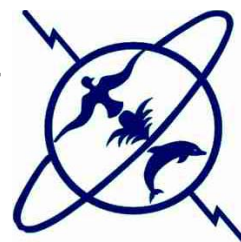




UNIVERSITÉ MOHAMMED V - AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES
Rabat



N° d'ordre CT6

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

EL KHABBAZE Hatim

Discipline : Chimie

Spécialité : Physico-chimie des Matériaux et Interfaces

Titre : Traitement des solutions modèles du lait par des membranes
de nanofiltration et d'osmose inverse.

Soutenue le : 07 Février 2008

Devant le jury

Président :

Murielle RABILLER-BAUDRY, PES (Université de RENNES 1, France)

Examineurs :

FRANCIS QUEMENEUR, PES (Université de Nantes, France)

Alami younsi S, PES (Faculté des sciences, Mohammedia)

kacem El Kacemi, PES (Faculté des sciences, Rabat)

Bernard CHAUFER, PES (Université de RENNES 1, France)

Ahmed BOUHAOUSS, PES (Faculté des sciences, Rabat)

«"Nous avons crée l'homme pour qu'il mène en permanence un combat pénible".
"Qu'il brave donc l'obstacle. Et qu'est-ce que l'obstacle? Affranchir un esclave ou nourrir un
jour de famine un proche parent, orphelin ou miséreux couchant à même la terre. Puis, être
ensuite de ceux qui ont cru et qui se sont recommandés la patience et se sont recommandés la
miséricorde"».

Je dédie ce travail

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et sœur : Cherifa, Abdellali, Rachid et Mohammed

Aux nouveaux venus dans la famille :

Yassine, Hind et Meryam

A mon Maître

Avant-propos

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Équipe Chimie et Ingénierie des Procédés, Sciences Chimiques de Rennes UMR CNRS 6226, et le Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA) de la faculté des sciences de Rabat.

J'aimerais premièrement remercier mes directeurs de thèse, Monsieur le Professeur B. CHAUFER, dont les compétences et la rigueur scientifique m'ont permis de mener à bien ce travail par sa présence constante, son soutien et sa générosité de tous les instants; et Monsieur le Professeur K. EL KACEMI qui m'a accueilli aussi chaleureusement dans son équipe pour m'avoir initié à la recherche, pour ses marques de confiance et pour ses conseils avisés.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Béatrice BALANNEC, maître de conférence à l'Université de Rennes 1, pour ses conseils et son soutien de chaque instant pendant ces trois années au CIP.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Francis QUEMENEUR, Professeur à l'Université de Nantes et à Monsieur Saad ALAMI-YOUNSSI, Professeur à l'Université Mohammedia, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail en qualité de rapporteurs et de membres du jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame M. RABILLER-BAUDRY Professeur à l'Université Rennes 1 pour avoir accepté la présidence du jury

Je remercie également Monsieur Ahmed BOUHAOUSS Professeur à l'Université Mohammed V-Agdal d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie tous mes collègues et mes amis qui m'ont soutenu pendant toute la durée de ma thèse : Khaoula, David, Lydie, Thierry, Jean-Luc, Florence, Habib, Houda, Adil, Zouhir, Saïd, Rosalie, Fabien, Jalal, Laatiriss, Hassan, Khalid, Eloujdi, Marrou, Ha, Driss, Rachid, Mohamed, Ahmed, Elbachir, Mouloud, Brahim, François, Abderrahim, Abdelghani, Yahya, Abdelaziz,

Sommaire

Liste des abréviations	13
Introduction générale.....	19
Chapitre I : Etude bibliographique	25
I-1-Introduction	27
I-2- Les procédés membranaires	27
I-2-1. Généralités sur les membranes	27
I-2-1-1. Définition de la membrane.....	27
I-2-1-2. Classification des membranes.....	28
I-2-1-3. Caractéristiques des membranes	29
I-2-2. Les procédés membranaires à gradient de pression	31
I-2-2-1. Microfiltration (MF)	31
I-2-2-2. Ultrafiltration (UF).....	31
I-2-2-3. Nanofiltration (NF).....	31
I-2-2-4. Osmose inverse (OI)	32
I-2-3. Mise en oeuvre des membranes	32
I-2-3-1. Écoulement frontal.....	32
I-2-3-2. Écoulement tangentiel.....	33
I-2-4. Configuration des modules.....	34
I-2-4-1- Module plan ou filtre-presse.....	34
I-2-4-2- Modules spirales (SW).....	34
I-2-4-3- Modules tubulaires	34
I-2-4-4- Modules fibres creuses	34
I-3. Les mécanismes de transfert de matière en osmose inverse et en nanofiltration	35
I-3-1. Modèle du tamis moléculaire (taille)	35
I-3-2. Modèles théoriques des flux de perméation.....	35
I-3-2-1- Convection - diffusion.....	36
I-3-2-2- Osmose inverse: modèle de Solubilisation - Diffusion et modèle osmotique	40
I-3-2-3- Résistances en séries	41
I-3-2-4- Modèle associant modèle osmotique et résistances en séries	41
I-3-2-5- Modèle du gâteau	42
I-3-3. Effet de charges en nanofiltration	43
I-4- Facteurs limitant le flux de perméat en osmose inverse et en nanofiltration	44
I-4-1- Polarisation de concentration.....	44
I-4-2. Colmatage.....	45
I-4-3. Flux critique et flux limite.....	45
I-4-3-1- Flux limite.....	45
I-4-3-2- Flux critique	46
I-5- Les fluides laitiers	48
I-5-1-Lait et lactosérum.....	48
I-5-1-1. Lait : Composition et caractéristiques.....	48
I-5-1-2- Lactosérum : Composition et caractéristiques.....	50
I-5-2-Osmose inverse et nanofiltration du lait et du lactosérum.....	51
I-5-2-1. Osmose inverse du lait et du lactosérum	51
I-5-2-2. Nanofiltration du lait et du lactosérum.....	55
I-5-3- Origine et caractéristiques des effluents laitiers	58
I-5-3-1-Origine.....	58

I-5-3-2- Caractéristiques de quelques effluents laitiers marocains.....	60
I-5-4- Traitement des effluents de laiteries par les procédés à membranes	63
I-6- Conclusion.....	65
Chapitre II : Matériels et méthodes	67
II-1- Pilote de filtration tangentielle avec membrane spirale.....	69
II-1-1- Description du pilote	69
II-1-2- Membranes spirales	71
II-2- Protocoles de filtration.....	71
II-2-1- Flux à l'eau	71
II-2-2- Filtration	71
II-2-3- Nettoyage.....	72
II-3- Grandeurs calculées	73
II-3-1- Facteur de réduction volumique FRV	73
II-3-2- Résistances hydrauliques	74
II-4- Composés laitiers.....	74
II-5- Techniques analytiques.....	75
II-5-1-Extrait sec total (EST)	75
II-5-2- Mesure des concentrations (osmoles) et calcul des pressions osmotiques.....	75
II-5-3- Dosages du lactose, du lactate et du citrate par HPLC.....	78
II-5-4- Dosage des protéines et du lactose par FTIR ATR	78
II-5-5- Dosage des ions chlorures par potentiométrie.....	79
Chapitre III : Osmose inverse de solutions modèles du lait : Rôle de la pression osmotique et du colmatage	81
III -1- Introduction	83
III-2- Caractéristiques des solutions modèles	84
III-3-Influence des conditions hydrodynamiques : débit de recirculation (Q_r) et pression transmembranaire (ΔP).....	85
III-3-1- Flux de perméation du lactosérum et du lait écrémé.....	85
III-3-2- Calcul de la vitesse linéaire et du nombre de Reynolds	86
III-4-Solutions modèles en recyclage total.....	88
III-4-1- Effet de la pression osmotique des petites molécules: lactose et espèces chargées	88
III-4-1-1- Flux de perméation du lactose et du SMUF en fonction de ΔP	88
III-4-1-2- Pression osmotique extrapolée à $J_v=0$	89
III-4-1-3- Pressions osmotiques du lactose à la paroi calculées par le modèle osmotique	90
III-4-1-4- Calcul du coefficient de transfert de matière du lactose	91
III-4-2- Effet du colmatage par les protéines solubles	94
III-4-2-1- Flux de perméation du CPL	94
III-4-2-2- Résistance hydraulique de colmatage (R_f).....	94
III-4-3- Effet du colmatage et de la pression osmotique pour les solutions protéiques	95
III-4-3-1- Flux de perméation du Lactosérum, SMUF+PPCN et Lait écrémé.....	95
III-4-3-2- Résistance hydraulique de colmatage.....	96
III-4-3-3- Pertes de flux dues aux effets osmotiques (ΔJ_{osm}) et au colmatage (ΔJ_f).....	98
III-5-Solutions modèles en mode concentration continue.....	102
III-5-1- Flux de perméation en fonction du FRV	102
III-5-2- Pressions osmotiques mesurées en fonction du FRV	103

III-5-3- Concentration du lactose à la paroi de la membrane.....	104
III-5-4- Rétention des Chlorures	105
III-6-Conclusion	105
Chapitre IV : Nanofiltration de solutions modèles du lait : Rôle de la pression osmotique et du colmatage	
IV-1 - Introduction	111
IV-2- Caractéristiques des solutions modèles	112
IV-3- Solutions modèles en recyclage total (FRV = 1).....	113
IV-3-1- Effet des petites molécules (lactose et sels minéraux).....	113
IV-3-1-1- Flux de perméation	113
IV-3-1-2- Différences des pressions osmotiques mesurées par l'osmomètre et par extrapolation	114
IV-3-1-3- Pression osmotique calculée par le modèle osmotique.....	115
IV-3-1-4- Calcul du coefficient de transfert de matière	117
IV-3-2- Solutions modèles contenant des protéines.....	117
IV-3-2-1- Flux de perméation	117
IV-3-2-2- Résistances hydrauliques de colmatage.....	118
IV-3-2-3- Pressions osmotiques mesurées	120
IV-3-2-4- Rôle du colmatage et de la pression osmotique dans la baisse des flux de perméation.....	121
IV-4-Solutions modèles en concentration continue (FRV >1).....	122
IV-4-1- Flux de perméation en fonction du FRV	122
IV-4-2- Concentration des protéines en fonction du FRV	124
IV-4-3- Pressions osmotiques mesurées en fonction du FRV.....	125
IV-4-4- Rétention des petites molécules en fonction du FRV	125
IV-4-4-1- Rétention du lactose	125
IV-4-4-2- Rétention des petites molécules organiques chargées (citrate et lactate)	127
IV-4-4-3- Rétention des Chlorures (Taux de minéralisation résiduelle)	128
IV-5- Comparaison des flux de NF et OI des solutions modèles.....	132
IV-5-1- Flux de NF et OI en fonction de la pression	132
IV-5-2- Flux de NF et OI en fonction du FRV à $\Delta P = 15$ bar.....	135
IV-5-3- Calcul de la Pression osmotique à la paroi de la membrane en fonction du flux de perméation.....	137
IV-6- Conclusion.....	139
Conclusion générale et perspectives	143
Références Bibliographiques.....	151

Liste des abréviations

C :	Concentration (g/L) (g/kg)
C _i :	Concentration osmotique en osmole (mole/kg)
C _m :	Concentration à la paroi de la membrane (g/L) (g/kg)
C _p :	Concentration du perméat (g/L) (g/kg)
C _{ret} :	Concentration du rétentat (g/L) (g/kg)
CPL :	Concentré des protéines de lactosérum (-)
D :	Coefficient de diffusion (m ² /s)
d _h	Diamètre hydraulique de la conduite rétentat (m)
d :	Densité (g/L)
EST :	Extrait sec total (g/L) (g/kg)
e :	Epaisseur de l'espaceur (m)
FRV :	Facteur de réduction volumique (-)
IP :	Indice de polarisation (-)
IPC :	Indice de polarisation de concentration (-)
J _v :	Flux de perméat (L.h ⁻¹ .m ⁻²)
J _w :	Flux à l'eau (L.h ⁻¹ .m ⁻²)
k :	Coefficient de transfert de matière (m/s)
l :	Largeur de la membrane (m)
L _p ^w :	Perméabilité à l'eau de la membrane (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)
L _p ^{sol} :	Perméabilité du soluté (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)
PPCN :	Phosphocaséinate natif (-)
Q _r	Débit de recirculation rétentat (L/h)
r _s :	rayon de Stokes du soluté
r _p :	rayon de pores de la membrane
R :	Constante des gaz parfaits (J.K ⁻¹ .mole ⁻¹)
Re:	Nombre de Reynolds (-)
R _{eau} :	Résistance hydraulique après rinçage à l'eau (m ⁻¹)
R _f :	Résistance hydraulique de colmatage (m ⁻¹)
R _n :	Résistance hydraulique après nettoyage (m ⁻¹)
R _m :	Résistance hydraulique de la membrane (m ⁻¹)
R _{rev} :	Résistance hydraulique du colmatage réversible (m ⁻¹)

R_{irrev} :	Résistance hydraulique de colmatage irréversible (m^{-1})
Ret_{obs} :	Rétention observée (%)
Ret_{int} :	Rétention intrinsèque (%)
SC :	Seuil de coupure (g/mole)
Sc :	Nombre de Schmidt (-)
S_{eff} :	Section effective (m^2)
SMUF :	Skimmed milk ultrafiltrate (-)
Sh :	Corrélations de Sherwood
T :	Température (K)
v_{ret} :	Vitesse linéaire rétentat (m/s)
V_0 :	Volume initial de l'alimentation (L)
V_{ret} :	Volume de rétentat (L)
V_p :	Volume perméat (L)

Indices

f :	état final
i :	état à l'instant i
0 :	état initial (alimentation = rétentat 0)

Symboles grecs

ΔJ_{osmo} :	Perte de flux due aux effets osmotiques ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
ΔJ_f :	Perte de flux due au colmatage ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
ΔP :	Pression appliquée transmembranaire (bar)
δ :	Épaisseur de la couche limite (m)
σ :	coefficient de réflexion (-)
$\Delta\pi$:	Différence de pression osmotique (bar)
$(\Delta\pi)_0$:	Différence de pression osmotique initiale par extrapolation (bar) à $J_v=0$
$\Delta\pi_m$:	Différence de pression osmotique à la paroi de la membrane par calcul (bar)
ρ :	Masse volumique (kg/ m^3)
π_i :	Pression osmotique de l'espèce i mesurée à l'osmomètre (bar)
π_0 :	Pression osmotique initiale mesurée à l'osmomètre (bar)

π_m :	Pression osmotique calculée à la paroi de la membrane (bar)
$(\pi_p)_0$:	Pression osmotique du perméat initial (bar)
$(\pi_p)_f$:	Pression osmotique du perméat final (bar)
$(\pi_{ret})_0$:	Pression osmotique du rétentat initial (bar)
$(\pi_{ret})_f$:	Pression osmotique du rétentat final (bar)
μ :	Viscosité (Pa.s) solvant (perméat)
λ :	rapport des rayons de Ferry

Introduction générale

Le problème environnemental le plus important de l'industrie laitière est celui de la production d'eaux résiduaires à forte DCO. Ces eaux peuvent être classées selon leur origine en eaux de procédés (eaux composées de matières laitières sans produits chimiques) et eaux résiduaires (eaux de procédés avec produits chimiques provenant des nettoyages en place). Les eaux de procédés peuvent être valorisées de différentes façons (thèse Vourch, 2004).

Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à la consommation humaine (dessalement de l'eau) soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc.). L'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application. Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la préservation de la ressource (production durable), de l'environnement (dépollution des effluents industriels) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de ces nouveaux procédés de séparation.

L'Osmose Inverse (OI) et la Nanofiltration (NF) sont des opérations de séparation par membranes pour lesquelles la force de transfert est un gradient de pression. Ces membranes peu ou pas poreuses jouent un rôle très important dans le traitement de l'eau. En effet, elles peuvent être employées en traitement des eaux de procédés de l'industrie laitière pour la réutilisation de l'eau de vache (eau de qualité provenant du lait sans nitrate). Dans certains cas, ces membranes sont également utilisées comme étapes de finition après l'ultrafiltration et/ou la microfiltration lors du traitement des fluides ou des effluents laitiers.

Le problème le plus aigu des séparations par membranes des fluides laitiers concerne leur colmatage qui réduit leur productivité et donc concoure à augmenter les dépenses d'énergie, à accroître la fréquence des lavages et à réduire éventuellement leur durée de vie. Le colmatage est un phénomène complexe faisant intervenir à la surface, des phénomènes physiques (accumulation de particules), chimiques (adsorption, précipitation...), indépendants ou couplés.

Notre objectif dans cette thèse est d'analyser les différents mécanismes qui interviennent dans la baisse des flux de perméat des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration, d'identifier les constituants et de calculer les pertes de flux dû aux effets osmotiques et au colmatage.

La diminution du flux est due soit à l'augmentation de la pression osmotique (aspect réversible) soit à l'accumulation des principaux constituants du fluide à la paroi de la membrane en produisant un colmatage (ir) réversible à la surface et/ou dans les pores de la membrane. Le colmatage est alors généralement défini selon les molécules impliquées :

- des particules qui donnent un gâteau,
- des colloïdes ou des macromolécules (protéines) qui peuvent aller jusqu'à un gel,
- des sels qui peuvent précipiter

L'un des objectifs est d'identifier les composants et la façon dont ils interviennent dans la diminution des flux.

Pour cela on a utilisé les solutions modèles suivantes :

- Lactose,
- SMUF : lactose + ions, (ultrafiltrat de lait écrémé)
- CPL : Concentré de protéines solubles,
- PPCN, Phosphocasinat natif
- Lactosérum : lactose+ions+protéines solubles (fluides réel)
- Lait écrémé : fluide réel.

Pour interpréter et valider le modèle osmotique on a effectué des mesures indépendantes de pression osmotique des perméats et rétentats obtenus en osmose inverse et nanofiltration.

Cela a permis d'accéder aux indices de polarisation de concentration dans le cas du lactose seul et de voir comment ils évoluent selon les 2 modes de conduite des filtrations : ΔP fixe et concentration continue d'une part et ΔP variable et recyclage total d'autre part.

Cette thèse se compose de quatre chapitres :

- Le premier, consacré à l'étude bibliographique, commence par des généralités concernant les membranes et les procédés membranaires (principes de mise en œuvre et configuration des modules) et se poursuit par les modèles théoriques des flux de perméation et les facteurs limitants le flux de perméat de NF et OI. A la fin de ce chapitre les travaux

concernant la nanofiltration et l'osmose inverse des fluides et des effluents laitiers sont analysés. Un bref survol des effluents de quelques laiteries au Maroc est ajouté.

- Le second chapitre est entièrement consacré aux matériels et méthodes mis en oeuvre pour la réalisation de ces travaux sur un module laboratoire de type membrane spirale (SW) identique aux modules industriels. Les différentes solutions modèles sont décrites. Ainsi que les mesures d'osmométrie utilisées pour valider les valeurs issues des filtrations.

- Le troisième chapitre présente l'influence comparée du colmatage et de la pression osmotique des solutés dans la chute des flux de perméation d'osmose inverse par des solutions modèles du lait écrémé.

Dans ce chapitre on opère selon 2 modes de conduite différents. Le mode le plus académique consiste à opérer en recyclage total du perméat et du rétentat (facteur de réduction volumique $FRV=1$). On prend la pression transmembranaire comme variable opératoire de manière à choisir des domaines de fonctionnement évitant les flux limites.

Nous avons identifié que l'origine du colmatage est due aux protéines, et que les effets osmotiques ne concernent que les petites molécules (lactose et les ions) du lait. Nous avons considéré que ces deux effets étaient additifs (aucun couplage) car le colmatage était très majoritairement réversible.

Nous proposons un calcul comparatif en définissant les pertes des flux dues au colmatage et à la pression osmotique des petites molécules.

Le deuxième mode de conduite consiste à sélectionner une pression transmembranaire inférieure à celle qui correspond au flux limite et à opérer en mode concentration continue (avec un facteur de réduction volumique $FRV>1$) assez proche de ce qui est réalisé en industrie soit pour valoriser des rétentats concentrés soit pour optimiser le volume de perméat récupéré (recyclage eau, déminéralisation...)

- Le 4^{ème} chapitre est consacré à l'étude du flux des membranes de nanofiltration pendant la filtration des solutions modèles en suivant une démarche identique à celle d'osmose inverse. Le modèle osmotique amène à préciser quelle différence de pression (à la paroi) de part et d'autre (perméat) de la membrane sera prise en compte. Une analyse de la polarisation de concentration du lactose seul sera menée notamment pour une comparaison avec l'OI selon les 2 modes de conduite.

La rétention négative des ions chlorures est analysée ainsi que celles du citrate et du lactate le cas échéant. Un bilan rapide de la déminéralisation des rétentats est dressé en mode concentration continue.

Une comparaison des essais en osmose inverse et nanofiltration terminera ce chapitre. Afin de comparer les 2 modes de conduite (concentration, recyclage total) les équations dérivées du modèle osmotique seront utilisées pour évaluer la différence de pression osmotique s'opposant à la pression transmembranaire pour les solutions composées de petites molécules (lactose et de SMUF).

