

Tableau 3 : Tableau pour l'enregistrement des données et NWP calculée

Tableau 4 : Facteurs de Correction de température (TCF 20°C) pour la détermination de la perméabilité de l'eau normalisée

Liste des tableaux

Partie bibliographique

Chapitre I: Lactosérum

Tableau I.1 : Composition moyenne du lactosérum doux et acide en %.

Tableau I.2 : Teneur en composés protéiques du lactosérum

Tableau I.3 : Acides aminés essentiels (gr/100gr).

Tableau I.4 : Applications des protéines de lactosérum.

Chapitre II: Procédés membranaires

Tableau II.1 : Comparaisons des différentes techniques séparatives à membrane.

Tableau II.2 : Définition de quelques paramètres en séparation membranaire.

Tableau II.3 : Comptabilité de certains matériaux membranaires avec le pH, température, solvant.

Tableau II.4 : Différentes géométries membranaires et quelques une de leurs caractéristiques.

Chapitre III: Phénomène du colmatage

Tableau III-1 : Propriétés des solutions pour les macromolécules de Lammon.

Partie expérimentale

Chapitre IV- matériels et méthodes

Tableau IV.1 : les conditions de lecture des différents éléments :

Chapitre V- résultats et discussion

Tableau V.1: Caractérisation physico-chimiques.

Tableau V.2: Composition moyenne de l'azote total.

Tableau V.3: Teneur en principaux minéraux.

Tableau V.4: Pouvoir polluant.

Tableau V.5:Caractéristiques physico-chimiques du lactosérum reconstitué

Tableaux V.6: Caractéristiques physico-chimique du lactosérum clarifié

Tableau V.7 : Résistances hydrauliques de la membrane après utilisation

Tableau V.8 : Caractérisation du perméat et de retentât durant l'ultrafiltration du lactosérum clarifié à PTM de 0,75 bar et à différentes facteurs de concentration

Tableau V.9 : Pouvoir polluant du lactosérum

Tableau V.10 : Caractérisation du perméat et du retentât durant la diafiltration à PTM=0,75 bar

Liste des figures

Partie bibliographique

Chapitre I: Lactosérum

Figure I.1 : Schéma technologique d'obtention des principaux types de sérums issus de la première transformation du lait

Chapitre II: procédés membranaires

Figure II.1 : Comparaison chaîne filtre - chaîne membrane.

Figure II.2 : Représentation schématique des séparations à membranes poreuses par référence à une échelle de taille de constituants.

Figure II.3: Comparaison entre filtration a) mode frontal b) mode tangentiel.

Figure II.4 : Schéma opératoire simplifié d'une installation de filtration.

Figure II.5 : Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration.

Chapitre III: phénomène du colmatage

Figure III-1: Variation de flux de perméat en fonction du temps.

Figure III-2: Représentation schématique des différentes étapes de la diminution de densité de flux.

Figure III-3: Phénomène de polarisation de concentration.

Figure III-4: Mécanisme de colmatage.

Figure III-5: Effet de pH sur le flux pour une solution de 0.1% de BSA avec et sans ajout de NaCl (PM30, 100KPa).

Figure III-6: Effet de la pression transmembranaire (PTM) sur le flux de perméat.

Partie expérimentale

Chapitre IV: matériels et méthodes

Figure IV-1: Processus de fabrication du fromage (Camembert) et les niveaux de soutirage du lactosérum.

Figure IV-2: Procédé utilisé au laboratoire technologie alimentaire de Boumerdes pour la fabrication de la poudre de sérum doux par lyophilisation.

Figure IV-3: Module d'ultrafiltration avec dimension

Figure IV-4: Dispositif d'ultrafiltration

Chapitre V. Résultats et discussions

Liste des photos

Photo IV.1: photo d'un lyophilisateur de laboratoire type Cryodos-50

Photo IV.2 : Clarification du lactosérum reconstitué

Liste des abréviations

- **DBK**: Draa Ben Khedda.
- **Caséine K**: Caseïne Kappa.
- **α -LA**: Alpha lactalbumine.
- **β -LG**: Béta lactoglobuline.
- **Ig**: Immunoglobuline.
- **IgG₁**: Immunoglobuline classe G₁.
- **IgG₂**: Immunoglobuline classe G₂.
- **IgA**: Immunoglobuline classe A.
- **IgM**: Immunoglobuline classe M.
- **IgE**: Immunoglobuline classe E.
- **BSA**: Bovine sérum albumine.
- **ESD**: Extrait sec dégraissé.
- **MG**: Matière grasse.
- **EST**: Extrait Sec Total.
- **NT**: L'azote total.
- **NNP**: L'azote non protéique.
- **H%** : Humidité en%.
- **DBO₅**: Demande Biochimique en Oxygène en cinq jours.
- **DCO**: Demande Chimique en Oxygène.
- **D°**: Degré Dornique.
- °C : Degré Celsius.
- **T.A.C**: Acide Trichloracétique.
- **AFNOR**: Association Française de Normalisation.
- **T°**: Température.
- **t** : Temps.
- Q** : Débit.
- " , **s**: Seconde.
- **min**: Minute.
- **ml**: Millilitre.
- **gr**: Gramme.
- **μ g**: Microgramme.
- **mg/l**: Milligramme par litre.

- **nm**: Nanomètre.
- **µm**: Micromètre.
- **UF** : Ultrafiltration.
- **OI**: Osmose Inverse.
- **MF**: Microfiltration.
- **NF**: Nanofiltration.
- **Jp**: Flux de permeat.
- Jm**: Flux moyen
- **Cm**: Concentration à la membrane.
- **Cr**: Concentration dans le retentât.
- **Cp** : Concentration dans le permeat
- **TMP**: Pression transmembranaire.
- **DF**: Diafiltration.
- **FCV, FC**: Facteur de concentration volumique.
- **T_R** : Taux de rétention.
- **Y** : Rendement
- **FRV**: Facteur de réduction volumique.
- **R_{rf}**: Résistance réversible de colmatage.
- **R_{if}**: Résistance irréversible de colmatage.
- **R_m**: Résistance hydraulique de la membrane.
- **R_f**: Résistance de colmatage.
- **p_{Hi}**: pH isoélectrique.
- **p_H** : Potentiel hydrogène.
- **PIE**: Point isoélectrique.
- **KDa**: Kilo Daltons.
- **Da**: Daltons.
- **P**: Pression.
- **Δp**: **Variation** de pression.
- **KPa**: Kilo Pascal.
- **PM**: Poids moléculaire.
- **NTU**: Normalized turbidity unit.
- **CR**: Cellulose régénérée.
- **PAN**: Poly acrylonitrile.
- **PVDF**: Polyvinylidène.
- **PES**: Polyéthersulfone.

- **PS**: Polysulfone.
- **MMCO**: Mass Molecular Cut Off.
- **UV**: Ultra Violet.
- **J_w** : Flux de permeation de l'eau distillée
- **A_m** : Surface de la membrane
- **μ_w**: Viscosité dynamique de l'eau distillée
- **NWP** : Normalized water permeability
- **J_w'** : Flux de l'eau pure après filtration du lactosérum

Summary

In this study, a physicochemical characterization of the whey resulting from the manufacture of Camembert cheese was carried out in order to emphasis on its polluting capacity like its feeding value. The results obtained are:

- The whey contains 2,566 gr/l fat content; 62,764 gr/l of lactose; 7,831 gr/l of ashes (0,482 gr/l of P; 1,014 gr/l of K; 1,104 gr/l of Na; 0,666 gr/l of Ca; 0,118 gr/l of Mg and 1,327 gr/l of Cl⁻) and 5,325gr/l of protein. Its BDO₅ and its DCO are respectively 49,333 gr of O₂/l of the whey and 127,712 gr of O₂/l of the whey.

We proceeded the whey through ultrafilter in order to recover proteins with extra value and to decrease its polluting capacity. To attenuate the filling problem of during tangential ultrafiltration, our sample has been processed through a pretreatment of clarification.

- Whey clarified contains 2,26gr/l of proteins; fat content 0gr/l; 52,48gr/l of lactose and 3,39gr/l of ashes.

The study of the transmembrane pressure effect on the flow of permeat, permitted us to determine the optimal transmembrane pressure of 0,75 bar.

The tangential ultrafiltration carried out in the operating conditions: PTM of 0,75 bar; Q of 40 ml/mn; t° of 20°C and pH of 6,3 lead us to obtain one retentât with the FCV of 10 contains 1,182% of protein, 0,445% of ashes and 6,55% of lactose.

the 10 FCV retentât has been diafiltered with three water diavolumes distilled in order to eliminate lactose and ashes, the obtained results show a lactose reduction from 6,55% to 3,10%, a reduction in ash from 0,445% to 0,03% and the concentration out of proteins is constant (1,179%).

The characterization of permeat ultrafiltration shows that there was a reduction in the DBO₅ (from 49,333 gr of O₂/l of the whey to 18,875 gr of O₂/l of permeat) and DCO (from 127,712 gr of O₂/l of the whey to 42,8185 gr of O₂/l of permeat).

Key words: ultrafiltration, whey, membranes techniques, proteins of the whey.

ملخص :

- في هذا العمل قمنا بدراسة التركيبية الفيزيوكيميائية لمصل الحليب (اللاكتوسيروم) الناتج عن صناعة جبنة الكامونبار و ذلك لتوضيح مدى مفعوله الملوث و كذا قيمته الغذائية ، النتائج المتحصل عليها أظهرت أن :
- مصّل الحليب يحتوي على: 2.566 غ/ل دسم، 62.764 غ/ل سكر حليب (لاكتوز) ، 7.835 غ/ل عناصر معدنية (الفوسفور بنسبة 0.482 غ/ل ، البوتاسيوم بنسبة 1.014 غ/ل ، السوديوم بنسبة 1.104 غ/ل ، الكالسيوم بنسبة 0.666 غ/ل ، المغنيزيوم بنسبة 0.118 غ/ل و الكلور بنسبة 1.327 غ/ل) و 5.325 غ/ل بروتينات له DBO_5 و DCO على التوالي 49.333 غ O_2 /ل و 127.712 غ O_2 /ل .
 - قمنا بترشيح مصّل الحليب بواسطة تقنية الترشيح الدقيق (الإيلترافيلتراسيون) من أجل استرجاع البروتينات ذات القيمة المعتمدة و تخفيض مفعوله الملوث. من أجل تخفيض مشكل انسداد غشاء الترشيح خلال عملية الترشيح الأفقي قمنا بمعالجة ابتدائية لعينتنا هي تنقية اللاكتوسيروم.
 - اللاكتوسيروم المنقى يحتوي على 2.26 غ/ل بروتينات ، 52.48 غ/ل سكر حليب، 3.39 غ/ل عناصر معدنية و 0.0 غ/ل مادة دسمة.
 - دراسة تأثير الضغط الغشائي على تدفق الرشاحة سمحت لنا بتحديد الضغط المثالي ب: 0.75 بار .
 - الترشيح الدقيق الأفقي أنجز في شروط عملية هي: $PTM=0.75$ بار، $Q=40$ مل/د، $t=20^\circ C$ و $pH=6.3$ ، سمح لنا بالتحصل على لاكتوسيروم مركز ($FCV=10$) يحتوي على 1.182 % ، 0.445 % عناصر معدنية و 6.55 لاکتوز.
 - اللاكتوسيروم المركز خضع لعملية الدياترافيلتراسيون باستعمال ثلاثة أحجام ماء مقطر من أجل نزع العناصر المعدنية و اللاكتوز المتبقين.
 - النتائج المتحصل عليها برهنت أن هناك نقص في اللاكتوز من 6.55 % الى 3.10 % ، نقص في العناصر المعدنية من 0.445 % الى 0.03 % وأن نسبة البروتينات ثابتة و تقدر بـ 1.179 %
 - دراسة خصائص الرشاحة برهنت أن هناك نقص في DBO_5 (18.875 غ O_2 /ل رشاحة) وفي DCO (42.818 غ O_2 /ل رشاحة).

الكلمات الدالة : الترشيح الدقيق، اللاكتوسيروم، تقنيات الأغشية، بروتينات اللاكتوسيروم.

Résumé

Dans cette étude, une caractérisation physico-chimique du lactosérum issu de la fabrication du camembert a été réalisée afin de mettre en évidence son pouvoir polluant ainsi que sa valeur nutritive. Les résultats obtenus sont :

- le lactosérum renferme 2,566 gr/l de matière grasse ; 62,764 gr/l de lactose ; 7,831 gr/l des cendres (0,482 gr/l de P ; 1,014 gr/l de K ; 1,104 gr/l de Na ; 0,666 gr/l de Ca ; 0,118 g/l de Mg et 1,327 gr/l de Cl) et 5,325gr/l de protéines. Sa BDO₅ et sa DCO sont respectivement de 49,333 gr d'O₂/l de lactosérum et 127,712 gr d'O₂/l de lactosérum.

Nous avons procédé à ultrafiltrer le lactosérum afin de récupérer les protéines à valeur ajoutée et de diminuer son pouvoir polluant. Pour diminuer le problème du colmatage lors de l'ultrafiltration tangentielle, notre échantillon a subi un prétraitement de clarification.

- le lactosérum clarifié contient 2,26gr/l de protéines ; 0gr/l de matière grasse ; 52,48gr/l de lactose et 3,39gr/l de cendres.

L'étude de l'effet de la pression transmembranaire sur le flux de perméat, nous a permis de déterminer la pression transmembranaire optimale de 0,75 bar.

L'ultrafiltration tangentielle est réalisée aux conditions opératoires : PTM de 0,75 bar ; Q de 40 ml/mn ; t° de 20°C et pH de 6,3 à aboutit à l'obtention d'un retentât au FCV de 10 contenant 1,182% de protéine, 0,445% de cendres et 6,55% de lactose.

Le retentât au FCV de 10 a subi une diafiltration avec trois diavolumes d'eau distillée afin d'éliminer le lactose et les cendres, les résultats obtenus montrent une diminution en lactose de 6,55% à 3,10%, une diminution de cendre de 0,445% à 0,03% et la concentration en protéines est constante (1,179%).

La caractérisation du perméat d'ultrafiltration montre qu'il y a eu une diminution de la DBO₅ (de 49,333 gr d'O₂/l de lactosérum à 18,875 gr d'O₂/l de perméat) et de la DCO (de 127,712 gr d'O₂/l de lactosérum à 42,8185 gr d'O₂/l de perméat).

Mots clés : ultrafiltration, lactosérum, techniques membranaires, protéines du lactosérum.

Sommaire

Sommaire

Introduction.....	01
-------------------	----

Etude bibliographique

Chapitre I

Le lactosérum

I. Définition du lactosérum.....	03
II. Types de lactosérum.....	03
II.1. Lactosérum acide.....	03
II.2. Lactosérum doux.....	04
III. Composition du lactosérum.....	06
III.1. Lactose.....	06
III.2. Les minéraux.....	08
III.3. Les protéines du lactosérum.....	08
IV. Valorisation du lactosérum	12
IV.1. Introduction	12
IV.2 Pouvoir polluant du lactosérum	13
IV.3. Les techniques de récupération des différentes fractions de lactosérum.....	14

Chapitre II

Procédés de séparation par membrane

I. Généralités.....	17
II. Applications des techniques membranaires.....	18
III. Classification des procédés de séparation par membrane.....	20
IV. Principe de séparation membranaire.....	23
IV. 1.Filtration tangentielle	23
IV.2. Filtration frontale.....	23

V. Membranes.....	26
V.1. Type de membranes.....	26
V.2. Grandeurs caractéristiques des membranes.....	30
V.3. Géométrie des membranes.....	32
V.4. Sélection de la membrane.....	33
VI. Géométrie des modules	33

Chapitre III

Phénomène du colmatage en filtration tangentielle

I. Introduction.....	35
II. Mécanisme de colmatage.....	37
II.1. La polarisation de concentration.....	37
II.2. Le dépôt ou le gel.....	38
II.3. L'adsorption	38
II.4. Blocage des pores.....	39
III. Facteurs de colmatage.....	40
III.1. Effet des propriétés de la solution d'alimentation.....	41
III.2. Effet des propriétés de membrane.....	44
III.3. Effet des conditions opératoires.....	46
IV. Maîtrise du colmatage.....	48
V. Nettoyage des membranes	49
V.1. Nettoyage chimique	50
V.2. Nettoyage mécanique	50

Etude expérimentale

Chapitre IV

Matériels et méthodes

I. Introduction	52
II. Produit étudié.....	52
II.1. Obtention du lactosérum.....	52
II.2. Caractérisation physico-chimiques des lactosérums	55
1. Détermination de pH.	55
2. Détermination de l'acidité.....	55
3. Détermination de l'EST.....	55

4. Dosage des cendres.....	56
5. Détermination de la matière grasse (méthode de Gerber)	56
6. Dosage du lactose par la méthode polarimétrique	56
7. Dosage des chlorures par la méthode Charpentier – Vohlard	57
8. Dosage de la teneur en phosphore.....	57
9. Dosage des éléments minéraux: calcium, potassium, magnésium, sodium.....	58
10. Dosage des protéines par la méthode kjeldahl.....	59
11. Dosage des protéines par la méthode Bradford.....	60
12. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).....	60
13. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO ₅).....	61
II.3.Méthode d'obtention de la poudre de lactosérum.....	61
1. Concentration.....	61
2. Congélation.....	61
3. Lyophilisation.....	62
II.4.Clarification du lactosérum reconstitué.....	63
II.5.Ultrafiltration du lactosérum clarifié.....	64
1. But.....	64
2. Dispositif d'ultrafiltration.....	64
3. Expérience de perméabilité.....	66
4. Evaluation du colmatage.....	66
5. Détermination de la pression transmembranaire (PTM).....	67
6. Diafiltration.....	68

Chapitre V

Résultats et discussions

I- Caractérisation physico-chimique du lactosérum brut	69
II. Caractérisation physico-chimique du lactosérum reconstitué.....	72
III. Caractérisation physico-chimique du lactosérum clarifié.....	72
IV. Ultrafiltration du lactosérum clarifié.....	74
IV.1. Expérience de perméabilité.....	74
IV.2. Choix de la pression transmembranaire optimal.....	75
IV.3. Caractérisation de la membrane après utilisation.....	77
IV.4. Caractérisation du permeat et du retentât durant l'ultrafiltration.....	79
IV.5. Diafiltration et caractérisation du permeat et du retentât.....	82
Conclusion générale.....	85

Références bibliographiques

Annexes

Introduction

Introduction générale

Le lactosérum représente 90% du volume original de lait utilisé en fromagerie et en est le principal sous produit (**Moletta, 2002**). Il est riche en protéines et en lactose, ce qui le rend dommageable aux écosystèmes aquatiques (DBO₅ de 40 à 50grO₂/l de lactosérum) (**Ghaly et al., 1989 ; Linden et al., 1994**), alors que la norme de rejet pour une entreprise est de 30mg d'O₂ / litre (**Poirier, 1996**).

La réduction de la DBO₅ d'un effluent industriel de fromagerie peut se faire efficacement par récupération totale des glucides et protéines par évaporation, séchage ou filtration membranaire.

Les procédés basés sur la séparation par membrane permettent de coupler dépollution et valorisation (**Pontalier et al., 1995**) et de travailler dans des conditions particulièrement douces (**Aimar et al., 1998**).

Par ailleurs, les membranes permettent de réduire voire même supprimer la consommation de produit chimique (floculant, coagulant...) pour le traitement de l'effluent (**Cartwright et al., 1992**). Ceci est un avantage non négligeable dans l'objectif d'élaborer des systèmes plus propres.

A l'heure actuelle, les procédés à membranes sont présents dans de nombreux secteurs industriels, pour clarifier, concentrer ou fractionner divers composants à partir d'un fluide. Ces opérations de filtration tangentielle sont devenues des outils industriels incontournables dans les technologies alimentaires depuis environ 25 ans (**Thomet, 2005**). Elles sont largement utilisées, dans l'industrie laitière pour la standardisation du lait en protéines ainsi que pour la valorisation des protéines du lactosérum (**Maubois, 2000**), et du lactose à partir du perméat de lactosérum (**Thomet, 2005**).

Ainsi l'ultrafiltration permet la récupération de diverses substances à partir d'effluents industriels (bain de tannin ; huile de vidange) et la valorisation d'un grand nombre de sous produits et constitue donc un moyen de lutte contre la pollution de l'environnement et un procédé économique.

Elle permet de récupérer et de concentrer les protéines du lactosérum tout en éliminant le lactose et sels minéraux. Ces opérations assurent la rétention des protéines en amont de la membrane filtrante et laissent apparaître un permeat constitué essentiellement d'eau ; lactose et sels minéraux.

Malgré les nombreux travaux réalisés par les universités algériennes, apportant de nouvelles connaissances sur la valorisation du lactosérum, aucune mise en valeur de ce sous produit n'a été pratiquée par les unités fromagères privées ou étatiques. Les quantités de lactosérum rejetées dans la nature sont sans cesse en progression. La pollution provoquée par le lactosérum est, dans ce cas, une menace non négligeable.

L'objectif de notre étude vise à donner aux industries fromagères Algérienne un outil de valorisation des protéines du lactosérum par un procédé économique et efficace (ultrafiltration) et réduire ainsi le caractère polluant de ce sous produit.

Cette étude expérimentale est constituée de deux parties :

- La première concerne la caractérisation physicochimique du lactosérum avant et après lyophilisation et reconstitution pour mettre en évidence le caractère polluant ainsi que le caractère nutritif du lactosérum issue de la fabrication des camemberts produits par l'unité laitière de Draa ben Khedda.
- La deuxième partie de ce travail est consacrée à la séparation des protéines du lactosérum, préalablement clarifié, par ultrafiltration suivie d'une diafiltration ; en utilisant une membrane à flux tangentiel en PES et de seuil de coupure de 10 KDa.

L'influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméation sera étudiée. Le taux de rétention des protéines ainsi que l'évolution du colmatage de la membrane seront évalués.

Etude bibliographique

Chapitre I
Le lactosérum

I. Définition du lactosérum

La fabrication des fromages nécessite une étape de coagulation de la caséine par une acidification du lait obtenu par ajout de ferments lactiques ou par action de la présure.

Traditionnellement, l'opération qui suit l'étape de coagulation consiste à séparer la phase coagulée du reste du lait au cours d'une opération d'égouttage: la fraction liquide ainsi recueillie s'appelle le lactosérum (**Bergel et al., 2004**).

Le lactosérum est un liquide jaune verdâtre, contenant une quantité importante de protéines de lait environ 20% (6gr/l) et riche en élément nutritif (**Muller et al., 2003**). La production de 10-20 Kg de fromage donne 80 à 90 Kg de lactosérum (**Ilker et al., 2006**). Il est estimé que 40-50% du lactosérum est utilisé comme engrais aux régions agricole de la Carolina du Nord, le reste étant employé principalement en tant qu'alimentation des animaux (**Yebo et al., 2006**).

II. Types de lactosérum

Le lactosérum doit être considéré comme un produit dérivé plutôt qu'un sous produit de la fabrication des fromages, ou de la caséine. On distingue deux types de lactosérums: celui résultant de la coagulation des laits non acides, par la présure, et qu'on appelle " lactosérum doux" et celui résultant, de la fabrication des fromages à pâtes fraîches, à pâtes molles ou de la caséine lactique appelle " lactosérum acide" (**Linden et al., 1994; De La Fuente, 2002**).(voir figure I.1).

II.1. Lactosérum acide

Obtenu après la coagulation du lait par précipitation des caséines à leur pH isoélectrique de 4.6 par ajout d'acide fort ou d'acide lactique (**Violleau, 1999**). La caséine est combinée à des sels de calcium, l'acidification entraîne sa déminéralisation qui fait passer dans le sérum une part importante d'élément minéraux, notamment le calcium et le phosphore (**Sottiez, 1990**).

Les lactosérums acides sont moins riches en lactose et plus riche en minéraux. Ils sont aussi plusensemencés en germes lactiques et moins sujets à des fermentations que les lactosérums doux (**Moletta, 2002**). Les teneurs élevées en acide lactique et en minéraux posent des difficultés pour la déshydratation; aussi les lactosérums acides sont souvent utilisés à l'état liquide alors que les sérums doux sont généralement déshydraté (**Moletta, 2002**). Le lactosérum acide provient de la fabrication des pâtes fraîches et des pâtes molles, son pH varie entre 3,8-4,6.

II.2. Lactosérum doux

Il est obtenu après la coagulation de la caséine sous l'action de la présure sans acidification préalable, on obtient alors un sérum doux, pauvre en sels minéraux et riche en lactose et en protéines. En plus des protéines solubles du lait, ce type de lactosérum contient une glycoprotéine qui provient de l'hydrolyse de la caséine Kappa par la présure (**Sottiez, 1990, De La Fuente et al., 2002**).

Lorsque le lactosérum de fromagerie n'est pas traité avec toutes les précautions nécessaires, la poursuite de la fermentation naturelle augmente son acidité.. Le lactosérum doux issu de la fabrication de fromage à pâte pressée cuite ou non cuite (Emmenthal, Saint Paulin, Edam.....etc.), est de pH variant entre 5 et 6,3 (**Morr et al., 1993**).

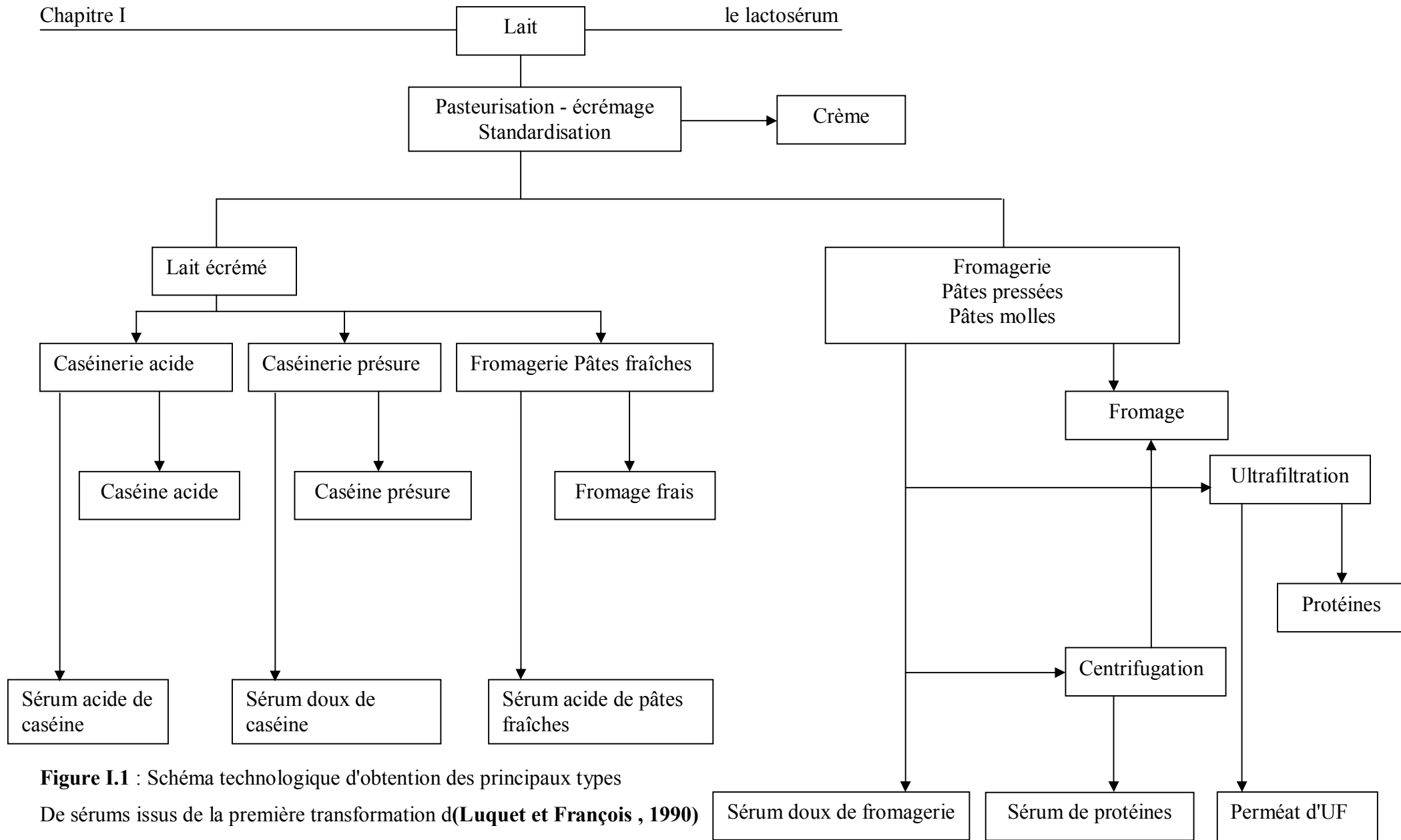


Figure I.1 : Schéma technologique d'obtention des principaux types
De sérums issus de la première transformation d(Luquet et François , 1990)

III. Composition du lactosérum

Selon le procédé de coagulation et la composition initiale du lait (donc la saison, la race des animaux, le type d'alimentation, etc.), la composition du lactosérum peut varier sensiblement (Bergel et al., 2004).

Tableau I.1 : Composition moyenne du lactosérum doux et acide (Morr et al., 1993; Linden et al., 1994)

	Lactosérum doux (%)	Lactosérum acide (%)
pH	6,3	4,6
Eau	93	93,5
Lactose	4,77	4,71
Protéines	0,82	0,75
MG	0,07	0,03
Acide lactique	0,15	0,55
Cendres	0,53	0,69
Calcium	0,05	0,13
Sodium	0,07	0,06
Potassium	0,13	0,15
phosphore	0,06	0,09

D'après ce tableau on constate que les lactosérums sont riches en lactose et potassium. Dans le lactosérum acide une partie du lactose a été transformé en acide lactique; les lactosérums doux sont pauvres en calcium (reste dans le caillé pour participer à la coagulation des protéines), alors que les lactosérums acides sont riches en calcium (Morr et al., 1993).

III.1 Lactose

Le lactose est le principal constituant du lactosérum de fromagerie (Luquet et François, 1990) c'est un diholoside constitué par l'union d'une molécule de α ou β - D- glucose et d'une molécule de β -D-galactose, ce qui est à l'origine de la présence de deux lactoses stéréo-isomères réducteurs.

Le lactose caractérisé par :

- une solubilité limitée.
- un pouvoir sucrant faible. A titre d'exemple, le fructose a un indice de 170, le saccharose 100, le glucose 75 et le lactose seulement 17 comme tous les composants des aliments de l'homme et des animaux, le lactose présente d'abord un intérêt nutritionnel. Sa seule source

importante dans la nature est le lait. Il est le seul sucre présentant une importance biologique déterminante pour la vie de l'être humain et de nombreux autres animaux. Il contribue à stabiliser le pH intestinal (**Visser et al., 1988**). En plus de son apport énergétique, le lactose est considéré comme un sucre de structure (**Vrignaud, 1983**). En effet, il intervient dans la fixation du calcium et sa consommation permet par conséquent de lutter contre le rachitisme (**Visser et al., 1988**). Une fois digéré il fournit du galactose qui est indispensable pour la constitution des cellules nerveuses des jeunes animaux. Bien d'autre, aspects positifs sont présentés par le lactose.

Cependant, il peut présenter une intolérance physiologique chez certains individus déficients en lactose. En effet, le lactose ne peut être assimilé par l'organisme qu'après son hydrolyse en oses plus simples par une enzyme spécifique appelé lactase ou β galactosidase de l'intestin grêle (**Chaput, 1979**), or, la sécrétion de cette enzyme maximale au moment de la naissance, décroît rapidement jusqu'à devenir nulle s'il y a arrêt de la consommation du lait.

Les populations des pays de tiers monde souffrent généralement de mal nutrition et leur consommation en lait souvent très insuffisante même pendant leur jeune âge. Le tube digestif se trouve dans ce cas moins ou pas du tout en contact avec le lactose et par conséquent perd sa capacité de sécréter la lactase. Le manque de cette enzyme se traduit par des troubles intestinaux dus à la fermentation par la flore intestinale, ce qui provoque des diarrhées, vomissement et ballonnement (**Roger et al., 1976 ; Goursaud, 1986 ; Lorient, 1998**). Pour remédier à ce problème, plusieurs auteurs suggèrent l'emploi des laits, et ses dérivés à lactose hydrolysé (**Goursaud, 1986 ; Lorient, 1998 ; Ryder, 1988**). Ainsi l'hydrolyse du lactose présente un intérêt nutritionnel évident pour les individus alactasique. En outre, elle présente un intérêt technologique certain. L'hydrolyse du lactose permet l'amélioration du pouvoir sucrant, l'augmentation de la solubilité qui se traduit par la faciliter de conservation ainsi que la simplification des techniques de concentration et de séchage ; Puisqu'il n'y a plus à contrôler une éventuelle cristallisation du lactose (**Kadri, 1985 ; Ryder 1988**).

III.2. Les minéraux

Bien que selon certaines pratiques fromagères, il y'a ajout de sel, ce dernier avec toutes les matières minérales en solution dans le lait se retrouve dans le lactosérum.

Les 8 à 10% des matières salines de l'extrait sec de sérum sont constitués pour plus de 50% de chlorures de sodium et de potassium et pour le reste de différents sels de calcium, principalement sous forme de phosphate de calcium (**Vrignaud, 1983**).

D'après **Méreo, 1971**, ces sels minéraux constituent en quelques sortes les éléments indésirables « du sérum ». En effet, il semblerait qu'une quantité relativement élevée constitue un obstacle à l'utilisation du lactosérum dans l'alimentation humaine et infantile. Elle est également un écueil pour les traitements technologiques, notamment en vue de préparation de lactose pur et des protéines. Il est donc avantageux de déminéraliser le sérum partiellement grâce à des techniques physico-chimique, telle que l'électrodialyse (**Linden et al., 1994**).

III.3. Les protéines du lactosérum

Deux grandes familles de protéines entrent dans la composition du lait; la première est constituées de caséines qui représentent environs 80% des protéines totale du lait. La seconde famille les protéines solubles constituée essentiellement de β lactoglobuline (β - LG), α lactalbumine (α -LA), l'albumine sérique bovine (BSA), les immunoglobulines (Ig) et les proteoses peptones (voir tableau I.2) (**De Wit, 1981; De Wit & Hontelez, 1981; De Wit, 1989**). A l'échelle industrielle, ces protéines solubles sont extraites à partir du lactosérum; le lactosérum contient environ 1% de protéines (**Morr et al., 1993**).

Tableau I.2 : Teneur en composés protéiques du lactosérum (**De Wit, 1981**)

Composés protéiques	Masse moléculaire (KDa)	Teneur (%)	Point isoélectrique
Protéines			
β - LG	18,362	50	5,2

α -LA	14,147	22	4,5-4,8
BSA	69.000	5	4,7-4,9
Ig	150,000-1000,000	12	5,5-8,3
Lactoferrine	80,000	<1	8,4-9,0
Enzymes			
Lactoperoxydases	78,000	<1	9,5
Lysozyme	18,000		9,5
Phosphatase alcaline	160,000-190,000		Nd
Catalase	60,000		5,7
Sulphydryle oxydase	89,000		Nd
Plasmine	Nd		Nd
Peptide			
Protease-peptones	Nd	Nd	Nd
Glycomacropeptides	7,000	10	Nd

Nd : non déterminée.

Les protéines ne forment pas la fraction la plus abondante du lactosérum, mais elle est la plus intéressante sur le plan économique et nutritionnel qui est supérieures aux protéines du blanc d'œuf, prise comme protéines de référence. Leurs compositions en acide aminé, très riche (Sottiez, 1990) (voir tableau I.3).

Tableau I.3 : Acides aminés essentiels (gr/100gr) (Moletta, 2002).

	Protéines du lactosérum	caséines
Tryptophane	1,38	1,22
Lysine	10,9	8,81
Méthionine	1,95	3,07
Cystéine	1,35	0,57

Leucine	7,09	9,8
Isoleucine	4,06	4,8
Phénylalanine	3,47	5,18
Valine	5,54	3,55
Thréonine	5,03	4,7

III.3.1. β - lactoglobuline (β -LG)

La β - lactoglobuline (β -LG) est la plus abondante des protéines du lactosérum, elle représente environ 2 à 4gr/l, ce qui correspond à 50% des protéines totales du lactosérum (**Eugenia et al., 2006; Roufik et al., 2007**). Elle n'est pas présent dans le lait humain car elle est l'une des sources principales d'allergie infantile qui limite l'utilisation du lait de vache pour la préparation de la formule infantile (**Uchdia et al., 1996**); il s'agit d'une protéine globulaire de structure compacte, composée de 162 résidus d'acide aminés et dont la masse moléculaire relative est de 18,3 KDa (**Roufik et al., 2007**). Jusqu'à présent, 9 variantes génétiques ont été identifiées dans cette protéine (**Eugenia et al., 2006**).

La β - lactoglobuline dont la fonction dans le lait n'est pas encore entièrement élucidée, joue un rôle important dans l'assimilation de la vitamine A1 (**Bergel et al., 2004**).

Cette protéine existe sous forme dimère (36,7 KDa) à pH au dessus de son pH isoélectrique (5,2) et à des pH inférieur à 3,5 et supérieur à 7,5, le dimère va se dissocier pour donner deux monomère, et entre 3,5 et 5,2, le dimère va se polymériser en octamère (147 KDa). La température de dénaturation de cette protéine est au dessus de 65°C associée aux transitions conformationnelles des groupements SH et $\epsilon - NH_2$. (**Morr et al., 1993**).

III.3.2. α -lactalbumine (α -LA)

Comme la β - lactoglobuline, l' α -lactalbumine est une protéine globulaire de structure primaire présentant de nombreuses homologues de séquences avec le lysozyme d'œuf de poule: 47 résidus d'acide aminé identiques sur 123 (**Cheftel et al., 1985**); son poids moléculaire est de 14 KDa et se présente avec une concentration de 1 à 1,5 g/l, (environ 20% des protéines totales de lactosérum). l' α - lactalbumine a été considérée comme la protéine la plus stable hautes températures; **Morr et Ha, 1993** ont montré que l' α - lactalbumine est dénaturé à 65,2°C et à pH=6,7 et que 80 à 90% de dénaturation est inversé lors de refroidissement . **Chaplin et Lyster,**

1986 ont trouvé que l'application des températures de l'ordre de 77°C à des solutions d' α -lactalbumine et le refroidissement immédiat donne une dénaturation irréversible de 10% seulement.

L' α - lactalbumine est une autre protéine fonctionnelle très intéressante par sa composition riche en tryptophane, qui en fait une base de fabrication de peptides destinés à l'alimentation diététique ou alicamenteuse (**Bergel et al., 2004**).

III.3.3. Sérum albumine bovine (BSA)

Il représente 0,1 à 0,4 gr/l des protéines de lait, a un poids moléculaire de 69 KDa, il est constitué de 582 acides aminés (**Morr et Ha., 1993**). Les liaisons des acides gras stabilisent la molécule de protéine contre la dénaturation par la chaleur (**Gumpens et al., 1979**). La Sérum albumine bovine est soluble jusqu'à 35% à température de 3°C dans l'eau distillée, mais subit une précipitation extensive à la température ambiante dans la gamme de 40 à 45°C. (**Lin et al., 1976**).

III.3.4. Immunoglobuline (Ig)

L'immunoglobuline se réfère à une famille hétérogène des glycoprotéines, S'étend de 150 à 1000 KDa et partage l'activité commune d'anticorps (**Eigel et al., 1984**). L'immunoglobuline se compose de quatre classes: IgG₁, IgG₂, IgA, IgM, et IgE. Ceux-ci ont été identifiés dans lait, et dans le sérum de sang. Ces protéines sont des monomères de deux chaînes polypeptide de 20 KDa et deux chaînes polypeptide de 50 à 70 KDa qui sont liée par des ponts disulfide (**Brunner, 1977**). Le lait de vache contient 0,6 à 1,0 gr/l d'immunoglobuline, 80% c'est IgG. Cette protéine est caractérisée par un plus haut dévoilement thermique que l' α - lactalbumine et la β -lactoglobuline.

IV. Valorisation du lactosérum

IV.1. Introduction

La valorisation du lactosérum en alimentation humaine et en industrie chimique est pharmaceutique est rendue possible grâce aux crackage pour obtenir, par fractionnement, des composés protéiques et glucidique (**Moletta, 2002; Chistansen et al., 2004**).

Les protéines, en particulier les albumines présentent un intérêt par leur propriétés fonctionnelles solubilité sur une large gamme de pH, pouvoir moussant ou texturant, capacité de rétention d'eau, aptitude à la gélification. en plus, de leur haute valeur nutritionnelle liée en particulier à la présence de protéines riche en acides aminés essentiels dont la lysine et le

tryptophane (voir tableau I.3) (**Marshall et al., 1998; Firebaugh et al., 2005; Morr et Ha., 1993; Bergel et Joel., 2004).**

Les propriétés nutritionnelles et fonctionnelles des protéines du lactosérum ont rendu son utilisation possible dans de nombreux domaines de l'industrie agroalimentaire, en particulier en tant que texturant, foisonnant ou ingrédient nutritionnel (**Moletta, 2002; Damodaran, 1997**). (Voir tableau I.4)

Tableau I.4 : Applications des protéines de lactosérum (Linden et al., 1994)

produits	fonctions
Produits de boulangerie –biscuiterie	Apport protéique, rétention d'eau, gélifiant, texture (interaction avec gluten)
Pâtes alimentaires	Apport protéique, texture
Pâtisserie (meringue, génoise)	Emulsifiant, moussant, rétention d'eau, gélifiant.
Confiserie (caramel, nougats ...) Chocolat au lait	Emulsifiant, arôme, texture, dispersibilité
Potages, sauces	Épaississant (interaction avec amidon), émulsifiant
Plats cuisinés	Épaississant, émulsifiant, rétention d'eau
Farines lactées	Apport protéique, solubilité
Boissons lactées ou fruitées	Soluble à chaud ou / et pH acide Épaississant.
Aliments diététiques et infantiles (alimentation entérale)	Apport protéique, solubilité, épaississant
Fromages naturels et fondus.	Emulsifiant, épaississant, gélifiant
"imitation cheese, dip", pâtes à tartiner, coffee whitener, crèmes glacées	Emulsifiant, épaississant
Crèmes desserts, flans, yaourts	Emulsifiant, épaississant, gélifiant
Produits carnés (saucisse, pâtes, hamburgers)	Emulsifiant, épaississant, liant, gélifiant, rétention d'eau et de matières grasses

IV.2. Pouvoir polluant du lactosérum

Pendant longtemps, le lactosérum a constitué un effluent de l'industrie fromagère. Par sa composition riche en matière organique, son rejet dans l'environnement constitue une source de pollution à cause de sa demande biochimique en oxygène qui est très élevée entre 32000 à 60000 mg d'O₂/l, (Cheryan, 1998). Le lactosérum engendre une pollution organique importante soit : 1 litre correspond à environ 85% de la pollution journalière générée par un habitant (Laplanche et al., 2006).

Plusieurs opérations membranaires sont proposées pour le traitement des effluents des laiteries telles que les opérations à un seul étage comme l'ultrafiltration (UF) (Blanchard, 1991), nanofiltration (Koyuncu et al., 2000), osmose inverse ou à deux étages comme UF+OI (Argellier et al., 1999), NF+NF (Marrov et al., 2001) et OI+OI (Koyuncu et al., 2000).

Le coût de traitement de lactosérum en station d'épuration élève le prix de revient des spécialités fromagères issues du lait. L'épandage est également une destination envisagée mais les volumes annuels produits (on parle de 14 millions de tonnes de lactosérum produit annuellement en France et de 100 millions dans le monde) satureront vite cette solution. Enfin si on se réfère à la composition du lactosérum, on y retrouve des composés d'intérêt; d'où la possibilité de valorisation (Bergel et al., 2004).

IV.3. Les techniques de récupération des différentes fractions de lactosérum

La mise en valeur du lactosérum passe par la séparation de ses différents constituants.

- ❖ le premier type de séparation consiste à éliminer son principal constituant : l'eau. 15 à 20 Kg d'eau accompagnent 1 Kg de matière sèche de lactosérum cette séparation est réalisée par :

- **osmose inverse :**

Les installations d'osmose inverse permettent d'atteindre en lactosérum un extrait sec de 20%. C'est-à-dire que si l'on part d'un lactosérum à 5% de matière sèche, il pourra être concentré quatre fois par osmose inverse. Dans ce cas, 79% de l'eau aura été éliminée par osmose inverse.

- **évaporation sous vide :**

Actuellement, la plupart des évaporateurs sous vide mis sur le marché de l'industrie laitière sont à recompression mécanique des vapeurs (Luquet et François, 1990). La concentration du sérum doux se fait sans problème. Par contre en ce qui concerne le lactosérum acide, il est indispensable de le désacidifier préalablement par électrodialyse sinon il y a risque de floculation des protéines (Vrignaud, 1983).

- ❖ la seconde séparation importante est l'extraction du lactose par cristallisation. Ce sucre du lait constitue 75% de la matière sèche du lactosérum. Il existe sous forme amorphe,
-

qui est très hygroscopique et qui risque de donner une poudre collante, et donc d'entraîner des phénomènes de collage dans la tour de séchage.

Pour faciliter la cristallisation, on doitensemencer le lactosérum concentré par 0,5 à 1% de lactose en poudre. Chaque grain de poudre va servir d'amorce à la cristallisation : la taille des cristaux sera très fine et la vitesse de cristallisation accélérée.

❖ en troisième lieu la séparation des minéraux :

Par électrodialyse : elle allie deux procédés :

- électrodialyse, la propriété qu'ont les minéraux en solution de s'ioniser et, sous l'action d'un courant électrique continu, de s'orienter vers l'un ou l'autre pôle.
- La dialyse polarisée des sels minéraux. Entre les deux pôles sont empilés des membranes de dialyse alternativement anionique et cationique.

Les membranes anioniques vont laisser passer les anions et repousser les cations.

Les membranes cationiques vont faire l'inverse c- à -d laisser passer les cations et repousser les anions.

Quantitativement, l'extraction des protéines vient au troisième rang. Elle ne représente que 1/10^e de la matière sèche (0,8 à 0,7% de lactosérum tel quel). Bien que ces protéines soient d'une très haute valeur biologique et nutritionnelle.

❖ **Techniques de récupération des protéines**

On peut distinguer différents procédés de séparation des protéines de lactosérum :

▪ **Thermo coagulation**

C'est une méthode basée sur la précipitation des protéines de sérum par chauffage en milieu acide. Toutefois il faut signaler que si le rendement de récupération maximum se situe vers pH 5,0-5,5, la précipitation à des pH plus bas ou plus hauts permet de préparer des protéines plus solubles ou plus facilement dispersible (**Linden et Lorient., 1994**).

▪ **La chromatographie d'échange d'ion**

Est utilisée pour la production industrielle de concentré (90% et plus). Dans le cas du lactosérum doux, le procédé retenu consiste à mettre en œuvre une colonne de sphérosil échangeur d'anion (sphérosil QMA) et une colonne de sphérosil échangeur de cation faible (sphérosil C). En effet, au pH du lactosérum doux (pH=6,6) la plupart des protéines sont sous forme anionique et s'absorbent sur échangeur d'anion et une faible proportion (7 à 10%), essentiellement constitué d'immunoglobulines, est sous forme cationique et s'absorbent sur échangeur de cations (**Linden et Lorient, 1994**).

▪ L'ultrafiltration

Est un procédé de séparation par membrane semi-perméables (**Luquet et François, 1990**).l'ultrafiltration permet de retenir les molécules d'un poids moléculaire de l'ordre de 5000Da, sous pression relativement faible de 1 à 7 bars. Une étude a été faite par **Kevin et al., 2006** pour la récupération des concentrés protéiques de lactosérum par ultrafiltration, ils ont remarqué que ces concentrés protéiques ont toutes les propriétés désirées. Une autre étude d'ultrafiltration de lactosérum doux par une membrane minérale a été faite par **Christine et al., 1986**, qui ont démontré que lors de l'ultrafiltration d'un lactosérum à 6gr de protéine par litre l'évolution du transfert de solutés et de solvant au travers de cette membrane est fonction des conditions opératoires.

Cette technique sera développée dans notre travail.

Chapitre II

Les Procédés

membranaires

I. Généralités

Les procédés à membrane sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou pour séparer des particules ou des micro organismes en suspension dans un liquide; ces procédés sont basés sur la mise en œuvre des membranes perméselectives (**Aptel et al., 2002; Bimbenet et al., 2002**).

Les séparations par membranes sont fondées sur le concept de déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, composant sur lequel, il faut appliquer une force. (**Bimbenet et al., 2002; Technotendances, 1993; Bouroche et al., 1994**).

La majorité des opérations de séparation et/ou de concentration met en œuvre la filtration tangentielle; ou le fluide traité circule tangentiellement à la membrane (filtre) pour limiter l'accumulation de la matière occasionnée par le flux transversal généré par le gradient de pression (**Marty, 1999; Bimbenet et al., 2002**).

Les composants de flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connu sous le nom de "perméat"; le fluide retenu, appelé "retentât", constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la membrane (**Noble et al., 1995**).

Le terme technologie membranaire est un terme générique regroupant différents procédés de séparation. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements; et les raisons de ce formidable succès industriels sont:

- leur faible consommation énergétique (micro et ultrafiltration tangentielle 1 à 15 KW/h/m³ de perméat; nanofiltration 3 à 7 KW/h/m³ et osmose inverse 940 KW/h/m³) (**Bimbenet et al., 2002**), et leur relative bonne sélectivité (**Aimar et al., 1998**), c'est pour cette raison que les secteurs de l'environnement et de traitement de l'eau ont adopté ces dernières années de telles technologies (**Shane et al., 2007**).
 - La meilleure qualité des produits, la membrane est un filtre physique, elle fonctionne sans ajout de produit chimique et constitue une barrière absolue pour beaucoup des composés (**Lain- Chuen et al., 2007**).
 - La facilité d'intégration industrielle et la fiabilité. (**Bimbenet et al., 2002**).
 - Une technologie propre intervient à titre préventif en amont dès le stade de la production, ce qui la différencie de l'opération classique de dépollution qui intervient en aval de ce processus (traitement des eaux (**Marty, 1999**), des effluents gazeux, et solides). L'objectif est de réduire les consommations d'eau, de matières premières, et d'énergie, afin de générer le minimum
-

d'effluents et de déchets, donc de faire des économies ce qui conduit à des temps de retours sur investissements plus court. Tous ces facteurs se traduisent par des gains de productivité qui augmente la rentabilité et la compétitivité (**Proot et al., 2001**).

- l'innovation en matière de produits et de procédés répondant à une demande de variétés et de spécificité par le consommateur (**Bimbenet et al., 2002**).

Enfin, selon **Proot et al., 2001**, les technologies propres utilisées dans l'industrie permettent de réduire significativement le niveau d'impact sur l'environnement et l'importance des traitements de dépollution. Une technologie propre peut être une optimisation, une modification ou un changement radical de procédé.

II. Applications des techniques membranaires

Les techniques membranaires ont été utilisées dans différents domaines, en remplaçant des techniques conventionnelles, tel que la nano et l'ultrafiltration dans le traitement des eaux usées et l'eau potable pour enlever les micropolluants et la matière organique naturelle, les résultats obtenus ont montré que la rétention des micropolluants conventionnels tels que les pesticides et des Alkylphtalates et la matière organique naturelle se fait par une cascade d'UF-NF (**Kiso et al.2001; Cho et Amy., 1999**).

La microfiltration est utilisée par **Saboya et Maubois, 2000** pour le traitement du lait à des températures douces afin d'éviter la dénaturation des protéines et la durée de conservation limitée du produit observée lors de traitement thermique par la technique de pasteurisation généralement utilisée dans les industries laitières.

Selon **Aimar et al., 1998**, le choix d'un type d'opération par membrane à mettre en œuvre pour réaliser une séparation en fonctions des caractéristiques des molécules ou des espèces à séparer et des différentes forces agissantes qui permettent la mise en œuvre de ces séparations. Aussi la mise en place d'une membrane remplace par exemple quatre étapes (voir figure II.1.), la coagulation, la floculation, la décantation et la filtration sur sable (**Marty, 1999**).

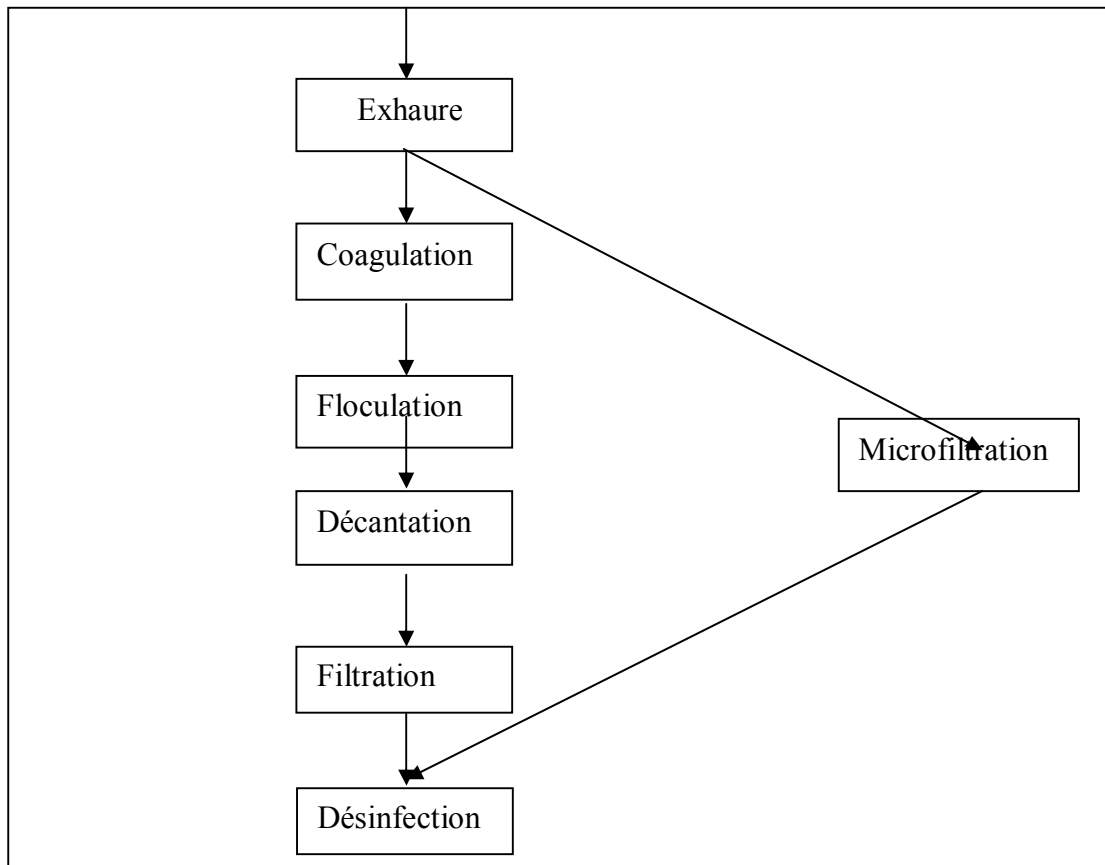


Figure II.1 : Comparaison chaîne filtre- chaîne membrane (Marty,1999)

Une étude comparative entre deux types de traitement l'un physico-chimique- UV et l'autre microfiltration - ultrafiltration; a été réalisée par **Gomez et al., 2007**; le traitement physico-chimique- UV se déroule comme suit: prétraitement par les radiations UV, désinfection par coagulation avec l'alumine (100 mg/l), suivie par une sédimentation dans un bac de 0.8 m²/h, après une filtration sur sable. Pour le deuxième traitement ils ont utilisé un module d'ultrafiltration équipé d'une membrane en polyvinylidène fluorure (PVDF) de 0,05 µm. ils ont obtenu une eau d'excellente qualité physico-chimique (91% de déplacement des solides en suspension, et un déplacement de turbidité de 99%) et de bonne qualité microbiologique (absence totale des coliformes totaux, Esherichia - Coli).les deux systèmes ont donné une qualité physico-chimique stable, alors que la qualité microbiologique n'est stable que dans le cas des techniques membranaire, donc la technologie membranaire est la plus avantageuse.

III. Classification des procédés de séparation par membrane

On peut classer les séparations membranaires en deux catégories selon leur principe de fonctionnement: les séparations membranaires par différence de potentiel électrique (électrodialyse...etc.), et les séparations membranaires par différence de pression (**Aptel et al., 2002; Vignola, 2002; Technotendances, 1992**), c'est cette dernière qui sera développée dans ce présent travail.

III.1. Séparation membranaire par différence de pression

Les séparations membranaires par différence de pression comprennent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (**Vignola, 2002; Cecille et Toussaint, 1989**). La distinction entre les différentes opérations de séparation mettant en œuvre des membranes poreuses se fait généralement sur la base de la taille des espèces retenues (**Bimbenet et al., 2002**) qui peuvent aller des ions monovalents aux particules en suspension (voir figure II.2.) (**Vignola, 2002**).

Selon **Gill et al., 1988**, les pressions d'opération varient inversement avec le diamètre des pores par exemple, la microfiltration peut se faire à faible pression (0,2- 2 bar) par rapport à l'osmose inverse (30-80bar); une étude comparative entre la nanofiltration et l'ultrafiltration a été faite par **Rita et al., 2006** a montré que l'ultrafiltration peut être effectuée jusqu'à une pression de 4 bar alors que la nanofiltration a été réalisée dans toute la gamme de pressions. Les deux représentent une bonne performance en terme de perméabilité (15-19%) d'ailleurs la nanofiltration présente une meilleure exécution en terme d'élimination des produits organiques que l'ultrafiltration et assure une haute qualité de l'eau traitée.

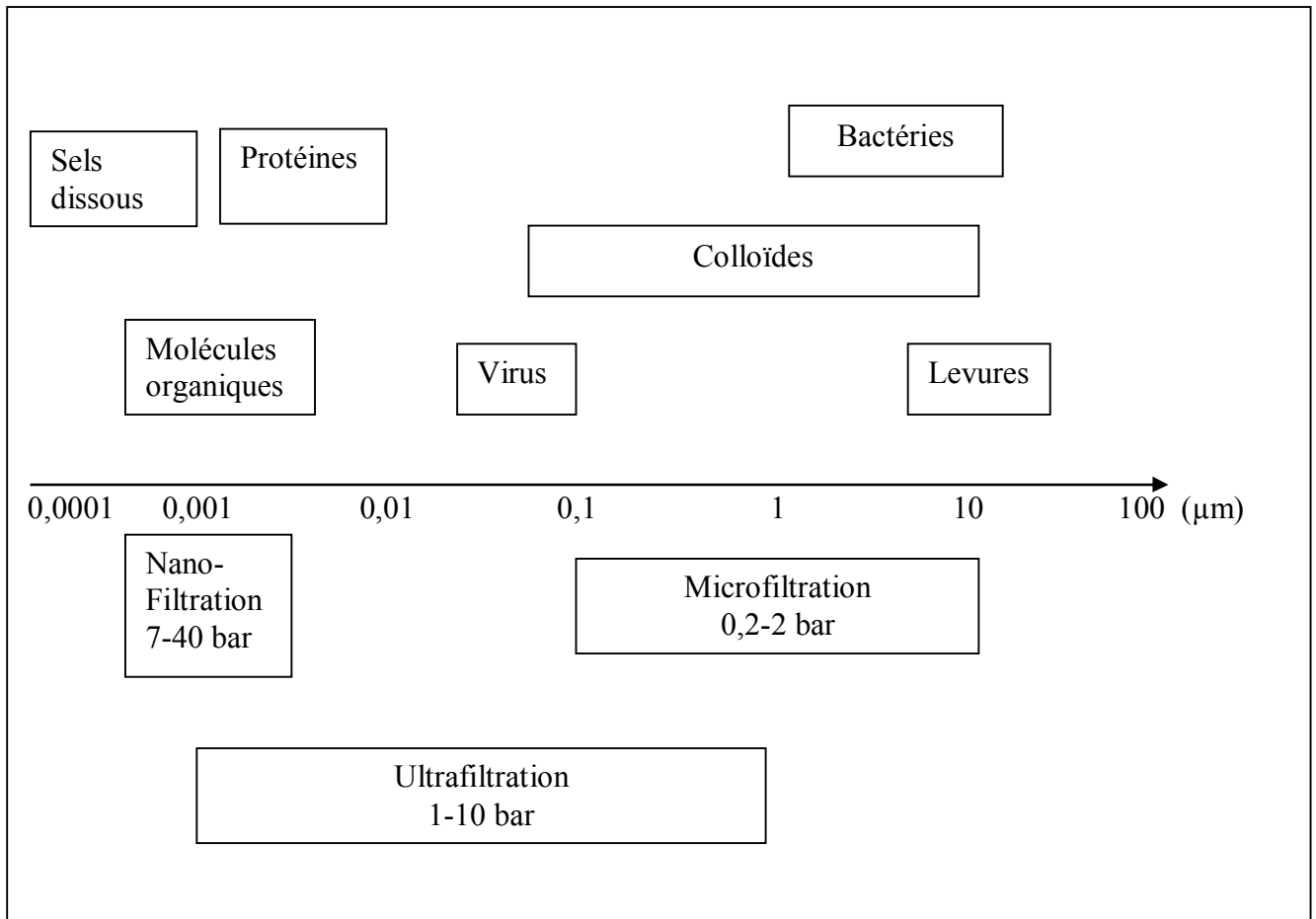


Figure II.2 : Représentation schématique des séparations à membrane poreuse en fonction de la taille des constituants (**Technotendances, 1992**).

	Caractéristiques de la membrane	produits traités	espèces retenus	Pression (P), débit (Δv) (si pertinent)	applications
Microfiltration	Microporeuse, capillaire (10^2 à 10^4 nm)	Mélanges hétérogènes, suspension, émulsion	Particules colloïdales	$\Delta P=0,2$ à 2 bars $\Delta v=150$ à 2500 l/h/m gradient de pression	Epuration bactérienne du lait. Fractionnement des globules gras du lait. Purification d'eau de process. Fractionnement des protéines Traitement des émulsions (huile/eau)
Ultrafiltration	Microporeuse capillaire 1 à 100nm	Solutions vraies et colloïdales	Macromolécules colloïdales	$\Delta P=2$ à 10bar $\Delta v=50$ à 300 l/h/m gradient de pression	Concentration de protéines Clarification et stabilisation de mout, jus, vins. Fabrication de préfrommage liquide. Traitement des eaux blanches. Traitement des effluents (saumure, nettoyage en place).
Nanofiltration	Microporeuse solubilisation/diffusion + capillaire 1 à 10nm.	Solutions vraies et ionisées.	Petites molécules ($M > 300$ gr/moles ions)	$\Delta P= 7$ à 40 bar $\Delta v = 5$ à 100 l/h/m gradient de pression.	Séparation et concentration d'antibiotiques. Fractionnement d'acides aminés. Adoucissement d'eau potable. Concentration et déminéralisation du lactosérum. Réduction de DCO dans le perméat des moûts de fermentation.
Osmose inverse	Dense solubilisation diffusion < 0.5nm.	Solutions vraies	sels	$\Delta P= 3$ à 80 bar $\Delta v= 10$ à 60 l/h/m gradient de pression	Concentration du lactosérum de sang, de blanc d'oeuf, de sirop d'érable. Désalcoolisation des vins de la bière. Dessalement des eaux de mer. Traitement d'effluents (eaux de nettoyage, de rinçage).

IV. Principe de séparation membranaire

Selon **Bergel et Bertrand, 2004**, les procédés membranaires peuvent fonctionner suivant deux modes de filtration (voir figure II.3):

IV.1. Filtration tangentielle

Le liquide traité circule dans le sens parallèle à la membrane qui est capable de retenir les particules en amont, et l'on évite ainsi le colmatage (**Aptel et al., 2002 et Brun, 1989; Romain et al., 2001**) par un auto nettoyage (**Marty, 1999**), et on aura donc une amélioration du rendement ce qui est montré par **Matthew et al., 2005** lors de l'ultrafiltration tangentielle des solutions protéiques diluées pour la concentration et la récupération des protéines, les rendements obtenus sont de l'ordre de 55-60% pour un volume traité de 20 litres.

IV.2 Filtration frontale

Dans le mode frontale, la solution s'écoule perpendiculairement à la surface filtrante et finissant par la colmater entièrement (**Aptel et al., 2002**) le gâteau qui se forme sur la membrane doit être éliminer périodiquement (**Bergel et al., 2004**). Et ces filters doivent être changés et ne servent en général qu'une fois (**Degremont, 1989**). Selon **Kuriyel, et al., 2000**, la filtration stérilisante est réalisée en mode frontal avec une membrane de $0,2\mu\text{m}$, pour l'élimination totale du *Brevundimonas Diminuta*. Ainsi, dans le cas de procédés pharmaceutiques l'utilisation des membranes de taille des pores de $0,1\mu\text{m}$ permet d'obtenir une stérilité optimale. (**Sundaram et al., 1999**).

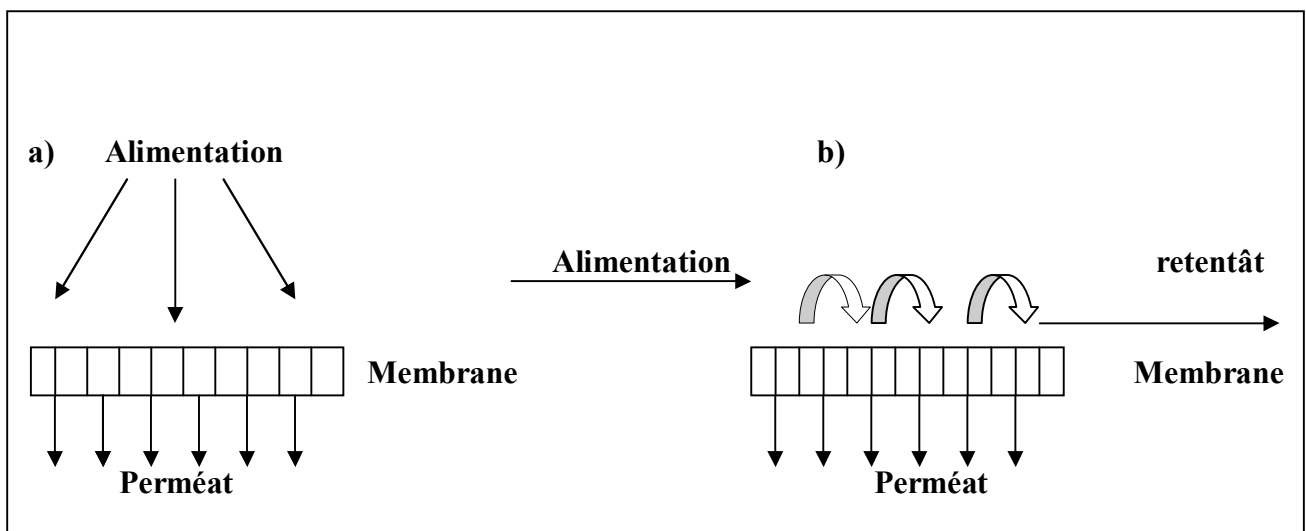


Figure II.3 : Comparaison entre a) mode frontal. b) mode tangentielle.
(Charcosset, 2006).

D'après **Vignola, 2002**, tous les procédés de séparation membranaires par différence de pression se basent sur un principe de fonctionnement semblable (voir figure II.4); une installation de filtration comprend typiquement un réservoir d'alimentation, la membrane, au moins une pompe, et deux manomètres situés en amont (P_1) et en aval (P_2) du caisson membranaire. Le liquide à filtrer est pompé de façon tangentielle sur membrane qui, sous l'effet de la pression laisse s'échapper une partie de solvant et des solutés (perméat), la fraction retenue par la membrane (retentât) est recyclée vers le bac d'alimentation ou encore prélevée comme telle.

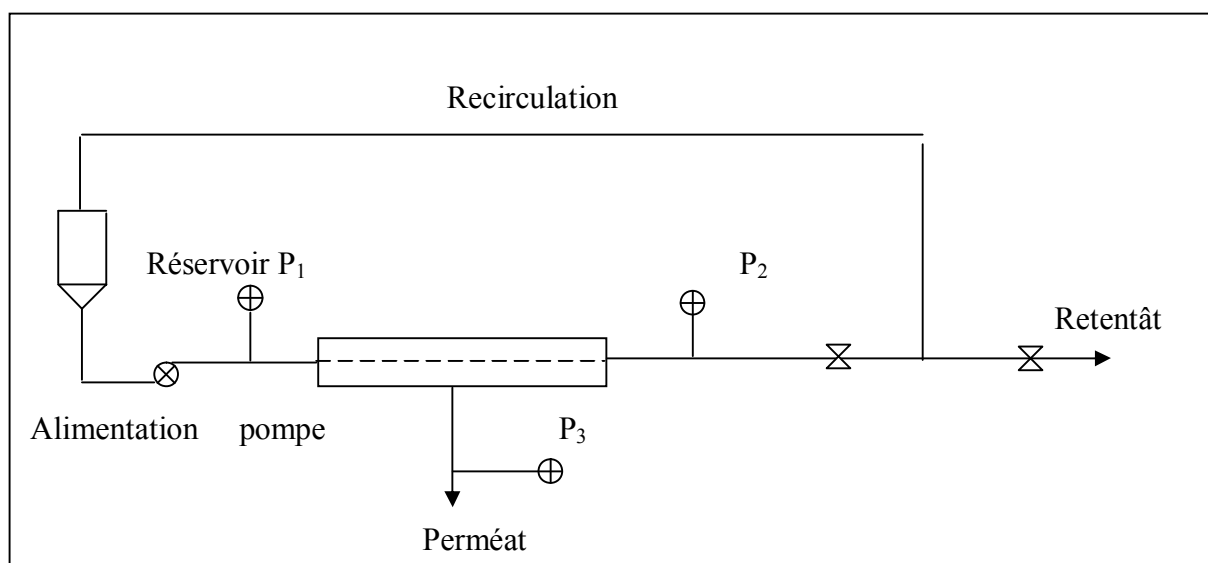


Figure II.4 : Schéma opératoire simplifié d'une installation de filtration (**Vignola, 2002**).

Le tableau II.2 dresse une liste des principaux paramètres utilisés en séparation par membranes et les définit brièvement. Ces paramètres sont regroupés selon qu'ils décrivent des caractéristiques hydrauliques, des performances hydrodynamiques, sélectivité des membranes ou encore les bilans de matière en filtration.

Tableau II.2 : Définition de quelques paramètres en séparation par membrane d'après
Vigniola, 2002.

Descripteur	Paramètre	Définition
Caractéristiques hydrauliques	Pression transmembranaire (PTM)	Pression moyenne tenant compte de la perte de charge due à l'écoulement transmembranaire. $PTM = \frac{P1+P2}{2} - P3$
Performances hydrodynamiques	Flux de perméat (J)	Exprime le débit de perméation par unité de surface membranaire (l/m ² /h)
	Flux moyen (J _m)	Exprime le flux de perméation en régime quasi stationnaire, c à d après la chute de flux initial lors de la mise en régime.
	Vitesse de recirculation (V)	Permet d'estimer la vitesse de balayage (m/s) de la membrane. Pour l'obtenir on divise le débit du retentât (m ³ /h) par l'aire de veine liquide (m ²).
Sélectivité des membranes	Seuil de coupure (MWCO)	Valeur nominale correspondant à la masse moléculaire (Da) des espèces retenues à 90% par la membrane. Déterminée par des tests de passage par le fabricant des membranes.
	Coefficient de rejet (σ)	Exprime la rétention des membranes pour un soluté donné. $\sigma = 1 - C_p/C_r$ ou C_p et C_r correspondent à la concentration du soluté dans le perméat et dans le retentât.
Bilan de matière	Facteur de concentration volumique (FVC) ou (FVR)	Exprime la réduction volumique obtenue à la suite de la séparation membranaire. Pour l'obtenir on divise le volume initial de la solution (V _o) par le volume final (V _f).
	Rendement	Relié au FCV, il correspond à la quantité de perméat obtenue (V _p) divisé par le volume initial (V _o).

V. Membranes

Les membranes sont des médias filtrants possédant une barrière sélective (**Brun, 1989**) permet le passage de certains composés du fluide à traiter, sous l'action d'une force agissante: gradient de pression, de potentiel électrique ou de potentiel chimique (**Aimar et al., 1998**).

Le tableau II.4 donne une vue synthétique des caractéristiques des membranes et des principales séparations qu'elles permettent.

V.1. Type de membranes

Selon la structure, le mécanisme de transport, et leur domaine d'utilisation, on peut classer les membranes permsélectives en membranes organiques et minérales (**Aptel et al., 2002; Brun, 1989**).

V.1.1. Membranes organiques et minérales

Les membranes organiques sont préparées à partir de polymère. Ce sont les plus répandues et représentent 80 à 90% (en surface de membrane) des utilisations mondiales (**Bimbenet et al., 2002**). les dérivés cellulosiques restent très utilisés d'après **Kallioninen et al., 2006**, les membranes d'ultrafiltration en cellulose régénéré (CR) sont stables à hautes températures, les résultats obtenus montrent qu'aucun changement drastique dans les membranes leur perméabilités en eau pure n'a pu être observé après quelque jours de filtration à hautes températures (65-75°C); les membranes en cellulose sont aussi utilisées pour la séparation de protéase, trypsine et chymotrypsine, le taux de transmission était environ 0,8 pour deux membranes de 30 et 100 KDa (**Zhenyu et al., 2006**).

Les membranes utilisées en ultrafiltration, microfiltration et nanofiltration sont des membranes poreuses organiques ou inorganiques par exemple des membranes en polyamides (utilisées en osmose inverse et nanofiltration) d'autres polymères résistent mieux à l'oxydation, au pH ou à la température sont de plus en plus utilisés, c'est le cas des poly acrylonitrile (PAN), polysulfone (PS) et polyfluorure de vinylidène (PVDF), (**Aptel et al., 2002; Audinos, 2000; Kesting, 1985**).

Akoum et al., 2005 ont utilisé un pilote d'ultrafiltration équipée avec une membrane de 500 cm² de surface et de 10 KDa de seuil de coupure en polyéther sulfone, les résultats obtenus montrent que cette dernière assure une rétention satisfaisante des protéines de petit lait. Les membranes en poly organo cyclophosphazène ont été utilisées par **Rafik et al., 1997** pour la décoloration des solutions standards de melanoïdine, un produit de dégradation alcaline des

hexoses et de caramel sous une pression de 30cm Hg. L'ultrafiltration d'une solution aqueuse de sucre roux de canne à sucre à 34,2 gr/l conduit à un pourcentage de décoloration de 90%, un taux de rétention en saccharose de 3 à 7% et un débit de 150 l/h/m².

Lors de l'ultrafiltration d'une solution de BSA/ lysozyme par l'utilisation de deux types de membranes l'une en polysulfone (PS) et l'autre en polyvinylidène (PVDF) à différentes valeurs de pH (4-11) et par l'application de différentes pressions (2-4 atm), et avec des concentrations de NaCl de (0,01-1 gr/l), une énergie d'ultrason de (180-250 W); **Teng et al., 2006** ont trouvé que le rendement des membranes en polysulfone était plus grand que celui des membranes en polyvinylidène (PVDF).

Les membranes inorganiques occupent une place significative dans l'industrie alimentaire car leur stabilité chimique et thermique permet des conditions plus drastiques de nettoyage et de stérilisation pour assurer la sécurité hygiénique (**Bimbenent et al., 2002**).