Chapitre I :

Etude bibliographique

I-1-Introduction

Dans ce premier chapitre nous présentons une étude bibliographique, dont la première partie concerne les membranes et les procédés membranaires d'une manière générale. Ensuite nous détaillons les modèles théoriques de transfert de matière et les facteurs limitants (polarisation de concentration, colmatage) les flux de perméats en nanofiltration et en osmose inverse.

La partie suivante concerne la caractérisation des fluides et des solutions laitières modèles et leur filtration par les membranes d'osmose inverse (OI) et de nanofiltration (NF).

La dernière partie de ce chapitre bibliographique qui ne prétend pas être exhaustive concerne un domaine d'application possible au Maroc, la caractérisation et le traitement des effluents de laiterie.

I-2- Les procédés membranaires

I-2-1. Généralités sur les membranes

I-2-1-1. Définition de la membrane

La membrane est définie comme une couche mince semi-perméable qui joue le rôle d'une barrière sélective qui sépare les substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues par la membrane.

La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...).

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (figure I-1). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

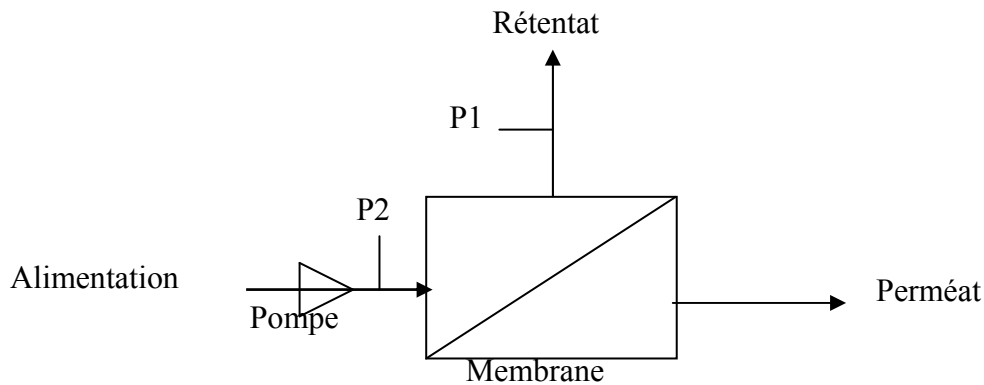


Figure I-1 : Procédé de séparation membranaire tangentielle

I-2-1-2. Classification des membranes

Il existe différents types de membranes :

- Les membranes minérales (ou inorganique) : ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO_2 , TiO_2 ...). Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique.

Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^\circ C$ et $pH=1-14$).

- Les membranes organiques : elles sont fabriquées à partir de polymères (polysulfones, PES, PVDF,...) et possèdent principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane.

La gamme de polymère disponible permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné).

Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales.

- Les membranes composites : Elles sont créées à partir des deux types précédents. Il s'agit de membranes minérales sur lesquelles on dépose des polymères où sur lesquelles on greffe d'autres composés tels que des silanes.

Elles possèdent donc des propriétés qui sont un compromis entre les membranes organiques et inorganiques.

- Les membranes échangeuses d'ions (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI) ou membranes ioniques utilisées en électrodialyse : ce sont des membranes organiques denses échangeuses d'ions et composées de matériaux analogues à ceux des résines échangeuses d'ions : polymères organiques, conducteurs ioniques (membranes cationiques : perméables aux cations – membranes anioniques : perméables aux anions). Ce type de membranes ne sera pas utilisé dans ce travail.

I-2-1-3. Caractéristiques des membranes

Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane.

Les composés ayant une masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90 % par la membrane. A l'inverse les composés de masse molaire inférieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à moins de 90%.

Le SC (seuil de coupure) est relié principalement à la taille des pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, par le pH et la force ionique de la solution à filtrer, par la pression appliquée et le flux de perméation.

La perméabilité (L_p^w) à l'eau d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure.

$$J_w = L_p^w * \Delta P \quad (I-1)$$

La perméabilité d'une membrane à l'eau, est déterminée comme la pente de la droite du flux de perméation J_w en fonction de la pression transmembranaire ΔP . Figure (I-2)

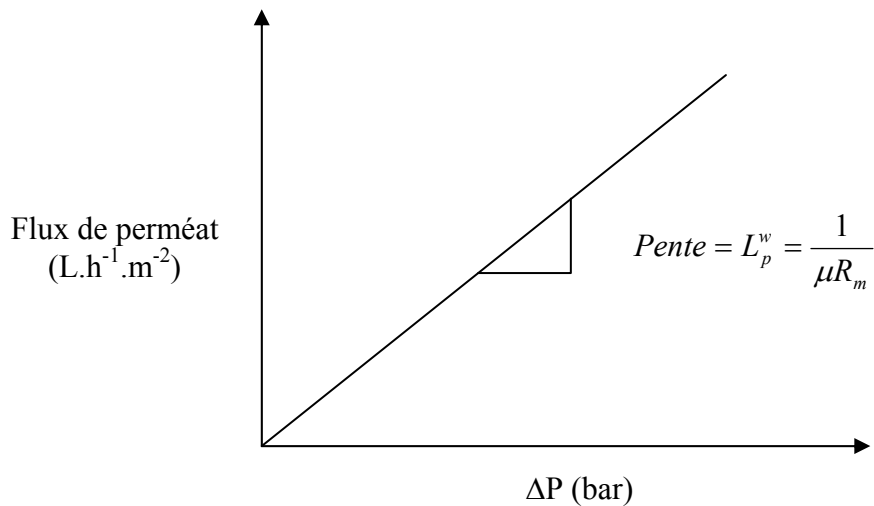


Figure I-2 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est reliée à sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{\mu L_p^w} \quad (\text{I-2})$$

μ est la viscosité du perméat (eau)

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance hydraulique d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire.

La membrane est caractérisée par le taux de rétention:

- La rétention dite observée qui est calculée à partir des concentrations du rétentat (C_{Ret}) :

$$Ret_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_{ret}} \quad (\text{I-3})$$

- La rétention intrinsèque qui est calculée avec la concentration à la paroi de la membrane (C_m):

$$Ret_{int} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (\text{I-4})$$

I-2-2. Les procédés membranaires à gradient de pression

Les techniques membranaires opérant en milieu liquide et faisant intervenir la pression comme force motrice sont les suivantes :

I-2-2-1. Microfiltration (MF)

Elle peut être définie comme un procédé de séparation solide / liquide. Le mécanisme est basé exclusivement sur l'effet tamis (taille) et rend possible la rétention de particules en suspension ou de bactéries dont la taille se situe entre 0.1 et 10 μm . Les pressions appliquées sont de quelques dixièmes de bar pour éviter un colmatage important.

I-2-2-2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration permet la séparation de macromolécules et d'espèces colloïdales. Le solvant ainsi que les solutés de faible masse molaire traversent la membrane selon un mécanisme convectif sous l'effet de la pression, tandis que les espèces de taille supérieures (colloïdes, protéines, polymères) sont retenues.

Les pressions (jusqu'à 5 bar) sont supérieures à celles rencontrées en microfiltration et le seuil de coupure se situe entre 10^3 et 10^6 Dalton ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

I-2-2-3. Nanofiltration (NF)

La nanofiltration est un procédé de séparation membranaire plus récent (1990) qui se situe à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration tant au niveau du seuil de coupure (200 à 1000 Dalton) qu'au niveau de la pression transmembranaire (5 à 25 bar). Comparée à l'osmose inverse, les membranes de nanofiltration possèdent une structure moins dense qui permet d'obtenir des flux de perméation supérieurs pour des pressions inférieures. Ce procédé sera moins coûteux car il impliquera une consommation d'énergie moindre.

Comparées aux membranes d'ultrafiltration, les membranes de nanofiltration ont une structure de pores plus resserrée et peuvent, de ce fait, rejeter les petites molécules organiques ayant un poids moléculaire de seulement 200 - 300 Dalton. Ce procédé permettra l'obtention d'un

perméat moins polluant dont la Demande chimique en oxygène, (DCO sera plus faible, par exemple).

Les membranes de nanofiltration possèdent également une sélectivité spécifique vis à vis des espèces ioniques, une rétention plus faible des co-ions monovalents que des co-ions divalents et une forte rétention globale pour les sels minéraux à faible concentration (jusqu'à dilution infinie) (Chaufer et al. 1996, Yaroschuck et al., 1992, 1993, Alami–Younssi et al., 1995)

I-2-2-4. Osmose inverse (OI)

Ce procédé utilise des membranes denses qui ne laissent passer que le solvant et qui arrêtent tous les sels. La séparation solvant – soluté se fait par un mécanisme de solubilisation – diffusion (Wijmans, 1995) : le solvant s'adsorbe dans la phase membranaire puis diffuse à travers le matériau. La pression appliquée doit être supérieure à la pression osmotique exercée en amont de la membrane par la solution filtrée pour observer un flux de perméat à travers la membrane. Les pressions appliquées varient de 20 à 80 bar.

I-2-3. Mise en oeuvre des membranes

Il existe deux grands types de mise en oeuvre des membranes : l'écoulement frontal et l'écoulement tangentiel.

I-2-3-1. Écoulement frontal

Ce mode de filtration consiste à amener la solution à filtrer perpendiculairement à la membrane (Figure I-3). Les molécules retenues se concentrent au niveau de la surface membranaire ce qui provoque une diminution du flux.

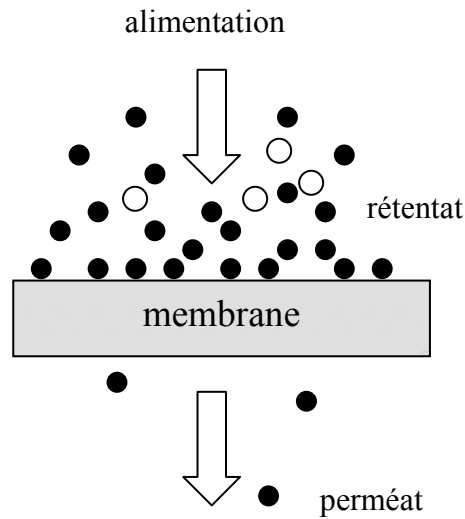


Figure I-3: Schéma de la filtration frontale

I-2-3-2. Écoulement tangentiel

Dans ce cas, la solution à filtrer circule parallèlement à la membrane (Figure I-4) . Le fonctionnement du système de filtration s'effectue en continu : l'accumulation à la paroi des espèces retenues à la surface de la membrane est moins importante qu'en filtration frontale.

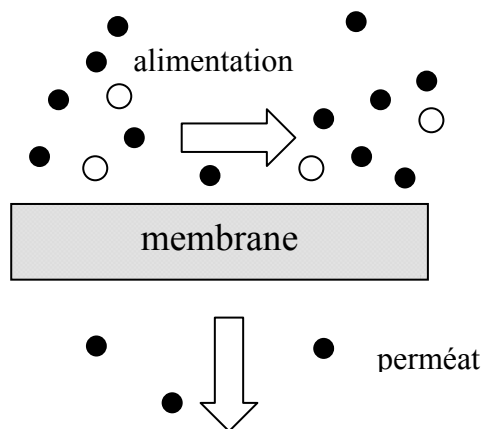


Figure I-4 : Schéma de la filtration tangentielle

I-2-4. Configuration des modules

I-2-4-1- Module plan ou filtre-presse

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support.

I-2-4-2- Modules spirales (SW)

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat. Ce type de module sera décrit en détail dans le chapitre matériels et méthodes.

I-2-4-3- Modules tubulaires

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux (monolithes) fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle.

I-2-4-4- Modules fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse.

I-3. Les mécanismes de transfert de matière en osmose inverse et en nanofiltration

Lors de la filtration par des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration plusieurs phénomènes de transport et de sélectivité interviennent. Les principaux mécanismes de transfert sont de types physiques, chimiques et électrochimiques :

- Une séparation sur la différence de taille : effet stérique,
- Une séparation sur la différence de solubilité et de diffusion des espèces : mécanisme de solubilisation – diffusion,
- Une séparation sur la différence de charges des espèces à séparer : effet électrochimique Donnan.

I-3-1. Modèle du tamis moléculaire (taille)

Le modèle du tamis moléculaire, basé sur la loi de Ferry (1936), considère la membrane comme un tamis retenant les solutés suivant leur taille. La rétention du soluté s'exprime par la relation suivante :

$$Ret_{obs} = \left(1 - (1 - \lambda)^2\right)^2 \quad (I-5)$$

$$\text{Avec } \lambda = \frac{r_s}{r_p} \quad (I-6)$$

Dans laquelle λ représente le rapport du rayon de Stokes du soluté r_s , sur le rayon de pores de la membrane r_p . La sélectivité dépend de l'encombrement stérique et le mécanisme de transfert est de type convectif (pression force agissante, concentration...).

I-3-2. Modèles théoriques des flux de perméation

En pratique, la membrane est caractérisée par sa densité de flux volumique de solvant (eau) (équation I-1) J_w en fonction de la différence de pression ΔP entre les deux côtés de la membrane.

La perméabilité hydraulique $L_p^w = \frac{J_w}{\Delta P}$ dépend de la structure de la peau active et est définie par la loi de Darcy (équation I-1).

I-3-2-1- Convection - diffusion

Lors de la séparation de mélanges homogènes et du fait de la perméation du solvant, il s'établit dans la couche limite au voisinage de la membrane, un gradient de concentration du soluté retenu. Ce phénomène de polarisation de concentration est souvent à l'origine de la limitation du débit de perméat.

Le soluté accumulé à la membrane rétrodiffuse au sein de la solution (Figure I-4). Cependant, le coefficient de diffusion D est généralement très faible et la concentration C_m au voisinage de la membrane augmente avec la pression appliquée, elle peut atteindre la limite de solubilité des macromolécules en UF.

En régime stationnaire, on peut écrire le bilan matière en soluté :

$$(J_v \times C) - \left(D \times \frac{dC}{dx} \right) = J_v \times C_p \quad (I-7)$$

Si on considère que dans l'épaisseur δ de la couche limite le coefficient de diffusion D (m^2/s) est constant, l'intégration de l'équation précédente donne :

$$J_v = \frac{D}{\delta} \times Ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \quad (I-8)$$

Où C_0 , C_m et C_p représentent les concentrations du soluté, respectivement dans la solution, à la paroi de la membrane et dans le perméat, et D/δ le coefficient de transfert de matière k .

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (I-9)$$

Si C_p est très faible devant C_0 la relation (I-8) applicable à l'OI devient :

$$J_v = k \times Ln \frac{C_m}{C_0} \quad (I-10)$$

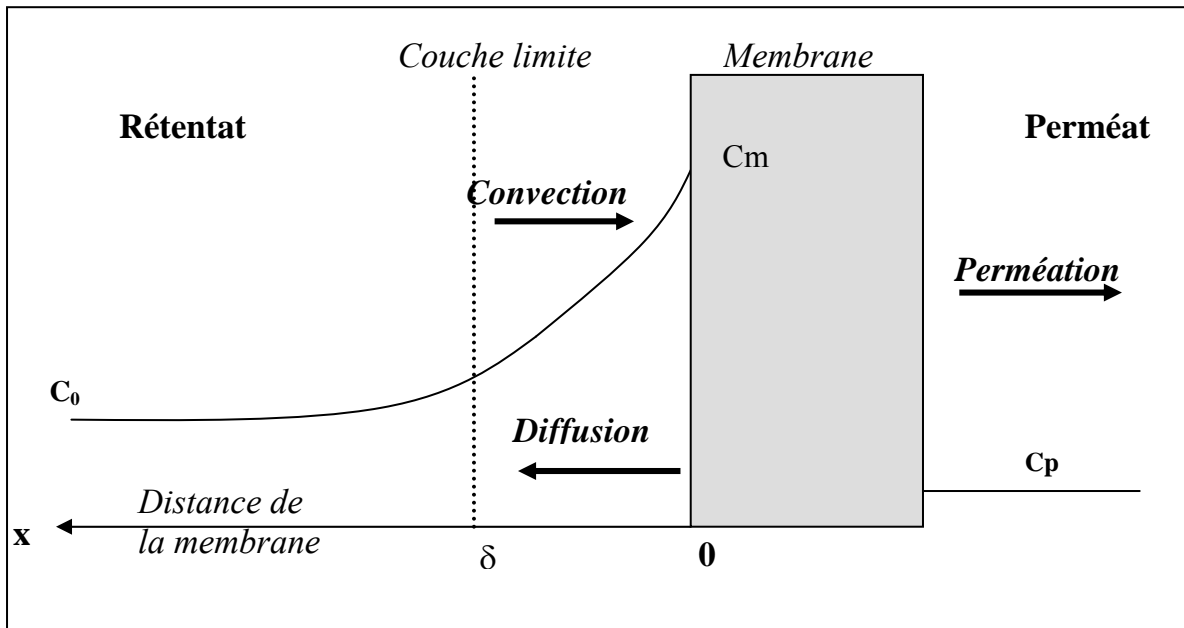


Figure I-4: Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration, avec C_0 et C_p les concentrations respectives du soluté au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat et l'épaisseur de la couche limite δ

Les valeurs du coefficient de transfert de matière k peuvent par ailleurs être exprimées en fonction des paramètres physico-chimiques de la solution (viscosité, coefficient de diffusion) et des paramètres hydrodynamiques du système (diamètre hydraulique d_h , vitesse de circulation tangentielle). Par analogie avec le coefficient de transfert de chaleur, certains auteurs (tableau I-1 et I-2) proposent de calculer k au moyen de corrélations entre les nombres adimensionnels Re , Sh et Sc :

$$Sh = \frac{kd_h}{D} = A Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L} \right)^d \quad (I-11)$$

Avec Nombre de Sherwood $Sh = \frac{kd_h}{D}$ (I-11a)

Nombre de Reynolds $Re = \frac{d_h v_{ret} \rho}{\mu}$ (I-11b)

Nombre de Schmidt $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$ (I-11c)

- D Coefficient de diffusion (m^2/s)
- d_h Diamètre hydraulique de la conduite rétentat (m)
- L Longueur de la conduite rétentat (m)

v_{ret}	Vitesse moyenne rétentat ($m.s^{-1}$)
ρ	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
μ	Viscosité (Pa.s)
A b c et d	Constantes dépendant de la géométrie et du régime d'écoulement.

Tableau I-1: valeurs des constantes A b, c et d en régime laminaire

Régime hydraulique	Fluide	Module de filtration	A	b	c	d	Références
	Eau saumâtre	ED + espaceur	0.20-0.27	0.50	0.33	0	Isaacson (1976)
Laminaire	extraits de soja	Fibre creuse UF	0.181	0.47	0.33	0	Cheryan (1977)
Laminaire	lait écrémé	Fibre creuse UF	0.087	0.64	0.33	0	Chiang et Cheryan (1987)
		OI	1.66	0.36	0.34	0.42	Wang Xuesong (1987)
Laminaire	Dextrane		1.62	0.33	0.33	0	Nabetani et al. (1990)
Laminaire	polyéthylène glycol	MF tangentielle	2.0	0.25	0.33	0	Prádanos et al. (1995)
Laminaire $Re < 1800$,	$d_h/l = 0.006$	UF NF OI Plan	1.85	0.33	0.33	0.33	Rautenbach (1981) Schock et al. (1987) Taylor (1991) Cheryan (1998)
Laminaire			0.664	0.50	0.33	0.50	Cheryan (1998)
		SW	0.648	0.38	0.33	0	Hickey et Gooding (1994-1995)
		SW OI	0.265	0.33	0.52	0	Lisdonk et al. (2001)

l : largeur de la membrane

Tableau I-2 : valeurs des constantes A, b, c et d en régime Turbulent

Régime hydraulique	Fluide	Module de filtration	A	b	c	d	Références
Turbulent	sérum		0.60	0.50	0.33		Kozinski et Lightfoot (1972)
Turbulent	albumine, bovine		0.15	0.47	0.33	0	Pace et al. (1976)/Cheryan (1998)
Turbulent Re>4000		UF-MF Tubulaire	0.023	0.80	0.33	0	Cheryan (1998)
Turbulent	alcool polyvinylique		1	0.88	0.25	0	Nakao et al. (1979)
Turbulent	effluent d'amidon de blé	UF Tubulaire	0.02	0.85	0.33	0	Harris (1986)
turbulent	Na Cl	Plan/tub = sans espaceur	0.023	0.875	0.25	0	Schock et al. (1987)
turbulent	Na Cl	SW+ espaceur	0.065	0.875	0.25	0	Schock et al. (1987)
Turbulent	polyéthylène glycol	MF tangential	1	0.96	0.39	0	Prádanos et al. (1995)

Les coefficients A, b, c, dépendent de l'opération et du régime de filtration étudiés, mais dans tous les cas on constate que b et c restent compris entre 0.25 et 1.

I-3-2-2- Osmose inverse: modèle de Solubilisation - Diffusion et modèle osmotique

Si en cours de filtration, ce sont les petites molécules qui s'accumulent à proximité de la membrane, leur concentration est donc plus élevée à la surface de la membrane que dans le cœur de l'écoulement tangentiel (Figure I-4).