Les membranes inorganiques durables semblent être approprié à développer un processus fiable et rentable. Les membranes céramiques ont les avantages bien connus de réutilisabilité comme les possibilités de nettoyage, en utilisant les agents de nettoyage comme le NaOH, HNO₃, NaOCl et H₂O₂.

Les membranes minérales ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique. Elles sont de type composite (zircon ZrO₂ sur support carbone macroporeux ou sur alumine Al₂O₃, ou oxyde de titane TiO₂ d'alumine ou encore totalement en alumine (**Bhave, 1991**) tel que donné dans le tableau II.3.

Krstic et al., 2007 ont cherché la possibilité d'amélioration des membranes céramiques d'ultrafiltration pour des solutions d'endopectinase, les résultats trouvés montrent qu'une membrane céramique de 5 nm avec un mélangeur statique et a un VCF=3 conduit à une réduction du temps de l'opération d'ultrafiltration de 25%, une économie d'énergie d'environ 40%, une augmentation du flux de perméat a environ 45%, bien que la rétention d'endopectinase était supérieure à 96%.

Tableau II.3: Comptabilité de certains matériaux membranaires avec le pH, température, et la nature des solvants (Aptel et al., 2002).

	Membranes céramiques			Membranes organiques			
pH	Alumine α	zicrone	TiO ₂	acétate	PAN	PS	PVDF
	0-14(sauf H ₃ PO ₄ , HCl très concentré)	0-14	0-14	3-8,5	3-9	1-13	1-12
Température	Pas de limite de température pour la filtration de liquide			<35°C	<35°C	80°C ou stérilisable à la vapeur dans certains cas.	
solvants	Très bonne résistance aux solvants organiques courants			Faible résistance aux solvants organiques, résistance à vérifier (type de solvant, [c] auprès de fournisseur.			

PAN : poly acrylonitrile **PS**: polysulfone **PVDF**: fluorure de polyvinylidène.

V.1.2. Membranes poreuses

- **Les membranes macroporeuses**

Possédant des pores dont le diamètre est supérieur à 100 nm. Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant; celui-ci n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores (effet tamis) (**Aptel et al., 2002**).

- **Membranes microporeuses et méso poreuses**

Elles ont une structure solide et comportent des pores, dont le diamètre est compris entre 100 nm et 10 μm (**AFNOR, 1991**). Leur domaine d'application est la microfiltration (**Audinos, 2000**).

V.1.3. Membranes denses

lorsque les pores se réduisent aux espaces libres (quelques dixième de nanomètre) situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés (**Aptel et al., 2002**), généralement le transport s'y déroule selon un mécanisme solution - diffusion, en relation avec le volume libre et par conséquent avec le gonflement, leur sélectivité est étroitement liée à l'affinité chimique manifestée par le matériau vis-à-vis de chaque'un des constituants qui diffuse (**Brun, 1989**).

V.1.4. Membranes asymétriques ou anisotropes

Ce sont des membranes préparées en une seule étape à partir du même matériau, généralement par séparation de phase à partir d'une solution homogène de polymère. La couche permselective est une très fine pellicule (de l'ordre de 0,1 μm d'épaisseur) appelé "peau" qui repose sur un support beaucoup plus épais et poreux dont le rôle est d'assurer à l'ensemble une bonne tenue mécanique (**Aptel et al., 2002; AFNOR, 1990**), ce type de membrane présente un intérêt évident dans tous les procédés de filtration (**Brun, 1989**).

V.1.5. Membranes composites

Les membranes composites sont également des membranes à structure asymétrique qui se distinguent des précédentes par le fait qu'elles sont obtenues en déposant la peau sélective sur un support préexistant lui-même le plus souvent asymétriques (**Aptel et al., 2002**), leur épaisseur doit donc être aussi fine que possible. Constituée principalement par des verres inorganiques, les

membranes fonctionnent différemment selon qu'elles sont destinées à la perméation de gaz ou à l'osmose inverse (**Brun, 1989**).

V.2. Grandeurs Caractéristiques des membranes

V.2.1. Caractéristiques physiques

Les membranes présentent une distribution de taille de pores assez large, et les rayons de pores annoncés est toujours une valeur moyenne. (**Bimbenent et al., 2002**).

- **Perméabilité hydraulique**

La perméabilité hydraulique (L_p), peut facilement être calculée à partir du flux de perméat par unité d'aire géométrique de membrane (m/s) et de la pression transmembranaire (TMP).

Yeomin et al., 2007, ont utilisé des membranes de nanofiltration (NF) et d'ultrafiltration (UF) pour l'extraction de l'endocrine qui existe dans l'environnement à des concentrations de 2 à 150 ng/l. ils ont trouvé que les membranes de nanofiltration retiennent ces composés plus que les membranes d'ultrafiltration ce qui implique que la capacité de rétention est affectée par le diamètre des pores de membrane.

- **Seuil de coupure**

Seuil de coupure (molecular mass cut-off), correspond à la plus petite masse molaire retenue à 90% par la membrane (voir Figure II.5) (**Aimar et al., 2004; Mafart et Belliard, 1992**), le seuil de coupure est exprimé en daltons, et il n'est jamais rigoureusement exact; en effet les molécules sont également retenues en fonction de leur encombrement stérique, leur charge et des conditions opératoires (**Bimbenent et Lebras, 2002; Bouroche et al., 1994**).

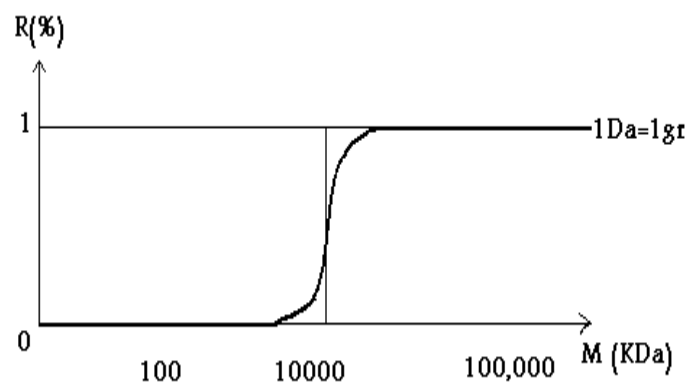


Figure II.5 : Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration (**Aimar et al., 2004**)

La lignine a été extraite par ultrafiltration à partir de papier d'emballage pour cela **Wallberg et al., 2006** ont utilisés deux membranes céramiques avec des seuils de coupure de 5000 et 15000 Da, les flux obtenus sont respectivement 50 l/m²/h et 100 l/m²/h.

La rétention de la lignine était 20% pour la membrane de 15000 Da et 30% pour 5000 Da à température 145°C et TMP de 400 KPa; l'intérêt du seuil de coupure est de limiter le colmatage souvent irréversible de la membrane (**Bergel et Bertrand., 2004 ; Cheryan, 1986**).

V.2.2. Caractéristiques chimiques

La nature chimique de la membrane active induit des interactions entre la membrane et les solutés à filtrer, en particulier au niveau du colmatage (**Bimbenent et al., 2002**).

- **Hydrophobie et hydrophilie**

Selon **Bimbenent et al., 2002**, les membranes organiques sont hydrophobes par nature. Le caractère hydrophile dépend essentiellement des groupes ionisés ou polaires des polymères utilisés. On peut classer les matériaux par ordre d'hydrophilie croissant: PS, PVDF, C, PAN aromatique, PES puis CR.

Selon **Nuro et al., 1996; Babu et al., 2001**, les membranes en cellulose régénérés sont très utilisées pour plusieurs applications de séparation par ultrafiltration à cause de leurs propriétés hydrophiles remarquables.

- **Charge électrique de surface**

Une membrane poreuse n'étant jamais neutre mais porteuse de charge (**Bergel et al., 2004**). Les membranes organiques ayant des groupes acides (carboxylates) ou basiques (amine). Portent des charges respectivement négatives ou positives. Les membranes de nanofiltration portent des charges résiduelles (hydrolyse partielle des fonctions amide) généralement négatifs.

Les membranes inorganiques ont des surfaces amphotères: positifs ou négatif selon le pH (**Techno Tendance, 1992**), à pH neutre elles sont globalement neutre (**Audinos, 2000**). Des travaux récents ont été réalisés par **Rao et Zydney, 2005**, qui ont démontré que les colorants chargés peuvent nettement changer le taux de transport de protéines dans des membranes d'ultrafiltration électriquement chargés suite aux interactions électrostatiques forte entre le complexe protéine colorant et la membrane chargée. Ainsi l'addition de 1gr/l de bleue de Cibacron à une solution de 8gr/l de BSA réduit son coefficient de passage de BSA par plus de deux ordres de grandeur.

V.3. Géométrie des membranes

Les membranes présentent des configurations diverses et sont assemblées en modules (**Récent Développement, 2000**):

Tableau II.4 : Différentes géométries membranaires et quelque unes de leurs caractéristiques
(Aimar et al., 2004)

Géométrie et matériaux	Rapport aire membranaire/encombrement (m^2/m^3)	particularité	prétraitement
Plane: sur montage filtre presse polymère et céramiques dans quelques cas.	10 à 100	Adaptés aux pressions faibles. Séparateurs souvent nécessaires dans les compartiments. Changement possible membrane par membrane. Démontage assez aisé. Seule géométrie pour procédés électromembranaires	Pré filtration nécessaire surtout en cas de séparateurs
Plane spiralée: polymères exclusivement	100 à 1000	Séparateurs indispensables. Nettoyage et désinfection difficile. Adaptées aux pression moyen à élevées. Mal adaptées aux débits de filtration élevés (clarification). Mal adapté au traitement de suspension.	Pré filtration indispensable.
Fibres creuses: polymères surtout et céramiques dans quelques cas	100 à 1000	Autosupportée-régime laminaire pression limitée inadaptée au suspensions	Pré filtration indispensable. Ecoulement laminaire
Tubulaire: céramique essentiellement quelques cas de polymères.	10 à 100	Autosupportée. Régime turbulent la plupart du temps. Très adaptée aux haute pression et au suspensions.	Pré filtration non nécessaire, mais risque d'abrasion si particules dures. Ecoulement turbulent.

V.4. Sélection de la membrane

Si les caractéristiques de fluide à traiter et les objectifs recherchés ont retenu une opération d'ultrafiltration ou de microfiltration, il faut alors choisir un matériau membranaire, le seuil de coupure, et la géométrie selon les critères exposés ci-dessous (**Aptel et al. , 2002**).

- **Choix de matériau membranaire**

Lorsque le type de séparation est choisi, le paramètre suivant à définir est la nature du matériau membranaire. Elle a en effet une grande influence sur les caractéristiques de filtration et de séparation de la membrane et doit être choisie en prenant en compte plusieurs critères (**Aptel et al., 2002; Bergel et al., 2004**):

- les caractéristiques du fluide et les conditions opératoires préconisées pour la séparation: température, pH, présence de composés qui réagissent avec le matériau membranaire (**Bacchin, 2002**), certains solvants peuvent en effet réagir avec de membranes organiques et les dégrader, ce qui oriente le choix vers des membranes inorganiques (**Bergel et al., 2004**) comme il a démontré **Charcosset et al., 2006**.
- lorsque la solution à traiter contient des composés abrasifs qui peuvent dégrader les membranes, on adaptera un prétraitement adapté (**Aptel et al., 2002**).

Après le choix de la membrane et pour que cette dernière soit utile, elle doit être montées dans des supports appelés modules.

VI. Géométrie des modules

Le module est un motif élémentaire industriel (**Bergel et al., 2004**), constitué de carters en acier inoxydable (surface développée de 0,01 à 15 cm²) (**Récent Développement, 2000**), comportant une ou plusieurs membranes (**Bergel et al., 2004**) en fibre ou en polymères (surface développée de 0,5 à 35 cm²) (**Récent Développement, 2000**) assemblées dans un élément dont la configuration définit la géométrie: plan, spirale, fibre creuses, tubulaire (**Bergel et al., 2004**).

Clarke et Heath, 1997 ont ultrafiltré le lait écrémé en utilisant un module spiral équipé d'une membrane en polysulfone de 5 KDa de seuil de coupure, ils ont constaté que le flux de perméat est de 14 l/h/m².

Une autre étude a été faite par **Sangita et al., 2006**, ou ils ont utilisés des modules à disque plat d'ultrafiltration pour le fractionnement des protéines de petit lait de caséine, le module utilisé est équipé par un disque rotatif dont le but était de comprendre l'effet de la rotation et d'autres paramètres sur la rétention et le flux de perméat. Pour un pH= 2,8 et une vitesse de rotation de

300 tr/min, ils ont obtenu une rétention de 75,1% pour une TMP= 4-5 Kg/cm², donc la rotation était efficace pour augmenter le flux et diminuer la polarisation de concentration.

Des extraits de la farine dégraissée de soja ont été traités dans des modules d'ultrafiltration spirales et tubulaires pour produire la protéine de soja concentrée, pour les deux types de modules **Krishna et al., 2004** ont observé un faible colmatage; avec des suspensions de farine de soja à 2% de solides totaux à 5 °C, le flux avec le module spirale atteint une valeur de 80 l/m²/h, pour 5% de solides totaux, le flux était de 22 l/m²/h. pour le module tubulaire le flux diminue de 55 l/m²/h à 7% de ST à 24 l/m²/h à 21,6% de ST. Donc le flux a pu être modelé avec le modèle de transfert de masse.

Le choix de module dépend de plusieurs critères: viscosité de retentât, membrane utilisée, contraintes hygiéniques, qualité du produit à obtenir (procédé non dénaturant), intégration dans le procédé global, capacité, coût de fonctionnement de l'installation (énergie, nettoyage) (**Bergel et al., 2004; Bimbenent et al., 2002**).

Chapitre III

Le Phénomène du

colmatage

I. Introduction

Selon **Maurel, 1989** et **Larsson, 1980**, le colmatage est l'un des problèmes les plus importants que l'on rencontre lors de la mise en œuvre des techniques à membranes; ce phénomène s'explique par des modifications de comportement physico-chimique des macromolécules (**Aimar et al., 2004**) qui conduit à une diminution progressive du flux du perméat avec le temps (**Marshall et al., 1993**) associé en général à une variation de la sélectivité (**Maurel, 1989**) (voir figure III.1)

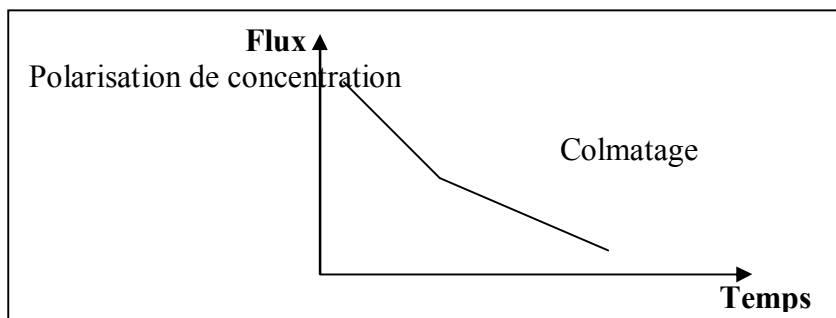


Figure III.1 : Variation du flux du perméat en fonction du temps (**Maurel, 1989**).

Russel et al., 1998 et **Meireles et al., 1991** ont montré que le colmatage des membranes est une altération irréversible des propriétés de cette dernière causée par des interactions spécifiques entre la membrane et les composés de la solution traitée. Selon **Labbe et al., 1990** lors de l'ultrafiltration du lactosérum par une membrane de 20 KDa en oxyde de zirconium sur support en carbone (carbosep, techsep, Miribel, France) le flux de perméat était élevé, puis commence à diminuer d'une manière significative durant la première heure de filtration, ces auteurs ont attribués le colmatage aux interactions protéines-ZrO₂.

Dans une autre étude durant l'ultrafiltration de lactosérum doux avec des membranes carbosep M₄ (10 kg/mol), ils ont notés des interactions entre protéines et ZrO₂ et la formation d'un complexe ZrO₂- phosphate (Na-Ca)-protéine à la surface de membrane. Donc le colmatage par les protéines est l'un des problèmes majeurs dans plusieurs applications, peut conduire à une très grande réduction du flux de filtration et peut significativement altérer les caractéristiques du retentât.

D'après **Myong et al., 1992** et **Belfort et al., 1994** la réduction de flux de perméat est dûe au phénomène de polarisation de concentration au voisinage de la surface membranaire, qui conduit à une augmentation de la pression osmotique et au colmatage qui provient de l'adsorption des molécules de soluté sur la surface de la membrane et dans ses pores.

Tsai et al., 1977, lors de la concentration du blanc d'œuf par ultrafiltration, arrive à peu près au même flux de perméat quelque soit la membrane testée. Il est de même dans le cas de la concentration du lactosérum par osmose inverse (**Marshall et al., 1988**), ou dans le cas de l'ultrafiltration du lait même si la porosité des membranes minérales utilisées varie de 0,018 à 0,7 μm (**Bennasar et al., 1982**) donc le flux de perméat dépend avant tout des conditions opératoires.

Aimar et al., 1988, ont trouvé pour l'ultrafiltration du lactosérum par des membranes inorganiques Carbosep (M_4) que la diminution de flux s'effectue en trois phases successives. Initialement, une polarisation de concentration réversible se produit dès la première minute et reste constante jusqu'à la fin de la filtration. Ceci se traduit par une brusque diminution du flux durant la première heure, suivie par une lente régression après trois heures.

D'après la comparaison des modèles de colmatage, on conclut que la diminution rapide dans la première heure est due à l'adsorption des protéines ou la déposition des particules, et pour la diminution lente est due à la déposition convective des particules.

Hallstrom et al., 1989 ; **Tracey et al., 1994** décrivent le colmatage par les protéines, comme un modèle à trois phases; la première phase (fig III.2), la première phase c'est un dépôt rapide des protéines sur la surface membranaire et à l'entrée des pores. Ce dépôt provoque une augmentation rapide de la résistance membranaire due à la réduction de diamètre des pores (formation d'une monocouche); un autre dépôt se produit sur la première couche favorisant une augmentation lente de cette résistance. À la troisième phase un blocage des entrées des pores se produit et une couche compacte se forme.

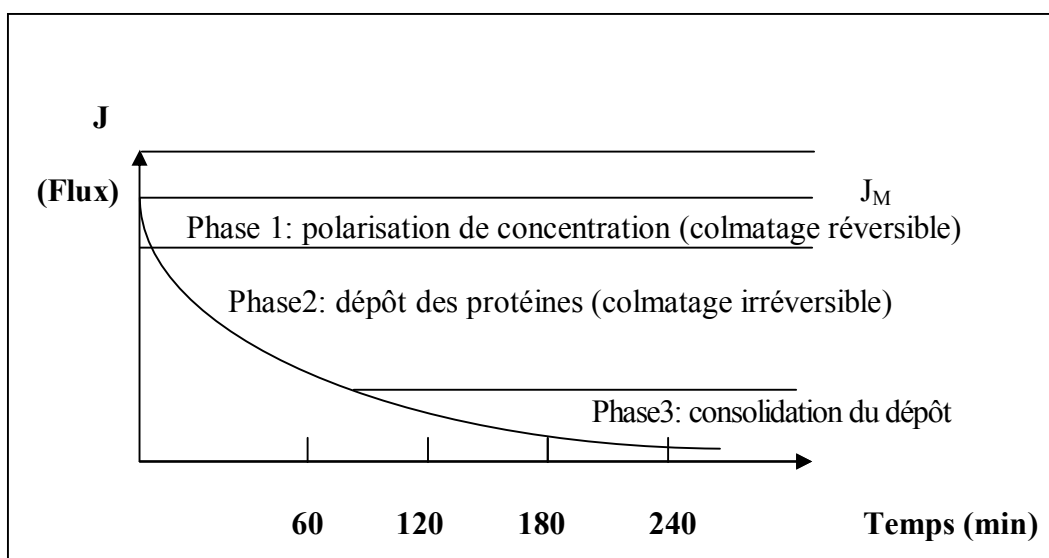


Figure III.2: Représentation schématique des différentes étapes de la diminution de la densité de flux. (**Marshall et al., 1993**).

Ces trois phases correspondent à un transfert entre la membrane et la couche produite. D'une manière générale plusieurs phénomènes peuvent induire simultanément la réduction de flux de perméat (**Marshall et al., 1993**)

En plus, de la diminution du flux, la rétention des protéines est généralement augmentée avec le temps (**Marshall et al., 1993**) ceci est un avantage pour les application de l'ultrafiltration ou une grande rétention des protéines est recherchée, mais c'est un inconvénient pour quelques applications de microfiltration qui nécessite une grande transmission des protéines (**Bacchin et al., 2002**).

Des travaux variés ont montré que la rétention des protéines augmente avec l'augmentation de la résistance de la membrane (**Taddei et al., 1986; Hanemaaijer et al., 1989**).

Gergan et al., 1989 trouvent que durant l'ultrafiltration de dextran, la courbe de rétention a été décalée vers les petits poids moléculaires quand le temps de filtration augmente. La sélectivité aussi diminue avec le temps suite à l'augmentation de rétention des molécules de petit poids moléculaires (**Taddei et al., 1988**).

II. Mécanisme de colmatage

L'accumulation de la matière sur la surface membranaire est un phénomène inévitable mais peut être sous différentes formes avec des conséquences plus ou moins importantes pour le fonctionnement et la mise en œuvre du procédé (**Bergel et al., 2004; William et al., 1988**).

II.1. La polarisation de concentration

La polarisation de concentration est un phénomène de tous les procédés de séparation par membrane (**Aimar et al., 1998; Bergel et al., 2004**). C'est une accumulation de la matière sous forme dispersée au voisinage de la surface membranaire (**Gekas, 1988; Apptel et al., 2002**), les composants retenus par la membrane ont tendance à s'accumuler à sa surface et une couche de solution plus concentré que la solution d'alimentation se forme (**Bergel et al., 2004; Bouroche et al., 1994**). Par définition la polarisation de concentration est réversible (**Bergel et al., 2004**) et se produit toujours quand on effectue une séparation de substances macromoléculaires ou ioniques (**Bouroche et al., 1994**), elle est fonction des conditions hydrodynamiques des systèmes membranaires et indépendante des propriétés physiques de la membrane, la taille des pores et la porosité des membranes ne sont pas directement affecté par ce phénomène de polarisation de concentration (**Marchall et al.1998**). On parle de la polarisation de concentration, lorsque la concentration en solutés à la membrane C_m , est supérieure à la concentration dans le retentât C_r (voir figure III.3) ce qui engendre un flux de diffusion des solutés de la membrane vers la veine

couche liquide (**Bembenet et al., 2002**) ce phénomène n'a que des conséquences défavorables qui s'enchaînent tel que décrit ci-dessous:

L'accumulation de soluté au voisinage de la membrane entraîne une surconcentration qui se traduit par une augmentation de la viscosité, donc une diminution du flux membranaire (**Mafart et al., 1992; Zeman et al., 1996**). Ce phénomène a fait l'objet d'innombrables études, en particulier en ultrafiltration des solutions protéiques (**Charyan, 1998**).

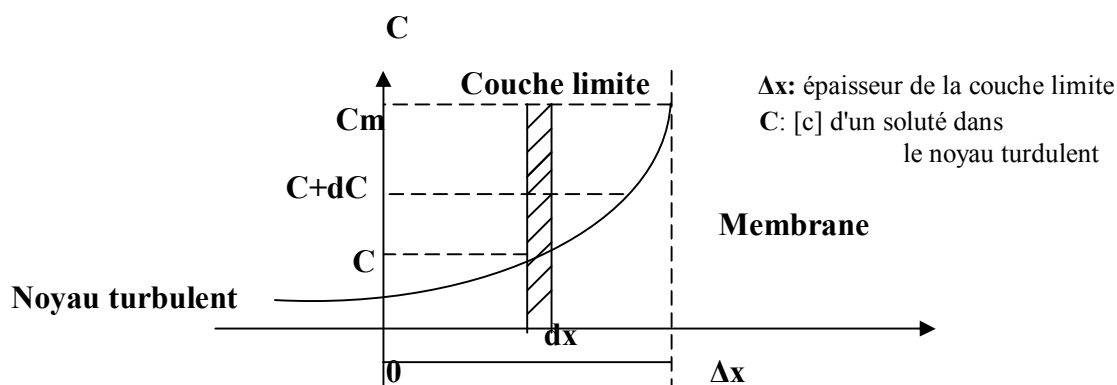


Figure III.3 : Phénomène de polarisation de concentration (**Mafart et al., 1992**)

II.2. Le dépôt ou le gel

La matière accumulée au voisinage de la membrane peut se condenser ou s'agréger sous l'effet de la concentration et constitue un dépôt ou un gel. Cette accumulation entraîne une résistance hydraulique supplémentaire (**William et al., 1988**). **Nilsson et Hallstrom, 1991** ont étudié les effets du colmatage sur la résistance hydraulique des différentes membranes d'ultrafiltration et ont montré que la majeure partie du colmatage est due au blocage des pores.

Une autre étude sur l'encrassement des membranes en ultrafiltration de petit lait a été réalisée par **Koutake et al., 1992** en utilisant une membrane en polyacrylonitrile de 20 KDa de seuil de coupure. Selon ces chercheurs l'augmentation de la résistance membranaire était principalement due à l'encrassement extérieur dans le cas de l'ultrafiltration de petit lait, et elle est provoquée par l'adsorption dans les pores dans le cas de l'ultrafiltration du lait écrémé.

II.3. L'adsorption

Résulte de la présence d'affinité entre le matériau membranaire et les composants de la suspension conduisant à l'adhésion physique ou l'adsorption chimique des composants à la surface de la membrane (**Marshall et al., 1993**).

L'adsorption des protéines est souvent un phénomène fortement dynamique. Les molécules peuvent changer d'orientation et de conformation pendant ou après l'adsorption. L'adsorption de protéine semble être principalement irréversible (**Kim et al., 1992**).

Les protéines peuvent être adsorbées pour plusieurs raisons; la superposition des forces d'attraction de Van Der Waals sur les forces électrostatiques de répulsion (**Larsson, 1980**), typiquement les biomolécules et les particules colloïdales portent une charge négative (**Larsson, 1980**), la charge des membranes est réduite par l'adsorption de contre ion, et un dipôle se forme. Les forces hydrophobes peuvent également causer l'adsorption des protéines.

Le et al., 1983, Concluent que le colmatage des membranes par les protéines se produit en premier lieu par une adsorption physique probable pour la formation d'une monocouche. Et aussi d'autres protéines vont se déposer ou s'adsorber par l'intermédiaire des ponts disulfures intermoléculaire ou par des interactions hydrophobes.

Matthiasson, 1983, conclue qu'il y a deux étapes distinguées lors de l'adsorption de BSA dans une membrane d'ultrafiltration. La résistance hydraulique augmente linéairement avec la quantité adsorbée pour les deux, la première et la deuxième étape, mais plus rapidement pour la première.

Bowen et Hughes, 1990, lors de recherches sur le dépôt de BSA sur une membrane de microfiltration en oxyde d'aluminium. Ils ont trouvé que le dépôt se produit en deux phases. La première phase un dépôt rapide qui donne une monocouche d'adsorption fortement liée exprimée par l'isotherme de Langmuir; et la deuxième et moins rapide et faiblement liée, c'est une multicouche de protéine exprimé par l'isotherme d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

II.4. Blocage des pores

Ce mécanisme consiste en l'occlusion mécanique totale ou partielle des pores (**Bergel et al., 2004**). Un certain nombre de travaux ont considéré l'effet du matériel déposé sur la surface membranaire près de l'entrée de pore sur le flux de perméat. **Le et Howell, 1984**, a suggéré le modèle limiteur de flux, là où quelques pores peuvent devenir bloqués et d'autres non dans un mode dynamique.

En résumé, le schéma général de mécanisme de colmatage est le suivant:

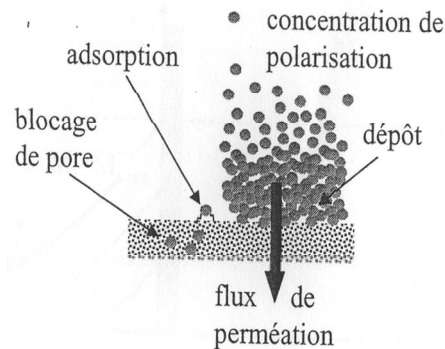


Figure III.4 : Mécanisme de colmatage (Bergel et al., 2004)

III. Facteurs de colmatage

Le colmatage de la membrane est observé dans chaque application laitière qui implique des solutions protéiques dans les processus de micro et d'ultrafiltration. Par conséquent, des efforts ont été faits pour identifier l'effet des protéines sur le colmatage des membranes, les mécanismes impliqués et les paramètres opératoires (Marchall et Harper, 1998).

Les deux, la polarisation de concentration et le colmatage dépendent fortement des conditions opératoires, des caractéristiques des membranes, et des propriétés des solutions d'alimentations (Lain-Chuen Juang et al., 2007), le seuil de coupure de membrane, la pression transmembranaire et de la vitesse d'écoulement (Cho et Amy, 1999; Lee et al., 2005).

Ainsi Noordman et al., 2002, ont constaté que le flux de perméat de solution de BSA /solution chlorure de sodium dépend de la propriété de la solution et augmente avec la diminution de la concentration ionique.

Dans l'étude des conditions de fonctionnement lors de la concentration des protéines de plasma sanguine de poulet Torres et al., 2002, ont observé que l'ultrafiltration avec une membrane de haut seuil de coupure a amélioré la concentration en protéines, cependant une perte de protéines dans le perméat. La pression transmembranaire peut avoir un effet négatif sur la concentration des protéines à cause du colmatage de la membrane qui peut être très élevé à des hautes pressions transmembranaires (Zhenyu et al.2006). Durant la séparation d'un biocatalyseur par ultrafiltration, le plus haut flux a été observé à des vitesses d'écoulement très hautes, mais une fois le colmatage ou la couche de gel est formée, l'augmentation de la vitesse d'écoulement ne peut la détruire (Meindersma et al.1995). La diafiltration est souvent employée pour améliorer la pureté de la molécule cible, tel que des nano particules de polymère (Tishchenko et al., 2001), latex (Tishchenko et al., 2003) et pectine (Cho et al., 2003).

III.1. Effet des propriétés de la solution d'alimentation

III.1.1. Concentration en extrait sec

Selon **Mafart et Beliard, 1992**, le débit du perméat est d'autant plus faible que la concentration en extrait sec du produit est plus élevée. Suite à l'augmentation de la viscosité de la solution, mais surtout par accumulation des protéines dans la zone de polarisation de concentration (**Vigniola, 2002**).

Selon les conditions, une teneur supérieure à 15% en protéines de lactosérum peut mener à la formation d'une monocouche de gel sur la membrane et réduire les flux de perméation à 0 (**Vigniola, 2002**). A cet effet, il faut ajouter dans le cas de l'osmose inverse une augmentation de la pression osmotique liée à l'augmentation de la concentration. Lorsqu'on travail en batch, la concentration en retentât augmentant graduellement, le flux de perméat décline au cours du temps.

De nombreux auteurs ont cherché à corréler le flux du perméat, soit avec le temps, soit avec la teneur en extrait sec du retentât, soit encore avec le facteur de concentration volumique FCV (rapport du volume initial du produit et du volume de retentât) (**Marchall et al., 1998; Kritic et al., 2007**). (cette étude sera réalisée dans la partie expérimentale avec une membrane en polyethersulfone)

Clark et al., 1991, avec des membranes en membralox ont trouvé, qu'à des basses concentrations (0,1g/l), la rétention de BSA diminue lorsque la taille des pores augmente. Cependant aux concentrations au-dessus de 1g/l, la rétention était haute (approximativement 0,98) pour chacune des membranes et était indépendante de la pression, de la vitesse, de la concentration et de la taille des pores.

D'après **Barba et al., 2002**, lorsque le facteur de concentration volumique (FCV) augmente de 1 à 2, la résistance de la masse transférée augmente significativement et le flux de perméat diminue. Aussi selon **Akoum et al., 2005**, la viscosité élevée produit une grande réduction de pression de filtration, et limite au maximum FCV.

III.1.2. Effet de pH et de la force ionique

Le pH affecte la quantité des protéines déposée sur la membrane ainsi que le flux de perméat en ultrafiltration (**Marchall et al., 1993; Akbari et al., 2006**).

Le pH des eaux naturelles est compris entre 5 et 9; si le liquide à traiter contient des acides ou bases faibles, la valeur du pH détermine si les espèces sont sous forme ionisée ou non; ceci est important car les espèces ionisées interagissent avec la membrane selon son point

isoélectrique (problèmes de répulsions – attraction électrostatiques avec la membrane) (**Apptel et al., 2002**).

Selon **Gaucherron, 2004**; le flux de permeat est minimal au point isoélectrique des protéines du lactosérum, il augmente dès que le pH est déplacé de chaque côté du point isoélectrique, ce qui est constaté par **Muller et al., 2003** Lors de l'ultrafiltration d'une solution protéique constituée d' α lactalbumine; de β lactoglobuline; d'immunoglobuline; et de sérum albumine bovine (BSA) à l'aide d'une membrane $M_1(20,6\text{nm};150 \text{ kg/mol})$ et à un $\text{PH}=5,0$ qui correspond approximativement au PH_i de la majorité des protéines, les phénomènes suivant peuvent avoir lieu :

- Rétention maximale des protéines (**Fane et al., 1983**).
- Agrégation préférentielle des protéines à ce pH, cause de l'augmentation de la résistance réversible due au colmatage R_{rf} et la résistance irréversible R_{if} (**Muller et al., 2003**).

Barba et al., 2002. Lors de l'ultrafiltration de lactosérum doux à l'aide d'une membrane tubulaire ont trouvé que le pH et la concentration du lactosérum sont les facteurs les plus importants pour le processus. Ceci est probablement dû aux différentes interactions entre les protéines, ions H^+ , sels, et d'autres molécules en solution, qui sont responsables du colmatage des membranes.

La résistance de transfert de masse due au colmatage et à la polarisation de concentration à $\text{pH} = 4$ est sensiblement plus élevée qu'à $\text{pH} = 6$ quelque soit la concentration du lactosérum.

Matthiasson et al., 1983, dans des études statiques d'adsorption avec des membranes en polysulphone et en acétate de cellulose ont trouvé que l'adsorption augmente avec la diminution de pH. Un maximum d'adsorption était à $\text{pH} = 3$. Avec des membranes d'oxyde d'aluminium **Bowen et Hughes, 1990** ont trouvé que l'adsorption diminue rapidement au dessous de $\text{pH} = 4$ (le PIE de membrane) où la membrane et la BSA ont la même charge. La force ionique affecte la quantité des protéines déposée et le débit de filtration. Au point isoélectrique, la présence d'anions accroît la taille de la protéine et accroît la porosité de la couche déposée. Loin du point isoélectrique, l'addition d'ions réduit la répulsion électrostatique en neutralisant les charges, entraînant une contraction moléculaire et donc une diminution de perméabilité (**Gaucheron, 2004**).

D'après **Renner et Abd El-Salam, 1991**, les données présentées dans la figure III.5 montrent que la perméabilité de β - lactoglobuline et α – lactalbumine durant l'ultrafiltration du lait augmente avec l'ajout de NaCl dans le lait

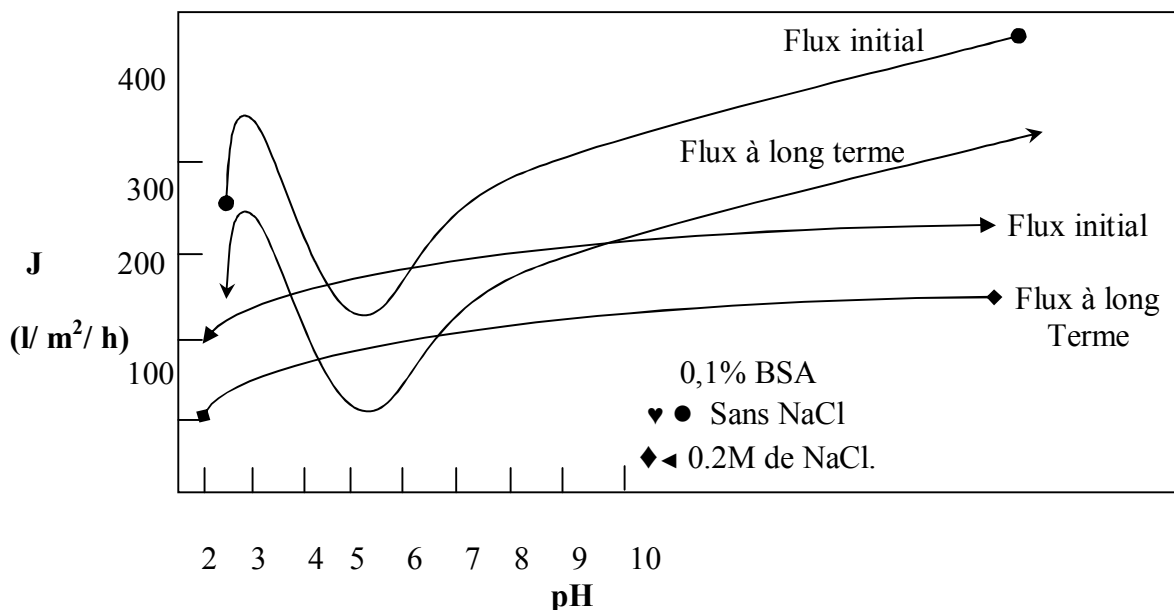


Figure III.5 : L'effet de pH sur le flux pour une solution de 0,1% de BSA, avec et sans NaCl (PM30, 100 KPa) (Fane et al., 1983)

III.2. Effet des propriétés de membrane

III.2.1. Hydrophobicité des membranes

En général, les protéines s'adsorbent moins sur des membranes hydrophiles que sur des membranes hydrophobes. L'accroissement de l'adsorption sur la membrane hydrophobe serait dû à la dénaturation de la protéine à la surface de la membrane : la protéine se déplierait et exposerait ses sites hydrophobes (Yeomin Yoon et al., 2007). Cependant, quand la couche de polarisation de concentration et le dépôt total de protéines sont élevés, les effets de l'hydrophobicité sont masqués (Marshall et al., 1993).

Cho et al., 1998, aussi a rapporté que les charges négatives des membranes pouvant être facilement colmatés par la fraction neutre hydrophile.

Reihanian et al., 1983, ont étudié l'adsorption statique de BSA dans différentes membranes, et ils ont constaté que les membranes hydrophobiques (XM200, XM50, et PM 30) diminuent en perméabilité avec l'augmentation de la concentration de protéine. En revanche, la perméabilité de YM30 cellulosique fortement hydrophile et les membranes UM10 en complexe poly ionique n'ont montré aucune diminution de la perméabilité hydraulique lors de filtration des solution de BSA, ce qui indique qu'il n'y a aucune adsorption significative de BSA. Donc les membranes hydrophiles adsorbent moins les protéines.

III.2.2. Charges portées par la membrane

Une membrane poreuse n'étant jamais neutre mais porteuse de charges, des interactions électrostatiques participent également au transfert. **(Bergel et al., 2004)**. Les charges portées par une membrane dépendent fortement de la composition de la membrane et du couple pH- force ionique de la solution à filtrer.

Généralement, des flux de perméat élevés sont obtenus quand la membrane possède les mêmes charges que la protéine, par contre, la rétention des protéines est importante. Ce phénomène est basé sur les répulsions électrostatiques entre la membrane et la protéine. Il semble cependant que la charge portée par la protéine, plutôt que la différence de charge entre la membrane et la protéine, détermine le degré de déposition sur la membrane. Quand la protéine est chargée, sa solubilité s'accroît et l'affinité pour la membrane décroît.

Au pHi de la protéine et en présence d'une membrane chargée, la densité du flux a tendance à être faible à cause d'un dépôt plus important de protéine au niveau de la membrane mais la rétention de protéine est néanmoins plus faible. Ces phénomènes dus à la présence de charges sur la membrane sont cependant masqués si la couche de polarisation est importante.

En effet une adsorption initiale de protéine chargée sur une membrane de charge opposée peut annuler cet effet de répulsion **(Marshall et al., 1993)**.

III.2.3. Porosité et distribution de la taille des pores

Le flux du solvant global d'une membrane est fortement dévié vers les pores les plus larges. En effet, 50 % du flux de perméat peut être dû à 20-25 % des pores **(Fane et al., 1982)**. Approximativement 70% du débit de perméat passe par 10% des pores les plus larges avec une membrane en PC300 **(Munari et al., 1987)**. La perte de ces pores par colmatage ou obstruction par de grosses molécules ou agrégats provoque généralement une perte de débit disproportionnée.

Attia et al., 1991, lors du traitement de lait écrémé par des membranes en oxyde d'aluminium (0,2 et 0,8 μm) ont montré que la rétention d'azote totale était légèrement inférieure avec la membrane de 0,8 μm (96,6-97,7%) qu'avec la membrane de 0,2 μm (99,5-99,7%), quoique le flux de perméat était inférieur pour la membrane de 0,8 μm .

Il semble que, lorsque le colmatage des membranes augmente, le flux de perméat diminue pour la plupart des membranes poreuses et la rétention diminue à mesure que la taille des pores augmente, les caractéristiques de rétention d'une membrane sont dominées dans une certaine mesure par la taille des pores d'une membrane propre.

III.2.4. Taille des pores

Il existe de nombreux exemples où le fait d'augmenter la taille des pores et donc de diminuer la résistance intrinsèque de la membrane provoque en fait un colmatage accru et par conséquent une diminution de la densité du flux de perméat. Dans de nombreux cas, une taille de pores optimale a été identifiée en dessous de laquelle la formation d'un dépôt sur la membrane réduit la densité du flux de perméat et au-dessus de laquelle le colmatage de la membrane par déposition dans les pores provoque une diminution à long terme des flux.

Fane et al., 1983, en comparant le comportement de membrane d'ultrafiltration (PM30) avec BSA et lysozyme ont trouvé que le flux de perméat était initialement élevé avec le lysozyme. Cependant, le flux diminue rapidement et le flux final régulier était inférieur à celui de la BSA qui est totalement retenue.

Initialement la rétention de lysozyme diminue avec le temps probablement due aux pertes d'adsorption de protéine, et puis augmente à environ 45%. Ce résultat montre que la variable

importante est en fait le rapport entre la taille de la protéine et la taille des pores; le rapport peut être modifié en changeant la taille de la protéine ou la taille des pores.

III.3. Effet des conditions opératoires

III.3.1. La pression transmembranaire

Le flux du perméat augmente linéairement en fonction de la pression transmembranaire (**Barba et al., 2002**); cette linéarité se vérifie expérimentalement dans le cas de l'eau pure quelque soit la valeur de ΔP . Par contre dans le cas des solutions, la linéarité n'est vérifiée que dans les gammes de faible pression (voir figure III.6). A partir d'un certain seuil qui varie selon le produit traité et selon les conditions de travail, le flux devient indépendant de la pression (**Mafart et al., 1992**).

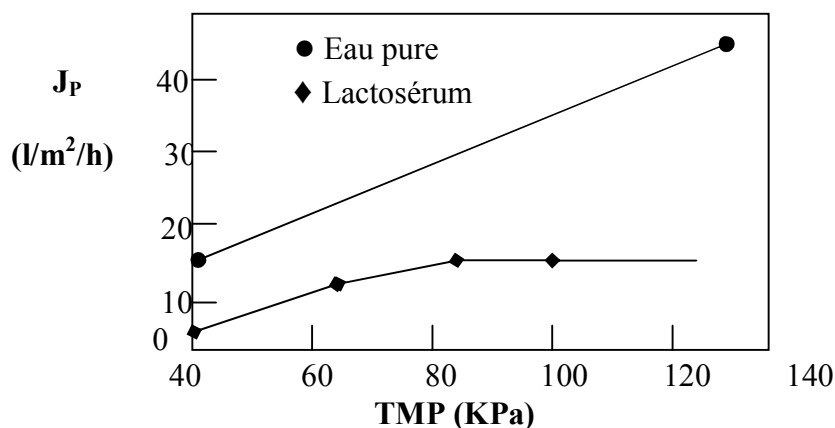


Figure III.6: Effet de la PTM sur le flux de perméat (**Barba et al., 2002**)

Des études menées par **Herrero et al., 1997; Velasco et al., 2003; Ho et al., 2000 et Ho et al., 2001** sur des membranes organiques (0,1 -0,45 μm) et des solutions de BSA et par **Timmer et al., 1997** avec des solutions de βLG et des membranes céramiques de (0,3 μm) ont indiqué que la pression a un effet significatif sur la filtration membranaire.

D'après l'étude réalisée par **Mourouzis et al., 2006**, lors de la microfiltration des isolats de protéines sur des membranes céramiques avec une taille nominale des pores de 0,8 μm , ils ont constaté qu'à des faibles pression une couche épaisse et molle de protéines se forme. Au contraire avec les hautes pressions une couche fine et compacte s'est produite; et un colmatage plus rapide a eu lieu.

Selon **Akoum et al., 2003**, lors de l'ultrafiltration de lait écrémé par une membrane en polysulfone de 50 KDa, le flux de perméat augmente rapidement jusqu'à une pression transmembranaire de 200 KPa, puis plus lentement jusqu'à 850 KPa. Et la turbidité de perméat diminue de 24 NTU à 150 KPa à 0 lorsque la pression transmembranaire atteint 550 KPa; ce qui correspond à un intervalle de temps de 40min depuis le début de filtration. La turbidité de perméat est proportionnelle à la concentration en caséine. Et comme la pression transmembranaire augmente, la couche de caséine sur la membrane est devenue de plus de plus compacte et la perméabilité diminue. Et comme résultat, on conclut que le flux de perméat augmente très lentement à haute pression et la transmission des caséines diminue.

Taddei et al., 1988; Attia et al., 1991, ont noté durant l'ultrafiltration de lactosérum par une membrane M4 Carbosep que l'augmentation de la pression transmembranaire de 1 à 4 bar augmente le flux de perméat mais aussi augmente le colmatage de membrane. L'augmentation des pressions loin de 5,7 bar ne donne pas une augmentation de flux de perméat. Pour des gammes de concentration bien déterminées, les hautes pressions et les faibles vitesses donne une grande résistance et des flux bas.

III.3.2. Effet de vitesse d'écoulement

Généralement, l'augmentation de la vitesse d'écoulement améliore le flux de perméat en ultrafiltration et en microfiltration (**Marshall et al., 1993**). **Taddei et al., 1988**, ont noté que la résistance membranaire diminue lorsque la vitesse augmente, donc l'augmentation de la vitesse réduit le colmatage des membranes ainsi que la polarisation de concentration.

Zhenyu et al., 2006, trouvent durant l'ultrafiltration de la rate de thon que le flux de perméat pour des débits de 120, 240 et 360 l/h pour une membrane de 30 KDa est respectivement 17,3 ; 43,9 et 54,7 l/m²/h.; et pour une membrane de 100 KDa aux mêmes

valeurs de débit étaient respectivement de 34,1 ; 51,1 et 68,4 l/m²/h. dans cette étude, ils ont constaté que la vitesse a un effet sur l'augmentation de flux de perméat plus que la pression transmembranaire. Par exemple quand la membrane de 30 KDa a été utilisée, le flux de perméat a été augmenté de 5,8 à 17,6 l/m²/h lorsque la vitesse a été maintenue à 120 l/h et la pression transmembranaire a été augmenté de 0,5 à 4,5 bar, cependant, le flux de perméat a été augmenté de 5,8 à 25,96 l/m²/h lorsque la vitesse a été augmenté de 120 à 240 l/h et la pression a été maintenue à 0,5 bar. Des phénomènes similaires ont été observés avec la membrane de 100 KDa.

Puisque la résistance de filtration est provoquée par la polarisation de concentration et le colmatage réversible elle pourrait être sensiblement diminuée avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement (**Choi et al., 2005**). Ainsi la polarisation de concentration et l'encrassement réversible étaient les raisons principales de la réduction de flux.

III.3.3. Effet de la température

L'augmentation de la température de la solution à traiter conduit généralement à une augmentation de flux de perméat à cause de la diminution de la viscosité, ce qui favorise une augmentation de la diffusivité et la dispersion de la couche de colmatage en ultrafiltration et en microfiltration (**Marshall et al., 1993**). Dans le cas de lactosérum une augmentation de température de 40 à 60°C mène à une augmentation du flux de perméation, et dans le cas de l'ultrafiltration de lait, une augmentation de 20°C double le débit de perméat (**Mafart et al., 1992**).

Il est important de mentionner que des températures supérieures à 60°C sont à éviter en raison du risque de dénaturation des protéines du lactosérum qui pourrait non seulement affecter leurs propriétés fonctionnelle, mais aussi provoquer un encrassement irréversible des membranes (**Barba et al., 2002**).

IV. Maîtrise du colmatage

La maîtrise du colmatage reste très difficile, et passe à la fois par la mise en place de solutions technologiques pour palier la baisse de productivité liée au colmatage, mais aussi par un choix judicieux de la membrane pour une filtration donnée, et un choix optimal des conditions opératoires pour la filtration (**Bergel et al., 2004**).

La mise en oeuvre de la technique d'ultrafiltration, des concentrés protéiques du lactosérum (CPL) se trouve limitée par la présence de lipides résiduels dans les lactosérums. En effet, la présence de ces composants lipoprotéines provenant pour l'essentiel de la membrane des globules gras du lait crée un frein au transfert d'eau au travers des membranes d'ultrafiltration par leur propriétés hydrophobe (il peut également être supposé que les lipoprotéines du lactosérum

sont un des constituants majeurs de la couche de polarisation). De ce fait les lipides résiduels limitent le taux de pureté des protéines dans les CPL à 80-90% et déprécie certaines de leurs propriétés fonctionnelles telles que le pouvoir moussant (**Gesan et Daufin, 1995**). La minimisation des phénomènes de colmatage par des moyens appropriés est donc cruciale, non seulement pour accroître temporairement les flux mais surtout pour une fiabilité du procédé à long terme. Les moyens les plus employés selon différents auteurs :

- Une augmentation de la vitesse d'écoulement par rapport à la membrane (régime turbulent).
- Une diminution de la viscosité généralement par augmentation de la température.
- Un choix judicieux de la pression transmembranaire ; de la concentration ; et du pH.
- L'emploi de promoteur de turbulence, par exemple **Akoum et al., 2003** ont observé une amélioration du flux de perméat en utilisant un système vibratoire, d'après les mêmes auteurs lors de l'ultrafiltration du lait pour la préparation des concentrés protéiques en utilisant une membrane de 10 KDa, il a été constaté qu'un plus haut facteur de réduction volumique (FRV) a pu être atteint à 60,75 HZ avec un flux de perméat acceptable de 20l/h/m² et un flux de perméat estimé avec le système vibratoire à FRV= 3 est de 4 l/h/m², à température de 45°C et à une TMP= 1500 KPa et avec une fréquence de 60,4HZ.

IV.1. Clarification du lactosérum

Divers procédés d'élimination de la matière grasse résiduelle des lactosérums, donc de clarification ont été proposés dans le but de solutionner les difficultés de mise en œuvre des techniques de séparation des protéines de lactosérum et de valorisation des concentrés protéique de lactosérum (CPL) obtenu.

De Wit et de Boer, 1975, ont constaté que la réduction de la force ionique accompagnée d'un ajustement du pH à 4,6 entraînait une agrégation des lipoprotéines qui pouvaient ensuite être séparées par décantation.

La réduction de la force ionique était réalisée par déminéralisation à l'aide de résine échangeuse d'ions ou par électrodialyse ou encore par diafiltration. **Melachouris, 1977** a proposé l'addition de polyphosphates à du lactosérum préalablement amené à pH 5,1, addition suivie d'une neutralisation à pH 7,0. Dans le même ordre d'idées, **Best et al., 1982** ont préconisé l'utilisation d'agents polyanioniques tels que des dérivés de l'acide acrylique après ajustement du pH du lactosérum à une valeur comprise entre 4,0 et 5,0. Ces technologies sont, certes relativement aisées à mettre en œuvre mais leur coût (déminéralisation- décantation emploi de polymère ou de phosphates) n'est pas toujours acceptable.

Gesan et al., 1995, Montre que la préfiltration de lactosérum par microfiltration c'est une étape nécessaire pour la production des concentrés protéiques de lactosérum à haute pureté. Cette opération donne un retentât constitué par des agrégats de lipides et de phosphate calcium, et un perméat riche en protéine. La méthode de clarification la plus utilisée est celle de **Fauquant et al., 1985 ; Maubois et al., 1987**, qui consiste à clarifier le lactosérum après agrégation thermo calcique de la matière grasse résiduelle. Cette méthode est utilisée dans notre travail.

V. Nettoyage des membranes

Le nettoyage de membrane est une opération indispensable qui permet de retourner des conditions d'exploitation convenables par rapport au cahier de charge. Il faut noter que le nettoyage ne permet, en général, pas de retrouver les caractéristiques initiales de la membrane neuve. Par contre, lorsqu'une procédure de nettoyage a été mise au point et est utilisée régulièrement, on retrouve après chaque nettoyage des propriétés de membrane sensiblement toujours identiques. On peut observer une dégradation très progressive de ces propriétés, correspondant par exemple à un encrassement en profondeur qu'il n'est pas toujours possible de récupérer (**Aimar et al., 2004**); ou **Christel et al., 2006**, montre qu'une membrane organique en polysulfone subi une dégradation lors de son nettoyage par une solution de l'hypochlorite de sodium ce qui conduit un changement de ses propriétés mécaniques, le mécanisme de dégradation c'est une oxydation radicale due à la présence des ions métalliques Fe^{+2} , Cu^{+2} , donc l'addition des antiradicaux est efficace pour la réduction du dommage sur le matériaux membranaire.

V.1. Nettoyage chimique

Il s'agit, en général, de cycles de régénération comportant une phase acide et une phase basique, séparés par des phases de rinçage de l'installation à l'eau du réseau ou à l'eau déminéralisée. En général, les fabricants de membranes recommandent des formulations adaptées à leurs membranes et à leurs applications. De manière générale, les nettoyages acides permettent d'éliminer les cations et d'éviter la formation ultérieure d'hydroxydes insolubles qui, lorsqu'ils précipitent dans les membranes, forment des dépôts extrêmement difficile à nettoyer par la suite. Les phases de nettoyage alcalines sont destinées à hydrolyser la matière organiques et biologique. On les utilise souvent en combinaison avec des formulations chlorés et des agents tensioactifs, afin d'éliminer, de manière, approfondie, les agents colmatant en cours de dégradation et d'assurer une désinfection de l'installation (**Aimar et al., 2004**). **Mourouzidis et al.**,

2006, a montré les performances d'une membrane céramique à un diamètre de $0,8\mu\text{m}$ par l'utilisation des solutions d'alimentation différentes. Ce travail fourni l'évidence que 50°C de température, une pression transmembranaire nulle et un traitement alcalino/acide est le procédé de nettoyage le plus efficace.

L'utilisation des ultrasons dans le nettoyage des membranes est proposé par **Lamminen et al., 2004** après une série de cycle de filtration, la membrane est immergée dans un bain ultrasonique à température de 50°C et en présence de NaOH de 2 gr/l pendant 3 mn et puis rincer avec de l'eau distillée- NaN_3 dans la cellule à une pression d 10Psi jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le même procédé est utilisé par **Mourouzidis et al., 2006** avec 5 ml/l HNO_3 pendant 15mn et un rinçage jusqu'à neutralité.

V.2. Nettoyage mécanique

Selon le principe même de la circulation tangentielle, une énergie mécanique est utilisée pour décolmater les membranes. De nombreuses combinaisons ont été imaginées, dont les principales sont (**Aimar et al., 2004**).

- Le "rétrolavage" une petite partie du permeat est renvoyée périodiquement à contre courant dans la membrane; c'est la technologie la plus utilisée.
 - Les écoulement pulsés: l'écoulement tangential est maintenu instationnaire par le biais d'un pompage pulsé ou par l'injection périodique de jets.
 - Les écoulements diaphasique: une injection continue d'air ou de gaz dans la phase retentât permet, par un écoulement de "poche" d'air, d'appliquer des contraintes de cisaillement très élevées à la surface de la membrane et donc d'éliminer la matière déposée en surface.
-

Etude expérimentale

I. Introduction

Le lactosérum, sous produit des industries laitières, constitue, d'une part un facteur de pollution redoutable et d'autre part, renferme des constituants (lactose, éléments minéraux et protéines) à valeur nutritive élevée donc la diminution du degré de pollution de l'environnement provoqué par le lactosérum peut être réalisé par la récupération de ses constituants. Le but de notre travail est la valorisation du lactosérum en récupérant les protéines solubles par ultrafiltration. Notre étude comporte cinq étapes :

- Caractérisation physicochimique du lactosérum brut.
- Lyophilisation et caractérisation physicochimique du lactosérum reconstitué.
- Clarification et caractérisation physicochimique du lactosérum clarifié.
- Ultrafiltration et caractérisation physicochimique du permeat et du retentât.
- Diafiltration et caractérisation physicochimique du permeat et du retentât.

II. Produit étudié

Les échantillons utilisés dans cette étude proviennent de l'unité laitière et fromagère de Draa Ben Khédoua (D.B.K.) le lactosérum est de type doux, issu du premier soutirage lors de la fabrication du fromage type camembert selon le procédé représenté sur la figure IV.1 ; les échantillons ont été prélevés au niveau de la cuve de coagulation, dans des flacons en plastiques stériles et conservés à 4°C jusqu'à analyse et traitement.

II.1. Obtention du lactosérum

Le lactosérum est obtenu à partir d'un mélange de lait en poudre reconstitué, et de lait de vache local soumis à des opérations de standardisation, homogénéisation, pasteurisation, refroidissement et pré maturation par l'ajout de :

- phosphate mono calcique pour améliorer sensiblement le problème de manque de cohésion du caillé qui se pose en fromagerie (**F.A.O, 1980**) et de favoriser la coagulation.
 - chlorure de calcium.
 - de pénicillium (ferment lactique) capables de se multiplier dans le lait et dans le fromage (**Eck, 1990**). Par leur activité acidifiante, elles conditionnent, pour une grande part, l'aptitude du lait à la coagulation, l'aptitude de gel et du caillé à l'égouttage et la composition finale du fromage. Leurs activités protéolytiques aromatiques, texturant et gazogène, déterminent les principales caractéristiques organoleptiques du produit fini (**Miettinen et al., 1994**). Après la
-

prématuration et la maturation, le mélange est envoyé dans les cuves de coagulation (de 1000 litres) c'est à ce moment que l'on fait des apports en :

- **Présure** : Extrait liquide ou pâteux provenant de la macération de la caillette des jeunes bovidés, nourris au lait (**Eck., 1984**). La présure est un mélange de chymosine (80%) et de pepsine (20%). la chymosine est l'enzyme dominante qui compte tenu des conditions du milieu, entraîne une hydrolyse de la caséine Kappa présente en surface des micelles (**Eck, 1997**),

La présure a une double activité, Une protéolyse très spécifique sur la caséine Kappa, et une protéolyse générale sur toutes les protéines pouvant se manifester au cours de l'affinage des fromages. L'emprésurage se fait en général 40 mn après l'ensemencement lactique. On utilise 105 gr de présure lyophilisée par 5000 l de lait.

- **La coagulation** : Le temps de coagulation est lié directement à la dose de présure appliquée, le temps de prise est de 20 minutes et la coagulation deux fois le temps de prise.

- **Le décaillage** : Se réalise manuellement par des tranches caillées à faible vitesse afin d'obtenir des grains de fromage fins et dure 20 minutes, au cours de cette opération qu'il y a exsudation du lactosérum.

- **Brassage** : Le premier brassage dure environ 20minutes, les brassoires sont ensuite stoppées afin de permettre le dépôt des grains au fond de la cuve. Le liquide surnageant dans la cuve est le premier lactosérum, les échantillons utilisés tout au long de notre étude ont été prélevés à ce stade de fabrication (sérum I). Un volume de sérum I soutiré, représentant environ 1/3 du volume de lait utilisé par cuve de 1000 litres.

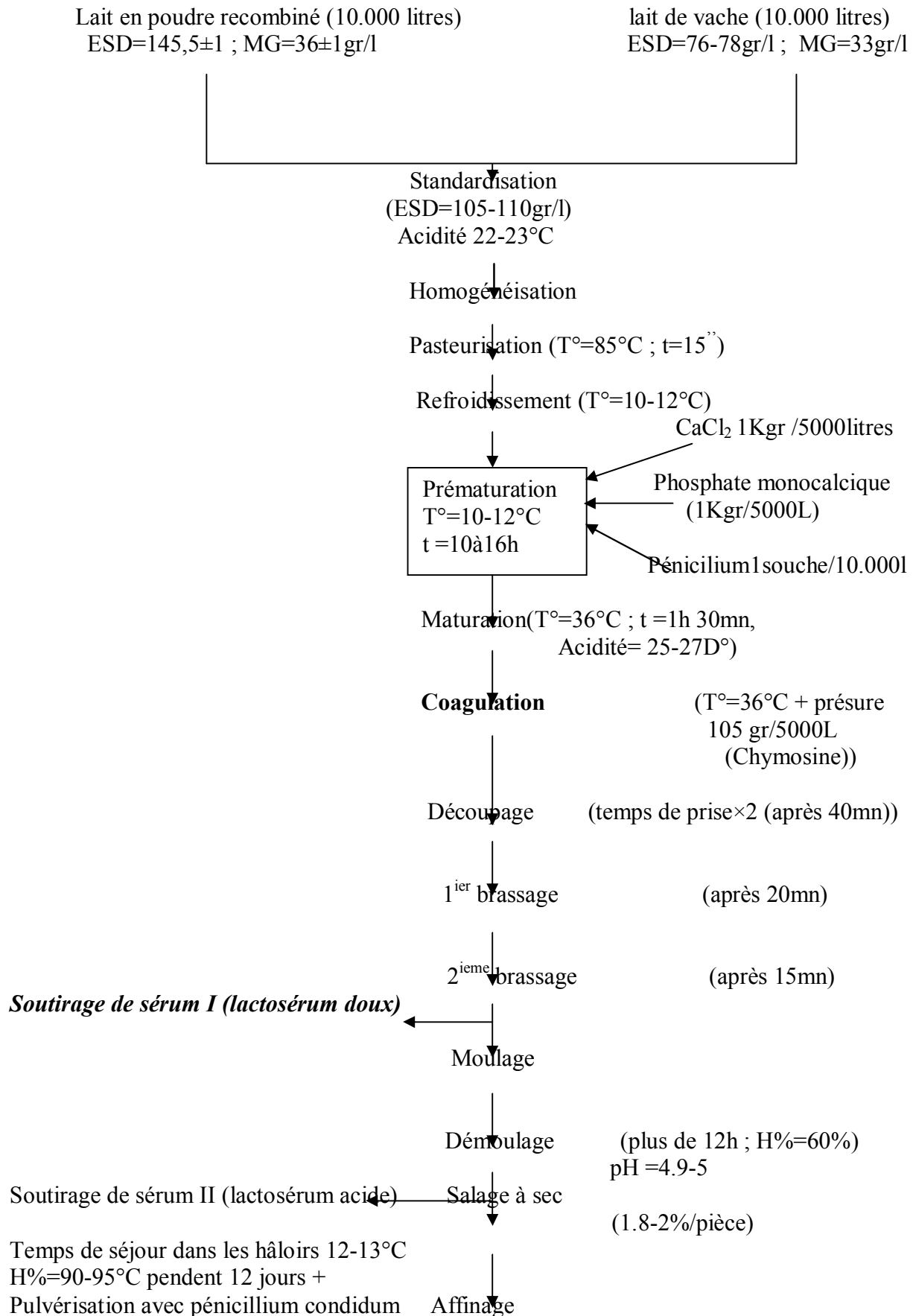


Figure IV.1 Processus de fabrication du camembert au niveau de l'unité de DBK.

II.2. Caractérisation physico-chimique des lactosérums

1. pH (AFNOR NF 04-205, 1986)

Elle est réalisée à l'aide d'un PH mètre type **JENWAY 3510 PH meter**.

2. Acidité (AFNOR NF 04-206 ,1986)

Un lait non frais contient des acides et essentiellement de l'acide lactique produit par la fermentation lactique du lactose présent dans le lait. L'acidité renseigne sur la fraîcheur du lait et est exprimée en degré dornique (°D) (1°D correspond à 0,1gr d'acide lactique par litre de lactosérum) selon la relation :

$$\text{Acidité en } ^\circ\text{D} = V \times 10 \quad (1)$$

V : chute de la burette (ml)

Un lait acide caille lorsqu'il est chauffé, et se conserve mal.

3. Extrait sec total (EST) (AFNOR NF 04-207, 1980)

La présente méthode décrit une technique de détermination de la teneur en eau du lactosérum, quelque soit sa méthode d'obtention on entend par « teneur en eau du lactosérum » la perte de masse de ce produit, lorsqu'il est soumis à la dessiccation dans une étuve de type **Heaeus-electronic** pendant 4heures à la température de 105°C jusqu'au poids constant

La teneur en eau exprimée en pourcentage de masse de produit, est donnée par la formule :

$$\text{H}\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

Où

m₀ : est la masse, en grammes, de la capsule vide.

m₁ : est la masse, en grammes, de la capsule et la prise d'essai avant dessiccation.

m₂ : est la masse, en grammes, de la capsule et la prise d'essai après dessiccation.

La teneur en extrait sec total est donnée par la formule suivante :

$$\text{EST}\% = 100 - \text{H}\% \quad (3)$$

4. Dosage des cendres (AFNOR NF 04-208, 1980).

Evaporation à sec d'une quantité connue du produit, puis incinération à une température comprise entre 530-600°C dans un four à moufle type **Nüve MF 120**, pendant 4 heures et refroidissement dans un dessiccateur.

Les résultats sont exprimés selon la relation

$$\%_{\text{cendres}} = \frac{P_i - P_0}{\text{Prise d'essai}} \times 100 \quad (4)$$

Où

P_i : poids de capsule avec l'échantillon après incinération en grammes.

P_0 : poids de la capsule vide en grammes.

5. Matière grasse (méthode de Gerber) (AFNOR NF 04-210, 1980)

La matière grasse a été dosée par la méthode Gerber. Le lactosérum est agité dans un butyromètre **Gerber**, avec de l'acide sulfurique et de l'alcool iso amylique qui facilite la séparation de la matière grasse, celle-ci est liquéfiée par augmentation de la température.

La centrifugation par une centrifugeuse **FUNKE Gerber** rassemble dans la partie graduée du butyromètre la matière grasse liquéfiée qui forme une couche claire et sa teneur est déterminée par la lecture directe sur l'échelle du butyromètre.

6. Dosage du lactose par la méthode polarimétrie (AFNOR NF 04-213, 1986).

Le dosage du lactose a été réalisé sur un polarimètre type **polartronic II schmidt + haensch**. Cette méthode consiste à mesurer l'activité optique (α) du filtrat obtenu après défécation du lactosérum par l'hexacyanoferrate de potassium à 15%, l'acétate de zinc à 30% et calcul de la teneur en lactose hydraté.

La teneur en lactose hydraté exprimée en gr/100gr de produit est :

$$L = \frac{100 \times \alpha}{\alpha D \times l} \times \frac{100}{E} \quad (5)$$

Où

α_D : pouvoir rotatoire spécifique du lactose soit 52,4.

R : rotation optique du filtrat.

l : longueur du tube polarimétrique (2 dm)

7. Dosage des chlorures par la méthode Charpentier – Vohlard (AFNOR NF V 04-212, 1986)

Après défécation du lactosérum, les chlorures sont dosés dans le filtrat par la méthode Charpentier – Vohlard. Les chlorures d'un volume connu de lactosérum sont précipités en présence d'acide nitrique par un excès de nitrate d'argent titré, l'excès de sel argentique est déterminé par une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium en présence de sulfate de fer et d'ammonium.

La teneur en chlorure est donnée en gramme de NaCl par litre selon la formule suivante

$$(5 - n) \times 0,585 \quad (6)$$

n : quantité en ml de la solution de sulfocyanure d'ammonium nécessaire pour l'obtention de la couleur rouge.

8. Dosage du phosphore (AFNOR, 1986.)

La teneur en phosphore est déterminée après minéralisation par voie sèche de la prise d'essai (dissolution dans une solution d'acide chlorhydrique 1 N) et formation de bleu de molybdène par addition d'une solution de molybdate de sodium – acide ascorbique (environ 20 ml), puis mesurage spectrométrique, à 820nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS type Unicam UV/VIS spectrometer.

- **Préparation des solutions étalons**

La solution mère correspond à 100 μ g de phosphore par ml est préparée à partir de 0,4394gr de KH₂PO₄ dissoute dans l'eau distillée puis complétée à 1000ml.

- a partir de la solution mère, nous avons préparé 50 ml de solution étalon correspondant à 10, 20, 30 et 50 μ g de phosphore par ml.
- La teneur du phosphore de l'échantillon est déterminée graphiquement à partir de la courbe d'étalonnage (voir annexe2) et exprimée en pourcentage en masse, selon la relation :

$$m_1/20 m_0 \quad (7)$$

Où

m_0 : est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

m_1 : est la masse, en microgramme, de phosphore lue sur la courbe d'étalonnage (ou calculée à partir de la courbe de régression par la méthode des moindres carrés).

9. Dosage du calcium, potassium, magnésium et sodium (NF V04-355)

Ces éléments minéraux sont dosés sur les cendres blanches et repris dans l'acide chlorhydrique 5N puis dilués dans de l'eau distillée et complété à 100ml.

- Dosage par spectrométrie d'absorption atomique

Le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^+) et le sodium (Na^+) sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique sur appareil **FS 95 Furnace autosampler** au laboratoire de recherche de génie des matériaux à Boumerdes. Cette méthode physique d'analyse utilise les propriétés qu'ont les atomes neutres d'absorber à une longueur d'onde spécifique un quantum d'énergie.

La mesure de la diminution de l'intensité lumineuse permet de mesurer la quantité de l'élément rencontré par le faisceau de photons dans l'échantillon.

La concentration de l'échantillon est déterminée en comparant l'absorption mesurée pour cet échantillon avec celle d'une série d'étalon de concentration connue.

Les solutions étalons employés sont

- Solution étalon standard à 1 gr/l de calcium.
- Solution étalon standard à 1 gr/l de magnésium.
- Solution étalon standard à 1 gr/l de potassium.
- Solution étalon standard à 1 gr/l de sodium

A partir de ces solutions nous avons préparés, pour chaque élément une gamme d'étalon. Des dilutions sont réalisées de façon à amener les teneurs des échantillons dans les limites de la courbe d'étalonnage.

Les lectures sont effectuées sous les conditions suivantes :

Tableau IV.1 : les conditions de lecture des différents éléments :

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Intensité de la source lumineuse (Volt)
Sodium	589	422
Potassium	766,5	439
Calcium	422,7	403
Magnésium	295,2	493

Les teneurs en différents éléments sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage (voir annexe2), en tenant compte du facteur de dilution utilisé. Les résultats sont exprimés en mg/l.

10. Dosage des protéines par la méthode kjeldahl (Gavrilovic et al., 1996)

Les protéines ont été déterminées après le dosage de l'azote total et de l'azote non protéique par la méthode Kjeldahl.

La teneur en protéine est exprimée en gr/l pour le lactosérum liquide.

$$\text{Teneur en protéine} = 6,38 (\text{NT} - \text{NNP}) \quad (8)$$

a)- Dosage de l'azote total

Pour le dosage de l'azote total (NT) nous avons utilisé la méthode kjeldahl. Elle consiste en la minéralisation des composés organiques en milieux acide et en présence d'un catalyseur. L'azote ammoniacal obtenu est dosé par titrimétrie après distillation en milieu alcalin.

La teneur en azote total est exprimée en gramme par litre de lactosérum.

$$\text{NT (gr/l)} = \frac{\text{T} \times \text{V1} \times 14}{\text{V0}} \quad (9)$$

La minéralisation est réalisée sur unité VELP scientifica DK6 Heating digestor et la distillation sur unité UDK 132 semi automatic distillation unit.

b)- Dosage de l'azote non protéique

L'azote non protéique (NNP) représente environ 35% de l'azote total (Boudier, 1980). Son dosage est alors indispensable pour pouvoir estimer la teneur en protéines vraies de l'échantillon. L'utilisation d'acide trichloracétique (T.A.C) à 15% (Casper, 1998) permet de précipiter les

protéines du lactosérum. Après filtration, la méthode Kjeldahl appliquée aux filtrats permet d'apprécier la teneur en azote non protéique.

La teneur en NNP exprimée en gramme par litre de lactosérum est

$$\text{NNP} = \frac{0.987 \times V_1 \times 14 \times T \times 100}{V_0 \times 40} \quad (10)$$

11. Dosage des protéines par la méthode BRADFORD (Gavrilovic et al., 1996)

Le dosage des protéines totales dans nos échantillons de retentât et de permeat prélevés lors de l'ultrafiltration et lors de la diafiltration a été réalisé selon la méthode de BRADFORD (1976) ; c'est une méthode colorimétrique qui permet la détermination des concentrations d'une solution protéique.

1. Principe

La méthode de BRADFORD est basée sur la variation de coloration du bleu brillant de Coomassie G250 lorsqu'il se fixe aux protéines. L'intensité de coloration est proportionnelle à la quantité de protéine dans le milieu ; la DO est déterminée à 597 nm au spectrophotomètre.

Où

V_0 : volume de la prise d'essai.

V_1 : volume en ml de la solution de H_2SO_4 utilisé pour le titrage.

T : titre de la solution H_2SO_4 à 0.1N.

12. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) (Franck, 2002)

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans 10ml de lactosérum sont oxydées par un excès de dichromate de potassium 0,04mol/ (5ml), en milieu acide et en présence de 15ml de sulfate d'argent et 0,4gr de sulfate de mercure permettant de complexer les ions chlorures.

L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium 0,12mol/l.

La demande chimique en oxygène DCO, exprimée en g d' O_2 /l, est donnée par la formule de la norme :

$$\text{DCO} = \frac{8000 \times (V_0 - V_1) \times T}{V} \quad (11)$$

V_0 : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

V_1 : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml).

V : volume de la prise d'essai en (ml).

T : titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium exprimée en moles par litre, de la solution de sel de mohr déterminée par étalonnage.

Si une dilution a été réalisée, il faudra multiplier le résultat par l'inverse de la dilution.

13. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅) (Rodier, 1996)

Mesure de l'oxygène consommé en cinq jours par un échantillon dilué avec une eau saturée en oxygène, puis placé dans une enceinte thermo statée à 20°C±2 type **WTW OXITOP BOX**.

II.3. Méthode d'obtention de la poudre de lactosérum

L'obtention de la poudre a été réalisée en trois étapes : concentration, congélation et lyophilisation.

1. Concentration

Comme le lactosérum est constitué en moyenne de 92% d'eau, sa concentration avant lyophilisation nous semble indispensable afin de réduire la durée de séchage.

La concentration est réalisée dans un évaporateur rotatif sous vide type **IGNOS** à une température de 60 à 70°C et une pression de 0,2 à 0,3 bar

Généralement, le lactosérum est concentré jusqu'à 20 à 30% de matière sèche. Immédiatement après chaque concentration, les échantillons sont introduits dans des capsules en porcelaine de façon à avoir une épaisseur identique, pour l'ensemble des échantillons l'épaisseur est inférieure à 10mm.

2. Congélation

C'est une étape préalable à la lyophilisation; les capsules contenant les échantillons sont placées dans un congélateur pendant au moins cinq heures, jusqu'à solidification totale du produit.