Au contraire si le transport des solutés par convection est faible vers la membrane et comparable à leur rétrodiffusion vers le cœur de l'écoulement alors le transfert de matière dans l'osmose inverse est généralement expliqué par une théorie basée sur un modèle de solubilisation-diffusion (Merten, 1966). Le solvant et le soluté se dissolvent dans la membrane puis diffusent à travers celle-ci sous l'action d'un gradient de concentration et de pression. Les flux de solvant J_v et de soluté J_s sont donnés par les relations suivantes :

$$J_v = L_p^w (\Delta P - \sigma \Delta \pi_m) \quad (I-12)$$

$$J_s = P_s (C_m - C_p) \quad (I-13)$$

$P_s = KD/\delta$ (m/s): est la perméabilité du soluté caractérisant le transport de solutés dissous par la membrane où $0 < K < 1$ est un coefficient de partition du soluté (paramètre ajustable)

Un coefficient de réflexion σ ($0 < \sigma < 1$) a été introduit par Kedem et Katchalsky (1958) pour ajuster la pression osmotique ; $\sigma \Delta \pi_m$ est la différence de pression osmotique entre la solution concentrée à la paroi de la membrane et le perméat

- Lorsqu'un soluté est partiellement retenu, la pression efficace exercée vaut alors $\Delta P - \sigma \Delta \pi_m$.
Le flux est exprimé par la relation suivante :

$$J_v = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi_m}{\mu R_m} \quad (I-14a)$$

- Si la rétention d'un soluté est totale (souvent utilisé en OI), alors le coefficient de réflexion $\sigma = 1$

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi_m}{\mu R_m} \quad (I-14 b)$$

$$\text{Avec } \Delta \pi_m = \pi_m - \pi_p \quad (I-15)$$

Dans le cas de l'osmose inverse où C_p est négligeable devant C_m

$$\Delta\pi_m = \pi_m \quad (\text{I-16})$$

I-3-2-3- Résistances en séries

Le modèle des résistances électriques en série a été adapté pour décrire un modèle des résistances hydrauliques en série (Schwinge 2004, McCarthy 2002, Opong 1991, Hong 1997, Chudacek 1984). L'hypothèse à la base de ce modèle est que la résistance hydraulique totale est équivalente à une somme de résistances qui sont en série par rapport à l'écoulement de l'eau.

Les différentes résistances en série sont :

a- La résistance hydraulique de la membrane propre R_m , il s'agit de l'inverse de la perméabilité de la membrane propre (équation I-2)

b- Une résistance additionnelle due au colmatage (fouling); cette résistance peut être décomposée arbitrairement en deux résistances en série : la résistance hydraulique du colmatage réversible R_{rev} où une partie du colmatage peut être enlevée par rinçage à l'eau et la résistance hydraulique du colmatage irréversible R_{irrev} où le colmatage correspond à la perte définitive de la perméabilité de la membrane sans effectuer de lavage chimique.

Mathématiquement, si la loi de Darcy s'applique, cela correspond à l'équation suivante :

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_{rev} + R_{irrev})} \quad (\text{I-17})$$

$$\text{Avec } R_f = R_{rev} + R_{irrev} \quad (\text{I-18})$$

I-3-2-4- Modèle associant modèle osmotique et résistances en séries

Dans le cas des solutions contenant également des petites molécules totalement / partiellement retenues la différence de la pression osmotique, $\Delta\pi_m$, n'est pas négligeable, cette équation devient (Van Den Berg et Smolders 1988) :

$$J_v = \frac{\Delta P - \sigma \Delta\pi_m}{\mu (R_m + R_f)} \quad (\text{I-19})$$

I-3-2-5- Modèle du gâteau

Le modèle de filtration sur gâteau est très répandu en MF de suspensions. Celui-ci décrit le processus de filtration quand un gâteau de résistance R_c est formé progressivement à la surface de la membrane. L'hypothèse de base de ce modèle est que la quantité de matière déposée à la surface du filtre est proportionnelle au volume d'eau filtré (Hermia, 1982).

Le mécanisme de la réduction du flux dû à un dépôt colloïdal sur une membrane est modélisé par un gâteau, ce qui a été développé à l'origine pour des séparations de microfiltration (Davis, 1992). Le flux est décrit par :

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (I-20)$$

Hong et Elimelech, (1997) ont pris en compte les effets osmotiques :

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi_m}{\mu(R_m + R_c)} \quad (I-21)$$

Où J_v est le flux de solvant relié à R_c (Faibish et al., 1998) la résistance hydraulique du gâteau.

Le flux à pression constante dépend seulement du produit d'une constante spécifique de la résistance du gâteau (α) et de la masse du dépôt accumulée par unité de surface de la membrane (M_d) :

$$R_c = \alpha M_d = \left[\frac{45\mu_0(1-\varepsilon)}{\rho_p a_p^2 \varepsilon^3} \right] M_d \quad (I-22)$$

Où μ_0 est la viscosité du solvant, ε est la porosité du gâteau, a_p est le rayon de particule, et ρ_p est la densité de particule. La résistance spécifique du gâteau ne peut pas être déterminée à priori sans connaître la porosité du gâteau ce qui limite son application réelle.

I-3-3. Effet de charges en nanofiltration

Le modèle de l'effet de charge est basé sur la théorie de Donnan (1911), les membranes de nanofiltration sont des membranes chargées à la surface et dans les pores. Cette charge leur confère une aptitude à repousser ou attirer les espèces chargées en solution suivant leur nature. Les solutés chargés d'une solution sont appelés co-ions s'ils sont du même signe que les groupements chargés de la membrane et contre-ions dans le cas opposé.

L'effet Donnan est un paramètre important dans la sélectivité des membranes de NF. En fait, il tient compte de l'équilibre de charge entre les deux solutions séparées par la membrane (le perméat et le rétentat) et la couche polarisée. Lorsque les ions sont en équilibre sous l'action d'une différence de potentiel et d'une différence de concentration, on observe une diffusion des espèces pour rétablir l'électroneutralité du système. La diffusion des co-ions et contre-ions se poursuit jusqu'à ce que l'électroneutralité du système soit retrouvée, établissant le potentiel de Donnan qui s'opposera au transport des co-ions

Dans le cas des membranes de nanofiltration organiques Desal 5 / NF 70 Eriksson, (1988) montre que la rétention observée de SO_4^{2-} est supérieure à celle de NO_3^- et que la rétention observée du Ca^{2+} est inférieure à la rétention de Na^+ en présence des chlorures ;

Tsuru et al., (1991) ont utilisé des membranes de nanofiltration de charge négative pour filtrer des sels, il a montré que la rétention observée des chlorures est négative en présence de SO_4^{2-} Réciproquement Alami-Younssi et al., (1995) ont observé que la rétention des cations monovalents par des membranes céramiques chargées positivement est inférieure à celle des cations divalents et que les anions divalents sont moins retenus que les anions monovalents. Chaufer et al. 1996 ont également montré que la rétention est négative pour (H^+) en présence des thiamines chargées +2 par des membranes composites positives.

I-4- Facteurs limitant le flux de perméat en osmose inverse et en nanofiltration

Lors de la filtration d'un solvant pur, la variation du flux J_v en fonction de la différence de pression transmembranaire ΔP est linéaire.

Lorsque le solvant est remplacé par une solution contenant des espèces dissoutes ou en suspension, le flux observé est plus faible. Cette diminution qui dépend des caractéristiques de la membrane et du fluide à traiter s'explique principalement par l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane à cause de :

- La polarisation de concentration des espèces dissoutes dans la couche limite qui crée une pression osmotique,
- Un dépôt de matière (colmatage) par des espèces en suspension ou des macromolécules qui forment une couche solide (gâteau) et une couche liquide (gel).

I-4-1- Polarisation de concentration

Le gradient de pression mis en jeu entraîne le solvant et le soluté par convection de la solution d'alimentation vers la membrane. Elle représente une barrière physique qui provoque une surconcentration dans le rétentat à la paroi de la membrane. Cette différence de concentration induit un flux diffusionnel dans le sens opposé au flux convectif. Ce phénomène appelé polarisation de concentration est réversible et disparaît lors de l'annulation de la pression transmembranaire.

La première conséquence de ce phénomène est l'augmentation de la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la membrane et donc la réduction de la force motrice de perméation de l'eau à travers la membrane.

La différence de pression osmotique est en fait la pression minimale qu'il faut dépasser pour qu'il y ait perméation d'eau au travers des pores dans le cas d'une membrane d'OI et des petites molécules (lactose et ions) dans le cas de la nanofiltration.

Une conséquence de l'augmentation de $\Delta\pi_m$ due à la polarisation de la concentration, est qu'il faut augmenter la pression transmembranaire pour conserver un flux de perméation constant. Cela se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie et donc en une hausse des coûts d'opération. La pression osmotique est spécifique à chaque soluté et elle est

d'autant plus forte que la masse molaire du soluté est faible et donc que sa vitesse de diffusion est rapide. Dans le cas des protéines, de masse molaire > 10000 g/mole, les effets osmotiques sont négligeables

I-4-2. Colmatage

Le colmatage des membranes est un des verrous rencontrés en filtration membranaire. Le colmatage résulte de l'accumulation de macromolécules à la surface des membranes. A pression transmembranaire constante, la conséquence du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux de perméation dans le temps (de 5 min à 1 h par exemple). D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la durée de vie des membranes avec des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et une production plus élevée d'eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage. Le colmatage équivaut à une résistance supplémentaire (R_f) à l'écoulement à travers la membrane. Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane dynamique qui se superpose à la membrane originale.

L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances colmatantes dans la paroi interne de pores

I-4-3. Flux critique et flux limite

I-4-3-1- Flux limite

Le flux limite est un concept assez ancien dans la filtration tangentielle. Il correspond à un flux de perméation maximum qui reste constant en augmentant la pression transmembranaire (Michaels 1968 et Porter 1972). Il représente une caractéristique importante des opérations membranaires, spécialement dans les procédés d'UF et MF. Le colmatage peut, dans certains cas, conduire à un gel à la paroi de la membrane. Lorsque cette limite est atteinte, les

augmentations ultérieures de pressions transmembranaires n'augmentent pas le flux de perméation, car elles sont compensées par le colmatage croissant de la membrane.

I-4-3-2- Flux critique

À la différence du flux limite, le flux critique est une transition entre la polarisation de concentration (réversible) et un dépôt qui est souvent un colmatage irréversible.

Le flux critique a été défini par Bacchin et al. (1995) comme le flux au-delà duquel un dépôt/colmatage irréversible apparaît, c'est la transition entre une couche de polarisation et une accumulation de matières (suspension, solide) à la paroi de la membrane. Pour des solutions laitières ce phénomène est généralement la conséquence des interactions répulsives (interparticulaires ou matière-membrane) et des forces de friction (dues au déplacement du solvant à travers la membrane). Au-delà d'une certaine valeur de flux, lorsque les forces répulsives sont dépassées par les forces de traînées, un dépôt apparaît et crée une résistance.

(Howell et Field., 1995) amènent la confirmation expérimentale de l'existence d'un flux critique, et définissent d'autre part le concept de «flux sous critique» comme la zone dans laquelle le flux reste stable quelle que soit la durée de la filtration, et pour lequel aucun colmatage (réversible) n'est observé sur la surface de la membrane

Field et al. (1995) ont défini le flux critique selon une approche cinétique, comme la limite au-dessous de laquelle le flux ne diminue pas avec le temps; au-dessus de ce flux critique le colmatage apparaît. Suivant les indications de la figure I-5, il y a un flux critique de forme faible ou forte. La forme forte est le flux à partir duquel la pression transmembranaire commence à dévier par rapport au flux à l'eau pure. Pour la forme faible, il y a un colmatage réversible très rapide au début de filtration et ainsi le rapport flux-pression transmembranaire est au-dessous de celui de l'eau pure. Le flux critique (forme faible) correspond au point au-delà duquel cette courbe devient non linéaire.

Bacchin (2004) a proposé une relation entre le flux critique et flux limite $J_{lim} = \frac{3}{2} J_{crit}$

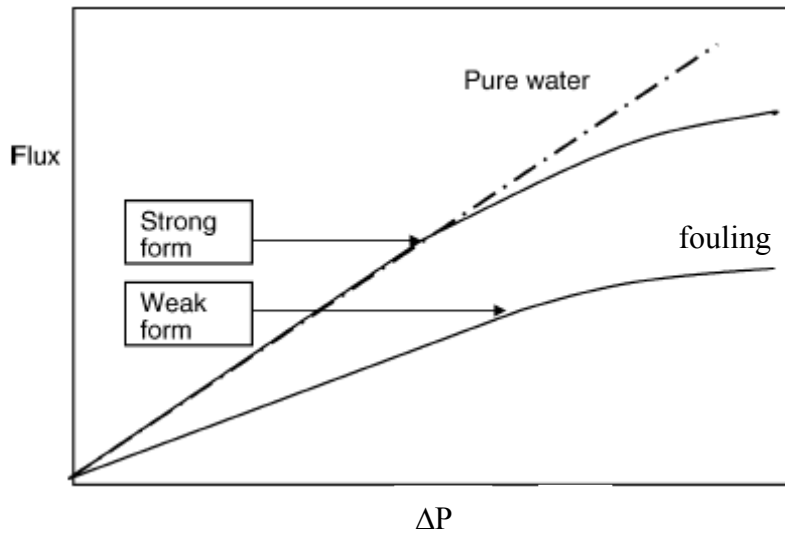


Fig. I-5. Représentation de la forme faible et forte du flux critique (Field et al. 1995)

I-5- Les fluides laitiers

I-5-1-Lait et lactosérum

Le lait et le lactosérum sont des fluides majeurs à traiter avec l'objectif final de les concentrer. Le lactosérum est issu des procédés de transformation du lait en fromage (sous produit du caillage du lait). Compte tenu de sa demande chimique en oxygène élevée, il peut représenter la majeure partie de la charge polluante émise s'il n'est pas utilisé.

L'industrie laitière présente un potentiel de pollution provenant essentiellement des pertes de matières premières au cours du traitement et de la transformation du lait. Les produits présents dans les effluents laitiers sont identiques ou dérivent de ceux de la matière première (lactose, protéines, lipides, sels minéraux) plus les produits de nettoyage de NEP (nettoyage en place) (alcalins et acides).

I-5-1-1. Lait : Composition et caractéristiques

Les constituants du lait et leur état d'association sont donnés dans le tableau I-3. Le lait est un fluide de composition très complexe qui constitue un mélange ordonné dont les constituants principaux sont la matière grasse, les caséines, les protéines solubles, le lactose et les sels minéraux.

Tableau I-3: Concentration moyenne des constituants du lait entier et leur état d'association (Daufin et al., 1998)

Composants	Concentration g.kg ⁻¹ de lait	Masse molaire g.mol ⁻¹	Etat d'association
Matière grasse	40	300-800	Phase séparée
Eau	863	18	Solvant
Lactose	46	342	En solution vraie % variable
Sels minéraux	6	20-60	Solution vraie
Acides organiques	2	100-200	Solution vraie
Caséines	26	24000	Agrégat-micelles
Protéines solubles (α LA- β LG)	6	18000	Mono/oligomères
Immunoglobulines	1	60000-600000	Mono/oligomères

Les différentes concentrations en sels minéraux du lait écrémé et leur répartition au pH du lait (6.7) sont indiquées dans le tableau I-4. Le lait est très riche en sels minéraux (6 g.L⁻¹) dont la répartition entre la phase micellaire et la solution varie d'une espèce à l'autre. Ainsi, les ions Na⁺, K⁺, Cl⁻ et citrate sont majoritairement dans la solution (92-95 %) alors que 68 % du calcium est lié aux micelles de caséines.

La micelle de caséine est une association des caséines et de quelques minéraux (calcium, magnésium, phosphore). Les micelles sont chargées et forment une suspension stable en équilibre avec la phase aqueuse du lait.

Tableau I-4: Concentration des ions (minéraux et organique) du lait écrémé à pH 6.7 (Walstra, 1984)

Sels minéraux	Concentration g.kg ⁻¹ de lait	Concentration totale mM	Répartition à pH 6.7		
			Micelles (%)	Solution	
				(%)	mM
Na	0.48	20.9	5	95	20.0
K	1.43	36.5	6	94	34.3
Ca	1.17	29.2	68	32	9.3
Mg	0.11	4.6	34	66	3.0
Phosphate	0.95	9.7	40	60	5.8
Citrate	1.75	9.0	8	92	8.3
Chlorures	0.96	27.0	5	95	25.6

Toute modification de conditions physico-chimiques déplace les équilibres et la structure initiale du lait. Les agents physiques qui influent sur ces équilibres sont la température, la concentration, la force ionique, les traitements mécaniques et l'acidité du milieu (pH). Par ailleurs, il existe dans le lait à l'état natif des agents capables d'induire des transformations, ce sont d'une part des enzymes du lait et d'autres part les bactéries lactiques acidifiantes qui transforment le lactose en lactate.

I-5-1-2- Lactosérum : Composition et caractéristiques

Le lactosérum est le co-produit de l'industrie de transformation du lait en fromages ou en caséines. Il peut être considéré comme du lait dépourvu de matière grasse et de caséines.

L'extrait sec total du lactosérum doux (environ 65 g.L⁻¹) est principalement du au lactose (70-80 %), aux protéines solubles α La et β LG (9%) et aux minéraux (8-20%). On distingue le lactosérum doux, obtenu par hydrolyse enzymatique des caséines du lait par présure, et le lactosérum «acide» produit par acidification chimique ou biologique du lait au pHi=4.6 (point isoélectrique) des caséines. Au cours de cette réaction 8g de lactose sont transformés en lactate (3 moles lactose) soit environ 70 mM de lactate formé.

Le tableau I-5 donne la composition détaillée de ces 2 types de lactosérum.

Tableau I-5: Composition moyenne (g.L⁻¹) du lactosérum "doux" et "acide" (Daufin, 1998)

	Doux (g/L)	Doux (mM)	Acide (g/L)
Extrait sec	66		64
Azote protéique	6.2		5.8
Azote non protéique	0.37		0.40
Lactose	52.3	153	44.3
Cendres	5.0		7.5
Matière grasse	0.2		0.3
Phosphate	1.0	10	2.0
Calcium	0.5	12.5	1.6
Sulfate	0.7	7	0.5
Magnésium	0.07	3	0.10
Sodium	0.53	23	0.51
Potassium	1.45	37.5	1.40
Chlorure	1.02	28.7	0.90
Lactate	-		6.4
Citrate	~ 1	8.3	
pH	6.4	6.4	4.6

Le lactosérum a longtemps été considéré comme un déchet de l'industrie laitière. L'introduction des techniques séparatives a ouvert des voies de valorisation des constituants du lactosérum sous forme de :

- a) Concentré de lactose, utilisé comme source carbonée dans l'industrie de la fermentation (Harper, 1992) ;
- b) Fraction protéique sous forme de « α -Lactalbumine »
- c) Concentré de protéines de lactosérum CPL.

Les procédés de fractionnement des protéines de lactosérum reposent sur les caractéristiques physicochimiques des protéines (taille, pH, hydrophobicité, stabilité thermique) et du milieu (pH, force ionique, composition ionique).

I-5-2-Osmose inverse et nanofiltration du lait et du lactosérum

Il existe des installations industrielles qui concentrent directement du lait (entier ou écrémé) par NF ou OI, cependant la concentration est limitée par le colmatage important qui abaisse les flux de perméation. L'osmose inverse retient tous les composés du lait y compris les sels minéraux monovalents avec un taux très élevé.

La nanofiltration du lait porte sur la déminéralisation sélective avec concentration simultanée des molécules retenues par la membrane (lactose et protéines) et séparation des composants de faible masse molaire, y compris les matières azotées non protéiques (urée..).

I-5-2-1. Osmose inverse du lait et du lactosérum

Le traitement par une membrane spirale d'osmose inverse (TFC HR Koch) des eaux de procédés avait pour objectif de permettre la réutilisation d'eau produite sur le site (Vourch, 2005) (Balannec, 2005). Lors de la filtration des eaux de procédés de l'industrie laitière, les flux de perméations diminuaient de 33.8 à 1 L h⁻¹m⁻² (FRV 33) quand le fluide se concentre (EST 169 g/l), la rétention du lactose est de 99.9 %, les ions monovalents sont retenus à 99.5 % et les divalents à 99.8 %.

La chute des flux (Van Den Berg, 1988), (Hidding. 1995) est due à la fois à l'augmentation de la pression osmotique et au colmatage par l'accumulation des macromolécules à la paroi de la membrane.

Glover, (1971) a concentré le lait entier, le lait écrémé et le lactosérum par une membrane tubulaire en acétate de cellulose (PCI B 20/15) à 25 °C, $\Delta P=41$ bar. Le flux est abaissé de 5.8 à 0.8 L.h⁻¹.m⁻² à FRV 2 pour le lait entier, de 7.1 à 0.07 L.h⁻¹.m⁻² à FRV 2.2 pour le lait écrémé et de 14.2 à 2 L.h⁻¹.m⁻² à FRV 2.7 pour le lactosérum. Il montre le rôle de la matière grasse et des micelles de caséines dans la chute de flux dans les membranes tubulaires.

Skudder (1977) a effectué des essais de filtration par OI (membrane tubulaire en acétate de cellulose, PCI T2/15W jusqu'à FRV2) en faisant varier la pression, la température et la vitesse tangentielle. L'augmentation de la pression augmente le flux de perméat jusqu'à un palier où celui-ci reste constant : le flux limite est alors atteint.

Une augmentation de la vitesse tangentielle et de la température entraîne une élévation du flux limite de perméat.