3. Lyophilisation

les échantillons sont placés dans l'enceinte d'un lyophilisateur de laboratoire type **TELESTAR Cryodos-50** (voir photo IV.1) à une température de l'ordre de -45°C à -55°C et une pression très réduite de 10^{-1} à 10^{-2} mbar

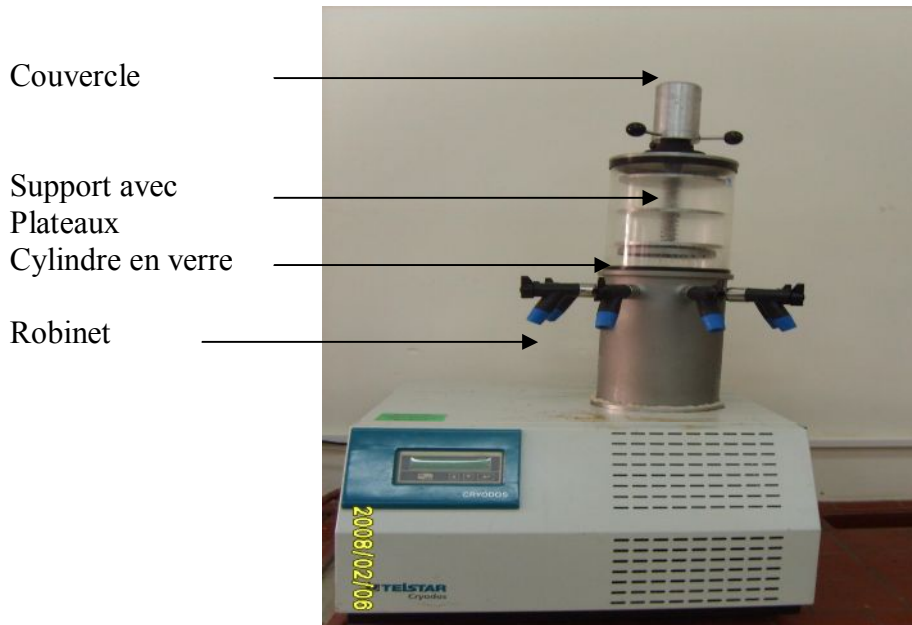


Photo IV.1: photo d'un lyophilisateur de laboratoire type Cryodos-50

a- Mise en place les échantillons dans le lyophilisateur

- Les capsules contenant le produit congelé sont placées sur les supports du cylindre en verre.
- Le cylindre est remis en place, ainsi que le couvercle.
- La lyophilisation débute après activation de la pompe à vide.

b- Récupération de la poudre

- La lyophilisation est terminée lorsque le niveau de vide est inférieur à 10^{-2} mbar.
- La durée de lyophilisation est fonction de l'épaisseur de l'échantillon.
- La pompe est stoppée.
- On ouvre progressivement le robinet à trois voies afin de casser le vide.
- La poudre est récupérée dans des flacons stériles, en verre et à couvercle hermétique.

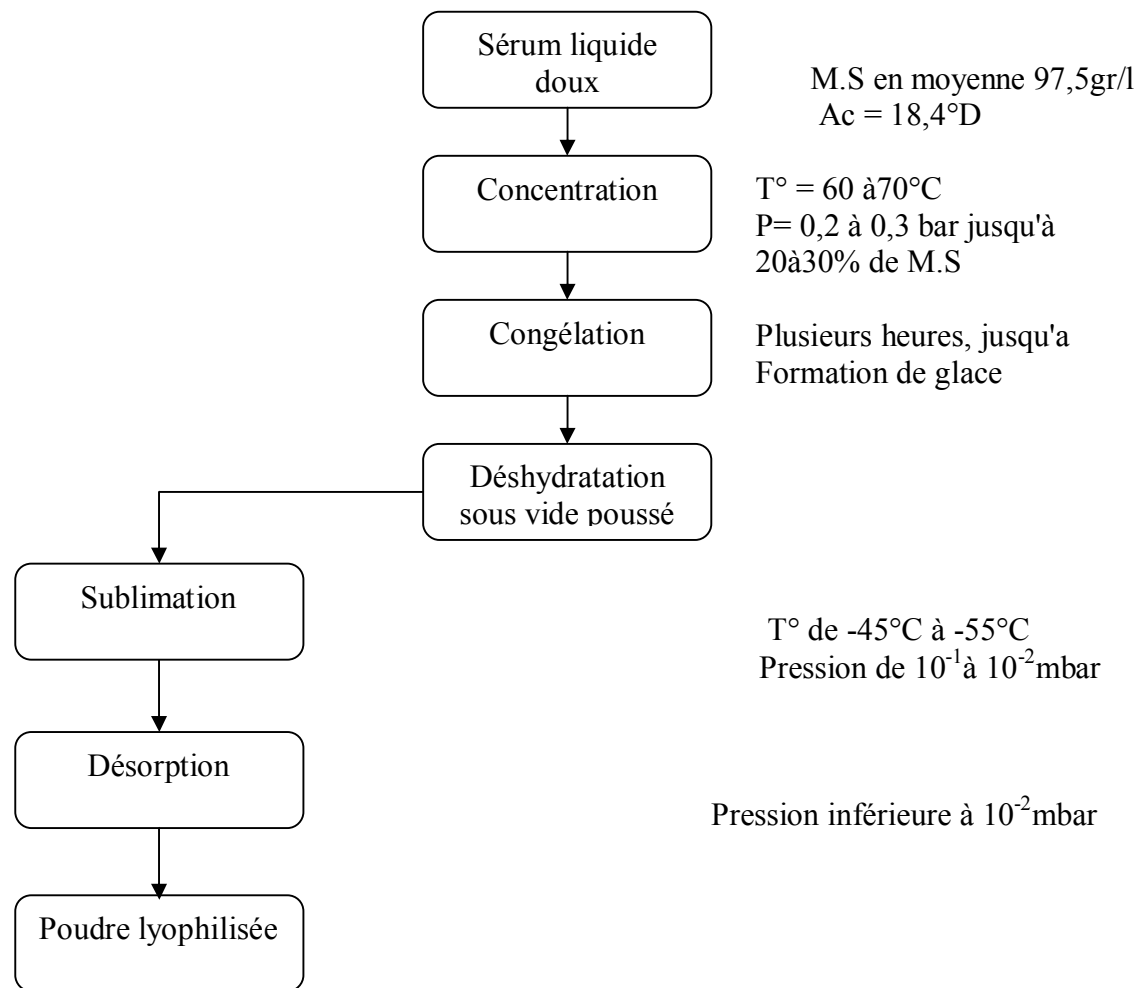


Figure IV.2 : Fabrication de la poudre de sérum doux par lyophilisation.

Les opérations de concentration, congélation et lyophilisation ont été réalisées durant toute la période de notre étude. La lyophilisation a été réalisée dans le but d'avoir à notre disposition des échantillons représentatifs pour l'étude expérimentale de la technique d'ultrafiltration. Les poudres obtenues ont été reconstituées à 75 gr/l et les analyses physico-chimiques ont été réalisées sur le lactosérum reconstitué.

II.4. Clarification du lactosérum reconstitué

Le procédé de clarification utilisé dans notre étude est la technique proposée par **Fauquant et al., 1985**. Cette technique est basée sur l'aptitude des lipoprotéines du lactosérum à s'agréger par l'intermédiaire des ions calcium sous l'action d'un traitement thermique.

La clarification est réalisée comme suit:

- lactosérum à 75gr/l d'extrait sec total.
- Ajout du NaN_3 à 1% pour éviter toute prolifération bactérienne.
- Le lactosérum est écrémé par centrifugation classique à l'aide d'une centrifugeuse type **SIGMA 204** à 48°C pendant 30min à une vitesse de 2500 tr/min.
- Le calcium est ajouté dans le lactosérum sous forme de chlorure de calcium (CaCl_2 à 50%) pour avoir une concentration de 1,2 gr/l.
- pH 7,3 ajusté avec de la soude à 35%.
- Un traitement thermique était réalisé dans un bain marie type **nûve batch nb 20** à 50°C pendant 8min.
- Après traitement thermique et refroidissement à 6°C le lactosérum est centrifugé dans une centrifugeuse type **HERMLE Z323K** à 4°C à une vitesse de 3000 tr/min pendant 30min
- Le surnageant est récupéré et caractérisé.

La clarification a été réalisée afin de limiter le colmatage des membranes.

II.5. Ultrafiltration du lactosérum clarifié

1. But

Le paramètre étudié, lors de l'ultrafiltration du lactosérum clarifié, est la pression transmembranaire, dans le but de sélectionner la valeur optimale au dessus de laquelle il y aurait apparition d'un flux limite. Le taux de rétention des protéines et le colmatage sera déterminés.

La diafiltration en discontinue est réalisée à la phase finale de l'ultrafiltration, pour l'élimination des sels et du lactose contenus dans le retentât, sera étudiée.

La mesure de la DBO_5 et de la DCO du permeat d'ultrafiltration permet de vérifier si l'ultrafiltration est une méthode dépolluante.

2. Dispositif d'ultrafiltration

Les tests d'ultrafiltration sont réalisés au laboratoire sur une membrane plane, type Oméga en polyéther sulfone (PES), de 50 cm² de surface et de seuil de coupure de 10 KDa disposé à l'intérieur d'un module d'ultrafiltration type minimate TFF OA010C12 en polypropylène de 8cm d'épaisseur, 20cm de longueur et 3,8cm de largeur (figure IV.3).

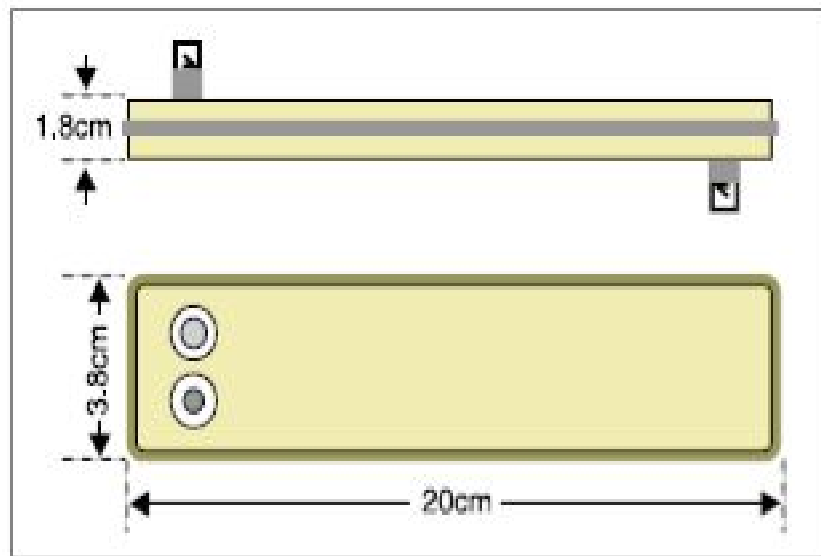


Figure IV.3 : Module d'ultrafiltration avec dimension

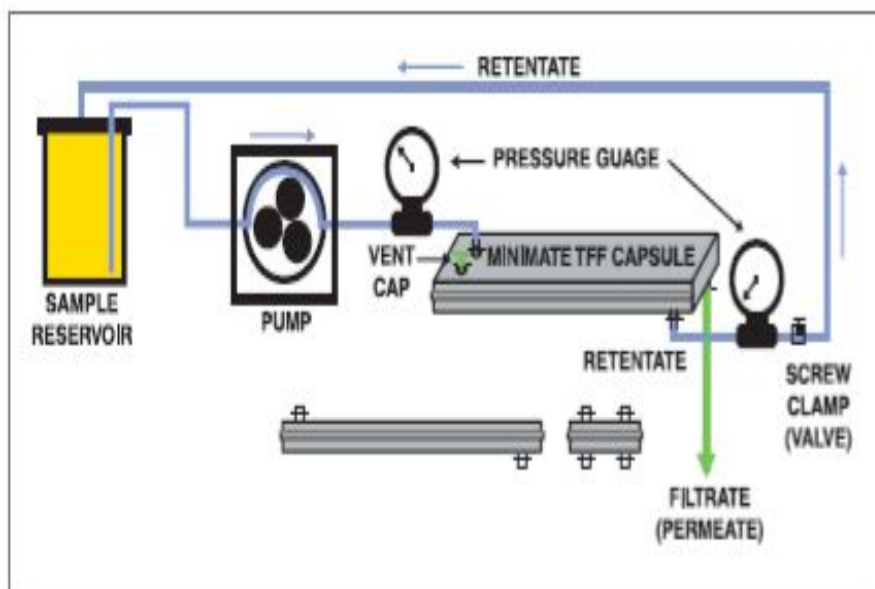


Figure IV.4 : Dispositif d'ultrafiltration

Le lactosérum circule à partir d'un réservoir de 500 ml en utilisant une pompe péristaltique FS700M01. Deux indicateurs de pression type FS700X14 sont utilisés l'un à l'entrée et l'autre à la sortie de la membrane pour mesurer la pression transmembranaire (PTM). Le liquide est homogénéisé à l'aide d'une agitation continue tout au long de la filtration à l'aide d'une plaque magnétique. Au cours de la circulation du lactosérum, le permeat est collecté dans un cylindre gradué tandis que le retentât est retourné vers le réservoir (figure IV.4).

3. Mesure de la perméabilité

L'objectif de cette expérience vise à déterminer la performance de la membrane neuve par la détermination de sa résistance intrinsèque (R_m), d'où la mesure de la perméabilité à l'eau normalisée (flux de permeat par unité de pression transmembranaire).

Le flux de perméation de l'eau distillée est déterminé selon la procédure du manuel (voir annexe3) à un débit de 40 ml/min, une température de 20°C et à des pressions transmembranaires de 0,6 ; 0,8 ; 0,9 et 1,05 bar.

J_w est calculée avec la formule suivante :

$$J_w = 1/A_m \times \Delta V / \Delta t \quad (12)$$

A_m : Surface de la membrane (m^2).

$\Delta V / \Delta t$ (l/h) : Volume de filtrat sur le temps.

J_w : Flux de perméation de l'eau distillée (l/h/ m^2).

J_w utilisé pour le calcul de la perméabilité de l'eau normalisée (NWP) est déterminé à la valeur de pression transmembranaire de 1 bar à partir de la courbe de J_w en fonction de pression transmembranaire.

La perméabilité de l'eau normalisée est calculée en utilisant le facteur de correction de température TCF à 20°C porté dans le tableau N° 4 (voir annexe3) .

$$NWP = \text{perméabilité de l'eau} \times TCF \text{ 20°C} \quad (13)$$

$$\text{Perméabilité de l'eau} = \text{flux de permeat (l /m}^2\text{/h)} / \text{PTM} \quad (14)$$

4. Evaluation du colmatage

Une membrane neuve possède un flux à l'eau pure J_w exprimé selon la formule de Darcy:

$$J_w = \text{PTM} / \mu_w \cdot R_m \quad (15)$$

μ_w : Viscosité dynamique de l'eau distillée (pa.s).

R_m : résistance de la membrane neuve (m^{-1}).

La mesure du flux à l'eau distillée à pression transmembranaire de 1 bar de la même membrane après filtration d'une solution colmatante tel que le lactosérum est exprimée selon la formule suivante :

$$J_w' = \text{PTM} / \mu_w (R_{\text{total}}) \quad (16)$$

J_w' : flux de l'eau pure après filtration du lactosérum ($m^3/s/m^2$)

Cette équation permet d'évaluer indirectement le colmatage de la membrane (R_f) en utilisant le model de résistance en série (**Cheryan, 1998**)

$$R_{\text{total}} = R_m + R_f \quad (17)$$

$$R_f = R_{irr} + R_{re} \quad (18)$$

R_{re} : Résistance réversible, elle représente le colmatage éliminé après rinçage de la membrane à l'eau.

R_{irr} : Résistance irréversible, elle représente le colmatage éliminé par nettoyage chimique.

Après chaque utilisation, la membrane a subi un rinçage puis un nettoyage chimique et sa nouvelle résistance hydraulique a été déterminée d'après l'équation (16)

L'efficacité du protocole de nettoyage de la membrane après utilisation est évaluée en comparant la perméabilité de l'eau de la membrane après nettoyage chimique avec celle de la membrane neuve selon la formule ci-dessous :

$$\text{Le taux de récupération de la membrane} = \frac{NWP \text{ (après nettoyage)}}{NWP \text{ (membrane neuve)}} \quad (19)$$

5. Détermination de pression transmembranaire (PTM)

Pour le test de flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire deux expériences ont été réalisées :

Expérience 1

Le lactosérum clarifié est ultrafiltré à un débit de 40ml/min, température de 20°C, pH=6,3 et à des pressions transmembranaires de 0,1 ; 0,55 ; 0,65 ; 0,75 ; 0,95 ; 1,05 ; 1,15 ; 1,3 et 1,4 bar. Chaque valeur de pression est maintenue pendant 5 minutes, et le flux de perméation est déterminé volumétriquement. Cette expérience permet de tracer la courbe du flux de perméation en fonction de pression transmembranaire.

Expérience 2

Un suivi de flux d'ultrafiltration en fonction du temps à un débit de 40 ml/min, température de 20°C et à un pH de 6,3 et les pressions transmembranaires étudiées situées autour de la pression trouvée dans l'expérience précédente. Des échantillons de 5 à 10ml de permeat et de retentât étaient prélevés à différents facteurs de concentration (FC) : 2 ; 5 et 10 pour la détermination de la concentration en protéines, en cendres, en lactose (extrait sec total). Le calcul du taux de rétention (T_R) permet de tracer la courbe du taux de rétention en fonction du facteur de concentration.

$$T_R = 1 - \frac{C_p}{C_r} \times 100 \quad (20)$$

C_p : Concentration des protéines dans le permeat.

C_r : Concentration des protéines dans le retentât.

$$Y = \frac{V_r \cdot C_r}{V_i \cdot C_i} \cdot 100 \quad (21)$$

Y : Le rendement en protéines en (%).

V_r : Volume de retentât concentré (l).

Cr : Concentration des protéines dans le volume Vr (g/l).

Vi : Volume initial du lactosérum a concentré (l).

Ci : La concentration des protéines dans le volume Vi (g/l).

6. Diafiltration

Après concentration du lactosérum, une diafiltration discontinue est effectuée afin d'éliminer le lactose et les sels minéraux du retentât. La diafiltration sert à purifier les protéines concentrées par l'ajout d'un volume d'eau distillée égale à celui du lactosérum concentré (voir annexe3).

Chapitre V

Résultats et discussions

I- Caractérisation physico-chimique du lactosérum brut

Cette étude a été réalisée sur le lactosérum issu de la fabrication d'un fromage type « Camembert » à partir d'un lait de mélange (50%/50%). Les analyses ont été effectuées sur des échantillons issus de cinq fabrications.

Les résultats des différentes analyses sont regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Caractérisation physico-chimiques du lactosérum brut

	1 ^{ière} fabrication	2 ^{ème} fabrication	3 ^{ème} fabrication	4 ^{ème} fabrication	5 ^{ème} fabrication	moyenne	En % EST	Ecart type
pH	6,410	6,580	6,075	5,870	6,360	6,259	-	±0,283
Acidité (°D)	19,060	19,000	19,500	16,000	19,000	18,412	-	±1,419
EST (gr/l)	100,060	140,990	75,100	80,000	91,730	97,576	-	±26,168
Cendre (gr/l)	7,920	6,075	9,535	8,165	7,460	7,831	8,025	±1,249
MG (gr/l)	2,000	5,000	1,830	3,000	1,000	2,566	2,629	±1,535
Lactose (gr/l)	57,250	76,330	56,290	57,250	66,700	62,764	64,320	±8,692
Protéines (gr/l)	5,659	5,129	5,425	5,007	5,395	5,323	5,455	±0,171

Les valeurs indiquées représentent la moyenne de trois essais pour chaque fabrication de fromage. Le lactosérum obtenu lors de la fabrication du fromage type camembert « tassili » est doux et a une acidité moyenne de 18,412°D et un pH moyen de 6,259 et c'est les résultats d'un caillage à la présure.

Les résultats obtenus mettent en évidence la richesse du lactosérum en lactose qui représente une teneur moyenne de 64,320% et constitue l'élément prépondérant de la matière sèche.

La teneur en matière grasse de sérum doux représente 2,620 % de MS c'est une faible teneur à cause de sa concentration dans le fromage. Toute fois il serait intéressant de la récupérer.

La teneur en protéines vraies exprimée en % de MS est de 5.45%, cette valeur est légèrement faible par comparaison à celles données par la littérature (**Zidoune, 1983**) 9,59gr/l ; **Casper et al., 1998** 8,950% (sur du lactosérum doux provenant d'un lait de vache). Cette différence est probablement due au traitement thermique sévère appliqué sur la poudre de lait. En effet les poudres de lait traitées à basse température sont plus riches en protéines de lactosérum

que les poudres traitées à haute température. Selon **Chaput, 1981**, les traitements thermiques sont néfastes pour la qualité des protéines. Cependant nous estimons que la teneur en protéines du sérum doux de l'unité de Draa Ben Khedda (DBK) est satisfaisante et il serait judicieux de les récupérer. Selon **Marshall et al., 1988** les lactosérums contiennent de 4 à 7gr de protéine par litre de lactosérum.

Tableau V.2 : Composition moyenne de l'azote total

Eléments	Moyenne (gr/l)	En % de matière azoté total	Boudier et al., 1980
Azote non protéique (NNP)	0,361	30,210	35%
Azote protéique	0,834	69,800	65%

Le tableau V.2 montre que l'azote total du sérum est constitué d'azote protéique et d'azote non protéique représentant respectivement 67, 800% et 30,210%.

L'azote non protéique n'a aucune valeur nutritionnelle et est considéré comme un déchet composé d'azote uréique, d'acide aminés libre et de nucléotides (**Alais, 1985 ; Goursaud, 1986**).

Tableau V.3 : Teneur en principaux minéraux

Eléments minéraux	Teneur en (gr/l)							En % de MS	Bergel, 2004
	1 ^{ière} fabrication	2 ^{ième} fabrication	3 ^{ième} fabrication	4 ^{ième} fabrication	5 ^{ième} fabrication	moyenne	Ecart type		
Phosphore	0,440	0,565	0,524	0,330	0,481	0,482	±0,090	0,493	0,577
Potassium	1,180	0,262	1,020	1,000	1,610	1,014	±0,486	1,039	2,04
Sodium	1,140	0,840	1,390	1,160	0,990	1,104	±0,205	1,131	0,704
Calcium	0,802	0,435	0,676	0,627	0,791	0,666	±0,149	0,669	0,661
Magnésium	0,108	0,214	0,099	0,057	0,117	0,118	±0,057	0,119	0,160
Chlorure	1,579	1,462	1,667	1,170	0,760	1,327	±0,368	1,360	3,084

La matière minérale du lactosérum se compose essentiellement de potassium, sodium, phosphore, calcium, magnésium et chlorure. Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau V.3 ; nous remarquons que la teneur en matière minérale varie d'une fabrication à une autre. Selon **Goursaud, 2000**, le calcium, le phosphore et le magnésium sont des minéraux essentiels en nutrition.

➤ Pouvoir polluant

Afin de mettre en évidence le pouvoir polluant de lactosérum doux liquide on a effectuée une analyse de sa DBO₅ et sa DCO ; les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V.4: Pouvoir polluant du lactosérum doux liquide

	1 ^{ière} fabrication	2 ^{ième} fabrication	3 ^{ième} fabrication	4 ^{ième} fabrication	5 ^{ième} fabrication	moyenne	Ecart type
DBO₅ (mg d'O ₂ /l)	42500	51250	53333	56250	43333	49333	±6127
DCO (mg d'O ₂ /l)	105600	147200	169600	108800	104800	127712	±29600

D'après les résultats trouvés, nous constatons que la demande biochimique en oxygène est très élevée, elle est de l'ordre de 49333 mg d'O₂/l de lactosérum alors que la norme est de 30mg d'O₂/l (**Poirier, 1996**) ce qui exprime la richesse du lactosérum en matières organiques. La matière minérale exprimée par la DCO qui regroupe la matière organique et minérale, elle est de l'ordre de 127712 mg d'O₂/l de lactosérum en moyenne. En effet le pouvoir polluant est important, mais c'est un effluent biodégradable d'après son facteur de biodégradabilité qui est supérieur à 2 et égal $DCO/DBO_5 = 2,588$.

Conclusion

Les quantités de lactosérum rejetées par l'unité de Draa Ben Khedda sont de 5 840 000 litres par an, soit 581 605,6 kg d'extrait sec total. Le rejet dans la nature de ce produit représente d'une part une perte très importante en éléments nutritifs du lait et d'autre part une pollution redoutable pour l'environnement puisque sa DBO₅ a été estimée à 49333,32 mg d'O₂/l qui est loin de la DBO₅ limite de 30mg d'O₂/l (**Poirier, 1996**)

Pour remédier à ces problèmes, la valorisation du lactosérum en Algérie est plus que nécessaire. Les résultats trouvés nous ont révélé un écart type de 26,16 concernant la matière sèche totale du lactosérum provenant des cinq fabrication, donc nous avons procédé à une lyophilisation dans le but de le conserver et de disposer d'un échantillon représentatif pour la suite de notre travail.

II. Caractérisation physico-chimiques du lactosérum reconstitué

Des analyses physico-chimiques ont été réalisées sur Le lactosérum reconstitué à 75gr/l et les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau V.5

Tableau V.5:Caractéristiques physico-chimiques du lactosérum reconstitué

	pH	acidité (°D)	EST (gr/l)	Cendres (gr/l)	MG (gr/l)	Protéines (gr/l)	Lactose (gr/l)	Phosphore (mg deP/l)	DCO (mgd'O ₂ /l)	DBO ₅ (mgd'O ₂ /l)
	6,20	16,10	72,98	5,20	1,00	3,10	57,25	600	84480	40000
	6,30	16,20	72,90	5,80	1,00	3,84	57,25	606	84480	42500
	6,40	16,00	72,89	5,60	1,00	3,80	57,25	594	84470	42000
moyenne	6,30	16,10	72,92	5,53	1,00	3,58	57,25	600,00	84476,66	41500
En %EST	-	-	-	7,58	1,37	4,91	78,51	0,82	-	-
Ecart type	±0,1	±0,1	±0,05	±0,3	±0,00	±0,4	±0,0	±6	±5,77	±1322,9

III. Caractérisation physico-chimiques du lactosérum clarifié

La clarification a été réalisée afin de limiter les effets néfastes du colmatage sur la membrane d'ultrafiltration et d'augmenter le flux de perméation. Les résultats sont indiqués dans le tableau V.6

Tableaux V.6: Caractéristiques physico-chimique du lactosérum clarifié

	pH	acidité (°D)	EST (gr/l)	Cendres (gr/l)	MG (gr/l)	Protéines (gr/l)	Lactose (gr/l)	Phosphore (mg deP/l)	DCO (mgd'O ₂ /l)	DBO ₅ (mgd'O ₂ /l)
	6,20	15,90	60,31	3.85	0,00	2,27	52,48	371,80	62404	31800
	6,30	16,00	61,12	4.12	0,00	2,26	52,48	371,90	62400	31800
	6,40	16,10	60,77	3.83	0,00	2,25	52,48	371,70	62396	31800
moyenne	6,30	16,00	60,73	3.93	0,00	2.26	52,48	371,80	62400	31800
En %EST	-	-	-	6,47	0,00	3,72	86,41	0,61	-	-
Ecart type	±0,1	±0,1	±0,4	±0.161	±0,00	±0,01	±0,00	±0,1	±4	±0.00

Les tableaux V.5 et V. 6, montrent qu'après clarification de lactosérum:

- La matière grasse a été totalement éliminée ce qui est recherchée pour l'ultrafiltration ultérieure.
- Une diminution d'extrait sec total de 72 ,92 gr/l (lactosérum reconstitué) à 60,73 gr/l (lactosérum clarifié).

- Une diminution en protéine de 36,87% qui est plus élevée à celle trouvée par **Fauquant et al., 1985** (17%) lors de l'application d'un traitement thermique à 79°C pendant 8 secondes.
- Une diminution du taux de cendre de 5,53 à 3,93gr/l .
- Une légère diminution de lactose de 57,25gr/l à 52,48gr/l.
- Une diminution remarquable de la DCO de 84476,66 mg d'O₂/l à 62400mg d'O₂/l ainsi que la DBO₅ de 41500mg d'O₂/l à 31800 mg d'O₂/l, ce qui montre que cette clarification a conduit à une légère diminution de la charge polluante de notre produit.



Photo V.1 : Lactosérum reconstitué



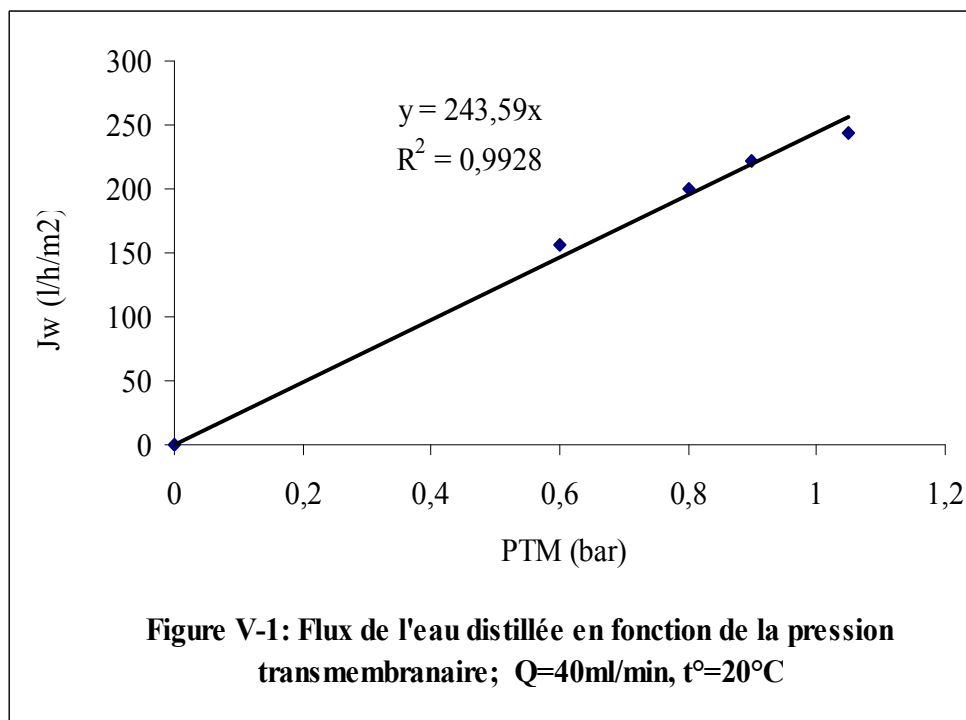
Photo V.2 : Lactosérum clarifié

IV. Ultrafiltration du lactosérum clarifié

IV.1. Expérience de perméabilité

Ce test nous a permis :

- De tracer la courbe de flux de l'eau distillée en fonction de la pression transmembranaire.
- De calculer la perméabilité et la résistance hydraulique de la membrane neuve à une pression transmembranaire de 1 bar. La détermination de la perméabilité nous permet d'évaluer les performances de nettoyage de la membrane utilisée.



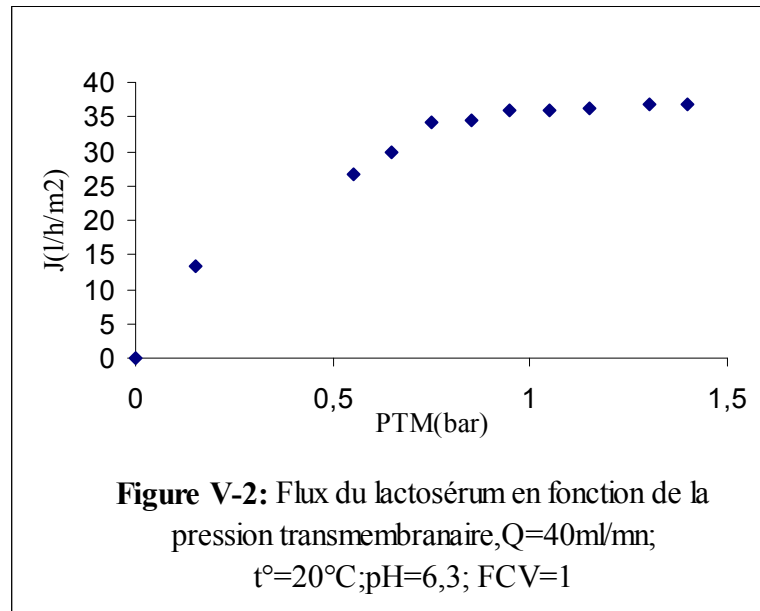
D'après la courbe, nous relevons que le flux de perméation de l'eau distillée augmente d'une façon linéaire avec l'augmentation de la pression transmembranaire s'accordant avec plusieurs études bibliographiques. La perméabilité de l'eau distillée à PTM=1 bar est de 243,59 l/h/m², la résistance de la membrane neuve est de $1,48.10^{12} \text{ m}^{-1}$.

Conclusion

La membrane utilisée dans nos test d'ultrafiltration est une membrane en polyethersulfone (PES) de seuil de coupure de 10 KDa, d'une résistance hydraulique $R_m = 1,48.10^{12} \text{ m}^{-1}$ et possédant une perméabilité de 243,59 l/h/m².

IV.2. Choix de la pression transmembranaire optimal

L'influence de la pression transmembranaire sur le flux de perméat est montrée dans la figure V.2. Dans cette expérience nous avons utilisée une membrane neuve possédant une résistance hydraulique $R_m = 1,48 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

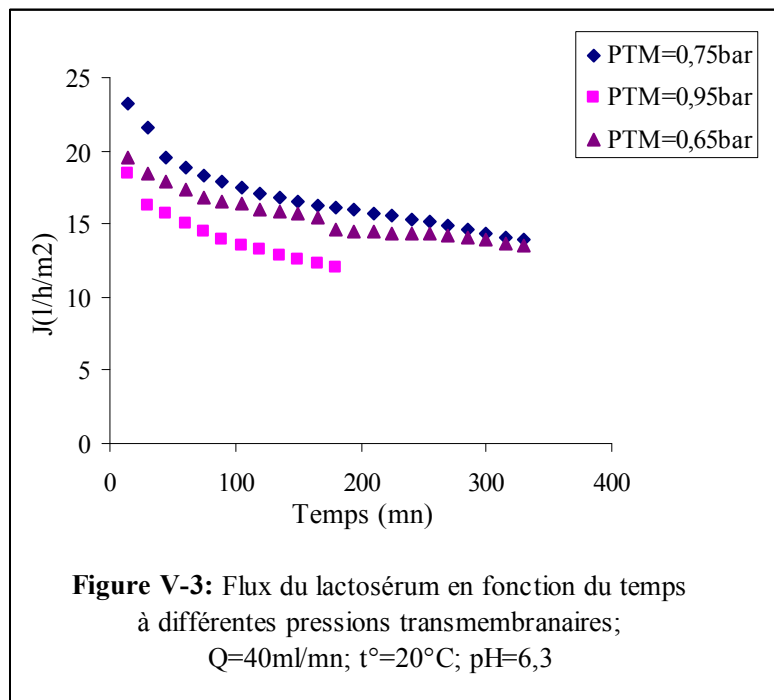


Le flux de perméation augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire jusqu'à un point critique ($\text{PTM} = 0,95\text{-}1,05 \text{ bar}$) correspond à un flux limite de $36,08 \text{ l/h/m}^2$, au dessus duquel le flux devient indépendant de la pression transmembranaire, ceci est dû au dépôt de protéines sur la surface membranaire et la formation d'une couche de polarisation de concentration ; ce phénomène est observé par plusieurs auteurs (**Myong et al., 1992 ; Belfort et al., 1994 et Aimar et al., 1988**). La pression transmembranaire critique trouvée par **Atra et al., 2005** se situe entre 2 et 4 bar, qui est largement supérieure à celle trouvée dans notre cas ; ce résultat est lié essentiellement au type de membrane utilisée, au diamètre des pores ainsi qu'à la surface membranaire.

Cette expérience nous a permis de sélectionner trois pressions transmembranaires au dessous de la pression critique trouvée (0,95 ; 0,75 et 0,65 bar).

Afin de sélectionner la pression transmembranaire optimale une deuxième expérience est réalisée avec la même membrane ayant une nouvelle résistance hydraulique $R_m = 1,65 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ après nettoyage chimique et rinçage.

Les valeurs de flux obtenues à partir des différents tracés $J=f(t)$ effectué pour différentes valeurs de pression (0,95 ; 0,75 et 0,65 bar) et pour une durée d'environ 5 heures 30 minutes sont montrées dans la figure V.3



Les courbes de filtration en fonction du temps ont une allure hyperbolique. On note que le flux décroît rapidement pendant la première heure environ quelque soit la valeur de la pression transmembranaire, ceci est dû à l'adsorption des protéines et la formation d'une couche de polarisation de concentration qui est susceptible d'engendrer une pression osmotique (Myong et al., 1992 et Belfort et al., 1994), puis diminue lentement à cause de l'établissement d'un dépôt de gel à la surface membranaire (Aimar et al., 1988 Howell et al., 1981). En outre l'écart entre les courbes ainsi obtenues diminue quand le temps augmente car à des facteurs de concentration plus élevée un dépôt plus épais et plus dense se forme et réduit le flux de permeat jusqu'à ce qu'il atteigne l'état équilibré. Kuo et Cheryan, 1983 ayant observé une allure semblable dans le cas de l'ultrafiltration de lactosérum sur une membrane polymère insérée dans un module spirale.

Dans notre cas nous notons que le flux de permeat à la pression transmembranaire de 0,95 bar diminue brusquement, il passe de 18,4 l/h/m² après les quinze premières minutes à 15 l/h/m² après une heure de filtration, ceci est dû au colmatage rapide de la membrane. Par contre pour les pressions 0,75 et 0,65 bar, les flux de permeat sont respectivement 23,2 l/h/m² et 19,6 l/h/m² après les quinze premières minutes de filtration. Puis on note une diminution progressive pour atteindre 18,6 l/h/m² en une heure de filtration pour 0,75 bar et 17,31 l/h/m² pour 0,65 bar, puis les flux de permeation diminuent lentement pour atteindre 13,89 l/h/m² en cinq heures et demi de filtration à PTM=0,75 bar et 13,55 l/h/m² à PTM= 0,65 bar.

De ce fait, nous pensons que la pression transmembranaire de 0.75 bar est la pression optimale dans notre cas.

Par ailleurs plusieurs auteurs (Atra et al.2005; Taddei et al., 1988; Attia et al., 1991) ont montré que le flux de perméation est plus élevé à des pressions transmembranaires élevées durant les premiers instants de filtration.

Dans notre cas, la faible valeur de flux de permeation obtenu durant les quinze premières minutes de filtration ($18,4 \text{ l/h/m}^2$) à une valeur de pression transmembranaire la plus élevée (0,95 bar) par rapport au valeurs de pression transmembranaire de 0,75 bar ($23,2 \text{ l/h/m}^2$) et de 0,65 bar ($19,6 \text{ l/h/m}^2$) est dû au faite de l'utilisation de la même membrane pour les trois pressions transmembranaires après nettoyage chimique, en effet la valeur de la nouvelle résistance de la membrane utilisée explique ce comportement ($1,92. 10^{12} \text{ m}^{-1}$).

IV.3. Caractérisation de la membrane après utilisation

Au cours de notre travail, la même membrane a été utilisée pour l'ultrafiltration de lactosérum quatre fois.

Après chaque utilisation, la membrane a subit un rinçage puis un nettoyage chimique ; et la nouvelle résistance hydraulique a été déterminée. Les résultats sont portés dans le tableau V.7 et la figure V.4.

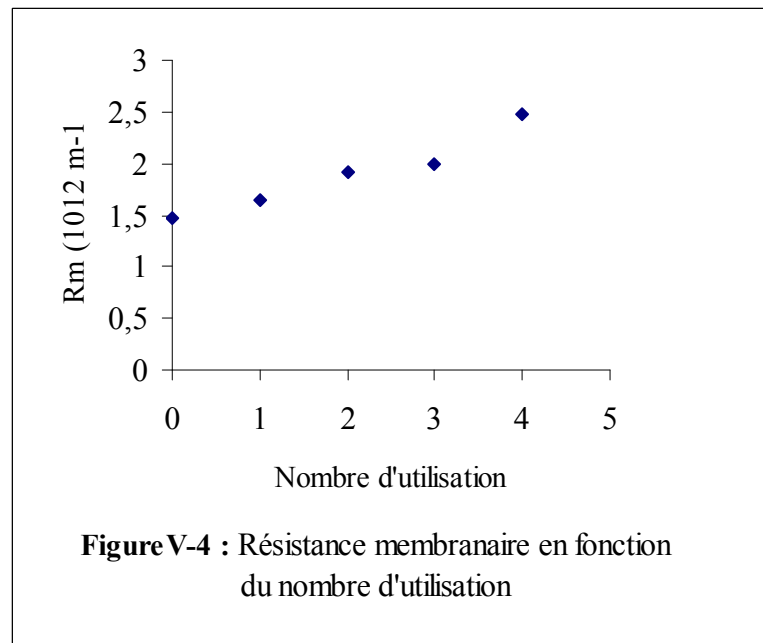
Tableau V.7 : Résistances hydrauliques de la membrane après utilisation

Nombre d'utilisation	Résistance de la membrane neuve (m^{-1})	Résistance hydraulique de la membrane après utilisation (m^{-1})	Résistance additionnelle (m^{-1})	Taux de régénération de la membrane (%)
1	$1,48.10^{12}$	$1,65.10^{12}$	$0,17.10^{12}$	89,57
2	$1,48.10^{12}$	$1,92.10^{12}$	$0,44.10^{12}$	76,77
3	$1,48.10^{12}$	$2,00.10^{12}$	$0,52.10^{12}$	73,89
4	$1,48.10^{12}$	$2,47.10^{12}$	$0,99.10^{12}$	59,71

La figure V.4 nous révèle que la résistance hydraulique de la membrane augmente, après nettoyage chimique, avec l'augmentation du nombre d'utilisation. Les résistances hydrauliques additionnelles sont portées dans le tableau V.7

Les résistances hydrauliques finales mesurées après cinq heures de filtration pour chaque valeur de pression (Figure V.4) était 1,3 à 1,7 fois supérieures à la valeur de la résistance hydraulique initiale de la membrane propre ($1,48.10^{12} \text{ m}^{-1}$), ceci est dû aux particules et les protéines

fortement lié à la surface membranaire et qui n'ont pas été éliminés par le nettoyage chimique. Quand le nombre d'utilisation de la membrane est important, la couche de polarisation de concentration est très épaisse, la résistance hydraulique augmente et le taux de régénération de la membrane diminue de 89,57% à 59,71%. **Christine et al., 1986** ont trouvé une résistance finale 2 à 3 fois supérieure à la résistance initiale ($9 \cdot 10^{12} \text{m}^{-1}$) lors de l'ultrafiltration du lactosérum sur une membrane minérale de $2,26 \cdot 10^{-2} \text{m}^2$ de surface et de 10 KDa de seuil de coupure.



IV.4. Caractérisation du perméat et de retentât durant l'ultrafiltration

Les figures V.5 ; V.6 ; V.7 et V.9 montrent la répartition des constituants du lactosérum clarifié entre le perméat et le retentât durant l'ultrafiltration du lactosérum à trois facteurs de concentration (FCV) 2, 5 et 10.

La figure V.5 nous montre que l'extrait sec total du retentât augmente avec l'augmentation du facteur de concentration (6,65% ; 7,35% et 8,23%) alors qu'au niveau de perméat l'extrait sec total est presque constant (5,62% ; 5,68% ; et 5,68%).

La figure V.6 nous révèle que le taux des cendres au niveau du perméat augmente de 0,268% à FC=2 à 0,312% à FC=10. Au niveau du retentât, le taux des cendres au facteur de concentration 2, 5 et 10 est respectivement de 0,338% ; 0,469% et 0,445%, ce qui montre que les cendres passent à travers la membrane au cours de l'ultrafiltration du lactosérum clarifiée.

La figure V.7 nous révèle que le taux des protéines retenues au niveau du retentât augmente avec l'augmentation du facteur de concentration, il est de 0,473% ; 1,115% et 1.182%

à des facteurs de concentration de 2, 5 et 10. Parallèlement au niveau du permeat le taux des protéines diminue avec l'augmentation du facteur de concentration (2, 5 et 10), il est respectivement de 0,024% ; 0,0095% et 0,0015%.

Au facteur de concentration de 2, 10% des protéines initiales se retrouvent dans le permeat, des résultats similaires ont été obtenu par **Barba et al., 2002 ; Atra et al., 2005**.

L'augmentation du taux de protéines dans le retentât avec l'augmentation du facteur de concentration parallèlement la diminution du taux des protéines avec l'augmentation du facteur de concentration dans le permeat est dû au colmatage de la membrane au cours de l'expérience d'ultrafiltration qui a durer 5h 30min sans nettoyage intermédiaire de la membrane.

La figure V.8 nous montre que le taux de rétention des protéines aux facteurs de concentration 2, 5 et 10 est respectivement de 94,9% ; 99,14% et 99,8%. Ces résultats sont proches de ceux trouvé par **Atra et al., 2005** qui ont obtenu un taux de rétention des protéines varie entre 93 à 98%.

La figure V.9, nous montre que le taux du lactose dans le permeat est de 5,20 ; 5,22 et 5,23% à des facteurs de concentration 2, 5 et 10 respectivement, le taux du lactose dans le retentât augmente avec l'augmentation du facteur de concentration, il est de 5,70 ; 5,72 et 6,55% aux facteurs de concentration 2, 5 et 10 respectivement. Ces résultats montrent que le lactose se concentre dans le retentât et ne passe pas totalement dans le permeat à cause de l'importance du colmatage de la membrane.

Conclusion

Le retentât obtenu contient un taux des protéines de 1,182% (14,36%en EST) soit un rendement de 52,03%, un taux de rétention (TR) de 99,8%, un taux de cendres de 0,445%(5,4% en EST) et un taux de lactose de 6,55% (79,5%). Une diafiltration avec trois diavolumes d'eau distillée a été réalisé dans le but d'éliminer le lactose et les cendres.

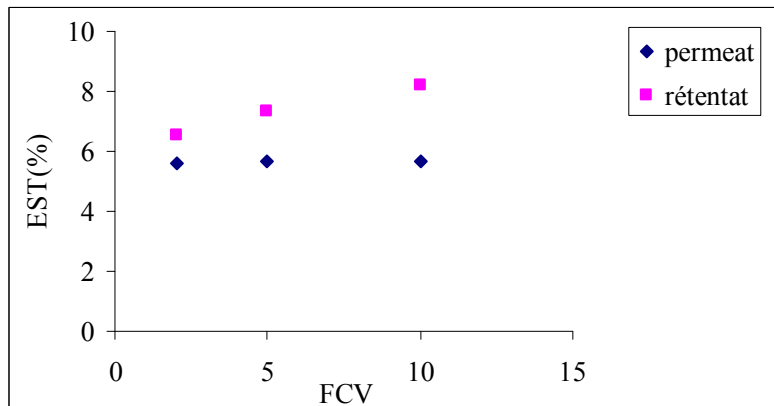


Figure V-5: Variation de l'extrait sec total dans le rétentat et le perméat en fonction du facteur de concentration; PTM=0,75 bar; $t^{\circ}= 20^{\circ}\text{C}$; $Q=40\text{ml/min}$; $\text{pH}=6,3$

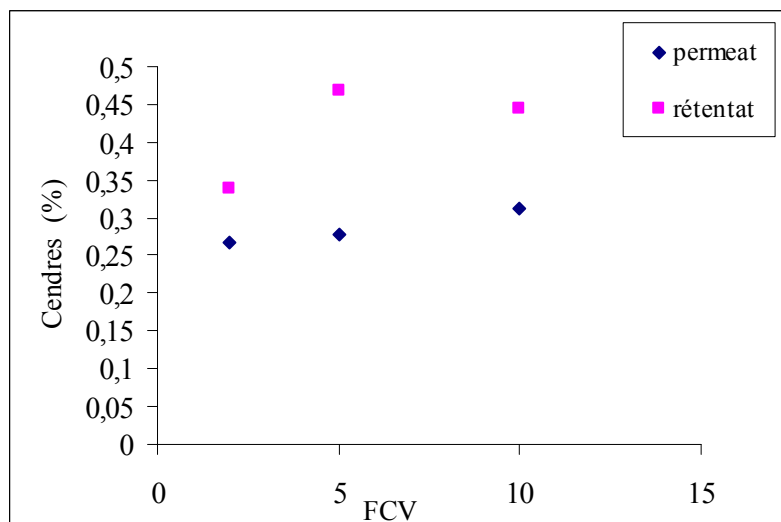
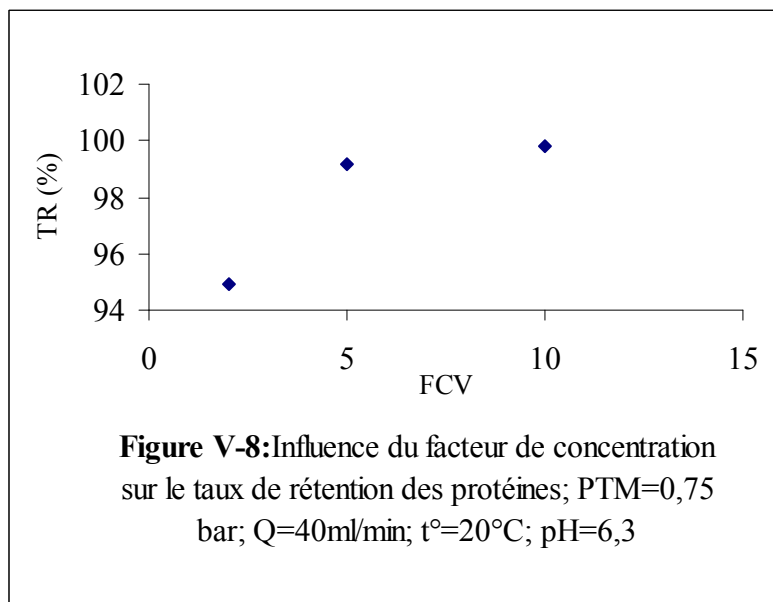
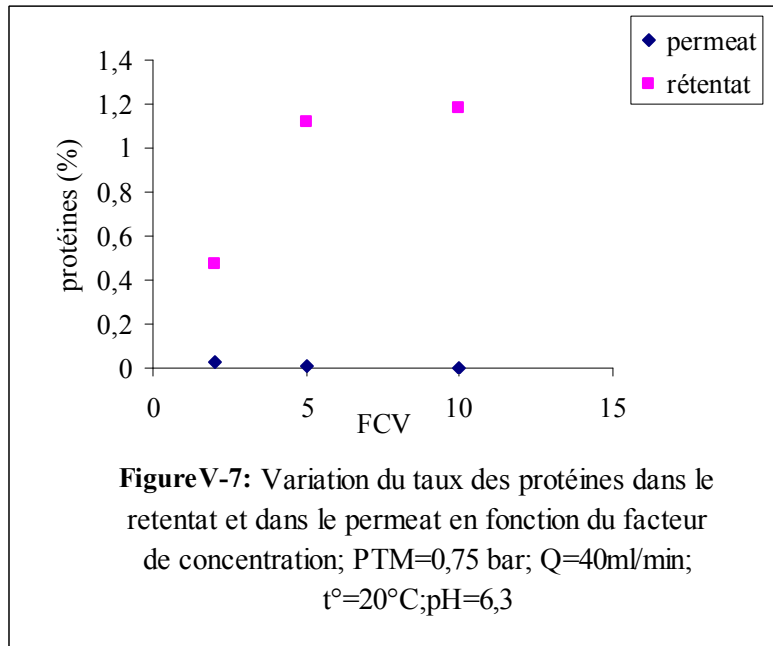
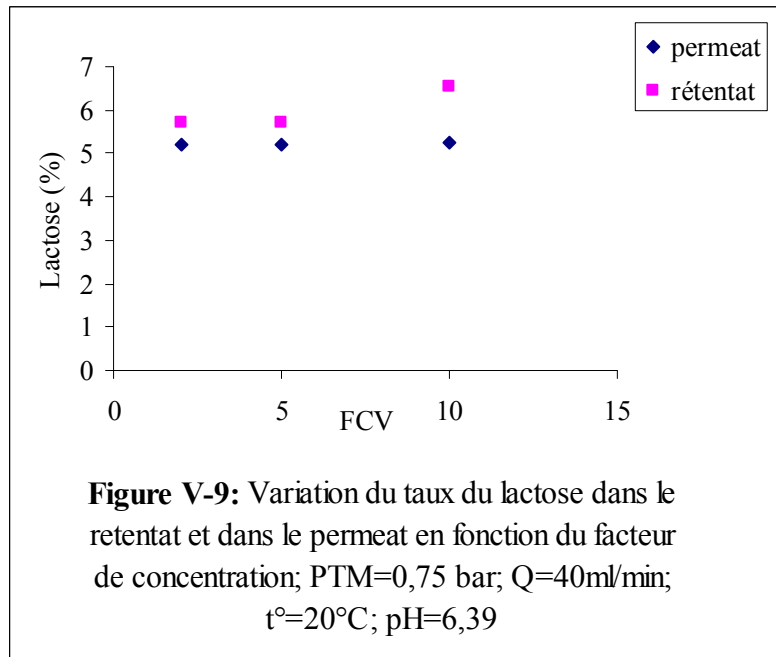


Figure V-6: Variation du taux des cendres dans le perméat et dans le rétentat en fonction du facteur de concentration; PTM=0,75 bar; $Q=40\text{ml/min}$; $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$; $\text{PH}=6,3$





IV.5. Diafiltration et caractérisation du permeat et de retentât

Une amélioration significative dans l'efficacité de séparation par ultrafiltration est accompli par l'introduction d'une étape de diafiltration au stade final de la séparation par ultrafiltration qui correspond à un facteur de concentration de 10.

Le retentât est diafiltré avec trois diavolumes de l'eau distillée. Les résultats, montrés dans les figures V.10 ; V.11, nous révèlent que le taux de l'extrait sec total contenu dans le retentât a diminué de 8,230% pour atteindre 4,340% après la troisième diafiltration, ceci est dû à la diminution de la concentration en cendre et en lactose. En effet la diafiltration avec trois diavolumes d'eau distillée a aboutit à une élimination presque total des cendres contenu dans le retentât, le taux de cendres de 0,445% de FCV=10 a diminué pour atteindre 0,030% après la troisième diafiltration. Une légère diminution en lactose, le taux du lactose de 6,55% au FC=10 (79,5% en EST) a diminué pour atteindre 3,10% (71,42% en EST).

Le taux des protéines après chaque diafiltration est constant, il représente 1,182% (11,82g/l).mais si les résultats sont exprimés à base de l'extrait sec total, nous constatons qu'il y a une augmentation du taux de protéines de 14,36% pour le retentât au facteur de concentration 10 pour atteindre 27,16% après la troisième diafiltration.

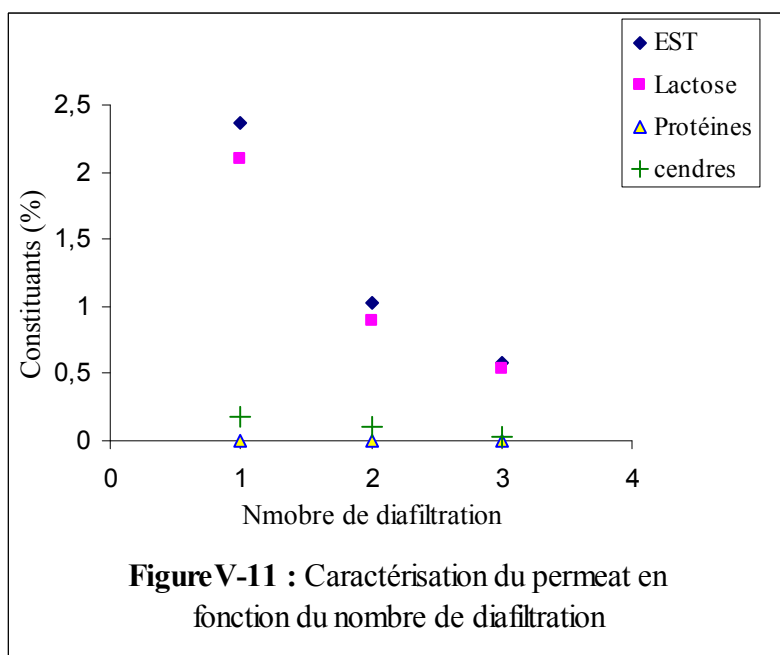
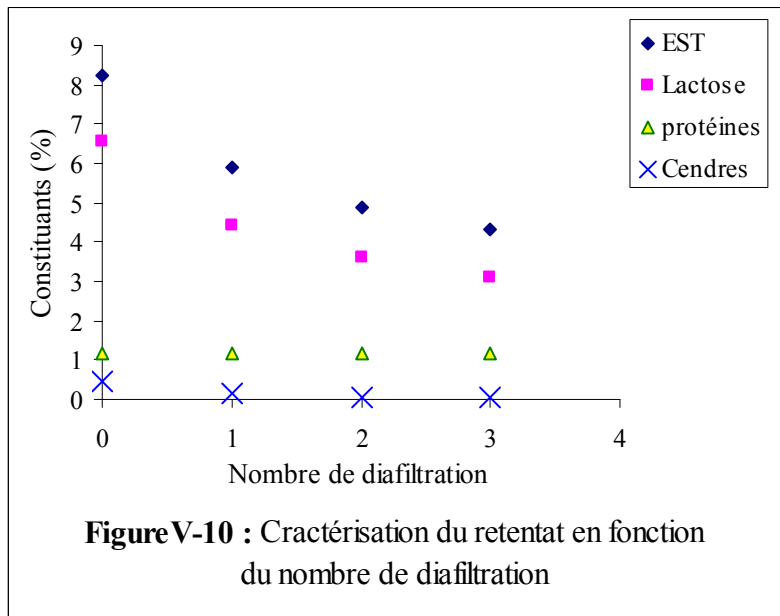




Photo V.3 : Retentât du lactosérum au FCV=10



Photo V.4 : Retentât lyophilisé

Conclusion

La diafiltration favorise la perméation des cendres et du lactose, donc augmente la concentration des protéines sur la base de la matière sèche totale de retentât.

➤ Pouvoir polluant

Le tableau V.8 nous révèle que le pouvoir polluant du lactosérum diminue au cours des traitements. Après l'ultrafiltration du lactosérum clarifié, nous avons obtenu un permeat de 18875 mg d'O₂/l de BDO₅, ce résultat est proche à celui trouvé par **Beatriz et al., 2006** ou la BDO₅ du permeat du lactosérum après ultrafiltration par une membrane en PES de 10 KDa est de 10771 mg d'O₂/l. Nous remarquons aussi une diminution de la DCO de 62400 mg d'O₂/l à 42818,5 mg d'O₂/l. D'après les valeurs trouvées on constate que la diminution de la DBO₅ dans le permeat n'est pas importante à cause de la présence du lactose. Le permeat d'ultrafiltration constituera donc un polluant redoutable de l'environnement. Pour éliminer la pollution provoquée par le lactosérum, le lactose doit être récupéré soit par nanofiltration ou bien par d'autres procédés (cristallisation, hydrolyse).

Tableau V.8. Pouvoir polluant du lactosérum

	Lactosérum brut	Lactosérum reconstitué	Lactosérum clarifié	Permeat du lactosérum ultrafiltré
BDO₅ (mg d'O₂/l)	49333	41500	31800	18875
DCO (mg d'O₂/l)	127712	84476,66	62400	42818,5

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude de la récupération des protéines du lactosérum par le procédé d'ultrafiltration tangentielle. Il a permis de montrer que cette technique est intéressante pour limiter la pollution de notre environnement provoquée par le rejet du lactosérum dans la nature par les industries laitières algériennes.

➤ Les analyses physico-chimiques du lactosérum nous ont permis de montrer que c'est un produit à valeur nutritionnelle élevée. En effet, il renferme :

- 2,566gr/l de matière grasse.
- 62,764gr/l de lactose.
- 5,323gr/l de protéines.
- 7,831 g/l de cendres (0,482 g/l de P ; 1,014 g/l de K ; 1,104 /l de Na ; 0,666 g/l de Ca ; 0,118 g/l de Mg et 1,327 g/l de Cl).

Les quantités de lactosérum rejetées par l'unité de Draa Ben Khedda sont de 5 840 000 litres par an, soit 581 605,6 kg d'extrait sec total. Le rejet dans la nature de ce produit représente donc une perte très importante en éléments nutritifs du lait et une pollution redoutable pour l'environnement puisque sa DBO₅ a été estimée à 49333,32 mg d'O₂/l.

➤ La caractérisation physico-chimique du lactosérum clarifié, nous révèle qu'il y a eu une diminution des cendres de 5,53 gr/l à 3,93 gr/l, du phosphore de 600,00 mg/l à 371,80 mg/l et une élimination totale de la matière grasse. Ces constituants aggravent le phénomène du colmatage des membranes d'ultrafiltration. Cependant le taux des protéines a diminué de 3,58 gr/l à 2,26gr/l.

➤ Le test de perméation à l'eau distillée de la membrane neuve a permis de compléter sa caractérisation. En plus quelle soit en PES et possédant un seuil de coupure de 10 KDa, donné par le fabricant, sa résistance hydraulique intrinsèque (Rm) obtenue est de $1,48 \cdot 10^{12} \text{m}^{-1}$ et sa perméabilité est de 243,59 l/h/m² à PTM de 1bar.

La mesure de la perméabilité de la membrane utilisée montre que la résistance hydraulique de la membrane augmente de $1,48 \cdot 10^{12} \text{m}^{-1}$ à $2,47 \cdot 10^{12}$ et son taux de régénération diminue de 89,57% à 59,71%.

➤ L'étude de l'effet de la pression transmembranaire sur le flux de perméation au cours de l'ultrafiltration du lactosérum clarifié nous a permis de sélectionner la pression transmembranaire optimale de 0,75bar.

La concentration des protéines du lactosérum par ultrafiltration a été effectuée à PTM=0,75 bar, Q=40ml/min, t°=20°C et pH= 6,3.

Les résultats obtenus, révèlent que :

- l'extrait sec total du retentât augmente avec l'augmentation du facteur de concentration il est 6,65% ; 7,35% et 8,23% aux Facteurs de concentration (FCV) respectives de 2, 5 et 10. Alors qu'au niveau du permeat l'extrait sec total obtenu est presque constant, il est de 5,62% ; 5,68% ; et 5,68% pour les trois facteurs de concentrations.

- Le taux des protéines, contenu dans le retentât, à différents facteurs de concentration 2, 5 et 10 représente respectivement 0,473%, 1,115% et 1,182%.

-Le retentât d'ultrafiltration à FCV de 10 contient : 0,445%(5,4% en EST) de cendres, 6,55% (79,5% en EST) de lactose et 1,182% (14,36%en EST) de protéines. La quantité importante du lactose retenu et concentré par la membrane est causée, vraisemblablement, par le colmatage important de cette membrane provoquant ainsi la restriction et probablement l'obstruction de ses pores

-Le retentât obtenu contient un taux des protéines de 1,182% (14,36%en EST) soit un rendement de 52,03%, cependant le taux de rétention est de 99,8%, ce résultat montre que le faible rendement des protéines est causé par la participation de ces dernières dans le colmatage de la membrane.

- Le permeat contient 5,68 % d'EST dont 5,23% de lactose. La mesure de sa DBO₅ et de sa DCO a montré qu'il y a eu une baisse importante de ces deux paramètres. En effet la DBO₅ a diminué de 49333 mg d'O₂/l du lactosérum à 18875 mg d'O₂/l de permeat d'ultrafiltration de lactosérum. La DCO a diminué de 127712 mg d'O₂/l de lactosérum à 42818,5 mg d'O₂/l de permeat

Cependant les valeurs de la DBO₅ et de la DCO restent élevées. Le permeat d'ultrafiltration constituera donc une source de pollution de l'environnement. Pour éliminer la pollution provoquée par le lactosérum, le lactose contenu dans le permeat doit être récupéré soit par nanofiltration ou bien par d'autres procédés tel que l'osmose inverse, la cristallisation ou l'hydrolyse.

➤ La diafiltration du retentât avec trois diavolumes d'eau distillée réalisée a aboutit à :

- L'obtention d'un taux des protéines constant après chaque diafiltration, il représente 1,182% (11,82g/l).Mais si les résultats sont exprimés à base de l'extrait sec total, nous constatons qu'il y a une augmentation du taux de protéines de 14,36% pour le retentât au facteur de concentration 10 pour atteindre 27,16% après la troisième diafiltration.

-La diminution de la quantité des cendres et du lactose représentant respectivement 0,03% (0,69 % d'EST) et 3,10%(71,42% en EST). Le lactose pourrait être éliminé totalement du retentât en utilisant une membrane neuve pour la diafiltration.

Ce travail pourrait être poursuivi en déterminant les conditions opératoires optimales tel que la vitesse de l'écoulement tangentiel ; le pH et la température ; permettant l'obtention d'un colmatage des membranes plus faible donc un rendement en protéines plus important et un flux de permeation plus élevé. La réalisation de cette étude nécessite un nombre suffisant de membranes d'ultrafiltration tangentielle.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

☒ A

- AFNOR- Métrologie des membranes poreuses. Taux de rétention des membranes de Microfiltration NF×45-102 (1991).
- AFNOR – Métrologie des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration, perméabilité à une Eau de référence NF×45-101 (1990).
- AFNOR- Lait et produits laitiers. Méthodes d'analyses. Recueil des normes françaises; 1980.
- AFNOR- Méthodes d'analyses du lait et les produits laitiers. Recueil des normes Françaises, 2^{ième} édition, 580p; 1986.
- AIMAR PIERRE, DAUFIN GEORGES; séparation par membrane dans l'industrie Alimentaires; technique de l'ingénieur F3250; 2004.
- AIMAR P., TADDEI C., LAFAILLE J. P and SANCHEZ V.. Mass transfer limitations During ultrafiltration of cheese whey with inorganic membranes Membrane Science 38 (1988), pp203- 221.
- AIMAR. P., DAUFIN. G., RENE.F; les séparations à membranes dans les procédés de L'industrie alimentaire. Techniques et documentation, Lavoisier, 1998; 1, 592p.
- AKBARI A., DESCLAUX S., ROUCH J.C., APTEL P., J.C.REMIGY; New UV- Photographed Nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye Effluents. Journal of membrane science. 286 (2006), pp 342-350.
- AKOUM OMAR, MICHEL Y. JAFFRIN, LU- HUIDING; concentration of total milk Proteins by high shear ultrafiltration in a vibrating membrane module. Journal of Membrane Science 247 (2005), pp 211- 220.
- AKOUM O., R. CHOTARD- GHODSNIA, L. H. DING, and M. Y JAFFRIN. Ultrafiltration of low heat and UHT skim milks with a shear enhanced vibrating filtration system. Separation science and technology, Vol 38, N°3, (2003), pp 571- 589.
- ALAIN BERGEL; JOEL BERTRAND; méthodes de génie des procédés; études de Cas. Lavoisier, 2004; 448p.
- ALAIN MAUREL; osmose inverse et ultrafiltration; technique de l'ingénieur, J2797, (1989), PL, 2,3.
- ALAIS C. science du lait, principes. Ed sépaic, paris, 815p.
- ANA RITA COSTA, MARIA NORBERTA DE PINHO; comparison of the performance of UF and NF in surface water treatment. Desalination 199 (2006), 73- 75.

- APTEL PHILIPPE; MOULIN PHILIPPE; QUEMENEUR FRANCOIS; micro et Ultrafiltration: conduite des essais pilotes, traitement des eaux et effluents; les Cahiers du CFM N°=2, Avril 2001; 64p.
- APTEL. P. MOULIN. P., QUEMENEUR. F., microfiltration et ultrafiltration: conduite des Essais pilotes, Ed. Club Français des membranes; 2002.
- ARGELLIER J., PANNUZO S., TIA Technical Document, Bollène France, 1999
- ATRA R. , VTAI G, BEKASSY- MOLNAR E, BALINT A. investigation of ultra and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. Journal of food engineering 67 (2005) 325-332
- ATTIA H.; BENNASAR M and TARODO B. DE LA FUENTE; dairy Res; 58 (1991), pp 39- 50.
- AUDINOS REMY, membranes semi perméables, membranes d'ultrafiltration, technique de L'ingénieur, K364. Traité constante physico- chimique Vol K2 (5- 2000).
- AUDINOS (R.) – membranes semi- perméables- membranes de microfiltration tangentielles K365. traité constantes physicochimique, Vol K₂, 11 (2000).
- ☒ **B**
- BABU P. R. and GAIKAR V. G., membrane characteristics as determinant in fouling of Ultrafiltration membranes, separation and purification technology, 24 (2001), 23- 34.
- BACCHIN. P., MERELES., AIMAR. P; modeling of filtration from the polarized layer to Deposit formation and compaction; desalination, 145 (2002), pp 139-147.
- BACCHIN. P. SI. HASSEN.D, STAROV. V., CLIFTON. M. J., AIMAR. P., a unifying Model for concentration polarization gel –layer formation and particle deposition In cross flow membrane filtration of colloidal suspensions, chem. eng. Sci. 75(1) (2002), pp 77-91.
- BARBA D., F. BEOLCHINI, D. CIFONI, and F. VEGLIO, whey ultrafiltration in tubular Membrane; effect of selected operating parameters. Separation science and Technology 37 (8), (2002), pp1771-1788.
- BARBA, D; BEOLCHIMI, F.; VEGLIO, F. minimizing water use in diafiltration of whey Protein concentrates. Sep.Sci.Technol. 35 (7) (2002), pp 951-966.
- BARBA, D; BEOLCHINI, F; VEGLIO, F. water saving in a two stage diafiltration for a Production of whey proteins concentrates. Desalination 119 (1998), pp 187-188.
- BALANNE B., VOURCH M., RABILLER- BAUDRY M., B- CHAFFER. Comparative Study Of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy Effluent Treatment by dead- end filtration. Separation and purification Technology 42 (2005), pp 195 -200.

- BELFORD. G., DAVIS, R.H., ZYDNEY, A.L. the behavior of suspensions and Macromolecular solutions in cross flow microfiltration. *J. Membrane sci* 96 (1994) 1- 58.
- BENNASAR M. ROULEAU D. MAYERT; TARODO DE LA FUENTE; ultrafiltration of Milk on mineral membrane: improved performances, *J. soc- dairy techno* (1982); 35: 43-49
- BEST (E), PLAINER (H), SPROSSLER (B). Method for removing substances causing Turbidity in whey European patent application (1982) EP 0057 273 A2.
- BHAVE (R.); inorganic membranes – Van Nostrand Reinhold New York. 1991.
- BHAVE (R.) inorganic membrane. Van Nostrand Reinhold New York. 1991.
- BIMBENET J. J.; ALBERT D. ; GILLES T.; génie des procédés alimentaires; Des bases aux application, © Dunod, Paris, 2002; 547p.
- BLANCHARD B. D, dairy foods environ. *Sanitation* 11 (9) (1991), pp 494.
- BOUDIER J.F., LUQUET; utilisation des lactosérums en alimentation humaine et animale. *APRIA N°21*, 1980, 136p.
- BOUROCHE ANNIK – MICHEL LE BRAS; techniques de séparation par membranes, *Vocabulaires Français – Anglais – Allemand*, INRA Paris 1994; 62p.
- BOWEN W. R. and HUGHES D. T.. Properties of micro filtration membranes. Part .2. Adsorption of bovine serum albumin at aluminum oxide membranes. *J. Membr. Sci*, 51 (1990), 189- 200.
- BRUNNER, J.R., milk proteins, in food proteins, Whitaker, J.R and TANNENBAUM, S.R., AVI Publ., west port CT, 1977, 175.
- BRUN J. P.; procédés de séparation par membranes; transport, techniques membranaires, Application; Masson Paris Milan Barcelone Mexico 1989, 242p.
- ☒ C
- CARTWRIGHT. P. S; industrial waste water treatment with membranes: United States *Perspectives, wat. Sci. tech*, 10 (1992), pp 373- 390.
- CASPER J.L., WEN DORFF W.L., THOMAS D.L.; seasonal changes in protein composition Of whey from commercial manufacture of caprine and ovine specialty cheeses. *Journal of dairy science*. Vol 81, n° 12, (1998), pp 3117-3122.
- CECILLE L. and TOUSSAINT J. C., future industrial prospect of membrane processes; Elsevier applied science. © 1989 SCSC, EEC, EAEC, BRUSSELS and LUXEMBOURG.

- CHAPUT M., le lactose, extraction, hydrolyse et déminéralisation du lactosérum.
revue laitière française (1979). n°372, pp : 23-27.
- CHAPUT G. problèmes techniques et économiques posés par le stockage, le séchage du
lactosérum. Revue laitière Fr. n°952. pp: 25-28.
- CHARCOSSET CATHERINE. Membrane processes in biotechnology: an overview.
Biotechnology advances 24 (2006), 482- 492.
- CHEFTEL J. C.; CU J. L.; LORIENT D.; protéines alimentaires, biochimie- propriétés
Fonctionnelles. Valeur nutritionnelle- modification chimique. Tech et Doc.
Lavoisier, 1985; 295p.
- CHERYAN. M; ultrafiltration handbook- thechnomic publishing (ed), thechnomic publishing,
Lancaster; 1986.
- CHERYAN. M; ultrafiltration and microfiltration handbook; thechnomic publishing
Company: Lancaster, PA, 1998.
- CHO J. W., AMY G. and PELLEGRINO J, membrane filtration of natural organic matter;
Initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration
And nanofiltration membranes water Res, 33 (1999), 2517
- CHO J., AMY G., interactions between natural organic matter (NOM) and membranes:
Rejection and fouling, water sci- techno 40 (1999), (9), pp131-139.
- CHOI K., ZHANG D. D. DIONYSIOU D. B. OERTHER and SORIAL G. A., influence of
Cross flow velocity on membrane performance during filtration of biological
Suspension, J. membr. Sci. 24 (2005), pp. 189- 199.
- CHRISTINE TADDEI, AIMAR P, DAUFIN G. et SANCHEZ V. étude du transfert de
Matière lors de l'ultrafiltration de lactosérum doux sur membrane minérale. le lait,
1986, 66 (4), 371-390.
- CHRISTEL CAUSSERAND, SANDRINE ROUAIX, JEAN- PIERRE LAFAILLE, PIERRE
AIMAR; degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching
Solution; desalination 199 (2006), 70- 72.
- CHRISTIANSEN K. F.; VEGARUG G.; LANGSRUD T.; ELLEKJAER M. R.; stabilizers in
High pressure processed depressing, food hydrocolloid 18 (2004), 757.
- CLARK W.M, BANSAL A., SONTAKKE M. and Y. H. MA; protein adsorption and fouling
In ceramic ultrafiltration membranes.J.Membr.Sci, 55 (1991), 21- 38.
- CLARKE. T. E.; HEATH, C. ultrafiltration of skim milk in flat- plat and spiral wound
Modules. J. of food Eng. 1997, 33, 373 -383.

CHO J., AMY G., PELLEGRINO J. and YOON Y., characterization of clean and natural Organic matter fouled nanofiltration and ultrafiltration membranes, and foulants Characterization. Desalination 118 (1998), pp 101- 108.