Le tableau I-6 indique les taux de rétention des ions par la membrane d'osmose inverse (à FRV 2) avec une membrane tubulaire en acétate de cellulose. L'osmose inverse retient tous les ions minéraux du lait à plus de 94 %.

Tableau I-6: Osmose inverse de lait entier: rétention des ions à FRV=2 (Skudder, 1977)

Ions	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Phosphate
Rétention (%)	95.3	98.2	94.1	99.9	99.1	> 99.9

La concentration des solutés sera d'autant plus importante que le facteur de concentration est élevé. La composition du perméat d'OI à FRV 2 est de 110 mg.L⁻¹ pour Cl⁻ et 250 mg.L⁻¹ pour K⁺ et Na⁺.

Morales et al. (1990) ont mesuré la rétention de l'azote total, de l'azote non protéique, du lactose, et des sels, pour cinq membranes différentes d'osmose inverse utilisées pour concentrer le lait écrémé, lait entier et lactosérum acide, à des températures de fonctionnement allant de 21 à 49 ° C et à des pressions entre 31 et 45 bar.

Skudder et al. (1977) ainsi que Morales et al. (1990) ont observé que la rétention du lactose était 99.7 % pour un perméat à environ 250 mg.L⁻¹ du lactose dans le cas d'une filtration à FRV 2.

Abbot et al. (1979) ont proposé d'ajouter l'OI comme prétraitement des procédés classiques de fabrication de poudre de lait écrémé comprenant les étapes d'évaporation sous vide et de séchage. Le lait entier est d'abord concentré par OI d'EST 130 g.L⁻¹ jusqu'à 260 g.L⁻¹ puis par

évaporation sous vide jusqu'à environ 450 g.L⁻¹. Les poudres ainsi fabriquées ne sont pas différentes de celles produites par le procédé classique.

La concentration du lait entier est possible jusqu'à un FRV de 3, équivalent à un extrait sec total de 370 g.L⁻¹, mais les flux de perméat observés sont alors très faibles. Pour une membrane tubulaire en acétate de cellulose (PCI-T1/12W) il varie de 23 L.h⁻¹m⁻² (FRV1) à 3 L.h⁻¹m⁻² (FRV 3), pour une pression appliquée de 48 bar, à une température de 30°C et avec une vitesse tangentielle de 2,4 m.s⁻¹ (Glover, 1985).

Le flux de perméat du lait écrémé 14 L.h⁻¹m⁻² à FRV 3 n'est supérieur que d'environ 1 L.h⁻¹m⁻² à celui du lait entier 13 L.h⁻¹m⁻² à un FRV 2.5.

Delbeke (1981) a filtré par osmose inverse (3 membranes PCI tubulaire de type B1, 30°C, 54 bar, Q_r = 1140 L.h⁻¹) des solutions modèles d'eaux de rinçage, élaborées à partir de lait (écrémé et entier) dilué. Ces solutions d'EST de 5 et 10 g.L⁻¹ ont été concentrées respectivement jusqu'à des FRV de 20 et 10. Le flux moyen de perméation est de 35.5 L.h⁻¹.m⁻² quel que soit le type de lait (écrémé ou entier). La rétention observée de la DCO est élevée, de l'ordre de 99.7 % (5600 à 15 mg O₂.L⁻¹). Selon l'auteur, les perméats obtenus ne contiennent ni protéines, ni lactose, ni acide citrique ou lactique.

Les flux de perméat observés sont de 3,5-4 L h⁻¹ m⁻² à ΔP = 25 bar et à FRV= 3.

Cheryan et al. (1990) ont effectué des filtrations du lait écrémé par des membranes de polyamide dans des modules tubulaires et spirales à 50°C, Ils n'ont observé aucune perméation jusqu'à ce que la pression appliquée ait excédé la pression osmotique du flux de l'alimentation (7-7.6 bar). Le flux a augmenté linéairement avec la pression appliquée entre 21-28 bar. Le flux de perméation diminue de 35 à 27 L h⁻¹ m⁻² après 6 heures de filtration, le flux est légèrement plus élevé (40 L h⁻¹ m⁻²) dans des modules tubulaires.

Kulozik et al. (1990) ont observé deux étapes dans la formation de la couche colmatante lors de la filtration par osmose inverse du lait écrémé. Pendant les 2 premières minutes de filtration, les sels et le lactose forment une couche limite à la paroi de la membrane, qui conduit à la diminution du flux, due à l'augmentation de la pression osmotique. Dans la deuxième étape, qui dure environ 8 minutes, une couche de protéines est formée qui empêche le transport des sels et de lactose à la membrane, ayant pour résultat une diminution de pression osmotique.

Kulozik (1998) a précisé le rôle du calcium total (soluble ou lié aux micelles de caséine) sur le flux de perméation du lait écrémé par osmose inverse. Le flux diminue en raison de la désintégration de la structure des micelles qui forment une couche secondaire dense de caséines sur la membrane. Lorsque le calcium a été éliminé par échange d'ions, où lorsque le

calcium soluble a été enlevé par une diafiltration, le flux de perméat augmente de 95%, qui confirme le rôle complexe du phosphate du calcium dans la filtration du lait.

G. Del Re et al. (1998) ont concentré le lactosérum par une membrane spirale d'osmose inverse (DESAL 3 G) à $FRV=3$, à un débit de recirculation de 600 L/h, pour une pression $\Delta P=40$ bar et une température de 30°C, ils constatent que le flux décroît avec le temps.

Madaeni et al. (2004) ont pour objectif de limiter le nettoyage des membranes d'osmose inverse colmatées par le lactosérum. Ils ont étudié l'influence des conditions opératoires sur le flux de perméation avec une membrane hydrophile polyamide FT30 pour filtrer le lactosérum à une pression transmembranaire (80 bar), à la température (50°C) et la vitesse de recirculation (480 L/h) avant d'étudier le nettoyage.

Ils ont observé une couche (dépôt de protéines et précipitation de minéraux) colmatante déposée sur la paroi de la membrane en fonction de la pression. L'effet peut être divisé en deux zones autour d'une valeur critique $\Delta P = 20$ bar. La première zone augmente légèrement avec ΔP et le deuxième dépôt montre une augmentation rapide avec ΔP . Ceci signifie qu'à un certain point (par exemple, 20 bar), la porosité de la couche de gâteau formée diminue rapidement, c'est-à-dire que la résistance augmente avec la pression.

L'osmose inverse (OI) de lactosérum doux reconstitué à partir de poudre (Suárez, 1992), a été réalisée à 15°C (pression appliquée 20-50 bar) et $pH=5.1-9.0$. Ils ont utilisé le modèle de la pression osmotique, pour calculer les concentrations à la surface de membrane (Desal DL).

Le flux diminue quand la concentration augmente à la paroi de la membrane formant une couche de gel colmatant ; le coefficient de transfert de matière augmente avec l'augmentation de la pression appliquée.

Lorsque le facteur de réduction volumique augmente à $\Delta P=20$ bar, $pH=6.1$ le coefficient de transfert de matière k est $5 \cdot 10^{-6}$ m/s, ce coefficient de transfert de matière k est $10 \cdot 10^{-6}$ m/s si $\Delta P=50$ bar. A pH acide $pH=5.1$ le coefficient de transfert de matière k diminue $7 \cdot 10^{-6}$ m/s.

I-5-2-2. Nanofiltration du lait et du lactosérum

La concentration du lait écrémé par NF est généralement effectuée jusqu'à un EST de 180 à 270 g.L⁻¹ à FRV=2-3. Au delà la pression osmotique, la viscosité du concentré, la cristallisation du lactose et la précipitation du phosphate de calcium affectent les performances du procédé (Van der Horst et al. 1995).

Le flux de perméation observé lors de la nanofiltration du lait écrémé varie de 10 à 40 L.h⁻¹.m² (Van Der Horst et al., 1995). Le flux de perméat diminue à cause du colmatage de la membrane par les protéines du lait et les sels minéraux qui ont précipité (phosphate de calcium) (Eckner et Zottola, 1992). Le colmatage observé est principalement réversible car le rayon de pore des membranes de NF, de l'ordre de 0.5-1 nm, est plus petit que la plupart des composés du lait et est donc un facteur limitant du colmatage irréversible. Eckner et Zottola (1993) ont montré que pour une membrane organique, le colmatage réversible et irréversible représente respectivement 95/5% ou 67/33% du colmatage total, et qu'il dépend du pH et de la température.

Garem et Jeantet (1995) ont démontré que les facteurs qui influent sur la sélectivité de membrane de NF sont :

- la taille des composés par rapport à celle des pores de la membrane ;
- le pH qui conditionne la charge électrostatique des solutés et de la membrane ;
- la force ionique.

En NF du lait écrémé, les rétentions des protéines et du lactose sont respectivement égales à 99 et 97 % alors que celles des composés azotés non protéiques ne sont que de 50 %. Ces derniers n'étant pas chargés, leur rétention ne dépend que de leur taille (tamis moléculaire).

La rétention des ions est le résultat de phénomène de répulsion électrostatique des ions en solution appelés co-ions de même signe que l'interface membrane/solution. Au pH du lait écrémé (~6.8), les protéines concentrées à la paroi de la membrane sont chargées négativement. Les ions multivalents HPO₄²⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺, Citrate sont retenus à plus de 95 % (Vourch, 2004, Balanec, 2005). Pour contrer l'excédent de charges négatives dans le rétentat les anions monovalents (Cl⁻ et OH⁻) les plus mobiles (électrophorétiquement) de la solution passent préférentiellement dans le perméat par effet Donnan. Des rétentions de -63 % et -163 % sont observées respectivement pour Cl⁻ et OH⁻ à FRV=3 avec la membrane Desal 5 DL

(Jeantet, 1995). Ces co-ions accompagnent le passage des contre-ions monovalents Na^+ et K^+ dont la rétention est de l'ordre de 60%.

Sato et al. (2000) indiquent des rétentions de -5 à 15 % pour Cl^- , le FRV n'étant pas précisé.

La NF offre des perspectives intéressantes simultanées de concentration et de déminéralisation sélective du lactosérum. Ce procédé à l'avantage, par rapport à la séquence évaporation - électrodialyse généralement utilisée, d'être plus flexible, d'avoir un investissement et un coût de fonctionnement limité tout en générant moins d'effluents (Kelly et Kelly, 1995).

Les risques de précipitation des phosphates de calcium et de prolifération bactérienne sont limités lorsque la filtration est effectuée à basse température. Cependant dans ces conditions, le flux de perméat diminue de 27 à 5 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et le taux de déminéralisation 2 % par 10°C (Garem et Jeantet, 1995).

La NF permet de réaliser en une seule étape la concentration de lactosérum jusqu'à des teneurs en EST de l'ordre de 200 à 220 g L^{-1} (FRV de 4 et 5) et la déminéralisation atteint entre 75 % et 50 % pour FRV de 5 ou 4.

Les pertes massiques de lactose et d'azote non protéique (NPN) sont respectivement égales à 6 et 23-25 % (Higgins et Short, 1980) et celles de protéines de 1.7 à 8 % (Jeantet et al., 1996). Selon Jeantet et al. (1996) le colmatage observé lors de la filtration, dont 95 % est réversible, est dû aux protéines et ions multivalents retenus par la membrane ainsi qu'à la précipitation du phosphate de calcium. La formation de la couche protéique colmatante dépend des conditions hydrodynamiques de filtration; les performances de la NF peuvent être améliorées soit en augmentant la contrainte de cisaillement au voisinage de la membrane soit en diminuant le flux (c'est-à-dire la convection).

Alkhatim et al. (1998) ont utilisé les membranes NF - 45 et NF - 90 (FILMTEC) pour filtrer des solutions de sels (NaCl , MgSO_4 , KCl et CaHPO_4 + acide lactique), solutions modèles du lactosérum. Les conditions de filtration étaient : débit de recirculation 400 L/h et les pressions transmembranaires de 6, 10 et 14 bar.

Ils ont étudié l'effet du pH sur le flux de perméat pour chaque sel filtré, les meilleurs flux sont obtenus à des pH entre 4-5.2. La rétention observée des sels augmente avec l'augmentation du flux. Cependant ces solutions modèles ne reflètent qu'imparfaitement les équilibres entre les ions du lactosérum doux.

Rasanen et al. (2002) ont étudié la concentration et la déminéralisation du lactosérum doux par nanofiltration. Les membranes testées sont Desal-5 DK (GE-Osmonics), NF45 (Dow Chemical Company) et SR1 (Koch Membrane Systems). Deux générations de membranes

NF45 ont aussi été étudiées. La concentration du lactosérum doux a été effectuée avec un module plan et un pilote équipé d'un module spirale. La nouvelle génération de membranes NF45 a les mêmes caractéristiques de rétention que les membranes Desal-5 DK. Les membranes SR1 ont des rétentions en sels et lactose plus faibles que les membranes Desal-5 DK et ont les mêmes caractéristiques de rétention que l'ancienne génération de membranes NF45 (disparue). L'utilisation des nouvelles membranes NF45 conduit à un flux de perméat réduit et à de meilleures rétentions en sels et lactose en comparaison avec la précédente génération. Les flux de perméats maximaux sont obtenus en utilisant les membranes Koch SR1. Le lactosérum doux concentré avec le module plan a la même composition que celui obtenu avec le module à élément spirale. Par conséquent, le module plan devrait être utilisé lorsque la composition du produit est l'information désirée. Le flux de perméat obtenu avec le module plan est supérieur à celui obtenu avec le module spirale. Le colmatage des membranes Desal-5 et NF45 par le lactosérum doux est réversible et moins important que sur SR1. Une cascade ultrafiltration suivie de nanofiltration est utilisée pour séparer les protéines et les petites molécules (Rasanen et al, 2002).

Atra et al. (2005) ont utilisé la membrane spirale RA55 (P4 Millipore) de nanofiltration pour filtrer les permeats d'ultrafiltration (lait et lactosérum) (SMUF), les conditions de filtration étaient : température (30 à 50°C), pression (10-20 bar) et débit de recirculation (100-200 L/h). Pour atteindre 90% de rétention du lactose, ils ont choisi les conditions opératoires suivantes 30°C et FRV=5/6.

Les expériences sur lactosérum ultrafiltré (Cuartas-Uribe et al. 2006) sont effectuées sur des membranes spirales (NF200 et 5 DL GE-Osmonics) à des pressions transmembranaires entre 5 et 25 bar, le débit de recirculation est de 400 l/h et la température 16°C. L'étape de nanofiltration a déminéralisé le lait, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la membrane de Desal 5 DL. La rétention des cations monovalents, était entre 20 et 30% et celle des chlorures (co-ions), était entre -15 et 5 % à 5 et 25 bar (effet Donnan). La rétention de lactose était approximativement de 96%.

Gwynneth et al. (2006) ont étudié les effets de la température (10 à 50°C) et du pH (5 à 9) sur le colmatage par le perméat de l'ultrafiltration du lait (SMUF) et sur le flux de perméation par la membrane du nanofiltration (TFC-SR3, Koch) ($\Delta P=15$ bar). Ils ont observé que le phosphate de calcium est prédominant dans le colmatage, avec d'autres composants notamment les protéines solubles (α -lactalbumine), le lactose jouant un rôle mineur.

Ceci est démontré par la précipitation du calcium insoluble pendant la filtration. Le pH a une plus grande influence sur la diminution de flux que la température, avec un fort colmatage observé pour des pH élevés en formant une couche colmatante sous forme de gâteau.

Suárez et al. (2006) ont employé la nanofiltration NF pour effectuer la déminéralisation partielle de lactosérum et de lait ultrafiltré (SMUF) de pH respectif 6.2 et 6.8. Les expériences ont été effectuées avec un pilote de NF avec une membrane spirale polyamide Desal DK 2540C (Osmonics, seuil de coupure 200 g/mol). Le débit de recirculation est de 0.62 m/s ($\Delta P=20$ bar et 15°C). La teneur en sel a été réduite à moins de 27-36 %, selon les conditions de fonctionnement et le facteur de réduction volumique ($\text{FRV}=4-4.7$). La rétention des ions monovalents est inférieure à celle des ions bivalents et devient négative dans le cas du Cl^- à $\text{FRV} 4.7$ ($R_{\text{obs}} = -77 \%$). Cependant, les flux de perméat du SMUF sont supérieurs à celui de lactosérum à cause des protéines, qui peuvent former une couche de gel à la paroi de la membrane.

I-5-3- Origine et caractéristiques des effluents laitiers

I-5-3-1-Origine

Les produits présents dans les effluents de laiteries sont identiques ou dérivent de ceux de la matière première (lactose, protéines, lipides, sels minéraux) plus les produits de nettoyage de NEP (alcalins et acides) et tout ce qui ne concerne pas directement la production (personnel, Les principaux fluides utilisés sur site et qui se retrouvent dans les effluents (Daufin et al., 1998) sont :

- Les Eaux blanches (EB) ;
- Les saumures de fromageries ;
- Les produits chimiques dilués et les composés dégradés du lait par le Nettoyage en place (NEP).
- Les eaux de rinçage et de pré-rinçage
- Les eaux de lavages des meules (selon production)

a- Eaux blanches

Les eaux blanches sont composées de l'ensemble des pertes de matières premières laitières engendrées par les phases de démarrage, d'équilibrage et d'arrêt des installations. Il s'agit

grossièrement d'un mélange lait -lactosérum dilué, qui selon (Henck, 1993) contient 0.5 à 1.5 % de matière sèche.

b- Saumures de fromagerie

Le but du salage est de donner son goût propre au fromage et de contrôler la croissance bactérienne pendant l'affinage, en augmentant la teneur en sel dans le caillé. L'immersion des blocs de fromage dans une saumure à 17 – 23 % de NaCl est l'étape de salage qui entraîne des pertes d'eaux, de produits organiques (peptides, protéines du lactosérum, lactose) d'acides citrique et lactique ainsi que divers minéraux (calcium, phosphore, magnésium) (Terré et al, 1985).

Pedersen (1992) a vérifié que le pourcentage du volume journalier de saumure augmente avec la perte d'eau d'environ 1.5 %.

Ces saumures de fromageries contiennent divers solutés provenant du fromage ; elles peuvent même être contaminées par des micro-organismes (pathogènes ou non) résistants aux concentrations élevées en sel (Pedersen, 1992).

c- Les effluents du Nettoyage en Place (NEP)

Le Nettoyage En Place (NEP) est une opération incontournable dans les industries agro-alimentaires et particulièrement dans les industries laitières. Cette étape a pour objectif de nettoyer et de désinfecter l'installation avant chaque phase de production afin d'assurer la qualité du produit final.

Selon Henck (1993) et IDF (1993) les consommations de produits chimiques utilisés pour la NEP varient de 0.3 à 2.4 (en kg par tonne de lait traité) pour les produits alcalins, de 0.1 à 0.7 pour les acides et de 0.001 à 0.7 pour les désinfectants.

Dans l'industrie laitière, le nettoyage des installations par NEP fonctionne comme suit :

- 1er rinçage : juste après une phase de production, souvent effectuée avec l'eau du rinçage final du cycle précédent ;
- Nettoyage alcalin suivi d'un rinçage intermédiaire ;
- Nettoyage acide suivi d'un rinçage intermédiaire;
- Désinfection;
- Rinçage final.

Les pratiques sont relativement variables selon les laiteries car les deux lavages ne sont pas forcément effectués à chaque fois et l'ordre des lavages peut être inversé. L'étape de désinfection est parfois couplée avec le nettoyage final où les conditions de pH (<2 ou > 10) et de température (55-90°C) sont telles qu'elles assurent le rôle du désinfectant.

Les différents rejets de la NEP, c'est à dire les eaux de rinçages, les produits chimiques souillés et les produits laitiers dégradés sont responsables de la majeure partie des effluents résiduaux industriels.

Henck (1993) décrit qu'en Allemagne la NEP est responsable d'environ 56 % du volume des effluents résiduaux industriels et jusqu'à 98 % dans certains sites (IDF 1993).

I-5-3-2- Caractéristiques de quelques effluents laitiers marocains

a- Industrie laitière au Maroc

Le secteur laitier occupe une place importante de l'industrie Agro-alimentaire au Maroc. En effet, il représente près de 25% de la valeur ajoutée des industries agroalimentaires. De même, la production laitière dans le pays a connu un net accroissement en passant à peu près de 350 millions de litres en 1961 aux environs de 1100 millions litres en 1999. Ceci s'explique par le développement très poussé de l'élevage intensif.

La production laitière se caractérise par son irrégularité en raison des périodes de basses et hautes lactations (mi février à mi août) difficilement maîtrisées.

Concernant le circuit de collecte du lait frais auprès des éleveurs, on constate que depuis les années 80, le ramassage du lait s'est modernisé pour une grande partie (plus 80% du lait disponible est ramassé par les industriels) et a su ainsi s'adapter aux contraintes de variations saisonnières et à l'évolution de la demande. La collecte de lait est passée d'un système traditionnel à un système plus rationnel basé sur la mise en place des centres de collectes gérés par les industriels et la mise en place des coopératives laitières financées et organisées par l'Etat, qui livrent exclusivement leur lait aux industriels. D'après le Ministère de l'Industrie du Maroc, la production actuelle de lait et l'évolution future se présentent selon les tableaux I-7 et I-8:

Tableau I-7: Evolution de la production du lait frais au Maroc (Millions Tonnes / an) (RMBEE, 1998)

	1995	1997	2000	2002	2007
Production du lait frais	985	1.027	1.090	1.131	1.235

Quant à la transformation laitière au Maroc, celle ci connaît un développement rapide grâce à la multiplication des unités de traitement et de conditionnement et à la diversification des produits fabriqués:

Tableau I-8: Estimation de l'évolution de la transformation du lait frais au Maroc (Millions Tonnes / an) (RMBEE, 1998)

	1995	1997	2000	2002	2007
Lait transformé	585	657	780	868	1.215

Le traitement et la transformation du lait par les industriels consomme entre 530 et 820 m³/j d'eau (eau globe, 2000) soit à peu près 2.4m³ d'eau / tonne de produits. Le problème environnemental le plus important de l'industrie laitière est celui de la production d'eaux résiduares. Ces eaux pourraient être classées selon leur origine (eaux de procédé composées de matières laitières sans produits chimiques) et eaux de nettoyage (eaux résiduares avec produits chimiques).

b- Caractéristiques

La composition des effluents laitiers est très variable selon les ateliers et les sites considérés. Il est produit entre 1 et 5 L d'effluents par kg de produits avec une charge polluante organique très élevée de l'ordre de 4600 à 6200 mg L⁻¹ de DCO. Ces concentrations deviennent beaucoup plus élevées et peuvent atteindre l'ordre de 20000 mg L⁻¹ de DCO dans le cas où le lactosérum est rejeté (accidentel ou régulier).

Dans ce qui suit, il y a quelques exemples décrits à partir d'une enquête effectuée auprès d'un leader du traitement de lait au Maroc.

1- Laiterie de Doukkala

Ce site réceptionne le lait pour le transformer en lait de consommation, beurre, poudre et lben (lait fermenté). L'effluent global brut est rejeté à la mer. Ce rejet liquide est très chargé en matière organique, exprimée en terme de demande chimique en oxygène (DCO moyenne : $6140 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), en azote total Kjeldahl (N-NTK moyen : $148 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), en phosphore total (P-PT moyen : $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), (Hamdani, 2004).

2- Laiterie de Salé

La centrale laitière de Salé, est une unité industrielle spécialisée dans la production de lait de consommation et de dessert type crème dessert. Les rejets sont récupérés dans deux bassins. Le bassin I reçoit les eaux qui rentrent dans le procédé de fabrication, les eaux de lavages des machines et des matériels utilisés dans la production, les eaux de lavage des sols et de ruissellement. Le bassin II reçoit les eaux résiduelles du premier bassin en plus des produits laitiers pressés et une partie des eaux de procédé (Tableau I-9).

Tableau I-9: Caractéristiques des effluents de la centrale laitière Salé (SOVADEB, 2000)

	pH	Température °C	DCO mg/L	MES mg/L
BASSIN I	6.9	20	4608	730
BASSIN II	6.4	26	11520	6600

3- Laiterie de Meknes

La centrale laitière de Meknes a mis en place lors du démarrage de ses activités en 1985 une station de traitement à boues activées des eaux issues des ateliers de production de lait. En 1992 l'usine a étendu ses activités de production de lait à la production de fromage frais et desserts.

Le rejet global de l'usine est estimé à $300 \text{ m}^3/\text{j}$ en provenance des ateliers de production de lait, de desserts et de la fromagerie.

Les rejets de lactosérum issus de la fromagerie sont stockés dans une citerne et seul $26 \text{ m}^3/\text{j}$ sont rejetés (Tableau I-10).

Tableau I-10: Caractéristiques des effluents de la centrale laitière Meknes (Eau Globe, 2000)

	Débit m ³ /j	pH	Température °C	DCO mg/L	MES mg/L
Rejet global avec lactosérum	337	10.1	30	20062	754
Rejet global sans lactosérum	264	8.5	34	2673	664

4- Laiterie de Fquih ben salah

La centrale laitière Fquih ben Salah est spécialisée dans le lait, dont la production est de l'ordre de 90-100000 tonnes/ an de lait pasteurisé et 85000 tonnes/an de lait prétraité concentré. La caractérisation physico-chimique et bactériologique de l'effluent global est donnée dans le tableau I-11, le rejet liquide est très chargé en matière organique à pH alcalin.

Tableau I-11: Caractéristiques des effluents de la centrale laitière Fquih ben salah

	Débit m ³ /j	pH	DBO ₅	DCO mg/L	MES mg/L
Rejet global	600	9.5-10.5	2600	3500	1500

I-5-4- Traitement des effluents de laiteries par les procédés à membranes

Dans la littérature on trouve quelques exemples de traitement par membranes des effluents de l'industrie laitière.

Koyuncu et al. (2000) ont testé une cascade OI + OI sur une eau résiduaire d'une laiterie turque multi-produits, initialement prétraitée sur un filtre fin. Les caractéristiques de l'effluent et des perméats sont données dans le tableau I-12.

Tableau I-12 : Cascade OI+OI sur effluents de laiterie: caractéristiques des perméats (Koyuncu, 2000)

Paramètres	Effluent	Perméat de filtration		Abattement (%)
		1ère OI	2ème OI	
DCO (mg O ₂ .L ⁻¹)	2000-10000	100-200	1-2	> 99
Conductivité (μS.cm ⁻¹)	1800	190	15	> 99
MES (mg.L ⁻¹)	790	0	0	100

Les membranes utilisées sont de type spirale (TFC - HR Koch) et quelque soit la pression utilisée (de 6 à 18 bar) le flux de perméat de la première étape d'osmose inverse ne diminue que légèrement entre le début et la fin de l'essai (de 34.5 à 32.8 L.h⁻¹.m⁻² à 18 bar). Lors de la deuxième étape de la cascade, on observe un faible colmatage de la membrane, car le flux ne baisse que de 45 à 39.5 L.h⁻¹.m⁻², pour un essai à 18 bar. Le perméat final a une DCO de l'ordre de 1-2 mg O₂.L⁻¹ et une conductivité de 15 μS.cm⁻¹, ce qui en fait une eau de très bonne qualité pour une réutilisation.

Yip et al, (1996) ont utilisé des membranes tubulaires de microfiltration en acier inoxydable pour traiter des effluents globaux très pollués (DCO : 10 000 mg O₂/L) d'une fabrique de crèmes glacées. Des rétentions de 75 % de la DCO de 99 % des matières en suspension ont alors été observées. Un post-traitement du perméat de MFT est alors nécessaire si l'on veut réutiliser l'eau, la DCO résiduelle étant toujours trop chargée en matière organique (≈100 mg).

Andrés et al (1990) ont filtré un effluent laitier de faible charge organique (66-197 mg/L de DBO₅), par une cascade de membranes (ultrafiltration + osmose inverse). Le flux de perméation lors de la filtration par l'osmose inverse est de 30 L.h⁻¹.m⁻²

La société Membrane System Specialists (1994) propose une cascade de Nanofiltration et osmose inverse pour traiter un effluent de laiterie. Les résultats de la cascade sont rassemblés dans le tableau I-13.

Tableau I-13 : Résultats d'une cascade NF + OI sur effluents de laiterie (Membrane System Specialists 1994)

	DBO ₅	MES	P	pH	Quantité
	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	-	t.j ⁻¹
Effluent	1.5 – 2.5	0.6 – 1.0	30 - 50	6.5 – 9.0	190 - 1100
Perméat (Eau épurée)	< 0.01 – 0.03	0	0.13 – 0.3	-	90 - 95 %
Rétentat (Concentré)	15.0 – 25.0	20 - 40	200 - 500	-	5 – 10 %

Des rétentions de 99, 99.5 et 100 % sont observées pour la DBO₅, les MES et le phosphore total. Avec ce procédé 90 à 95 % du volume d'effluent traité se retrouve épuré dans le perméat (FRV 10-20).

Scott et al. (1997) proposent un BRM pour traiter des effluents d'une fabrique de glaces caractérisées par une DCO de 13.3 g.L⁻¹, DBO₅ de 6.5 à 13.3 g.L⁻¹ et des MES entre 1.5 et 3.8 g.L⁻¹. La membrane en céramique fonctionne alternativement pour séparer les boues de l'effluent ou pour aérer le réacteur. On observe une élimination de DCO de 95 % de la charge organique, 97 % de l'azote total, 80 % du phosphore et la MES de l'eau épurée est inférieure à 50 mg.L⁻¹.

I-6- Conclusion

La filtration des eaux de procédés par les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse a été l'objectif de la thèse de Vourch (2004). Le traitement par les membranes est une étape de finition pour le recyclage de l'eau. Cependant, il a observé que les flux de perméation de la nanofiltration étaient équivalents à ceux de l'osmose inverse sans avoir la même qualité d'eau. Notre objectif dans cette thèse sera d'analyser la chute de flux en identifiant les composés responsables du colmatage des membranes et des effets osmotiques. Pour cela on comparera les fluides laitiers (lait écrémé et lactosérum) à des solutions modèles ne contenant que certains constituants. On validera les effets osmotiques par des mesures indépendantes sur le lait écrémé et le lactosérum.

Pour avoir une échelle comparative des effets osmotiques et de colmatage on propose d'introduire la notion de perte de flux en considérant que les effets sont additifs.

On opérera également en mode concentration continue afin de se mettre dans les conditions de rendement/récupération maximum

Chapitre II :

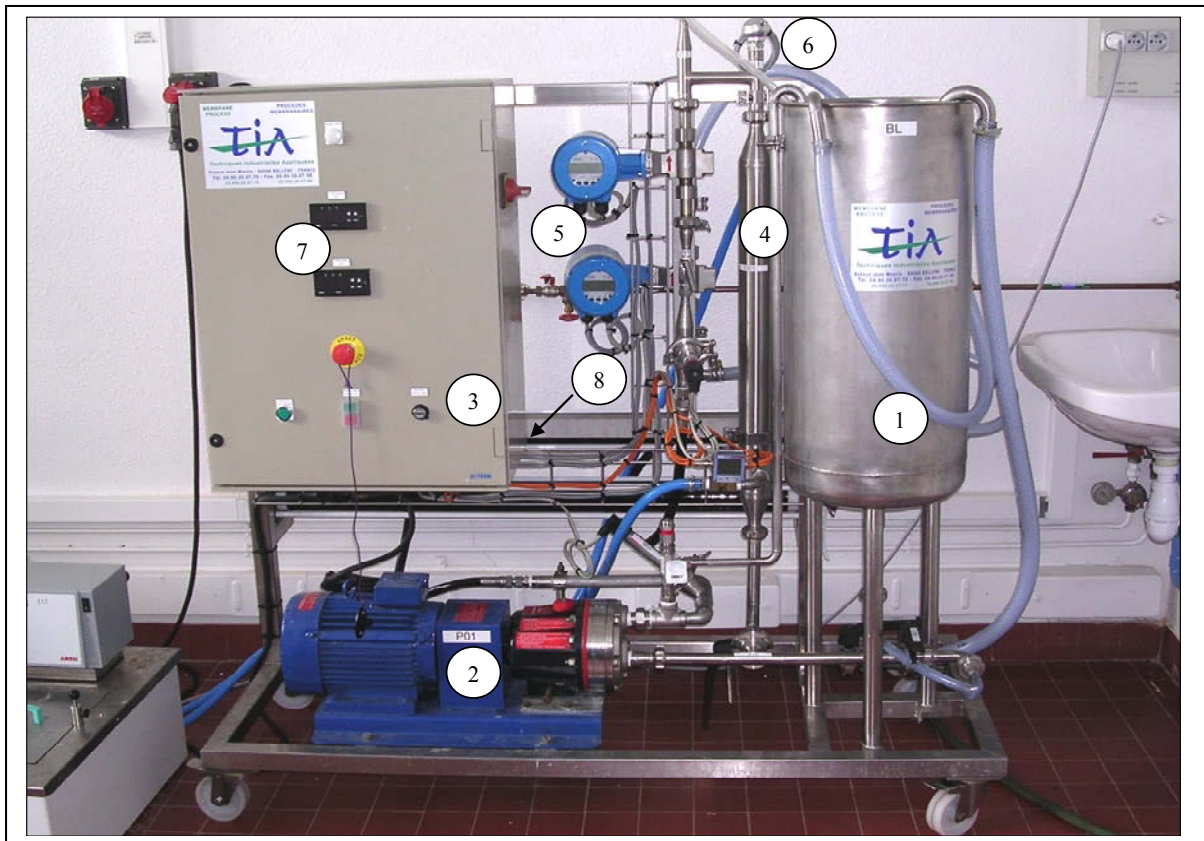
Matériels et méthodes

II-1- Pilote de filtration tangentielle avec membrane spirale

II-1-1- Description du pilote

Le pilote de filtration, conçu par la société TIA (BOLLENE, France) est équipé de membranes spirales (Figure II-1).

Le reste de l'équipement comprend une cuve d'alimentation (Inox 316 L) de 50 L, une pompe volumétrique à pistons (Wanner-D10XLSGSNEY-Débit maximum 1680 L.h⁻¹) avec variateur de fréquence, un échangeur tubulaire (TIA-Inox 316 L), 2 débitmètres électromagnétiques (Krohne-Variflux IFM 6080 K), 2 capteurs de pression (Jumo-4 AD 30/242), 1 sonde de température (Jumo-90 281 F55) et une électrovanne (Burkert-6223) de réfrigération régulée.



1 : Bac d'alimentation 2 : Pompe volumétrique 3 : Potentiomètre de débit tangential 4 : Echangeur de chaleur tubulaire 5 : Débitmètres électromagnétiques 6 : Sonde de température 7 : Indicateurs de pression 8 : membranes

Figure II-1 : Pilote de filtration tangentielle

Le module spirale est situé horizontalement à l'arrière du pilote (8)

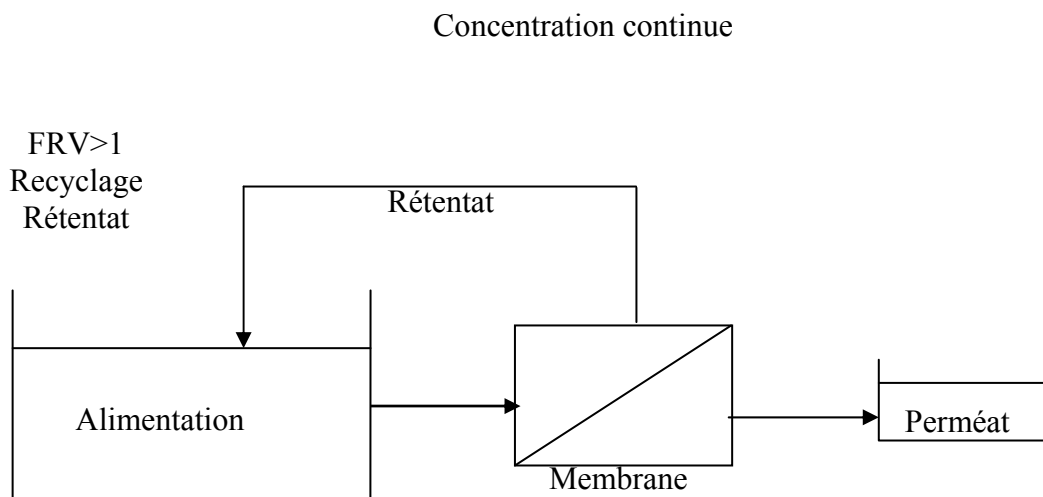
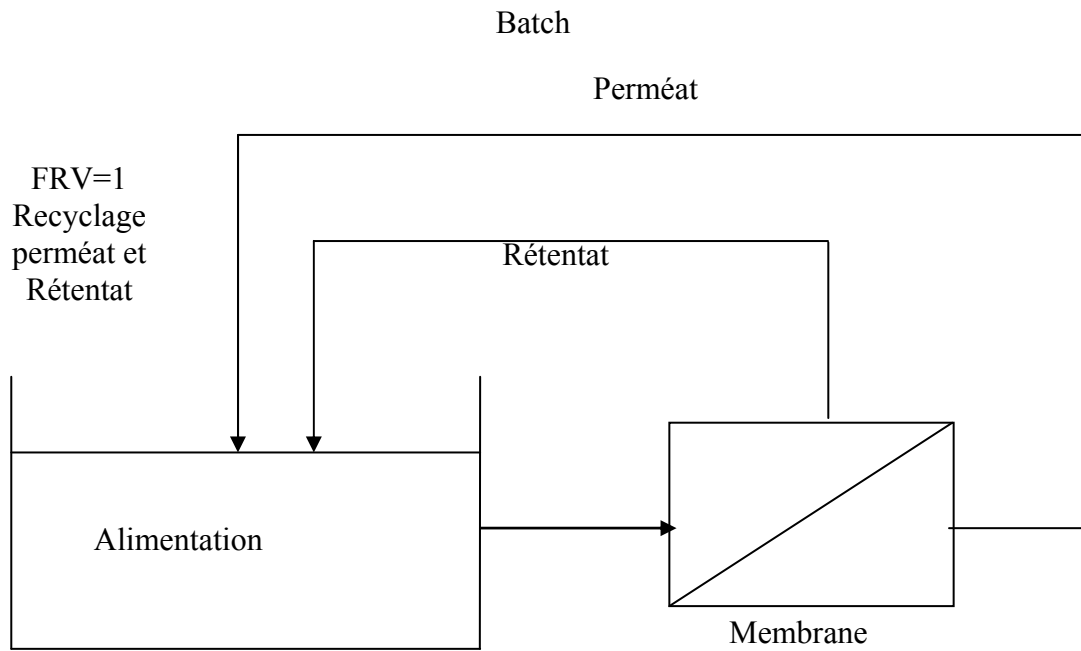


Figure II-2 : Modes de conduite des filtrations mode recyclage total (batch) et mode concentration continue

II-1-2- Membranes spirales

Les membranes installées de type 2540 (longueur 25" x diamètre 4") sont la Desal 5 DL (Osmonics) en NF et la TFC HR (Koch) en OI. Elles ont été sélectionnées parmi plusieurs membranes commerciales par Balannec et al., (2002). Ce sont des membranes composites en Polyester/Polysulfone et peau active en Polyamide pour la NF et pour l'OI dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau II-1.

Tableau II-1: Caractéristiques des membranes spirales (type 2540) du pilote (0.75 mm)

Modèle	Matériau	Surface de filtration (m ²)	Rétention (%)	Seuil de coupure (g.mol ⁻¹)	L_p^w (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	R _m (m ⁻¹)
Desal 5 DL NF	Polyamide composite	2.5	96 (MgSO ₄)	150 - 300	6.2	0.57 10 ¹⁴
TFC HR OI	Polyamide composite		99.5 (NaCl)	-	1.6	2.30 10 ¹⁴

II-2- Protocoles de filtration

II-2-1- Flux à l'eau

Le flux à l'eau est mesuré avant et après chaque filtration afin de déterminer la résistance hydraulique de la membrane R_m (avant) et la résistance de colmatage irréversible R_{irrev} (après filtration et rinçage à l'eau). Ce flux est déterminé par la filtration d'eau déminéralisée à 25 °C pour des pressions transmembranaires ΔP de 5, 10, 15 et 20 bar. La précision des mesures est de ± 4 %.

II-2-2- Filtration

Deux principaux modes de filtration ont été utilisés au cours des essais: avec et sans recyclage du perméat (Figure II-2). Pour étudier l'influence des paramètres opératoires

(Pression transmembranaire ΔP et débit de recirculation Q_r), le mode « recyclage du perméat » a été utilisé (Facteur de réduction volumiques $FRV=1$).

Le reste des essais a été réalisé sans recycler le perméat c'est à dire en concentrant progressivement le fluide filtré dans le bac d'alimentation ($FRV>1$).

Durant les essais, les grandeurs suivies sont les flux J_v et les masses d'échantillons recueillis.

Un échantillonnage régulier est effectué sur les perméats et rétentats.

Réglage des paramètres opératoires:

- La température: le cisaillement de la pompe, le débit de recirculation et la pression entraînent un échauffement du fluide au delà des 25 °C choisis comme température de consigne. Le circuit d'eau réfrigérée de l'université fournit une eau de température suffisamment basse (≈ 10 °C) pour assurer le refroidissement du fluide. Le débit d'approvisionnement est régulé par l'électrovanne (placée en amont de l'échangeur) dont l'ouverture dépend de la température du fluide traité par rapport à la consigne. La précision de la régulation est de l'ordre de ± 0.5 °C.

- La pression: ΔP dépend de la fermeture d'une vanne pointeau, plus elle sera fermée plus la pression ΔP sera élevée. Une élévation du débit de recirculation engendre aussi une augmentation de la pression.

- Le débit de recirculation: il est directement relié au réglage du variateur de fréquence de la pompe d'alimentation au moyen d'un potentiomètre (3) figure II-1. Le débit de recirculation $Q_r=700$ L/h est un compromis car le $Q_r=900$ L/h limite plus le colmatage mais le pompage est plus coûteux. De plus ce débit correspond à une perte de charge longitudinale de 2 bar trop élevée pour la stabilité à long terme du module spirale. A $Q_r=700$ L/h la perte de charge est de 1.2 bar de très peu supérieure à 1 bar recommandée par Koch (OI).