CHO C. W., LEE D. Y. and KIM C. W., concentration and purification of soluble pectin from Mandarin peels using cross flow microfiltration system, carbohydr. Poly, 54 (2003), pp 21- 26.

☒ D

DABAN (E), CROUX (M.J.A), HIDALLGHO (J). Procédé de préparation d'une fraction Soluble des protéines du petit lait. Demande de brevet suisse (1972), n°13272/72.

DAMODARAN, S. protein stabilized foams and emulsions, in DAMODARAN. & PARAF, (Eds), food proteins and their application, New York, USA: Marcel DEKKER Inc (1997), pp 57- 110.

DEGREMENT, MEMENTO, techniques de l'eau, édition de la cinquantaine, 1989, 9^{ième} édition, Degrement, traiter de l'eau, protéger l'environnement; 1459p.

DELBEEK R., MILCHWISSENSCHAFT; 36 (11) (1981), 669.

DE WIT, J. N. structure and functional behavior of whey proteins Netherlands milk and Dairy journal, 35 (1981), 47- 64.

DE WIT, J. N. functional properties of whey proteins. Developments in dairy chemistry. Fox, P. F 5Ed); Elsevier applied science: New York; (1989), pp 285- 321.

DE WIT (J. N), DE BOER (R). Procédé de clarification de liquides contenant des protéines Du petit lait. Demande de brevet néerlandais (1975), n°75/13645.

DE WIT, J. N. the use of whey proteins products, in developments in dairy chemistry, Fox, P. F. Ed. Elsevier applied science, New York, Vol 4 (1989), pp 323.

DE WIT, J. N. & E. HONTELEZ- BACKX. Les propriétés fonctionnelles des protéines du Lactosérum, conséquences des traitements thermiques. La technique laitière, 952, (1981), pp 19- 22.

☒ E

ECK; le fromage, Lavoisier, 1^{ière} édition, PARIS, 1984.

ECK; le fromage, Lavoisier, 2^{ième} édition, PARIS, 1990.

ECK; le fromage, Lavoisier, 4^{ième} édition, PARIS, 1997.

EIGEL, W. N; BUTTER, J. E; ERNSTON, C. A; FORRELL, H. M; Jr; HARWALKAR, V. R; JENNESS, R; and WHITNEY, R. Mel; nomenclature of proteins of cow's Milk: Fifth revision, J. Dairy sci- 67 (1984), pp1599.

EUGENIA LUCENA M., ALVAREZ SILVIA, MENENDEZ CARLOS FRANCISCO A. RIERA, ALVAREZ RICARDO. B- Lactoglobuline removal from whey protein Concentrates production of milk derivatives as a base for infant formulas; Separation and Purification technology 52 (2006), pp 310- 316.

☒ *F*

FANE A.G., Fell C.J.D. and Waters A.G.; ultrafiltration of protein solutions through partially Permeable membranes. The effect of adsorption and solution environment. Journal of membrane science.VOL 16 (1983), pp 211-224.

FANE A.G, Fell C.J.D., MEDONGH R.M, SUKI A. and waters A.G, in: proceedings of the Eleventh Australian conference on chemical engineering (chemeca 83), Brisbane, 4 7 September 1983, pp 729-737.

FANE A.G., Fell C.J.D. and Waters A.G.; the relationship between membranes. Journal of Membrane science. Vol 9, issue 3, 1981, pp 245-262.

FAO; les laits reconstitués et leur utilisation; 1980, 133p.

FAUQUANT,J. VIECO ; E. BRULE ; G .et MAUBOIS ; J.L. clarification des lactosérums Doux par agrégation thermo calcique de la matière grasse résiduelle. Le lait (1985), 65 (1), 1-20.

FEDERIC GAUCHERON; minéraux et produits laitiers; Lavoisier, 2004; 206p.

FIREBAUGH J. D., DAUBERT C.R., emulsifying and foaming properties of a derivatized Whey protein ingredient, Int. j. food. Prop. 8 (2005) 243.

FRANCK REJSEK P. analyse des eaux ; aspects réglementaires et techniques ; centre Régional de documentation pédagogique d'aquitaine, (2002) 357p.

☒ *G*

GATENHOLM P., S. PATERSON, A. G. FANE and C. J. D. FELL. Por- biochem, 23 (1988), pp 79- 81.

GAVRILOVIE M.; MAGINOT M.J.; SCHWARTZ-GAVRILOVIE C., WALLACH J.; Manipulation d'analyse biochimique.1996

GEKAS V..terminology for pressure-driven membrane operations. Desalination, 68(1988), 77- 92.

GERGEN R., F. J. GERGEN and P. KONSTRANTIN. Poster presented at 6th international Symposium on synthetic membranes in science and industry. Tubingen 4- 8 Sept, 1989.

GHALY A .E., SINGH R. K., 1989 .Pollution potential reduction of cheese whey through yeast fermentation. Art biochemistry and biotechnology, vol. 22, pp: 220-228

GOMEZ M. Fillaza, G. Garrolon, J.Perez, M.A. Gomez; a comparative study of tertiary Wastewater treatment by physico-chemical-UV process and macrofiltration- UF Technology. Desalination 202 (2007) 369-376.

GOURSAUD J., biotransformation du lactose. (1986).I.A.A. n°5, pp : 349-357

GOURSAUD J. composition du lait et potentialités technologiques. Industries alimentaires et Agricole n°12, pp : 27-36.

GRACE H. P.; AICHE J. 2 (1956), pp 307- 336.

GUMPEN, S; HEGG, P. O; and MARTENS, M; thermal stabilization of fatty acid- serum Albumin complexes studied by differential scanning calorimetry, biochim. Biophys. Acta(1979), 574, 189,

☒ H

HALLSTRON B., TRAGADH G. and NILSSON J.L., in: Spies W.E.L. and SCHUBERT H. (Ed), engineering and food, advanced processes, Elsevier applied science, London, Vol3 (1989), pp194- 208.

HANEMAALJER J. H., ROBBERTSEN T., Th. VANDEN BOONGAARA and GUNNINK J.W; fouling of ultrafiltration membranes. The role of protein adsorption and Salt Precipitation. Vol 40, issue 2, 15 January 1989, pp 199- 217.

HERRERO C., PARADANOS P., CALVO J. I., TEJERINA and HERNADZ A., flux decline In protein microfiltration. Influence of operative parameter, I. colloid interface sci. 187 (1997), pp.344- 351.

HO C. C. And ZYDNEY A. L, a combined pore blockage and cake filtration model for Protein fouling during microfiltration, J. colloid interface sci. 232 (2000), pp 389- 399.

HO C. C. and ZYDNEY A. L., protein fouling of asymmetric and composite microfiltration Membranes, Ind. Eng. Chem. Res .40 (2001), pp 1412- 1421.

HOWELL J. A. and VELICANGIL O., in: COOPER A. R. (Ed), ultrafiltration membranes And applications, plenum press, New York, 1980, pp 217- 229.

HOWELL J. A. and VELICANGIL O, LE M.S, HERRER A.L. ultrafiltration of protein Solutions. Ann. New York Acad. Sci 369 (1981) 355-366

HYUM- CHUL KIM, JONG- HYUN HONG and SEOCKHEON LEC; fouling of Microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: a Comparaison of different initial mixing condition, Vol 283, issues1- 2, 20 October 2006, pp 266- 272.

☒ I

ILKER ERDEM, MUSHSIN CIFTCIOGLU, SEBNEM HARSA; separation of whey Components by using ceramic composite membranes; desalination 189 (2006).

☒ J

JAN PROOT, artist Bourgogne; les techniques proper appliqués aux industries alimentaires. Artist Bourgogne 2001.

☒ K

KADRI.A. le lactose hydrolysé alésienne ou serpent de mer.(1985).revue laitière FR, n°437, pp : 43-48.

KALLIONINEN MARI, PEKKARINEN MARIA, MANTTARI MIKA, NYSTROM MARIANNE, JUTTA NUORTILA- JOKINEN; stability of two different Regenerated cellulose UF membranes under varying solution temperature; Desalination 199 (2006), 204- 206.

KESTING (R.). Synthetic polymeric membranes. Wileyinterscience, New York (1985).

KEVIN W. K. YEE; DIANNE E. WILEY; JIE BAO; whey protein concentrate production by Continuous ultrafiltration operability under constant operating conditions; journal of membrane science (2006). Doi: 10- 1016 /J. Mensci. 2006 12.026.

KIM K. J.; FANE A. G.; FELL C. J. D. and JOY D. C.; fouling mechanisms of membranes During protein ultrafiltration; Vol68, issues 1- 2, 10 April 1992, pp 79- 91.

KIRSTIC D. M., ANTOV M. G., PERICIN D. M., HOFLINGER W., TEKIC M. N. The Possibility for improvement of ceramic membrane ultrafiltration of an enzyme Solution. Biochemical Engineering Journal 33 (2007), pp10- 15.

KISO Y., SUGIURA Y., KITAO T. and NISHIMURA K., effects of hydrophobicity and Molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, J. Membr. Sci., 192 (2001), 1.

KOUTAKE, M.; MATSUNO, I; NABE TANI, H; NAKAJIMA, M; WANATABE, A. Classification of resistance to permeation caused by fouling during ultrafiltration Of Whey and skim milk. Biosci. Biochem. 1992; 56 (5), pp697- 700.

KOYUNCU I., TURAN M., TOPACIK D., ATES A.; water sci. techno 41, (1), (2000), pp213.

KRISHNA KUMAR N. S., YEA M. K., CHHERYAN M.; ultrafiltration of soy protein Concentrate: performance and modeling of spiral and tubular polymeric modules. Journal of membrane science, 244 (2004), 235- 242.

KUO K.P. CHERYAN M. ultrafiltration of acid whey in a spiral wound unit. Effect of operating parameters on membrane fouling. *J. food sci.*; 48 (4), (1983) 1113-1117.

KURYIEL R, ZYDNEY AL. sterile filtration and virus filtration. In: Desai MA, editor. *Down Stream processing of proteins: methods and protocols*. Totowar: humana press; 2000; p. 185- 94 (Vlo.9).



LABBE, J. P; QUEMERAIS, A; MICHEL, F; DAUFIN, G. fouling of inorganic membranes During whey ultrafiltration: analytical methodology. *J. Membr. Sci*, 51(1990), pp 293- 307.

LAIN- CHUEN JUANG, DYI- HWA TSENG, HE- YIN LIN; membrane processes for water Reuse from the effluent of industrial park waste water treatment plant: a study on Flux and fouling of membrane. *Desalination* 22 (2007), pp 302- 309.

LAPLANCHE J.; DUCOGNON V.; TREVISAN D.. Traitement du lactosérum par filtration Sur compost ensemencé de vers, épuration of lactosérum in a compost filter with Worms, syndicat des apagistes, fruits communs et vendeur direct de Savoie, Maison De l'agriculture- 73/90 SAUT BALDOPH.2006.

LARSSON K. Interfacial phenomena-bioadhesion and biocompatibility. *Desalination*, 35 (1980), pp 105- 114.

LEE C. W., Bae S. D., HAN S. W., KANG L. S; application of ultrafiltration hybrid Membrane Processes for reuse of secondary effluent, *Desalination* 202 (2007), pp 239- 246.

LE M. S. and J. A. HOWELL. *Chem. eng. Des*; 62 (1984), pp373- 380.

LE M. S. and J. A. HOWELL, in: C, CANTARELLI and C. PERI (Eds). *Progress in food Engineering*, Forster- Verlag, Kunsnacht, 1983, pp 321- 326.

LEE N., AMY G., CROUE J. P. and BUISSON H.; morphological analyses of natural organic Matter (NOM) fouling of low pressure membranes (MF/UF), *J. Membr. Sci*. 261 (2005), pp 7 -16.

LEE N., AMY G., CROUE J. P. and BUISSON H.; identification and understanding of Fouling in low pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM), *water. Res* 38 (2004), (20), pp 4511- 4523.

LINDEN G et LORIENT D. - *biochimie agro industrielle; valorisation alimentaire de la Production agricole*. Masson Paris Milan Barcelone.1994.

LIN, V.J. C. and KOENIG, J. I, RAMAN; studies of bovine serum albumin, biopolymers, 15(1976), 203.

LORIENT D. modification biochimiques des constituants alimentaires.(1998). techniques de l'ingénieur, traité agro-alimentaire, F3400, pp :1-20.

LUQUET et FRANCOIS M. lait et les produits laitiers, vache, brebis, chèvre. Tome II. Techniques et documentation- Lavoisier, 1990, 621p.

☒ M

M. A DE LA FUENTE, Y. HEMAR; M. TAMEHANA, P. A. MUNRO, H. SINGH. Process Induced changes in whey proteins during the manufacture of whey protein Concentrates. International dairy journal 12 (2002), pp361- 369.

MAFARD P.; BELIARD E.; génie industriel alimentaire, Tome II, techniques séparatives, Techniques et documentation- Lavoisier; 1992; 273p.

MARCHALL RHONE- POULENC AWARD lecture. Nutritional and functional Characteristics of whey proteins in foods products. Journal. Dairy science 81 (1998), pp 597- 608.

MARSHALL A.D., MUNRO P.A. . TRAGARDH and G; the effect of proteins fouling in MF And UF on permeate flux, protein retention and selectivity. A literature review, Desalination, 91 (1993), pp 65-108.

MARTY P.; traitement des effluents par filtration membranaires; industries alimentaires & Agricoles. Octobre 1999.

MARSHALL K.R. HARPER W.J. Whey protein concentrates, bulletin of I.D.F, 233, (1968) pp: 21-32.

MATTHEW J. POWELL, AORON T. TIMPERMAN; quantitative analysis of protein Recovery from dilute, large volume samples by tangential flow ultrafiltration. Journal of membrane science 252 (2005) 227- 236.

MATTHIASSEN E.; the role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration Membrane. J. Membr. Sci, 16 (1983), pp 23- 26.

MAUBOIS J.L., 2000. Techniques séparatives appliquées à la valorisation du lait. I.A.A. déc, n°12, pp : 32-36

MAVROV V., CHMIEL H., BELIERES E. Spent process water desalination and organic Removal by membranes for water reuse in food industry. Desalination 138 (201), 65.

MEINDERSMA G. W., AUGERAUD J. and VERGOSSEN F. H. P.; separation of a Biocatalyst with ultrafiltration or filtration after bioconversion, J. Membr. Sci 106 (1995), pp 103- 121.

- MEIRELES, M; AIMAR, P; SANCEZ, V. effects of protein fouling on the apparent pore size Distribution of sieving membranes. J. membrane sci 56 (1991), pp 13- 28.
- MELACHOURIS (N). Process for the recovery of whey protein having improved solution clarity using poly phosphate. (1977) US Pat, 4, 04-990.
- MEREO M. les utilisations industrielles du sérum de fromagerie. (1971). ind, agro-alim, pp :817-823.
- MIETTON B. DESMAZEAUD M. DEROISSART H. et WEBERF. Transformation du lait en fromage. In : le fromage (1994) (ECKA) 3^{ième} édition.
- MORR C. V. and, HA E. Y. W. Whey protein concentrates and isolates: processing and Functional properties. Critical reviews in food science and nutrition, 33 (6) (1993), pp431- 476.
- MOLETTA RENE. Gestion des problèmes environnementaux dans les IAA. Paris: Tech et Doc 2002; xx-600p.
- MOUROUZIDIS S. A. - MOUROUZIS and A. J. karabelas. Whey protein fouling of Microfiltration ceramic membrane. Pressures effects V282, issue 1- 2 (2006), pp 124- 132.
- MULLER A; process for obtaining high purty of α - Lactalbumine: elementary steps of whey Proteins fractionation and cascade set-up, Ph. D. thesis. ENSA Rennes, France, 1996.
- MULLER A, Bernard Chaufer, Uzi erin, Georges Daufin; prepurification of alpha actalbumine with UF ceraic membranes from acid casein whey: study of operating conditions .lait 83 (2003), 111-129.
- MYONG K. KOAND JOHN J. PELLEGRINO; determination of osmotic pressure and Fouling resistances and their effects on performance of ultrafiltration membrane; Journal Of membrane science, 74 (1992), pp 141- 157.
- ☒ N
- NAKO S., OSADA H., KURATA H., T. TSUNE, S. KIMURA; separation of protein by Charged ultrafiltration membranes, Desalination 70 (1988), 191.
- NILSSON, J and HOLSTROM, B; deviations in the fouling resistance of ultrafiltration Membrane to clean membrane permeability variations. J. membrane sci 67 (1991), pp 177- 189.
- NOBLE R. D, STERN S. A; membrane separations technology: principles and applications, Elsevier science B. V; 1995.
- NOORDMAN T. R., T.H. KETELOAR, F.DONKERS and J. A. WESSELINGH, Concentration and desalination of protein solutions by ultrafiltration, chem. Eng. Sci.57 (2002), pp 693- 703.

NURO TILA J. - JOKINEN and NYSTROM M., comparison of membrane separation Processes in the internal purification of paper mill water, J. Membr. Sci., 119 (1996), 99- 15.

☒ P

POIRIER ; M : Industrie de transformation du lait et environnement. Guide technique sectoriel. Gouvernement de Québec, 1996.

PONTALIER P. Y; ISMAIL A. GHOUL M; étude de l'influence des conditions opératoires Sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, cahier Scientifique, IAA, 112 (1995), pp 642- 646.

☒ R

RAFIK M., MAS A., ELHARFI A. et SCHUE F.. Décoloration des solutions sucrées par UF Sur une membrane a base de poly (organocyclophosphazéne). Eur. Polym. J. Vol. 33, N.5 (1997), pp. 679- 690.

RAI P., MAJUMDAR G.C, DAS GUPTA S and DE S. effect of various pretreatment Methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice. Journal of food engineering V78 issue 2, January 2007, pp561-568.

Récent développement et applications en technique membranaires In: IAA N°+4, 2000, pp 19, 22, 2 tables; ISSN 0019- 9311.

REIHANIAN H., ROBERTSON C. R. and A.S. MICHAELS; mechanisms of polarization and fouling of ultrafiltration membranes by proteins. Journal of membrane science, Vol 16, (1983), pp237- 25.

RENNER E. and ABD EL- SALAM M. H., application of ultrafiltration in the dairy industry, Elsevier applied science, London, 1991.

RODIER JEAN; BAZIN C.; BROUTIN J.P.; CHAMBON P.; CHAMPSAUR H.; RADI L.; L'analyse de l'eau; eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8^{ième} édition. DUNOD, Paris; 1996.

ROGER L., THAPON J.L., MAUBOIS J.L et BRULE G. hydrolyse du lactose contenue dans L'ultra- filtrat du lait ou du lactosérum en réacteur enzymatique a membrane. (1976). revue générale le lait, n°551-552, pp : 56-75

ROMAIN JEANTET, MICHEL ROIGNANT, GERARD BRULE; génie des procédés Appliqué à l'industrie laitière, Paris Tech et Doc, 2001, 164p.

ROUFIK SAMIRA, SYLVIE F, GAUTHIER, SYLVIE L. TURGEON; physicochemical Characterization and in vitro digestibility of β -LG F142-148 complexes. Inter dairy journal 17 (2007), pp471- 480.

RUSSELL F. BOYD, ANDREW L. ZYDNEY; analysis of protein fouling during Ultrafiltration using a two layer membrane model. JOHN WILEY & SONS, Inc. Biotechnology Bioeng 59 (1998), pp 451- 460.

RYDER D.N. hydrolysis of lactose in whey products. (1988). Bult of I.D.F, n° 233, pp 45-52.

☒ S

SABOYA L. V. and MAUBOIS J. L., current developments of microfiltration technology in The dairy industry, lait 80 (2000), pp 541- 553.

SAKSENA S. ZYDNEY A. L.; effect of solution PH and ionic strength on the separation of Albumin from immunoglobulin (IgG) by selective filtration, biotechnolol. Bioeng 43 (1994), pp 960- 968.

SANGITA BHATTACHARJEE, SUBHASHIS GHOSH, SIDDHARTHA DATTA, CHIRANJIB BHATTACHARJEE. Studies on UF of casein whey using a rotating Disk module. Effects of pH and membrane disk rotation. Desalination 195 (2006) 95- 108.

RAO S., AL. ZYDNEY, controlling protein transport in UF using small charged ligands, Biotechnology. Bio- eng. 91 (6), (2005), 733- 742.

SHANE A. SNYDER, SAMERADHAM, ADHAM M. REDDING, FRED S. CANNON, JAMES DE CAROLIS, JOAN OPPENHEINER, ERIC C. WERT, YEOMIN YOON. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine Disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202 (2007), pp 156- 181.

SHELDON J. M.; REID I. M. and HAWES C. R; The fine structure of ultrafiltration Membranes. II. protein fouled membranes. J. Membr. Sci 62 (1991), pp 87- 102.

SHUJI NAKATSUKA and ALAN S. MICHAELS; transport and separation of proteins by Ultrafiltration through sorptive and non sorptive membranes. Journal of membrane Science, 69 (1992), 169- 211

SOTTIEZ P.; produit dérivés des fabrications fromagères, lait et produits laitiers, tome 2. Ed ; Lavoisier, Paris. (1990), pp 357- 392.

SUNDRAM S, AURIEMMA M, HOWARD G, BRANDWEIN H, LEO F. application of Membrane filtration for removal of diminutive bioburdome organism in Pharmaceutical products and processes. PDA J Pharm Sci Techno 1999; 53: 186- 201.



- TADDEI C., AIMAR P., DAUFIN G. and SANCHEZ V.; le lait 68 (1988), pp 157- 176.
- TADDEI C., AIMAR P., DAUFIN G. and SANCHEZ V.; le lait 66 (1986), pp 371- 390.
- TECHNOTENDANCES, technologies et applications des membranes de filtration; Paris: Innovation 128, 1993, 441p.
- TECHNOTENDANCES, études technologique, le traitement des eaux résiduaires urbaines et Industrielles, 1992, Innovation 128. SA. Paris- Boston- Tokyo.
- TENG MIN- YU, SU- HSIA LIN, CHUNG- YIWU, RUEY- SHIN JUONG. Factors Affecting Selective rejection of proteins within a binary mixture during cross- flow UF. Journal of membrane science 281 (2006), 103- 110.
- THOMET.A, REHBERGER.B , 2005 .Obtention de sirop de sucre à partir du lactosérum. Revue suisse Agr. 37 (1) pp : 25-30.
- TIMMER J. M. K.; VANDER HORSTAND H. C. and LABBE J. P; cross flow microfiltration Of β - lactoglobuline solutions and the influence of silicates on the flow resistance; J. Membr. Sci 136 (1997), pp41- 56.
- TISHCHENKO G., LUETZOW K., SCHAUER J., ALBRECHT W. and BLEHA M., Purification of polymer nanoparticles by diafiltration with polysulfone / Hydrophilic Polymers blend membrane, Sep, Purif. Tech 22- 23(2001), pp 403- 415.
- TISHCHENKO G., HILKE R., ALBRECHT W., SCHAUER J., LUETZOW K., Z. PIENTKA and BLEHA M., ultrafiltration and microfiltration membranes in latex Purification by diafiltration with suction Sep. Purif. Techno 30(2003), pp57- 68.
- TORRES M. R., F. R. MARIN, A. J. RAMOS and E. SARIANO, study of operating Conditions in concentration of chicken blood plasma proteins by ultrafiltration. J. Food Eng. 54 (2002), pp215- 219.
- TRACEY E. M. and DAVIS R. H., protein fouling of track-etched polycarbonate Microfiltration membranes, J. colloïde interface sci. 167 (1994), pp 104- 116.
- TRATNIK, L; KRSEV, L. production of whey protein concentration Milchwissenschaft, 1991, 46 (2) 91- 94.
- TSAI L. I JICHI K., Harris M. concentration of egg white by ultrafiltration; J. Food protect (1977); 40: 449-455.
- TURKER M. and HUBBLE J.; membrane fouling in a constant flux ultrafiltration cell, J. Membr sci, 34 (1987), pp267- 281.

❖ U

UCHIDA Y., SHIMATANI M. M., MITSUHASHI T., KOUTAKE M., process for preparing a fraction having a high content of α - LA from whey and nutritional compositions Containing such fractions, US patent 5, 503, 864, 1996.

☒ V

VELASCO C., OUAMMOU M., CALVO J. I. and HERNADZ A., protein fouling in Microfiltration: deposition mechanism as a function of pressure of different pH, J. Membr. Sci. 266 (2003), pp 14- 152.

VIGNOLA CAROLE L. : Science et technologie du lait; transformation Du lait, école polytechnique de Montréal, 2002, 571p.

VIOLLEAU V. valorisation du lactosérum par électrodialyse. Thèse de doctorat. Montpellier 1999.

VISSER R.A., NAN DEN BOS M.J. et FERGUSON W.P. lactose and its chemical Derivates. (1988).bults of I.D.F, n°233, pp:33-44.

VRIGNAUD Y., valorisation du lactosérum, une longue histoire. (1983). revue laitière française n°422, pp : 41-46.

☒ W

WALLBERG OLA, ANN- SOFI JONSSON; separation of lignin in kraft cooking liquor from A continuous digester by UF at temperature above 100°C. Desalination 195 (2006), 187- 200.

WELDRING J. A. G. and VAN'T RIET K.; physical properties of sodium carboxymethyl Cellulose molecules adsorbed on a polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. J. Membr. Sci; 380(1988), pp127- 145.

WILLIAM N. GILL DIANE E. WILEY. CHRISTOPHER J. D. FELL; ANTHONY G. FANE; effect of viscosity on concentration polarization in ultrafiltration. AICHE Journal. Vol 34 (1988), N°=9.

☒ Y

YEBO LI, ABOLGHASEM SHAHBAZI, CHARLES T. KDZERE; separation of cell and Proteins from fermentation broth using ultrafiltration. Journal of food Engineering 75 (2006), 574- 580.

YEOMIN YOON, POOL WESTERHOFF, SHANE A. SNYDER, ERICL. WERT. Removal Of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and Ultrafiltration membranes. Desalination 202 (2007), 16- 23.

☒ Z

ZEMAN, L. J. ZYDNEY, A. L. Microfiltration and ultrafiltration. Principales and Applications (1996); Marcel DEKKER. New- York.

ZHENHYU LI WROTE YOURAONG and ARAN H. KITTIKUM, separation of proteases From yellow fin tuna spleen by UF. Bioresource technology V97, issue 18 (2006) pp 2364-2370.

ZIDOUNE M.N. étude de l'ultrafiltration des lactosérums sur membranes minérales. Thèse de Docteur ingénieur, université de Montpellier.

Annexes

Annexe1**I- Détermination de l'acidité titrable (AFNOR, 1986)****Principe**

Un lait non frais contient des acides et essentiellement de l'acide lactique produit par la fermentation lactique du lactose présent dans le lait. L'acidité renseigne sur la fraîcheur du lait. Ainsi un lait acide (non frais) caille lorsqu'il est chauffé, se conserve mal et tourne.

Une solution basique de soude N9 est ajoutée à 10ml de lait additionné de trois gouttes de phénophtaléine, indicateur coloré qui passe de l'incolore, en milieu acide au rose vers pH 8,3

Mode opératoire

Dans un bécher de 100ml, verser 10ml de l'échantillon. Ajouter 3 gouttes de phénophtaléine (rose en milieu basique et incolore en milieu acide). Placer le bécher sous la burette graduée, et ajouter doucement à la burette une solution d'hydroxyde de sodium de normalité N/9 (0,111mol/l) titrer jusqu'au changement persistant de couleur. Noter V.

Expression des résultats

L'acidité en degré Dornic = chute de la burette \times 10

II- Détermination de la teneur en eau puis EST (AFNOR, 1980)**Principe**

Dessiccation à $90\pm 1^\circ\text{C}$, d'une quantité déterminée de produit et pesée du résidu.

Mode opératoire**Préparation de l'échantillon pour l'essai**

Mélanger soigneusement l'échantillon pour laboratoire en secouant à plusieurs reprises et en retournant le récipient le contenant afin d'homogénéiser notre échantillon prélevé.

Préparation du matériel

Placer la capsule découverte et son couvercle dans l'étuve au moins une heure à la température de $90\pm 1^\circ\text{C}$. Couvrir ensuite la capsule et la placer dans le dessiccateur. Laisser refroidir la capsule à la température ambiante pendant 30min. Et la peser à 0, 1mg.

Prise d'essai

Introduire rapidement environ 5gr (5ml) de l'échantillon dans la capsule, replacer le couvercle et peser immédiatement, à 0,1mg près.

Détermination

Découvrir la capsule et la placer avec son couvercle dans l'étuve pendant cinq heures. Laisser refroidir la capsule à température ambiante dans un dessiccateur pendant 30min, et la peser à 0,1mg près.

Effectuer deux déterminations sur le même échantillon pour essai.

Expression des résultats

La teneur en eau, exprimée en pourcentage en masse de produit, est donnée par la formule

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

Où

m_0 : la masse, en grammes, de la capsule vide et son couvercle

m_1 : est la masse, en grammes, de la capsule, du couvercle et de la prise d'essai avant dessiccation.

m_2 : est la masse, en grammes, de la capsule, du couvercle et de la prise d'essai après dessiccation. Prendre comme résultat la moyenne des deux déterminations si les conditions de répétabilité sont remplies.

$$EST = 100 - H\%$$

III- Dosage des cendres (AFNOR 1980).

Principe

Une évaporation à sec d'une quantité connue du produit, puis incinération à une température comprise entre 530-600°C dans un four à moufle, pendant 4 heures et refroidissement dans un dessiccateur.

Mode opératoire

- Placer la capsule dans un four à moufle l'étuve au moins une heure à la température de $90\pm 1^{\circ}\text{C}$. Placer ensuite la capsule dans le dessiccateur. Laisser refroidir la capsule à la température ambiante pendant 30min. Et la peser à 0,1mg.
- Introduire rapidement environ 10gr (10ml) de l'échantillon dans la capsule, et peser immédiatement, à 0,1mg près.
- Faire évaporer à sec au dessus du bain d'eau bouillante.
- Après dessiccation complète, calciner dans le four à une température comprise entre 530 et 600°C jusqu'à obtention de cendres blanches (ou presque blanches).
- Laisser refroidir la capsule à température ambiante dans un dessiccateur pendant 30min, et la peser à 0,1mg près.

Expression des résultats

$$\%_{\text{cendres}} = \frac{P_i - P_0}{\text{Prise d'essai}} \times 100$$

Où

P_i : poids de capsule + échantillon (après incinération) (530 à 600°C) en grammes.

P_0 : poids de la capsule vide en grammes.

IV- Dosage de la matière grasse (AFNOR, 1980)

La concentration de la matière grasse du lait est normalement comprise entre 35 et 45gr/l. dans les pays de la CEE, elle doit être supérieure à 36g/l pour le lait entier à la vente.

La méthode Gerber est la méthode prévue par la législation pour le paiement du lait à la qualité. Elle sert de méthode de référence à la spectrométrie infrarouge qui est automatisable et qui sert de méthode de routine.

Le lait est agité dans un butyromètre, avec de l'acide sulfurique et de l'alcool iso amylique. L'acide sulfurique concentré dissout la caséine et les phosphates solubles du lait. L'alcool iso amylique facilite la séparation de la matière grasse. Celle-ci est liquéfiée par l'augmentation de la température.

La centrifugation rassemble dans la partie graduée du butyromètre la matière grasse liquéfiée qui forme une couche claire, transparente. Son volume est déterminé 65-70°C.

Mode opératoire

Se munir de lunette de sécurité et de gants. Travailler si possible sous hotte au cours de la première de la manipulation

- Bien mélanger l'échantillon avant prélèvement. Lorsque le lactosérum repose, la matière grasse a tendance à remonter en surface.
- Dans un butyromètre, mettre 10ml d'acide sulfurique concentré ($d=1,82$).
- Ajouter doucement 11ml de l'échantillon à analyser et 1ml d'alcool iso amylique.
- Boucher et agiter en se protégeant de la chaleur qui se dégage.
- Centrifuger dans une centrifugeuse Gerber à 1100tr/min, pendant 5 minutes.
- Mettre le tube au bain marie type à 70°C pendant 10minutes sans le retourner.
- Avec le bouchon, faire correspondre le début de la matière grasse avec le 0 du butyromètre et lire directement la teneur en matière grasse.
- Vider le butyromètre dans un récipient approprié car le mélange est encore un acide concentré.

V- Dosage du lactose (AFNOR, 1986)

Principe

Défécation du lait par l'héxacyanoférate de potassium à 15% et l'acétate de zinc à 30%. Mesurer l'activité optique du filtrat et calculer la teneur en lactose.

Mode opératoire

Dans un bécher de 100ml, peser 10gr de l'échantillon, ajouter en plusieurs fractions 50ml d'eau tiède 50à6°C. Agiter à l'aide d'une baguette entre chaque addition jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

Verser dans une fiole jaugée de 100ml et rincer à plusieurs reprises le bécher. Ajouter 3ml de l'héxacyanoférate de K agiter et 3ml d'acétate de zinc agiter refroidir la solution. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée, ajouter à pipette 1ml d'eau pour tenir compte du volume du précipité agiter laisser reposer 15mn. Filtrer, le filtrat doit être limpide. Déterminer la rotation optique du filtrat à 20°C.

Calcul

Teneur en lactose hydrate exprimé en g% est

$$L = \frac{100 \times \alpha}{\alpha D \times l} \times \frac{100}{E}$$

αD : Pouvoir rotatoire spécifique du lactose soit 52,4.

α : Rotation optique du filtrat.

l : longueur du tube polarimétrie: 2dcm.

E : prise d'essai.

V- Dosage des chlorures par la méthode Charpentier- Volard (Rodier, 1996)

Principe

Le dosage de chlorures a une grande importance puisqu'il permet de contribuer à la détection des laits anormaux et il permet de calculer la C.M.S d'un lait ce qui est important pour la détection des fraude par mouillage.

Le dosage des chlorures se fait sur le filtrat obtenu après défécation du lait par ferrocyanure de potassium.

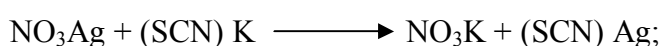
1). Défécation du lait

Le lait contient différentes substances, en particulier, de la matière grasse et des protéides qui gênent le dosage des chlorures. Pour cette raison on le défèque. La défécation du lait consiste en une précipitation des protéines qui en précipitant la matière grasse et une partie des phosphates.

2). Dosage par la méthode Charpentier – Volard

On ajoute au filtrat acidifié par l'acide nitrique une quantité connue (en excès) d'une solution titrée de nitrate d'argent (AgNO_3). Les chlorures précipitent à l'état de ClAg selon la réaction: $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{ClNa} \longrightarrow \text{NO}_3\text{Na} + \text{ClAg}$

Le nitrate d'argent en excès, qui n'a pas réagi est dosé en retour par une solution titrée de sulfocyanure de potassium (S=C=N-K), (SCN). Le SCNK forme en présence de NO_3Ag en excès, un précipité de SCN- Ag insoluble suivant la réaction :



On utilise pour apprécier la fin de la réaction de l'alun ferrique ammoniacal, comme indicateur, tant que le milieu renferme encore du NO_3Ag , qu'il reste incolore et le SCNK précipite en SCNAg , sous forme de grumeaux blancs. Dès la fin de la réaction le SCNK en excès (goutte) réagit avec l'alun de fer pour former le $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ de couleur rouge.

Mode opératoire

- Défécation du lait (voir lactose)

- Dosage

Dans un bécher de 150ml mettre:

100ml de filtrat

1ml d'acide nitrique

5ml de nitrate d'argent 0,1N

2ml d'alun de fer

Une pincé de carbonate de calcium pur

Après agitation, on titre par une solution de sulfocyanure de potassium jusqu'au l'apparition d'une coloration rouge.

Expression des résultats

$$\% \text{NaCl} = (5-V) \times 0,585$$

V: Chute de la burette

VI- Détermination de la teneur en phosphore (AFNOR, 1986)

i. Principe

Minéralisation par voie sèche de la prise d'essai. Dissolution des cendres dans une solution d'acide chlorhydrique.

Formation de bleu de molybdène par addition d'une solution de molybdate de sodium acide ascorbique. Mesurage spectrométrique, à une longueur d'onde de 820nm, de la coloration bleue obtenue.

ii. Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue et l'eau distillée ou désionisée exempte de phosphore

2. acide chlorhydrique (HCl) environ 1N
3. molybdate – acide ascorbique, solution

2.1. Molybdate de sodium, solution.

Dissoudre 12,5gr de molybdate de sodium dihydraté ($\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans une solution d'acide sulfurique à 5 mol/l. compléter avec cette solution d'acide sulfurique à 500ml et agiter.

2.2. Acide ascorbique, solution.

Dissoudre 10gr d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) dans de l'eau, compléter à 200ml, agiter.

Note: cette solution ne se conserve pas.

2.3. Mélange des solutions

Immédiatement avant utilisation, mélanger 25ml de la solution 2,1 avec 10ml de la solution 2,2 ; compléter à 100ml avec de l'eau et agiter.

3. phosphore, solution étalon, correspondant à 100 μg de P par ml

Sécher pendant au moins 48h environ 1g de dihydrogénéorthophosphate de potassium (KH_2PO_4) dans un dessiccateur muni d'un agent déshydratant efficace, par exemple de l'acide sulfurique concentré.

Dissoudre dans de l'eau 0,439g du phosphate préalablement séché, compléter à 1000ml et agiter.

1. phosphate, solution étalon diluée, correspondant à 10 μg de P par ml.

Prélever à l'aide d'une pipette, 10ml de la solution étalon de phosphore (3) et les introduire dans une fiole de 100ml. Compléter au trait de jauge et agiter.

iii. Mode opératoire

❖ Préparation de l'échantillon

Avant l'analyse, porter l'échantillon à $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ et le mélanger soigneusement. Si l'on n'obtient pas une dispersion homogène de la matière grasse, chauffer lentement l'échantillon à 40°C , agiter doucement et refroidir à $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

❖ Détermination

- 1) Dans une capsule peser, à 1mg près, une prise d'essai de 10g environ de l'échantillon.
- 2) Faire évaporer à sec au dessus du bain d'eau bouillante.
- 3) Après dessiccation complète, calciner dans le four à une température comprise entre 500 et 550°C jusqu'à obtention de cendres blanches (ou presque blanches).
- 4) Couvrir la capsule d'un verre de montre et laisser refroidir.