II-2-3- Nettoyage

Après chaque filtration une procédure de nettoyage est mise en place afin d'éliminer les éléments encrassants de la tuyauterie et les agents responsables du colmatage des membranes. Cette procédure est empirique mais suit les recommandations de l'équipementier qui sont en accord avec la littérature (Daufin et al.,1998) sur le nettoyage des membranes ayant filtré des fluides laitiers:

- Nettoyage alcalin (pH 11) à l'Ultrasil 10 (Henkel - Ecolab, 0.04 % w/w) à 43 °C pendant 1 heure à une pression de 10 bar et un débit de recirculation de 800 L/h. Un tel pH basique est seul capable d'éliminer les protéines qui sont les principaux agents colmatants des fluides laitiers.
- Dans le cas où la résistance hydraulique initiale de la membrane R_m n'est pas atteinte, un nettoyage acide est effectué au moyen d'acide nitrique (pH 2) pendant 1 heure à 10 bar et à 30 °C. L'acide nitrique solubilise les composés minéraux, comme le phosphate de calcium, qui est présent dans le lait et qui a été identifié comme colmatant des membranes inorganique (Daufin, 1992) (Begoin et al.2004).

La mesure de R_n après la séquence Alcalin + Acide permet d'observer un impact du lavage acide. Le lavage sera considéré comme suffisant, dans le cas contraire un autre lavage alcalin s'impose alors. Cette procédure sera renouvelée plusieurs fois jusqu'à atteindre la propriété hydraulique de la membrane, c'est à dire :

$$\frac{R_n - R_m}{R_m} \leq 0,05 \quad (\text{II-1})$$

avec R_n la résistance hydraulique de la membrane après le nettoyage.

Après nettoyage les membranes sont stockées dans une solution de métabisulfite de sodium à 0.5 % w/v.

II-3- Grandeurs calculées

II-3-1- Facteur de réduction volumique FRV

Le FRV est défini, dans le cas du mode de concentration continue en fonction du temps (t) par :

$$FRV(t) = \frac{V_{initial}}{V_{rétentat}(t)} = \frac{V_{initial}}{V_{initial} - \Sigma V_{perméat}(t)} \quad (\text{II-2})$$

II-3-2- Résistances hydrauliques

La résistance hydraulique d'une membrane (m^{-1}) se calcule par la loi de Darcy:

$$R_{total} = \frac{\Delta P}{\mu \times J_v} \quad (II-3)$$

Avec ΔP : Pression transmembranaire (bar) (Pa)

J_v : Flux de perméation ($L.h^{-1}.m^{-2}$) (ms^{-1})

μ : Viscosité du perméat (Pa.s)

Lorsque la membrane est propre,

$$R_{total} = R_m \quad (II-4)$$

Durant la filtration,

$$R_{total} = R_f + R_m \quad (II-5)$$

où R_f est la résistance du colmatage global (somme de la résistance réversible R_{rev} et de la résistance irréversible R_{irrev}) de la membrane ;

$$R_f = R_{irrev} + R_{rev} \quad (II-6)$$

Le rinçage à l'eau permet d'éliminer R_{rev}

Après le rinçage à l'eau, on a donc

$$R_{Eau} = R_{irrev} + R_m \quad (II-7)$$

II-4- Composés laitiers

Les solutions laitières sont reconstituées à partir des poudres dissoutes dans l'eau déminéralisée à une concentration donnée. Le taux d'humidité de la poudre, qui oscille souvent entre 5 et 10 %, a été pris en compte lors de la pesée, pour obtenir l'extrait sec recherché.

Nous avons utilisé durant notre étude les poudres suivantes :

- Concentré de protéines de lactosérum (CPL) (PS 90, Armor protéines) contenant 90% de protéines du lactosérum (humidité 10 %)
- Phosphocasinates natifs (PPCN) : INRA STLO, Rennes fournisseur

- Lactosérum doux : (Entremont) humidité 2.14 %, pH : 6.11, Nitrates < 25 ppm, protéines : 12.8 %, Matières minérales : 7.6 % sels Na⁺ Ca²⁺ Mg²⁺ Cl⁻ SO₄²⁻ NO₃⁻

- Lactose : (Armor protéines) (pH : 5-7, humidité: 0.3 %, Matières minérales : 0.3 % protéines : 0.3 %, lactose 99 %)

Nous avons également utilisé :

- Lait écrémé : stérilisé UHT de montagne carrefour 423051 (protéines : 31.5 g/L, glucides : 48 g/L, lipides : traces et calcium : 1.2 g/L)

- Le SMUF (Skim Milk UF) est le perméat d'ultrafiltration du lait écrémé par une membrane d'ultrafiltration (PES, HFK 131) sur module spirale à ΔP=2 bar et Qr= 1000 L/h par concentration jusqu'à FRV=2

II-5- Techniques analytiques

II-5-1-Extrait sec total (EST)

L'EST représente la charge minérale et organique de l'échantillon, obtenue par dessiccation à l'étuve pendant 12 heures à 105 °C.

II-5-2- Mesure des concentrations (osmoles) et calcul des pressions osmotiques

Un micro osmomètre (Fisher Scientific, Löser type 15-automatic) mesure le point de congélation de solutions aqueuses pour déterminer l'osmolalité c'est-à-dire le nombre de mole par kilogramme de solution. La relation entre la molarité et la molalité fait intervenir la masse volumique ρ (kg/L) selon :

$$\text{Molalité}(\text{mol.kg}^{-1}) = \frac{\text{Molarité}(\text{mol.L}^{-1})}{\rho} \quad (\text{II-8})$$

L'appareil a été calibré avec deux solutions standard d'osmolalité : 300 mosm / kg d'eau et 900 mosm / kg d'eau.

Les pressions osmotiques des échantillons sont calculées par la loi de Van't Hoff limitée au premier terme:

$$\pi_i = RT(\sum C_i) \quad (\text{II-9})$$

Avec π : pression osmotique (Pa)

C_i : Concentration osmotique de l'espèce i en mol/kg (molalité) ou osmolalité

R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Température (K)

Les concentrations en osmole sont mesurées dans la gamme de 1 à 100 g/kg de lactose à 293 K (tableau II-2).

La droite d'étalonnage pour les concentrations $C < 40 \text{ g/kg}$ passe par l'origine (figures II-3).

Concernant les solutions étalons de $C > 40 \text{ g/kg}$ ceci qui n'est pas vérifié sur la figure II-4 qui correspond à :

$$\pi = 0.081C_i - 0.52.(\text{II-9b})$$

La précision de la mesure est de $\pm 5 \%$

Tableau II-2: concentrations (mosmole) expérimentales mesurées par l'osmomètre et pression osmotique de différents étalons du lactose

C (g/Kg)	C_i (mosmol/Kg)	π (bar)
101,62	319	7,77
76,34	230	5,60
62,09	182	4,43
52,07	151	3,68
49,06	142	3,46
47,99	138	3,36
46,99	135	3,29
43,97	127	3,09
42,03	120	2,92
36,66	106	2,58
31,61	90	2,19
21,49	60	1,46
16,1	45	1,10
10,77	30	0,73
8,09	23	0,56
4,28	12	0,29
3,3	9	0,22
1,1	3	0,07

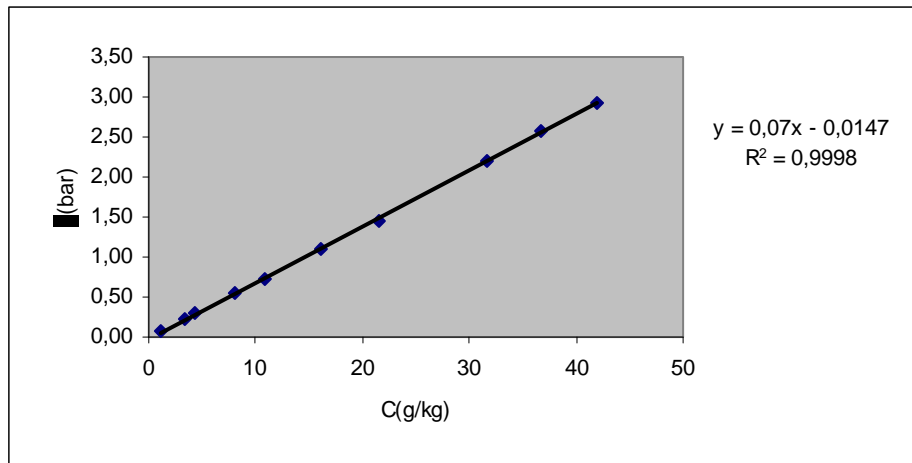


Figure II-3 : pression osmotique en fonction de la concentration de Lactose (1-42 g/Kg) utilisée pour les perméats.

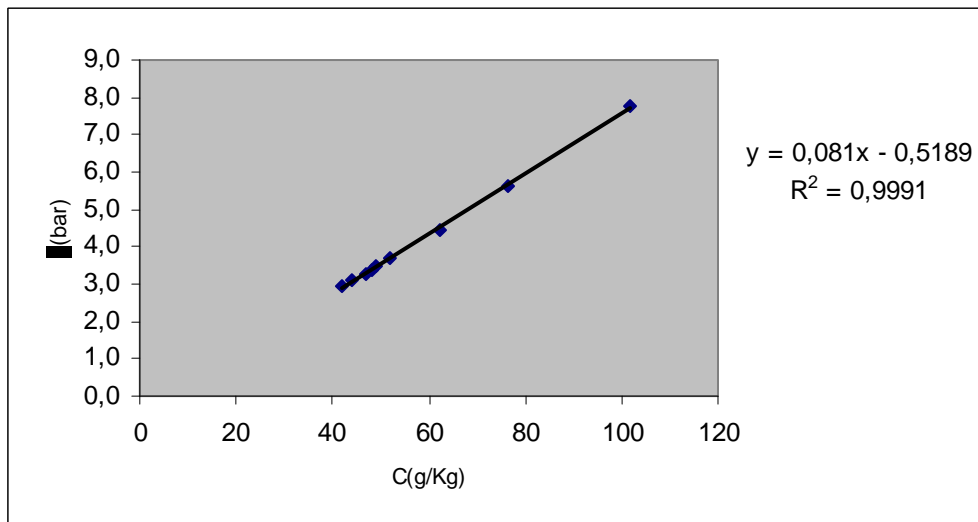


Figure II-4 : pression osmotique en fonction de la concentration de Lactose (42-101 g/Kg) utilisée pour les rétentats et solutions initiales

La masse volumique du lactose ρ est donnée par l'équation suivante :

$$\rho = -2.10^{-6} x^2 + 0.0008x + 0.9952 \quad (\text{II-10})$$

La solubilité du lactose à 25°C est $C_0=189$ g/kg ou 203 g/L (Machado et al. 2000).

Lorsque $C_i=189$ g/Kg la densité étant 1.075, la pression osmotique correspondante est 14.8 bar

II-5-3- Dosages du lactose, du lactate et du citrate par HPLC

Le système HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) est constitué d'une pompe (Beckman 126), d'un détecteur UV à barrette de diodes (Beckman 168) de longueur d'onde $\lambda = 220$ nm, d'un réfractomètre différentiel (Erma optical works, type ERC - 7510) et d'un passeur/injecteur automatique d'échantillons (Gilson 231-401) équipé d'une vanne d'injection de 50 μL (Rheodyne 7125).

Le traitement des données est effectué par un logiciel chromatographique (Gold 8.10, Beckman). La colonne est de type BIORAD Aminex A6 caractérisée par granulométrie (environ 10 μm), la taille des pores (1000 \AA) et la longueur (30 cm) diamètre (7.5 mm).

Le débit a été ajusté à 0.6 mL min^{-1} .

Le chromatogramme est donné dans la Figure II-6:

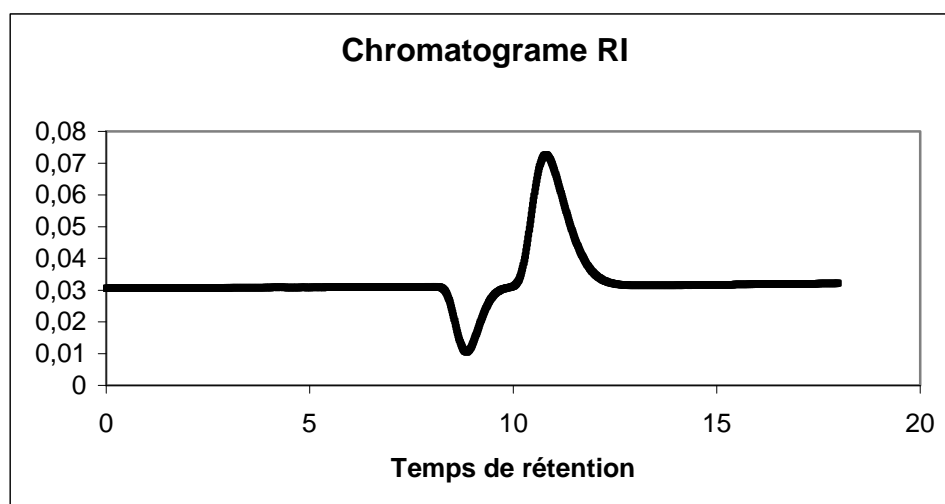


Figure II-6 : Chromatogramme du Lactose avec détecteur réfractométrie ($V_e=11$ ml), débit 0.6 ml/min

II-5-4- Dosage des protéines et du lactose par FTIR ATR

Le lactose et les protéines sont dosées par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) à 1041 cm^{-1} (bande C-O éther). Un spectromètre Paragon 1000 (Perkin Elmer) est équipé d'un cristal en ZnSe taillé à 45° avec 12 réflexions selon une méthode mise au point au laboratoire (Rabiller-Baudry et al., 2002). Les

protéines sont dosées de façon similaire à 1540 cm^{-1} (bande amide II). Dans les deux cas, la précision est inférieure à 5 % avec une ligne de base sélectionnée entre $1800\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$.

II-5-5- Dosage des ions chlorures par potentiométrie

La concentration des Chlorures est déterminée par dosage potentiométrique à l'aide d'une électrode de métal combinée Ag/AgCl (702 SM Titrino, Metrohm). Les chlorures sont dosés par l'ajout de nitrate d'argent dans le milieu (échantillon + eau + acide nitrique), le pourcentage d'erreur est de l'ordre de 3 - 4 %.

Chapitre III :

Osmose inverse de solutions modèles du lait :

Rôle de la pression osmotique et du colmatage

III -1- Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous avons effectué une étude sur l'effet de la pression osmotique et du colmatage sur le flux de perméation lors de la filtration des solutions modèles par une membrane d'osmose inverse en module spirale. Nous avons filtré les solutions modèles suivantes : les protéines solubles (concentré de protéines de lactosérum, CPL), le lactose, le SMUF (skimmed milk ultrafiltrate), le lactosérum, le SMUF plus les phosphocaséinates natifs (PPCN), et enfin du lait écrémé.

Nous avons utilisé deux modes de filtration, la filtration avec recyclage total de perméat et de rétentat (dans ce cas le facteur de réduction volumique, FRV, est égal à 1). Cette filtration permet de suivre le flux en fonction de la pression appliquée, et de calculer la pression osmotique dans le cas des solutions simples de petites molécules, et la résistance hydraulique de colmatage dans le cas des solutions complexes. Puis nous avons utilisé ces grandeurs calculées de nature différente sous la forme d'une perte du flux afin de quantifier de façon relative leurs rôles respectifs pour déterminer les pertes de flux respectives engendrées par les effets osmotiques (ΔJ_{osm}) et le colmatage (ΔJ_f).

Le second mode de filtration est une filtration en mode concentration continue par prélèvement du perméat et recyclage total de rétentat (dans ce cas, le $FRV > 1$ augmente lors de la filtration).

Cela correspond à la concentration du lait écrémé voire à la récupération d'eau de procédé en vue de minimiser les consommations d'eau en accord avec les objectifs de la thèse de M. Vourch.

III-2- Caractéristiques des solutions modèles

Les solutions modèles sont reconstituées à partir des poudres dissoutes dans l'eau déminéralisée à une concentration donnée dans les tableaux III – 1a et III-1b. Le taux d'humidité de la poudre, qui oscille souvent entre 5 et 10 %, a été pris en compte lors de la pesée, pour obtenir l'extrait sec recherché. Les concentrations indiquées sont celles des solutions filtrées dans le module après circulation sans pression qui tiennent compte d'une dilution éventuelle dans la boucle.

Tableau III-1a : Concentrations mesurées à l'osmomètre et pressions osmotiques calculées des solutions modèles à $FRV = 1$

FRV=1	EST (g/L)	C_i mosmol/ kg d'eau	π_0 mesurée (bar)
CPL	6.6	7	0.02
Lactose	41.4	120	2.9
SMUF	47.2	244	5.9
Lactosérum	50.0	-	-
SMUF+PPCN	-	270	6.6
Lait écrémé	90	260	6.3

Tableau III-1b : Compositions types des solutions modèles à $FRV > 1$

FRV>1	EST (g/L)	Lactose (g/L)	Protéines (g/L)	Citrate (mM)	Cl ⁻ (mM)	π_0 mesurée (bar)
CPL	6.6	-	5.1	-	-	nd
Lactose	45.4	45.1	-	-	-	3.4
SMUF	53.3	41.6	-	6.4	26.7	6.1
Lactosérum	58.9	45	8.4	nd	30.5	6.0
Lait écrémé	87.0	47	31.3	9.8	26.5	6.2

III-3-Influence des conditions hydrodynamiques : débit de recirculation (Q_r) et pression transmembranaire (ΔP)

III-3-1- Flux de perméation du lactosérum et du lait écrémé

Pour cette étude, nous avons choisi les deux fluides industriels : une solution de lactosérum doux composée de protéines solubles, de lactose et de sels minéraux, et du lait écrémé (protéines solubles, caséines, lactose et sels minéraux) contenant en plus les caséines.

Pour le lactosérum, la figure III-1 montre que le flux n'augmente pas linéairement avec la pression. A 10 et 15 bar, le débit de recirculation n'influe pas sur le flux. En revanche, à 20 et 25 bar, le flux de perméation augmente de 10 % lorsque le débit de recirculation passe de 600 L/h à 900 L/h.

La figure III-2 représente l'évolution du flux de perméat de filtration du lait écrémé en fonction de la pression. Nous avons observé que les flux tendaient vers un flux limite au-delà de 15 bar. Les flux à $Q_r=700$ et à 800 L/h sont proches et il y a une nette amélioration du flux (+17%) quand le débit de recirculation passe de 700 à 900 L/h à 25 bar.

L'étude de l'influence du débit de recirculation et de la pression transmembranaire sur le flux de perméation a permis de choisir les conditions opératoires pour effectuer la concentration des différents fluides laitiers.

Les filtrations seront réalisées à $Q_r = 700$ L/h et à 15 bar de pression transmembranaire, pour limiter un colmatage élevé des membranes, comme observé précédemment par Vourch et al. (2005) en opérant à 25 bar, ainsi que pour des considérations économiques et énergétiques (consommation énergétique : + 28 % entre 700 et 900 L/h).

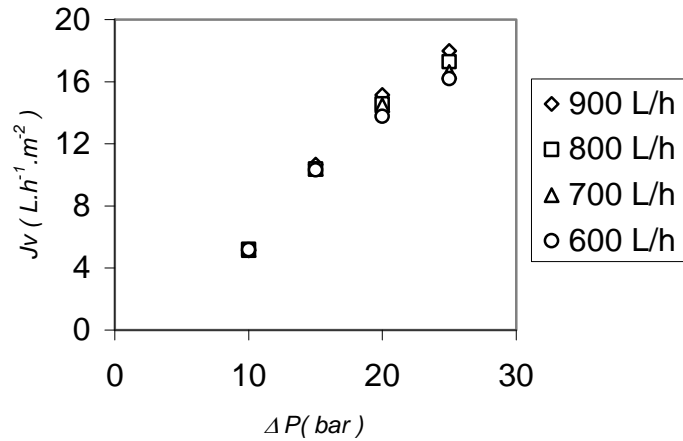


Figure III-1 : Flux de perméat du Lactosérum à différentes pressions transmembranaires et à vitesse de recirculation $600 \text{ L/h} < Q_r < 900 \text{ L/h}$

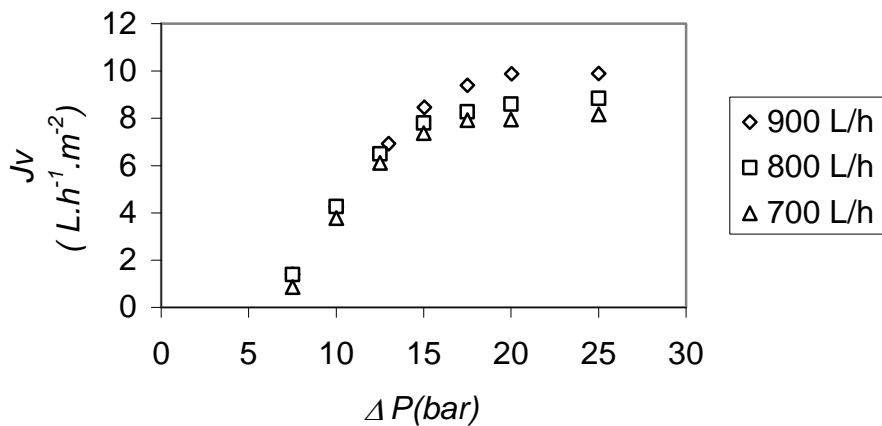


Figure III-2 : Flux de perméat du Lait écrémé à différentes pressions transmembranaires et à débit de recirculation $700 \text{ L/h} < Q_r < 900 \text{ L/h}$

III-3-2- Calcul de la vitesse linéaire et du nombre de Reynolds

La vitesse linéaire a été calculée dans les modules spirales afin de déterminer le nombre de Reynolds, sans tenir compte de la présence de l'espaceur dans la veine liquide. Ce nombre de Reynolds (utilisé dans les corrélations pour calculer le coefficient de transfert de matière) se calcule selon l'équation :

$$\text{Re} = \frac{d_h v_{ret} \rho}{\mu} \quad (\text{III-1})$$

avec ρ Masse volumique rétentat (kg.m^{-3})

μ	Viscosité (Pa.s)
v_{ret}	Vitesse linéaire rétentat ($m.s^{-1}$)
d_h	Diamètre hydraulique de la conduite rétentat (m)

La vitesse linéaire est proportionnelle au débit recirculation Q_r et est influencée par la présence des espaceurs qui séparent deux membranes enroulées sur des feuilles différentes.

La vitesse linéaire se calcule selon l'équation

$$V = \frac{Q_r}{S_{eff}} \quad (III-2)$$

Avec S_{eff} section effective du module

$$S_{eff} = l * e \quad (III-3)$$

Avec l : largeur de la membrane

$l =$ (surface membranaire du module) / (Longueur du module* nombre de membrane par feuille) e : épaisseur de l'espaceur

On applique une formule bien connue en mécanique des fluides pour calculer le diamètre hydraulique:

$$d_h = \frac{4 * \text{section effective}}{\text{Périmètre mouillé}} \quad (III-4)$$

$$= \frac{4 * S_{eff}}{2 * (l + e)}$$

Généralement, l'épaisseur de l'espaceur e est négligeable devant la largeur L (ce qui est vérifié pour le module d'osmose inverse utilisé), on obtient finalement $d_h = 2 e$.

Le module spirale de filtration membranaire utilisé est caractérisé par les grandeurs géométriques suivantes (tableau III-2). Le nombre de Reynolds calculé est 330 ; le régime de filtration est un régime laminaire apparent car obtenu sans tenir compte de l'espaceur

Tableau III-2 : Caractéristiques géométriques du module membranaire (2540 Koch TFC HR) utilisé dans cette étude et Re sans espaceur

	épaisseur de l'espaceur (m)	Longueur du module (m)	Largeur (m)	débit de recirculation Q_r (L/h)	vitesse linéaire (m/s)	diamètre hydraulique (m)	Re
Spirale avec espaceur	$0.75 \cdot 10^{-3}$	1.016	1.23	700	0.21	$1.5 \cdot 10^{-3}$	330

III-4-Solutions modèles en recyclage total

III-4-1- Effet de la pression osmotique des petites molécules: lactose et espèces chargées

III-4-1-1- Flux de perméation du lactose et du SMUF en fonction de ΔP

Le flux de perméation du Lactose (figure III-3) augmente linéairement avec la pression transmembranaire sans passer par l'origine.

Dans le cas du SMUF, uniquement composé de petites molécules (lactose et sels minéraux), la variation du flux est également linéaire.

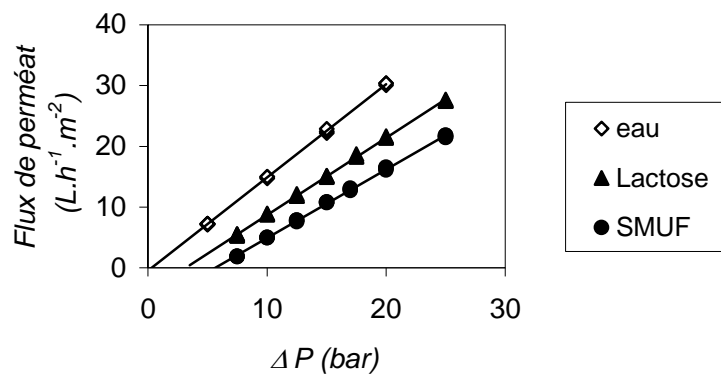


Figure III-3 : Flux de perméat d'OI du Lactose et SMUF en fonction de la pression transmembranaire et à flux de recirculation $Q_r=700$ L/h

III-4-1-2- Pression osmotique extrapolée à $J_v=0$

Dans le cas où le flux est influencé uniquement par la pression osmotique des solutés, on peut calculer la différence de pression osmotique $\Delta\pi_m$ à chaque pression transmembranaire, en utilisant l'équation modifiée du modèle osmotique (équation I-14b) on obtient :

$$\Delta\pi_m = \Delta P - \frac{J_v}{L_p^w} \quad (\text{III-5})$$

avec $\Delta\pi_m$ la différence de pression osmotique du rétentat à la paroi de la membrane π_m et du perméat π_p de la membrane $\Delta\pi_m = \pi_m - \pi_p$ (III-6)

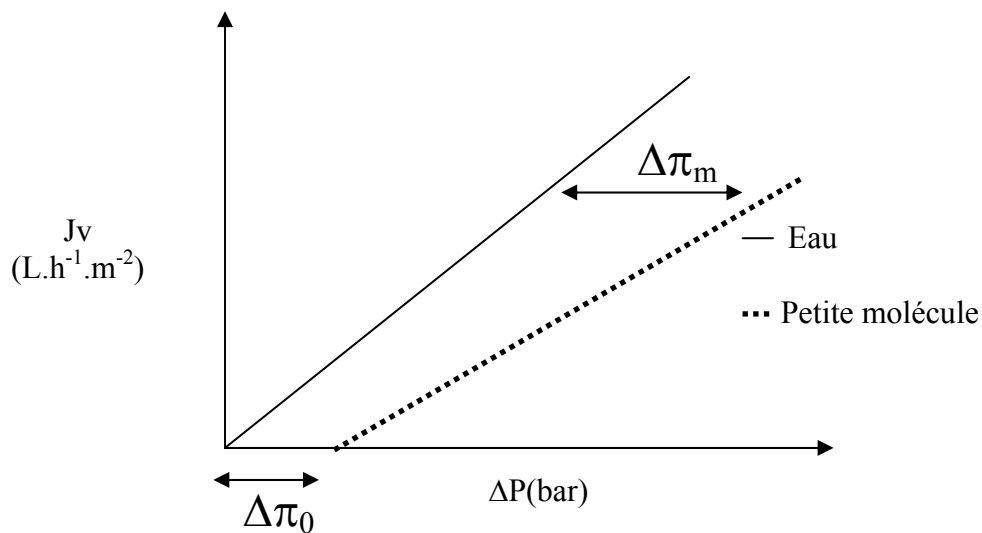


Figure III-4 : Flux de perméat en fonction de la pression appliquée

Dans le cas de la filtration d'un fluide par une membrane (d'osmose inverse ou de nanofiltration), lorsque le flux de perméation tend vers zéro, la courbe flux – pression transmembranaire (figure III-4) coupe l'axe des pressions en un point ($\Delta\pi_0$).

Lorsque π_p est négligeable devant π_{ret} , ce qui est le cas en osmose inverse, on obtient une détermination indirecte de la pression osmotique (π_{ret})₀ du fluide initial.

Pour le lactose (figure III-3), l'intersection du flux avec l'axe des pressions (3.15 bar) correspond à la pression osmotique de la solution initiale (2.9 bar) mesurée indépendamment à l'osmomètre (tableau III-1a) en considérant une marge d'erreur ± 0.15 bar soit $\pm 5\%$.

Dans le cas du SMUF, l'abscisse à l'origine (5.6 bar) correspond de façon tout à fait satisfaisante à la pression osmotique de la solution (5.9 bar) mesurée par l'osmomètre. En comparant la pression osmotique du SMUF à celle de la solution de lactose, on peut en conclure que les sels minéraux et les acides organiques (7-8 g/L environ) participent pour 50 % environ à la pression osmotique.

III-4-1-3- Pressions osmotiques du lactose à la paroi calculées par le modèle osmotique

Le phénomène de polarisation de concentration entraîne une augmentation de la différence de pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la membrane et conduit à la réduction de la pression efficace de perméation. En supposant une rétention totale c'est la pression osmotique à la paroi de la membrane (π_m) qui est calculée à partir de l'équation (III-5) (Tableau III-3). Ce modèle osmotique a été validé pour le calcul des concentrations à la paroi de la membrane lors de la filtration des sucres et des sels (Balannec et al., 1999, Nicolas et al., 2000) avec une cellule de filtration frontale, sans agitation du rétentat.

Tableau III-3 : Pressions osmotiques et concentrations (g/Kg) à la paroi de la membrane pour le Lactose et le SMUF à $FRV=1$ (ρ masse volumique (kg/L))

ΔP (bar)	Lactose			SMUF	
	π_m (bar)	$IP=\pi_m/\pi_0$	C_m (g/Kg)	π_m (bar)	π_m/π_0
0	3.15	1	$C_0 = 40.2$ ($\rho = 1.03$)	5.6	1
7.5	4.1	1.3	57.0	6.3	1.1
10	4.5	1.4	62.0	6.8	1.2
12.5	5.0	1.6	68.1	7.4	1.3
15	5.6	1.8	75.5	8.0	1.4
17.5	6.0	1.9	80.5	8.6	1.5
20	6.6	2.1	87.9	9.4	1.7
25	7.8	2.5	102.7 ($\rho = 1.05$)	10.9	1.9

L'augmentation de π_m en fonction de la pression transmembranaire appliquée est due effectivement à la polarisation de concentration du lactose ($Ret \approx 100\%$).

L'indice de polarisation (IP) est calculé dans ce cas particulier par le rapport de la pression osmotique à la surface de la membrane sur la pression osmotique de la solution d'alimentation (π_m/π_0).

La droite d'étalonnage des pressions osmotiques de solutions étalons de lactose dans l'intervalle de concentration 42-101 g/Kg a été utilisée:

$$\pi = 0.081 C - 0.52 \quad (\text{III-7})$$

Cela a permis d'estimer la concentration du lactose à la paroi de la membrane (C_m) (Tableau III-3). On arrive à l'indice de polarisation de concentration, IPC, défini comme :

$$IPC = \frac{\Delta\pi_m + 0.52}{\Delta\pi_0 + 0.52} = \frac{C_m}{(C_{ret})_0} \quad (\text{III-8})$$

Seul l'indice IP est accessible pour les mélanges non dosés individuellement ; il passe de 1 à 2.4 pour le lactose et de 1 à 1.9 pour le SMUF. L'indice de polarisation, plus faible du SMUF, est dû aux ions minéraux qui participent à la pression osmotique et dont la diffusivité est plus élevée que celle du lactose.

III-4-1-4- Calcul du coefficient de transfert de matière du lactose

Les valeurs du coefficient de transfert de matière k sont obtenues à partir de la corrélation de Sherwood :

$$Sh = \frac{k d_h}{D} = A Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L} \right)^d \quad (\text{III-9}),$$

Le nombre de Sherwood dépend des coefficient A , b , c et d qui se différencient essentiellement par le régime hydrodynamique et les caractéristiques géométriques du système de filtration.

Le coefficient de transfert de matière k a été calculé à partir des corrélations de la littérature (§ 1-3-2-1 chapitre I). Les différents auteurs utilisent des coefficients variables suivant la géométrie et le régime d'écoulement.

Nous avons choisi parmi ces corrélations, celles établies pour un régime d'écoulement laminaire.

Les données utilisées pour le lactose à 25 °C sont : masse volumique : $\rho=1030 \text{ kg/m}^3$, viscosité : $\mu=10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ et coefficient de diffusion : $D=0.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Nous avons utilisé le nombre de Reynolds ($Re=330$), et le nombre de Schmidt ($Sc=1940$) pour calculer le nombre de Sherwood (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Nombre de Sherwood et coefficient de transfert de matière k du Lactose

Référence	Module, membrane	(Re) ^b	(Sc) ^c	(dh/L) ^d	Sh	k 10 ⁻⁶ (m/s)
Nabetani et al. (1990)	-	6,7	12,2	1	133,0	44
Prádanos et al. (1995)	MF tangentielle	4,2	12,2	1	103,4	34
Lisdonk et al. (2001)	SW OI	6.7	51,37	1	91.7	31
Hickey et Gooding (1994-1995)	SW	9.0	12,2	1	70.7	24
Isaacson (1976)	ED Espaceur	18,1	12,2	1	43,9	15
Chiang et Cheryan (1987)	Fibre Creuse	40,6	12,2	1	43,9	14
Cheryan (1977)	Fibre creuse UF	15,2	12,2	1	33,4	11
Schock et al. (1987) Rautenbach (1981) Taylor (1991) Cheryan (1998)	MF UF OI Plan	6.7	12.2	0.12	17.8	6
Xuesong (1987)	OI	8,0	13,1	0,06	11,3	4
Cheryan (1998)	MF UF	18,1	12,2	0,04	5,6	2

Les valeurs de k calculées sont comprises entre $2 \cdot 10^{-6}$ et $44 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$.

A partir du modèle du film et des concentrations à la paroi de la membrane, nous déduisons le coefficient de transfert de matière à partir de l'inverse de la pente de la courbe $\ln(C_m/C_{ret}) = Jv/k$ (Figure III-5).

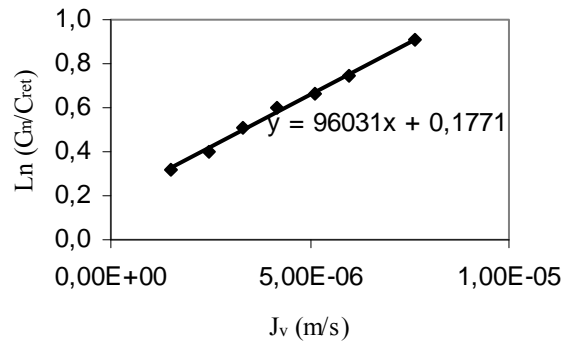


Figure III-5 : $\ln(C_m/C_{ret})$ en fonction du Flux de perméat du lactose seule

La valeur de k expérimentale est : $k=10.4 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Elle est comprise entre celles obtenues par Cheryan (1977) ($k=11 \cdot 10^{-6}$ m/s), Schock (1987), Rautenbach (1981), Taylor (1991), et Cheryan (1998) ($k=5.9 \cdot 10^{-6}$ m/s), bien que ces valeurs soient calculées pour des modules différents de notre module de filtration.

On peut dire que l'ordre de grandeur de k issu du modèle osmotique est bien confirmé par les corrélations données par la littérature.

Une conséquence de l'augmentation de $\Delta\pi$ due à la polarisation de la concentration, est qu'il faut augmenter la pression transmembranaire pour conserver un flux de perméation constant. Cela se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie et donc une hausse des coûts d'opération.

La pression osmotique est spécifique à chaque soluté et elle est d'autant plus forte que la masse molaire du soluté est faible et donc que sa vitesse de diffusion est rapide.

En conséquence, les effets osmotiques purs sont eux validés pour les petites molécules neutres du lait.

III-4-2- Effet du colmatage par les protéines solubles

III-4-2-1- Flux de perméation du CPL

Le concentré de protéines de lactosérum contient moins de 0.03% de petites molécules. Le flux de perméation augmente linéairement avec la pression transmembranaire (Figure III-6) et l'abscisse à l'origine (mesure indirecte de la pression osmotique de la solution d'alimentation) est 0.2 bar ; cette valeur n'est pas significativement différente de zéro ce qui revient à un bon accord avec la pression osmotique mesurée à l'osmomètre (0.02 bar), vu la précision de l'appareil.

Ces valeurs sont en accord avec Van Den Berg et al. (1987) qui ont trouvé une pression osmotique de 0.004 bar pour 0.5 g/L de β -lactoglobuline.

Dans le cas des protéines solubles ($\pi_m \approx 0$), la baisse du flux n'est due qu'à l'augmentation de la résistance hydraulique du colmatage.

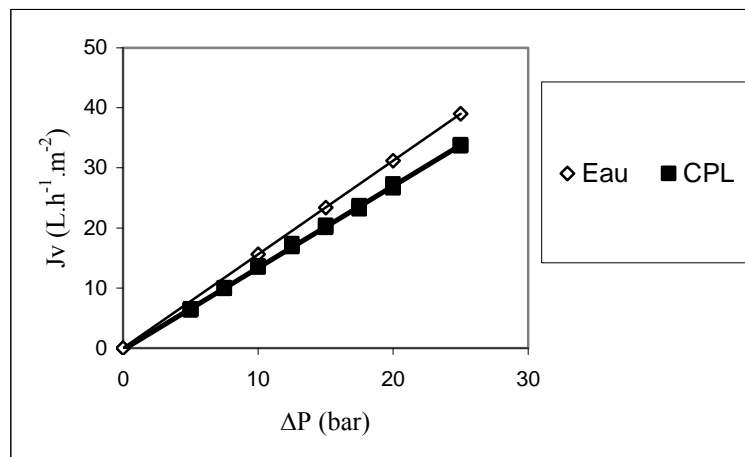


Figure III-6 : Flux de perméat d'OI du CPL en fonction de la pression appliquée, à débit de recirculation $Q_r=700$ L/h

III-4-2-2- Résistance hydraulique de colmatage (R_f)

Dans le cas des protéines seules, le modèle des résistances en série (Equation I-17) nous permet de calculer la résistance hydraulique de colmatage R_f :

$$R_f = \frac{\Delta P}{\mu J_v} - R_m \quad (\text{III-10})$$

Où $R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_w}$ est la résistance hydraulique de la membrane propre.

La résistance hydraulique du colmatage R_f déterminée lors de la filtration des protéines solubles est quasi constante de l'ordre de $0.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1} \pm 0.01$. Cette valeur est faible comparée à R_m ($2.3 \pm 0.2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$).

III-4-3- Effet du colmatage et de la pression osmotique pour les solutions protéiques

III-4-3-1- Flux de perméation du Lactosérum, SMUF+PPCN et Lait écrémé

Lors de la filtration du lactosérum doux (Lactose + ions + protéines solubles) le flux n'augmente plus linéairement avec la pression (Figure III-7), mais il tend vers un flux limite (à partir de 20 bar) aux environs de $15 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Le phosphocasinat natif (PPCN) est constitué de caséines micellaires de taille 25-130 nm qui ne sont pas stables en solution aqueuse sauf lorsque l'on utilise le SMUF. Le mélange PPCN plus SMUF est une solution modèle de lait écrémé sans protéines solubles. Le flux de perméation de SMUF plus PPCN atteint une valeur limite ($8 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) à partir de 15 bar. La présence de micelles de caséines provoque la chute du flux ce qui explique la différence observée avec le lactosérum.

Pour le lait écrémé, le flux de perméation limite ($8 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) obtenu dès 15 bar est identique à celui observé avec le SMUF plus PPCN, ce qui confirme le rôle majeur des micelles de caséine dans le colmatage de la membrane. Par ailleurs, la pression osmotique du lait écrémé mesurée à l'osmomètre (6.3 bar) est très proche de celle du SMUF (5.9 bar).

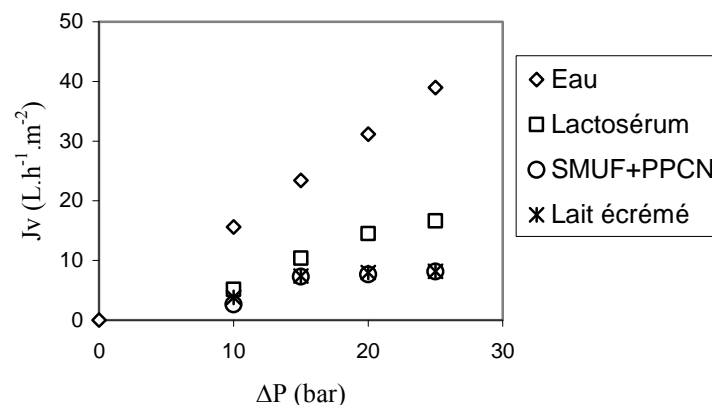


Figure III-7 : Flux de perméat d'OI du Lactosérum, SMUF+PPCN et Lait écrémé en fonction de la pression appliquée, à débit de recirculation $Q_r=700 \text{ L/h}$

La valeur de pression extrapolée à flux nul permet d'obtenir une estimation de la pression osmotique de la solution d'alimentation $(\Delta\pi)_0=6.2$ bar en très bon accord avec la mesure faite à l'osmomètre (Tableau III-5) pour le lactosérum dont les protéines solubles colmatent peu la membrane. Pour les solutions contenant des caséines cette estimation de π par extrapolation à flux nul n'est possible qu'en utilisant les 2 ou 3 pressions les plus faibles ; au delà le flux limite est atteint même à faible pression.

Tableau III-5 : Pressions osmotiques mesurées à l'osmomètre et estimées par extrapolation à flux nul de la courbe $J_v = f(\Delta P)$

	π_0 mesurée (bar)	$(\Delta\pi)_0$ extrapolée (bar)
CPL	0.02	0.2
Lactose	2.9	3.2
SMUF	5.9	5.6
Lactosérum	6.2	6.2
SMUF+PPCN	6.6	(7.3)
Lait écrémé	6.3	(6.8)

III-4-3-2- Résistance hydraulique de colmatage

Le lactosérum, le SMUF+PPCN et le lait écrémé sont des solutions laitières multi composants, où la pression osmotique est due au lactose et aux sels minéraux. Pour calculer la résistance hydraulique de colmatage des membranes **nous avons fait l'hypothèse que la pression osmotique des solutions de Lactosérum, SMUF+PPCN et lait écrémé était identique à celle du SMUF (aucun effet de couplage de nature osmotique).**

La résistance hydraulique de colmatage R_f est calculée selon :

$$R_f = \frac{\Delta P - \Delta\pi_m}{\mu J_v} - R_m \quad (\text{III-11})$$

avec R_m la résistance hydraulique de la membrane propre et $\Delta\pi_m$ la pression osmotique des petites molécules du SMUF à la paroi de la membrane.