- 5) Ajouter 2à 3ml de la solution d'acide chlorhydrique pour dissoudre les cendres puis diluer avec de l'eau distillée.
- 6) Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 100ml, rincer le verre de montre et la capsule à plusieurs reprises et recueillir les eaux de lavage dans la fiole. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Agiter puis filtrer.
- 7) Prélever 10ml de filtrat, les introduire dans une fiole jaugée de 100ml. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. agiter.
- 8) Prélever 2ml de cette solution et les introduire dans une fiole de 50ml. Ajouter environ 25ml d'eau distillée puis 20ml de la solution molybdate –acide ascorbique. Compléter au trait de jauge avec de l'eau et agiter.
- 9) Placer la fiole dans un bain d'eau bouillante et l'y maintenir pendant 15min.
- 10) Refroidir la fiole dans un bain d'eau froide, jusqu'à température ambiante.
- 11) Dans un délai ne dépassant pas 1h, mesurer l'absorbance de la solution par rapport à celle de la solution de l'essai à blanc à une longueur de 820nm.

❖ Courbe d'étalonnage

- Dans une série de cinq fioles jaugées de 50ml introduire à l'aide d'une pipette, respectivement 0, 1, 2, 3 et 5ml de la solution étalon diluée c'est-à-dire l'équivalent respectivement de 0 (valeur de 0 de la courbe), 10, 20, 30 et 50 μ g de P. compléter le contenu de chaque fiole à 20ml environ avec de l'eau.
- Ajouter au contenu de chaque 20ml de la solution de molybdate – acide ascorbique. Compléter au trait de jauge avec de l'eau et bien mélanger. Procéder ensuite comme spécifiée en (9).
- Refroidir les fioles dans un bain d'eau froide, jusqu'à la température ambiante.
- Dans un délai ne dépassant pas 1h, mesurer l'absorbance de chacune de ces solutions d'étalonnage par rapport à l'eau, à une longueur d'onde de 820nm.
- Tracer la courbe de ces absorbances en fonction des quantités de phosphore ajoutées.

❖ Essai à blanc.

Effectuer un essai à blanc en suivant le mode opératoire spécifiée précédemment.

Expression des résultats

Mode de calcul

La teneur en phosphore, exprimée en pourcentage en masse, est égale à:

$$\frac{m_1}{20m_0}$$

Où

m_0 est la masse, en gramme, de la prise d'essai.

m_1 est la masse, en microgrammes, de phosphore lue sur la courbe d'étalonnage (ou calculée à partir de la courbe de régression par la méthode des moindres carrés)

Exprimer le résultat avec deux décimales.

VII- Dosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl (M. Gavrilovic ; et al ; 1996)

Principe

2. Minéralisation

On minéralise les substances organiques contenues dans la prise d'essai, par traitement de l'acide sulfurique concentré et à chaud. Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène moléculaires sont minéralisés à l'état de dioxyde de carbone et d'eau: l'azote moléculaire est libéré à l'état d'ammoniac qui, au présence de l'excès d'acide sulfurique, se retrouve à l'état de sulfate d'ammonium.

C

O \longrightarrow CO₂ + H₂O

H

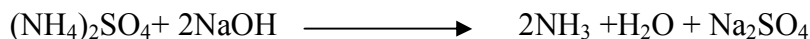
La minéralisation est lente, on l'accélère par des catalyseurs. Parmi ces derniers il y a lieu de distinguer:

- b. Les catalyseurs proprement dit qui facilitent la minéralisation: sel de cuivre, de sélénium, oxyde de mercure, de cuivre, peroxyde d'hydrogène, oxalate de potassium, permanganate de potassium, etc.
- c. Les substances destinées à élever la température d'ébullition du liquide pendant la minéralisation. On utilise généralement le sulfate de sodium ou de préférence le sulfate de potassium. Elles sont introduites en quantité suffisante pour élever la température

d'ébullition à une valeur comprise entre 360°C et 380°C environ à la fin de la minéralisation. Ces deux catégories de substance sont souvent mélangées à l'avance, on obtient alors un réactif dit "catalyseur composé".

3. Alcalinisation et extraction de l'ammoniac par distillation

Le sulfate d'ammonium formé au cours de la minéralisation, se décompose en présence d'un excès d'hydroxyde de sodium concentré et à chaud:



L'ammoniac libéré est distillé et recueilli dans de l'acide borique à 4%.

4. Dosage

L'ammoniac recueilli dans une solution d'acide borique à 4% dont l'excès est dosé par l'acide sulfurique (0,1N). En présence d'indicateur (rouge de méthyle).

Mode opératoire

1) Minéralisation

Dans un matras de minéralisation on introduit 10 gr de substance à analyser, 2gr de sélénium, 6gr de sulfate de potassium et 20ml d'acide sulfurique concentré, une bille de verre pour régulariser l'ébullition. Agiter et placez le matras dans le digesteur. Déclenchez le chauffage et régler le thermostat à une température de 400°C pendant 30mn, lorsque le contenu devient limpide arrêter le chauffage.

2) Distillation

Diluer le contenu du matras de minéralisation par addition progressive de 50ml d'eau distillée.

Le bout réfrigérant doit plonger au fond d'un bécher contenant 20ml d'acide borique à 4%. Alcaliniser le contenu du matras en introduisant 50ml de NaOH (33%)
Distiller en chauffant modérément et régulièrement l'entraînement de l'ammoniac se produit rapidement. Durée de la distillation est 3mn

3) Dosage de NH₃

Après la distillation titrez la solution contenant NH₃ avec une titrés d'acide sulfurique (0,1N) jusqu'au virage soit V la chute de la burette.

Expression des résultats

$$NT = \frac{TH_1 \times V_1}{E} \times 14$$

$$NNP = 0,987 \times V_2 \times 0,014 \times \frac{1000}{20} \times TH_2 \frac{100}{40}$$

$$\text{Protéines} = (NT - NNP) \times 6,38$$

V_1 : Volume d' H_2SO_4 à 0,1N

V_2 : Volume d' H_2SO_4 à 0,02N

E : Prise d'essai.

TH₁: Titre d' H_2SO_4 pour l'azote total

TH₂: Titre d' H_2SO_4 pour l'azote non protéique.

VIII- Détermination de la demande chimique en oxygène (Franck ; P, 2002)**Préparation des réactifs**

- Acide sulfurique concentré $d=1,84$
- Acide sulfurique à environ 4mol/l
 - Ajouter à environ 500ml d'eau distillée. 220ml d'acide sulfurique concentré.
 - Laisser refroidir et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée.
- Acide sulfurique- sulfate d'argent
 - Ajouter 10g de sulfate d'argent ($AgSO_4$) à 40ml d'eau distillée.
 - Ajouter 960ml d'acide sulfurique concentré.
 - Agiter et laisser reposer 1 à 2 jours.
- Sulfate de fer (II) et d'ammonium ou sel de mohr $[(NH_4)_2 Fe (SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ à 0,12 mol/l
 - Dissoudre 47,0g de sulfate de fer (II) et d'ammonium dans de l'eau distillée.
 - Ajouter 20ml H_2SO_4 concentré, refroidir et diluer à 1000ml. Cette solution doit être étalonnée journallement.
- Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) à 0,04mol/l et contenant le sulfate de mercure (II).
 - Dissoudre 80g de sulfate de mercure dans 800ml d'eau distillée.
 - Ajouter avec précaution 100ml H_2SO_4 concentré. Laisser refroidir et ajouter 11,767g de dichromate de potassium, préalablement séché à $105^\circ C$ pendant 2h.

- Transvaser dans une fiole jaugée de 1 l et compléter au volume avec de l'eau distillée. (cette solution est stable pendant 1 mois).
- Ferroïne
- Dissoudre 0,7g de sulfate de fer (II) dans de l'eau distillée.
- Ajouter 1,50g de phénantroline-1,10 monohydrate et agiter jusqu'à dissolution.
- Diluer à 100ml. (cette solution est disponible, prête à l'usage, dans le commerce).

Mode opératoire

Avant le prélèvement de la prise d'essai, l'échantillon doit être soigneusement homogénéisé par agitation du flacon. Dans le cas d'un prélèvement avec une pipette, utiliser une pipette de 10ml à un trait de classe B ayant un faible temps d'écoulement. Si la quantité de matières en suspension est trop élevée, utiliser une fiole jaugée large ouverture.

- Dans un tube à fond plat de DCO, introduire:
 - 10ml d'eau à analyser;
 - 5ml de $K_2Cr_2O_7$ (qui contient 0,4gr de $HgSO_4$).
- Si la valeur de la DCO est supposée excéder 700mg/l, procéder à une dilution de manière à obtenir une valeur comprise entre 350 et 700mg/l.
- Ajouter quelques granules régulateurs d'ébullition et homogénéiser.
- Ajouter lentement et avec précaution 15ml d'acide sulfurique- sulfate d'argent en agitant soigneusement le tube et en le refroidissant sous un courant d'eau froide ou dans un bain de glace de façon à éviter toute perte de substances organiques volatiles.

Attention : ce réactif contient de l'acide sulfurique concentré, c'est pourquoi, au cours de sa manipulation, il est impératif de porter des lunettes de protection.

Il faudra répartir une partie de ce réactif sur le col du tube afin d'assurer l'étanchéité et d'éviter une soudure irréversible du tube avec le réfrigérant après ébullition.

- Mettre le réfrigérant et porter à ébullition 2 heures dans un bloc chauffant.
- Laisser refroidir et laver la paroi interne du réfrigérant à l'eau distillée en recueillant les eaux de lavage dans le tube.
- Sortir le réfrigérant, compléter à environ 75ml avec de l'eau distillée (par rapport à un tube contenant 75ml d'eau distillée) et laisser refroidir à température ambiante.
- Titrer l'excès de $K_2Cr_2O_7$, par la solution de sel de mohr en présence de 1 à 2 gouttes de ferroïne (virage bleu-vert au brun -rouge). Noter V_E ml.

Essai à blanc

Dans un tube à DCO, introduire 10ml d'eau distillée, puis suivre le même protocole que pour l'essai. Noter V_T ml.

Expression des résultats

La demande chimique en oxygène DCO, exprimée en g d' O_2/l , est donnée par la formule de la norme :

$$DCO = \frac{8000 \times (V_T - V_E) \times T}{V}$$

V_T : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

V_E : volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml).

V : volume de la prise d'essai en (ml).

T : titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium exprimée en moles par litre, de la solution de sel de mohr déterminée par étalonnage.

Si une dilution a été réalisée, il faudra multiplier le résultat par l'inverse de la dilution.

IX- Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅) (Rodier, 1996)

- Mettre l'échantillon dilué selon sa charge organique dans des fioles spécifiques à la DBO- mètre.
- Puis placés dans une enceinte thermo statée à $20^{\circ}C \pm 2$ pendant cinq jours.
- Les valeurs sont directement lues sur le bouchon de la bouteille.

X- dosage des protéines par la méthode BRADFORD

Le dosage des protéines totales dans nos échantillons de retentât et de permeat prélevés lors de l'ultrafiltration et lors du diafiltration a été réalisé selon la méthode de BRADFORD (1976) ; c'est une méthode colorimétrique qui permet la détermination des concentrations d'une solution protéique.

1. Principe

La méthode de BRADFORD est basée sur la variation de coloration du bleu brillant de coomassie G250 lorsqu'il se fixe aux protéines. L'intensité de coloration est proportionnelle à la quantité de protéine dans le milieu ; la DO est déterminée à 597nm au spectrophotomètre.

2. Réactifs

- 100mg de bleu de coomassie G250 ;
- 100ml d'acide phosphorique à 85% ;
- 50ml d'éthanol à 95% ;
- q.s.p. 1000ml d'eau distillée.

Ce réactif peut être conservé pendant 1mois à 4°C à l'obscurité.

- BSA 0,1%
- Tampon phosphate de sodium (0,2M, pH 5,2)

3. Mode opératoire

-Elaboration de courbe d'étalonnage

Préparation d'une solution mère de BSA à 0,1g dans 100ml d'eau distillée à partir de cette solution on prépare des dilutions de concentrations croissantes représentées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Courbe étalon de BSA

N° du tube	1	2	3	4	5	6
BSA (µl)	0	20	40	60	80	100
Tampon (µl)	100	80	60	40	20	0
Réactif de Bradford (ml)	5	5	5	5	5	5

Les six tubes sont incubés à la température ambiante pendant 10mn à l'abri de la lumière.

Les D.O sont déterminées à 597nm au spectrophotomètre contre le blanc.

La courbe étalon de la D.O en fonction de la concentration en BSA est ensuite tracée.

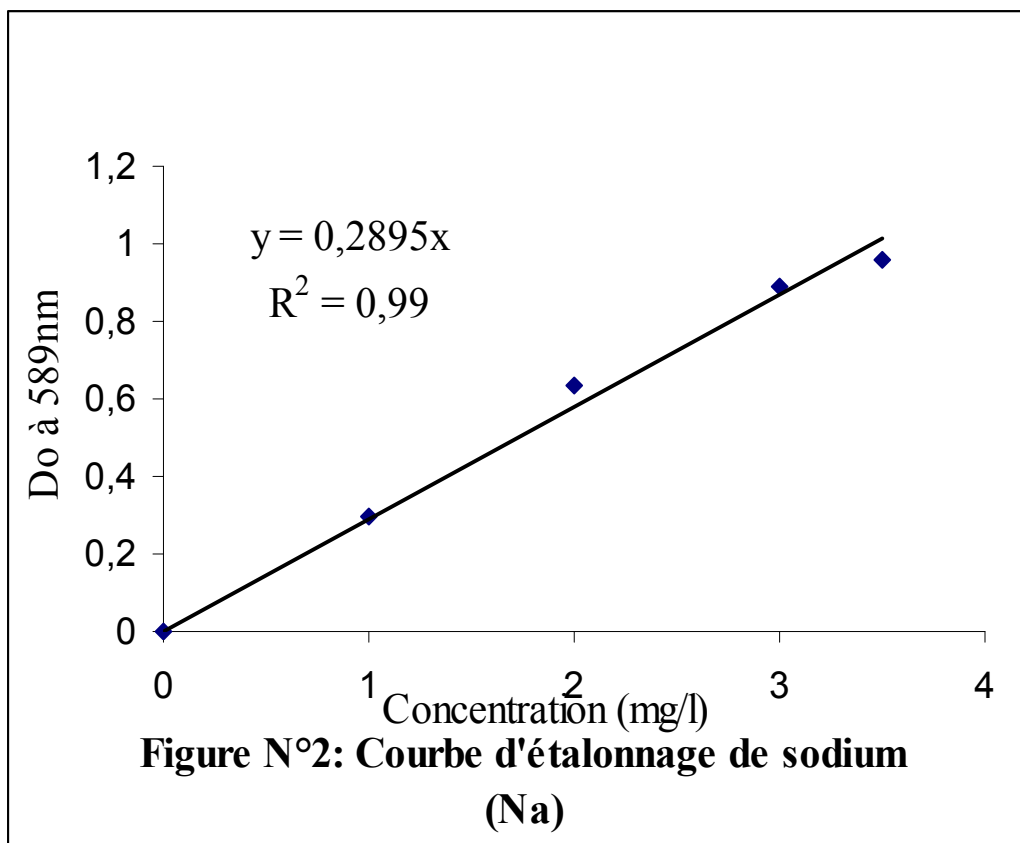
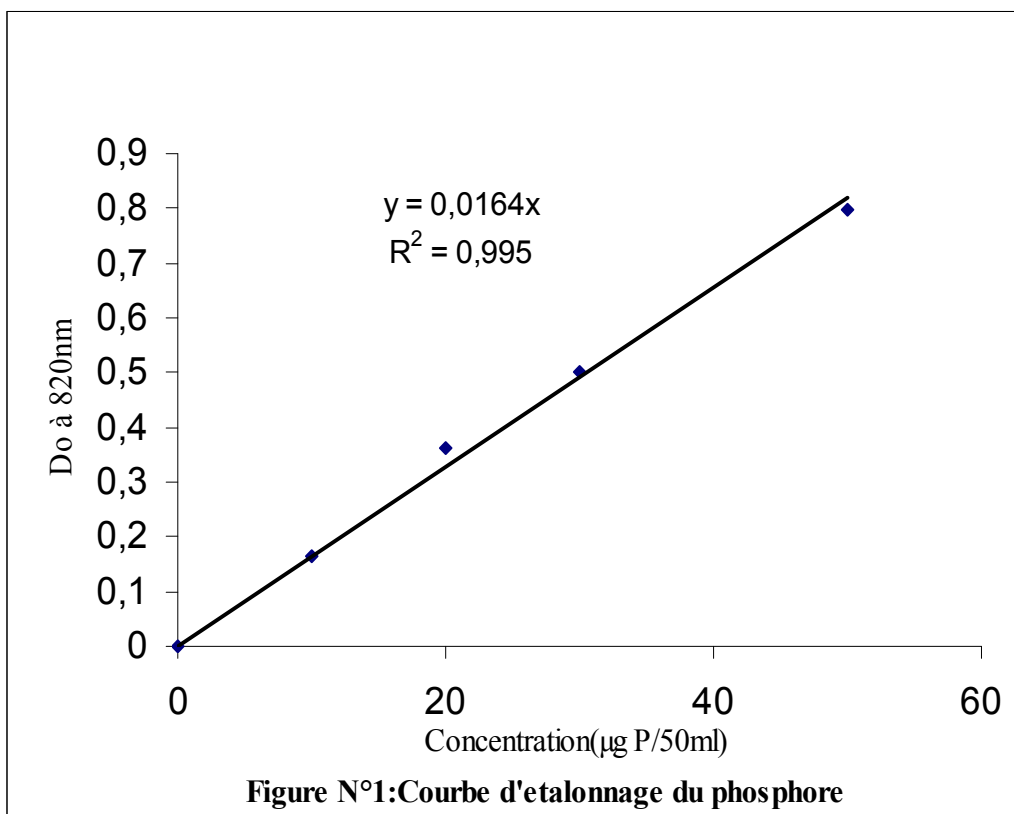
-Préparation de la solution protéique à doser

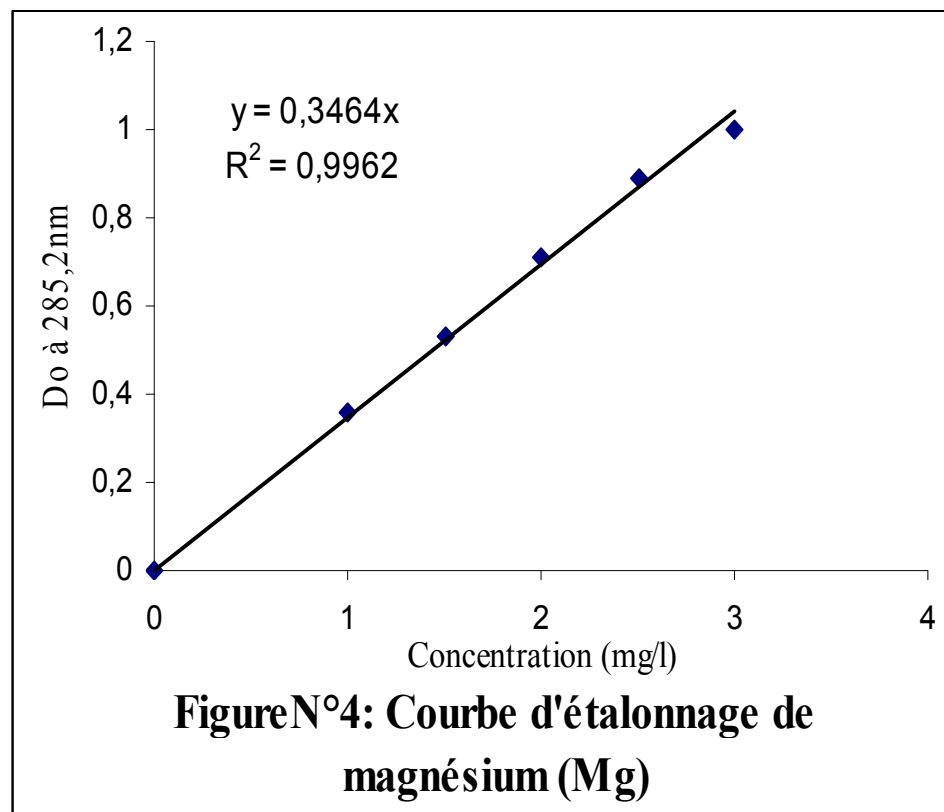
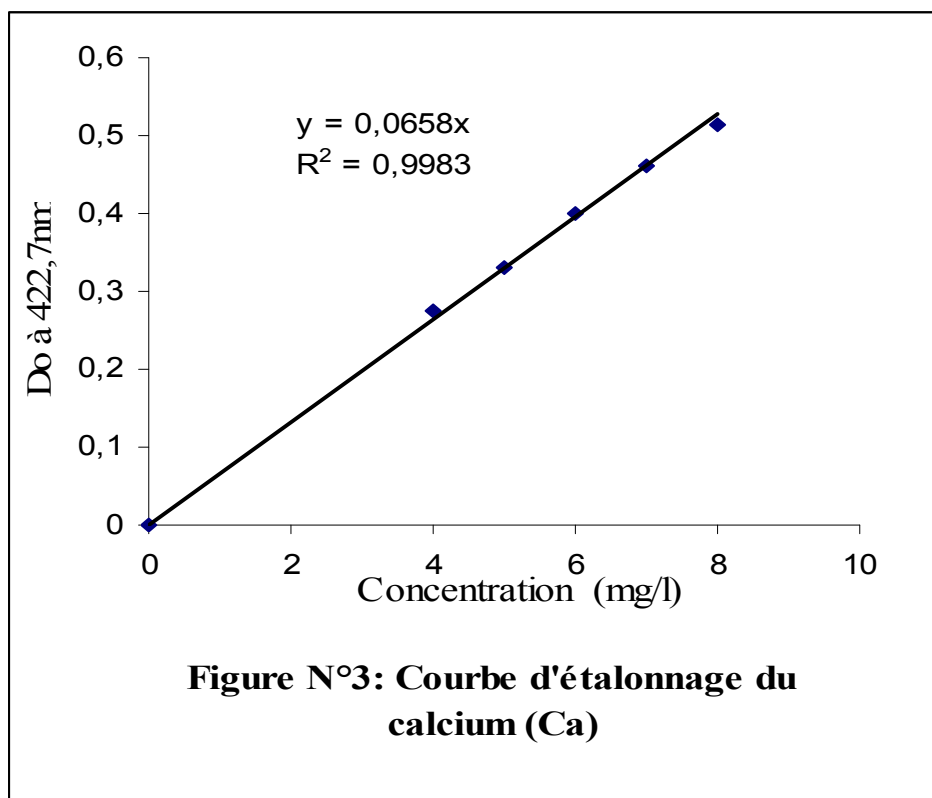
Les tubes à doser sont préparés selon le tableau suivant :

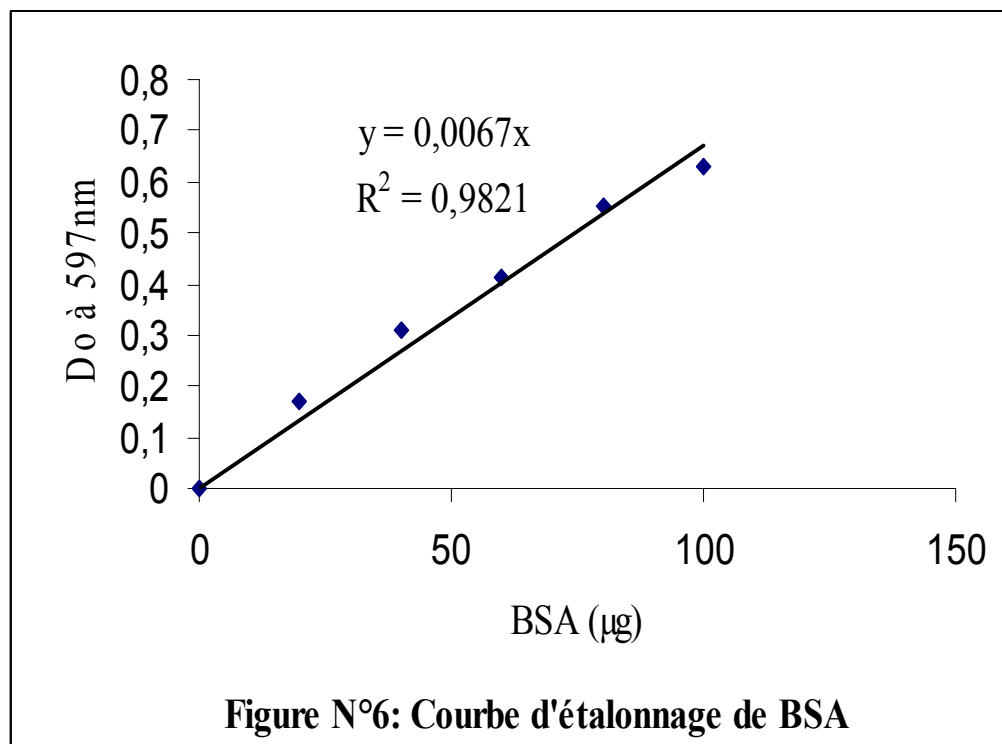
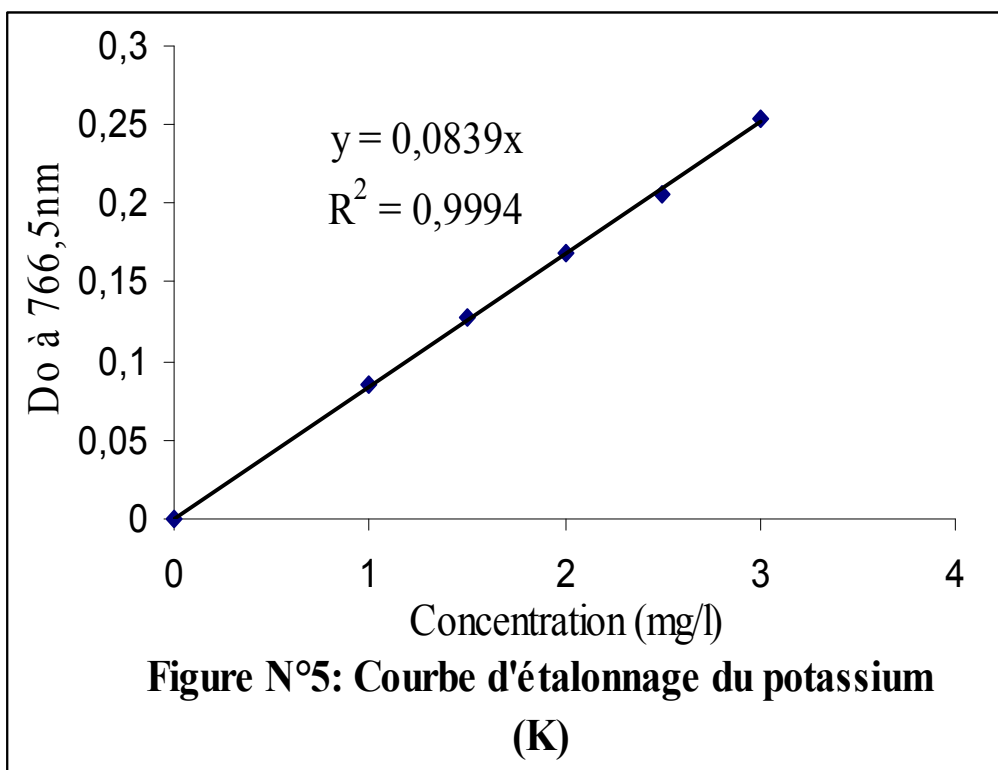
Tableau 2 : Détermination de la concentration en protéines de nos échantillons

N° de tubes	1	2
Echantillon (µl)	10	20
Tampon (µl)	90	80
Réactif de Bradford (ml)	5	5

Annexe 2







Annexe 3

Nettoyage de la membrane

I- rinçage

- ajuster la pompe pour délivrer un débit de retentât de 40ml/min, les valves sont complètement ouvertes.
- Doucement on serre la valve de retentât pour augmenter la pression de retour d'une façon que la pression d'alimentation ne dépasse pas 2bar.
- Faire pomper 500ml d'eau distillée pour le rinçage.

II- nettoyage après utilisation

➤ rinçage pour éliminer la matière organique

- ouvrir la valve de retentât et fermer la valve de permeat.
- mettre en marche la pompe, augmenter la vitesse jusqu'à un débit au niveau de retentât égal à 50-80ml/min.
- réaliser le rinçage avec 200ml d'eau distillée.
- Rinçage comme dans (I).

➤ Ajout et circulation de l'agent de nettoyage

Nettoyage basique

- faire circuler la solution de nettoyage (NaOH à 0,5N + NaOCl à 200 ppm) chaude ($t^{\circ}=35$ à 45°C), avec les deux sorties (retentât et permeat dans le réservoir) et les valves ouvertes.
- Augmenter la vitesse de la pompe pour délivrer un débit de 50-80ml/min au niveau de retentât.
- Ajuster la valve de retentât pour générer une pression de 2bar a ce niveau.
- Faire circuler la solution de nettoyage pendant 2 à 3min.
- Ouvrir la valve de retentât et fermer la valve de permeat.
- Ajuster la vitesse pour avoir un débit au niveau de retentât de 50-80ml/min.
- Faire circuler la solution de nettoyage avec recirculation de retentât pendant 45 à 60min.
- Rinçage avec de l'eau distillée comme dans I.

Nettoyage acide

- ce type de nettoyage est réalisé avec une solution acide de H_2NO_3 à 0,1N dans les mêmes conditions que le nettoyage basique.
- Rinçage comme dans I avec de l'eau distillée.

Perméabilité de l'eau normalisée

Détermination de la perméabilité de l'eau normalisée pour la capsule Minimate TFF

La perméabilité de l'eau est une fonction de la résistance hydraulique de la membrane à une pression transmembranaire (TMP) donnée. Elle est liée à la taille de pores, à la profondeur de pores, et au nombre de pores par unité de surface. Elle est sensiblement affectée par la température. La perméabilité à l'eau peut être employée comme norme pour mesurer l'efficacité d'un régime de nettoyage après le traitement d'un échantillon.

Il est nécessaire de calculer la perméabilité de l'eau normalisée (NWP) original de la capsule Minimate TFF car elle est employée comme base pour déterminer le rétablissement de la membrane, c.-à-d., comment efficacement la membrane a été nettoyée.

Ce procédé devrait être exécuté avec toutes les nouvelles capsules de Minimate TFF après le rinçage et des étapes de sanitization ont été exécutées. Le NWP original est déterminé en traçant les taux de flux de filtrat de l'eau à plusieurs pressions transmembranaire, en général 0.3 - 1 bar (5 - 15 psi) pour des membranes d'UF. À partir du graphique, le NWP original est calculé à 0.7bar (10psi).

Cette valeur est choisie pour faciliter le calcul. La qualité de l'eau devrait être « l'eau pour l'injection » (WFI) ou eau dés ionisée filtré par minimum $0.2\mu m$. Les taux de perméabilité à l'eau "normaux" sont calculés à une température du $20^\circ C$ en employant un facteur de correction de la température (TCF de $20^\circ C$) donné dans le tableau 4.

Pour les capsules Minimate TFF qui sont réutilisées à partir de ce moment là, les besoins de NWP seulement soient mesurés et déterminés à un TMP de 0.7bar (10psi). Le NWP devrait être mesuré avant le traitement et de nouveau après nettoyage.

Pour déterminer le NWP, un indicateur de pression est exigé sur les ports d'alimentation et de retentât. La pression de filtrat devrait être zéro (0) où aucune restriction à la ligne de filtrat et que la ligne de filtrat est ouverte à l'atmosphère.

Recycler les jets de filtrat et de retentât de nouveau au réservoir d'alimentation pour réduire au minimum le volume de l'eau requis.

Enlever l'air du retentât

Tout l'air doit être enlevé du canal de retentât avant de déterminer le NWP car les bulles d'air réduiront le secteur efficace de filtration, ayant pour résultat des basses valeurs de NWP.

Allumer et augmenter la vitesse de pompe pour produire d'un débit de retentât de 80-100 ml/min. Arrêter et remettre en marche la pompe plusieurs fois. Observer si n'importe quel air est expulsé de la ligne de retentât quand la pompe est remise en marche. Si on n'observe aucun air, arrêter la pompe et procéder à la prochaine étape.

Détermination de la perméabilité de l'eau normalisée "original"

1. Serrer complètement la valve de retentât pour limiter l'écoulement de retentât. La ligne de filtrat devrait être ouverte.
2. Ajuster le débit d'alimentation pour produire une TMP approximative de 0.33 bar (5psi).
3. Mesurer le débit de filtrat et calculer le taux de flux en LMH (litres/m²/h).
4. Ajuster le débit d'alimentation pour donner une TMP approximative de 0.67 bar (10psi)
5. Mesurer le débit de filtrat et calculer le taux de flux en LMH (litres/m²/h).
6. Ajuster le débit d'alimentation pour donner une TMP approximative de 1.0 (15psi)
7. Mesurer le débit de filtrat et calculer le taux de flux en LMH (litres/m²/h).
8. Tracer le taux de flux de filtrat en fonction de TMP. C'une droite passe par zéro pour des pressions varient entre 0.3 - 1 bar (5 à 15 psi). À partir de la courbe déterminer le taux de flux de l'eau à 0.7 bar (10 psi).

Le tableau suivant peut être employée comme exemple pour enregistrer des données et des calculs.

Table 3.

Tableau pour l'enregistrement des données et NWP calculée

La température de Mesure: _____ TCF, °C _____

Feed Pressure psi/bar	Retentate Pressure psi/bar	Filtrate Pressure psi/bar	TMP psi/bar	Filtrate Flow Rate mL/min	Filtrate Flux Rate mL/min/cm ²	Filtrate Flux Rate LMH	Water Permeability LMH/TMP	NWP LMH/TMP @ 20°C)

TMP = $(P_{\text{alimentation}} + P_{\text{retentât}})/2 - P_{\text{filtrat}}$ (Assume P_{filtrat} est "0" S'il y a aucun indicateur de pression au niveau de filtrat)

Taux de flux de filtrat (ml/min/cm²) = Débit de filtrat (ml/min) / surface membranaire de 50(cm²)

Pour convertir ml/min/cm² en LMH

LMH = ml/min/cm² x [1litre/1000ml x 60min/h x 10,000cm²/1m²] = ml/min/cm² x 600

Taux de flux de filtrat (LMH) = Taux de flux de filtrat (ml/min/cm²) x 600

Perméabilité de l'eau (LMH/TMP) = Taux de flux de filtrat (LMH) / TMP

NWP (LMH/TMP @ 20 °C) = Taux de flux de filtrat (LMH) x Facteur de Correction de température (TCF) à la température de fonctionnement

Table 4

Facteurs de Correction de température (TCF 20°C) pour la détermination de la perméabilité de l'eau normalisée

Temperature Correction Factors (TCF 20°C) for determining Normalizing Water Permeability							
T °C	TCF 20 °C	T °C	TCF 20 °C	T °C	TCF 20 °C	T °C	TCF 20 °C
11	1.271	21	0.978	31	0.781	41	0.641
12	1.235	22	0.955	32	0.765	42	0.629
13	1.202	23	0.933	33	0.749	43	0.618
14	1.169	24	0.911	34	0.734	44	0.607
15	1.139	25	0.890	35	0.719	45	0.596
16	1.109	26	0.871	36	0.705	46	0.586
17	1.081	27	0.851	37	0.692	47	0.576
18	1.053	28	0.833	38	0.678	48	0.566
19	1.027	29	0.815	39	0.665	49	0.556
20	1.000	30	0.798	40	0.653	50	0.547

Rétablissement de produit

Après le processus de concentration/ diafiltration, le produit doit être récupéré du système.

Produit dans le concentré

Après traitement, une partie significative du produit est sur la membrane sous forme de "couche de gel" et de besoins doit être récupéré de nouveau dans la solution avant que le système soit vidangé.

Le recyclage de l'amortisseur frais peut récupérer la majeure partie de cette couche de gel, mais peut de manière significative diluer le produit que tu as juste concentré. Le procédé suivant peut améliorer le rétablissement sans dilution significative. Le procédé réel peut devoir être changé selon la configuration de système de TFF.

Étape 1

Après concentration/diafiltration, ouvrir la valve de retentât et fermer la ligne de filtrat avec une valve ou de vis. Ajuster la pompe pour donner un débit de retentât de 40-50 ml/min. Circuler le produit pendant 5-10 minutes.

Étape 2

Arrêter la pompe. Mettre la tuyauterie de retentât dans un bûcher de collection. Mettre en marche la pompe et pomper lentement hors du produit dans le bûcher de collection. Arrêter la pompe juste avant que le volume dans le réservoir atteigne le fond. Ajouter au réservoir un volume d'eau égal au volume restant dans le système. Pomper hors du produit dans le bûcher de collection s'arrêtant juste comme le niveau de liquide atteint le fond du réservoir.(cette méthode déplace la plupart de produit restant à gauche dans les cassettes et le matériel). Enregistrer le volume rassemblé.

 tape 3

Ajouter assez de volume d'eau au réservoir d'alimentation pour permettre la circulation sans tirer d'air. Circuler pendant 10 minutes pour essayer de récupérer le produit additionnel. Le liquide restant dans le système peut être pompé dehors dans un récipient séparé en permettant à l'air d'être pompé par la capsule pour la déplacer. Une décision peut alors être prise si combiner ce volume avec le produit principal.