Par conséquent, nous introduisons les valeurs des pressions osmotiques calculées lors de la filtration du SMUF (Tableau III-3) dans l'équation (III-11).

Les résistances hydrauliques de colmatage R_f sont représentées sur la figure III-8 en fonction de la pression transmembranaire pour les différents fluides contenant des protéines.

Dans le cas du lactosérum, il y a une légère augmentation de R_f entre 0.1 et $0.7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la résistance de colmatage obtenue lors de la filtration de la solution de CPL ($R_f = 0.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$) contenant uniquement des protéines solubles. Dans le cas du CPL et du lactosérum, il faut préciser que $R_m > R_f$ (quelque soit la pression transmembranaire) ce qui limite la précision sur le calcul de R_f .

En revanche, lors de la filtration du lait écrémé la résistance hydraulique du colmatage est nettement plus élevée et augmente avec la pression appliquée de 0.7 à $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$.

Les R_f de la solution SMUF+PPCN sont confondues avec celle du lait.

On peut en conclure que le colmatage de la membrane d'osmose inverse par les protéines solubles est négligeable par rapport au colmatage par les caséines micellaires.

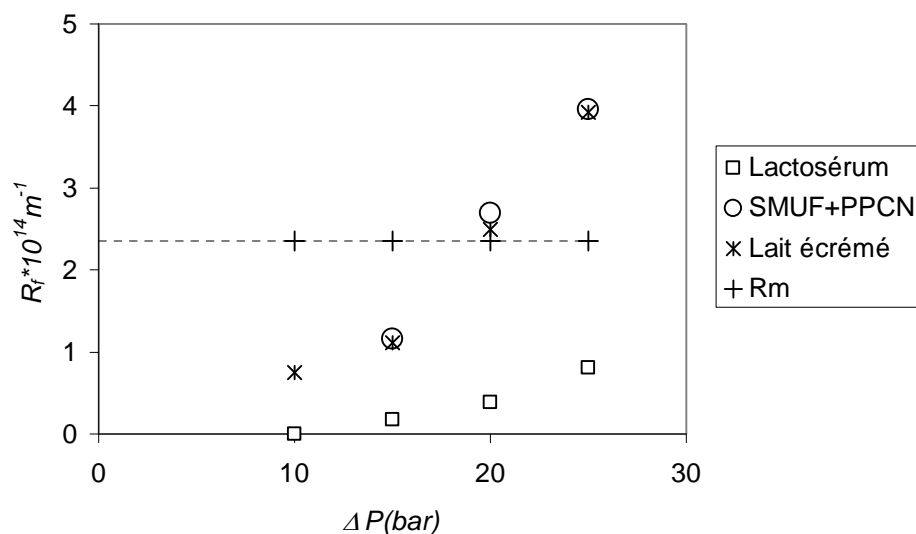


Figure III-8 : Résistance hydraulique de colmatage R_f en fonction de la pression appliquée, à $Q_r = 700 \text{ L/h}$. ($R_m = 2.3 \pm 0.2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$)

Le caractère réversible de colmatage est obtenu en décomposant la résistance hydraulique de colmatage selon :

$$R_f = R_{\text{irrev}} + R_{\text{rev}} \quad (\text{III-12})$$

Où résistance hydraulique de colmatage réversible R_{rev} et la résistance hydraulique de colmatage irréversible R_{irrev} qui est la résistance résiduelle après rinçage à l'eau. La figure III-9 montre que le colmatage par SMUF+PPCN et le Lait écrémé est très majoritairement réversible y compris dans le domaine 15-25 bar où on tend vers le flux limite. Seule R_{irrev} de la dernière pression appliquée est calculable.

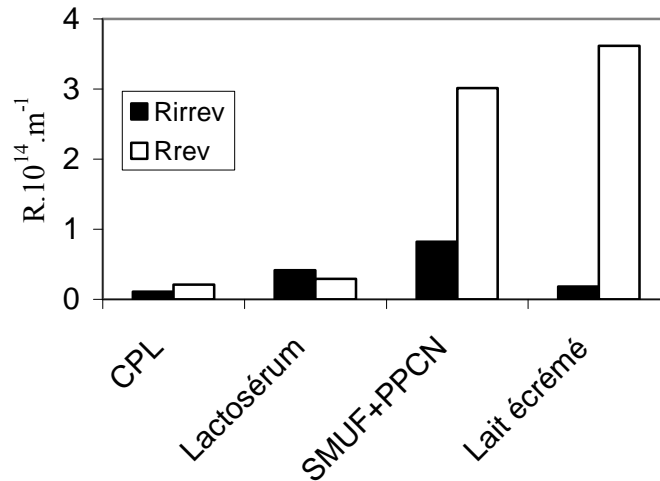


Figure III-9 : Résistances hydrauliques de colmatage (réversible et irréversible) à 25 bar et $Q_r=700$ L/h

III-4-3-3- Pertes de flux dues aux effets osmotiques (ΔJ_{osm}) et au colmatage (ΔJ_f)

La baisse du flux de perméation lors de la filtration des solutions multi composants est due à la fois à l'augmentation de la pression osmotique et à la formation d'une couche filtrante de protéines micellaires à la surface de la membrane.

L'objectif de la notion de pertes de flux est de pouvoir comparer les effets respectifs du colmatage et des pressions osmotiques sur la baisse du flux de filtration pour des solutions multi composants.

L'équation (III-13) permet de prendre en compte l'effet de la pression osmotique uniquement. A partir de l'équation (III-13), on peut déterminer l'expression de la perte du flux due aux effets osmotiques : ΔJ_{osm} , équation (III-17)

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi_m}{\mu R_m} \quad \text{(III-13)}$$

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_m} - \frac{\Delta \pi_m}{\mu R_m} \quad (\text{III-14})$$

Par identification on définit aussi J_w et ΔJ_{osm} (perte de flux due aux effets osmotiques)

$$J_v = J_w - \Delta J_{osm} \quad (\text{III-15})$$

$$\text{Le flux à l'eau est } J_w = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (\text{III-16})$$

$$\Delta J_{osm} = \frac{\Delta \pi_m}{\mu R_m} \quad (\text{III-17})$$

Lorsque ces deux effets (effet osmotique et colmatage) sont pris en compte, Le flux peut être décrit par l'équation (III-18).

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi_m}{\mu (R_m + R_f)} \quad (\text{III-18})$$

En partant de l'équation (III-18), on peut ensuite déterminer la perte de flux due au colmatage : ΔJ_f ,

$$J_v \left(1 + \frac{R_f}{R_m} \right) = \frac{\Delta P}{\mu R_m} - \frac{\Delta \pi_m}{\mu R_m} \quad (\text{III-19})$$

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_m} - \frac{\Delta \pi_m}{\mu R_m} - J_v \frac{R_f}{R_m} \quad (\text{III-20})$$

Par identification on a :

$$J_v = J_w - \Delta J_{osm} - \Delta J_f \quad (\text{III-21})$$

Ce qui permet d'accéder à une relation entre la perte du flux de colmatage et R_f .

$$\Delta J_f = J_v \times \frac{R_f}{R_m} \quad (\text{III-22})$$

Les pertes du flux dues à la pression osmotique (ΔJ_{osm}) et au colmatage (ΔJ_f) des solutions modèles de lactose, SMUF, CPL, lactosérum, SMUF+PPCN et de lait écrémé sont représentées dans la figure III-10.

Nous avons montré précédemment que les flux lors de la filtration du lactose et du SMUF sont limités seulement par la pression osmotique. En revanche, le flux de perméation du CPL est limité par le colmatage seul.

Les flux de perméation du lactosérum sont essentiellement limités par les effets osmotiques, quelle que soit la pression (10 bar à 25 bar), et les effets du colmatage sont faibles.

Pour le lait écrémé et la solution SMUF plus PPCN, les conclusions sont similaires :

- les pertes de flux dues aux effets de la pression osmotiques sont toujours supérieures à celles dues au colmatage, quelle que soit la pression,
- à 10 et 15 bar, les pertes de flux dues au colmatage sont faibles voire négligeables devant celles dues à la pression osmotique
- au dessus de 20 bar, les effets du colmatage deviennent importants et à 25 bar le colmatage et la pression osmotique contribuent, dans des proportions équivalentes, à la baisse du flux de perméat.

Ces conclusions nous amènent à préconiser, pour la suite de l'étude en mode concentration continue, de travailler à une pression de 15 bar, pour laquelle le colmatage par les protéines micellaires est faible.

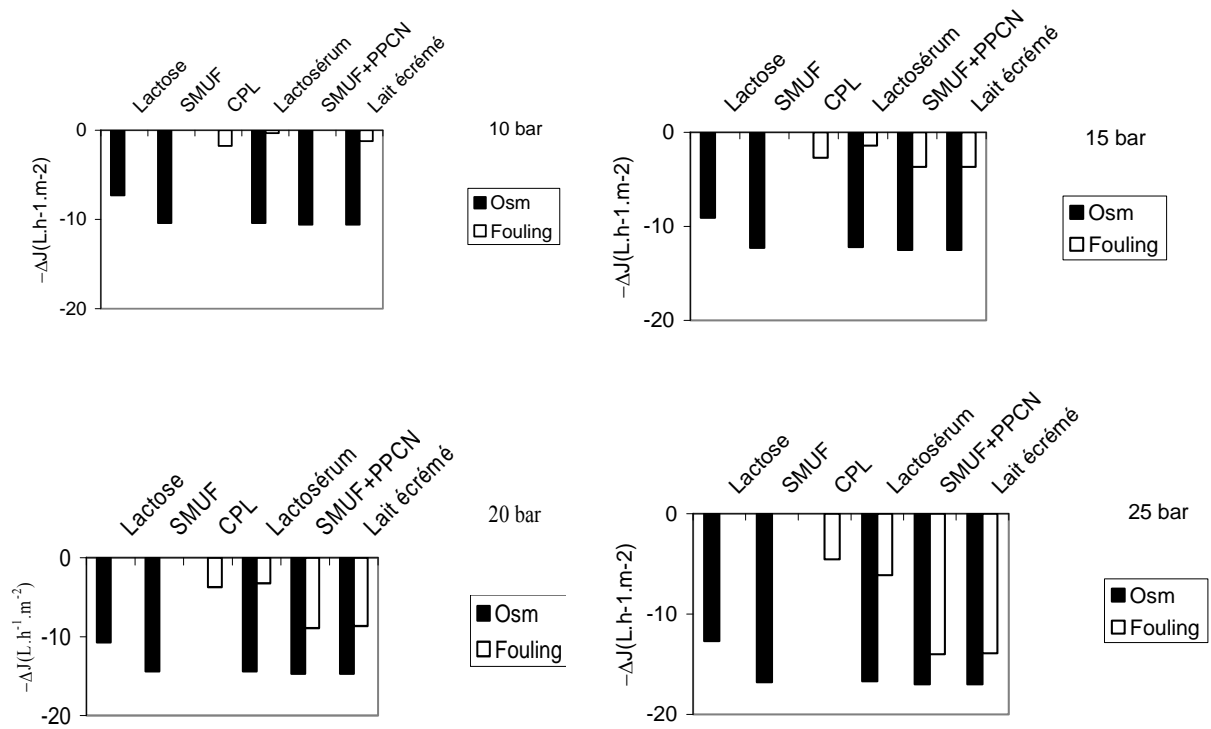


Figure III-10 : Comparaison des pertes de flux dues au colmatage par les protéines et à la pression osmotique des petites molécules ($Q_r=700$ L/h)

Dès que l'on atteint un flux de perméat proche du flux limite, alors les effets de convection sont compensés par une augmentation du colmatage.

Au contraire y compris le cas de lactosérum, on n'atteint pas le flux limite en opérant à 15 bar, le colmatage reste faible.

Pour avoir un colmatage faible par rapport aux effets osmotiques il suffit de se placer dans un domaine de pression où le flux n'est pas proche du flux limite. La figure III-10 montre que 15 bar convient pour le lait écrémé (limite de pression) et lactosérum.

III-5-Solutions modèles en mode concentration continue

Nous avons concentré les fluides en récupérant le perméat séparément. Ces filtrations sont réalisées à FRV croissant dans les conditions définies précédemment (débit de recirculation : 700 L/h, pression transmembranaire : 15 bar et température : 25°C). La pression transmembranaire a été choisie à partir de l'étude à FRV = 1 qui a montré, l'apparition d'un flux limite à partir de 15 bar, essentiellement dû au colmatage par les micelles de caséines.

III-5-1- Flux de perméation en fonction du FRV

Au cours de la filtration, le flux de perméat du CPL (figure III-11) décroît légèrement de 19.9 à 18.5 L.h⁻¹.m⁻² (FRV 4.6), à cause des protéines solubles qui forment une couche colmatante à la paroi de la membrane dont la résistance hydraulique de colmatage varie peu 0.4 - 0.5 10¹⁴ m⁻¹.

Dans le cas du lactose, le flux de perméat décroît de 13.5 à 2.3 L.h⁻¹.m⁻² (FRV 3.3) en raison de l'accumulation des molécules de lactose à la paroi de la membrane (couche de polarisation), cette accumulation provoque une augmentation de la pression osmotique qui conduit à une diminution du flux de perméation.

Les flux de perméat du SMUF et du Lactosérum sont proches et décroissent de la même façon. Le flux de perméat du SMUF décroît de 9.2 à 1.3 L.h⁻¹.m⁻² (FRV 2.23) et le flux de perméat du Lactosérum décroît de 8.9 à 1.0 L.h⁻¹.m⁻² (FRV 2.41). La chute de flux de ces deux fluides laitiers est principalement due à l'augmentation de la pression osmotique. Les protéines solubles qui sont présentes dans le lactosérum ont un effet très faible sur la chute du flux de perméat.

Le flux de perméat du Lait écrémé décroît de 6.9 à 1.3 L.h⁻¹.m⁻² (FRV 2.16).

L'étude menée à FRV = 1 a montré qu'à 15 bar la chute du flux était due principalement aux petites molécules du lait écrémé. Ces résultats sont à comparer à ceux de Delbeke (1981) qui obtient des flux de perméation de 3,5-4 L h⁻¹ m⁻² à FRV= 3 lors de la filtration du lait écrémé avec une membrane tubulaire d'OI (régime turbulent). en opérant à ΔP = 25 bar et à une température supérieure 30 °C. Le régime turbulent favorise les flux de perméation par rapport au module spirale.

On peut conclure que la chute du flux de lactosérum, du SMUF et du lactose est due essentiellement à l'augmentation de la pression osmotique à la paroi de la membrane d'osmose inverse.

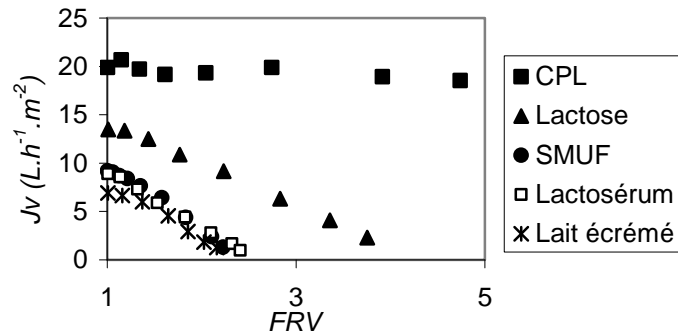


Figure III-11 : Flux de perméat en mode concentration continue du CPL, Lactose, SMUF, Lactosérum et lait écrémé (fonction de FRV) à $\Delta P = 15$ bar et $Q_r = 700$ L/h

III-5-2- Pressions osmotiques mesurées en fonction du FRV

Les pressions osmotiques des perméats (π_p) sont égales à zéro même à FRV élevé.

Les pressions osmotiques des réténats (π_{ret}) ont été mesurées par l'osmomètre et sont représentées sur la figure III-12 en fonction du FRV. On vérifie que le lactosérum, le SMUF et le lait écrémé ont des valeurs de pressions osmotiques égales, ce qui confirme que la baisse des flux de la figure III-11 est due principalement aux effets osmotiques.

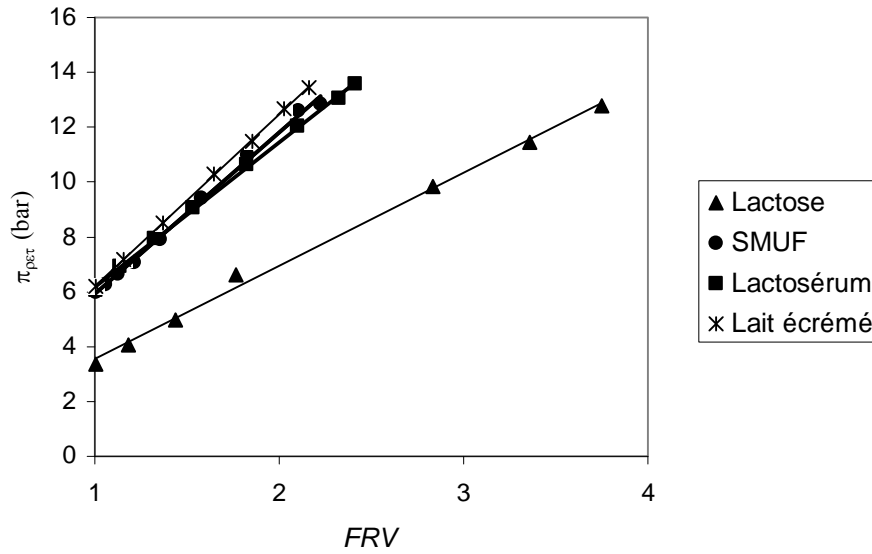


Figure III-12 : Pressions osmotiques des rétentats mesurées à l'osmomètre en fonction du FRV

Cette coïncidence SMUF-Lait écrémé permet de valider l'hypothèse que les pressions osmotiques du SMUF sont égales à celles du lait écrémé ce qui justifie ensuite la détermination de R_f des protéines micellaires du lait écrémé.

III-5-3- Concentration du lactose à la paroi de la membrane

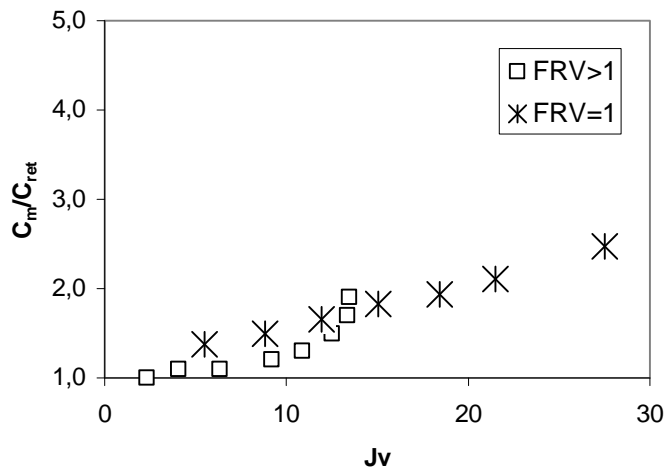


Figure III-13: Variation du rapport concentration à la paroi / concentration du lactose dans le rétentat en fonction du flux

Nous avons calculé les concentrations C_m à la paroi de la membrane lors de la filtration du lactose à $FRV=1$ et à $FRV>1$, selon la méthode décrite dans le § III-4-1-3. On observe que la concentration à la paroi atteint des valeurs élevées à $FRV>2$ de l'ordre 170 g/kg assez proche de la limite de solubilité de 189 g/kg à 25 °C.

Le rapport C_m / C_{ret} qui mesure l'indice de polarisation de concentration augmente avec le flux de perméat (Figure III-13) à $FRV=1$ et à $FRV>1$.

Il est par conséquent judicieux d'éviter de travailler à flux élevé, afin de minimiser les effets néfastes de la polarisation de concentration qui augmente la concentration et donc la pression osmotique à la membrane.

A $FRV>1$, la concentration à la paroi de la membrane tend vers une limite et l'indice de polarisation de concentration diminue car C_{ret} augmente avec FRV . En fin de concentration, lorsque la convection devient très faible alors C_m tend vers C_{ret} .

III-5-4- Rétention des Chlorures

Tableau III-6 : Concentration (mM) et rétention observée des Chlorures

FRV>1 mM	Rétentat Initial	Rétentat Final	Perméat initial	Perméat Final	Rétention Initiale %	Rétention Finale %	FRV
SMUF	26.7	55.9	0	2.1	100	96.2	2.23
Lactosérum	30.6	63.4	0	2.5	100	96.0	2.41
Lait écrémé	26.5	51.9	0	1.9	100	96.4	2.16

Le tableau III-6 indique les concentrations du chlorure dans les perméats et rétentats du SMUF, Lactosérum et Lait écrémé. Les rétentions finales ne sont pas 100% mais égales à 96 % environ à FRV 2 pour toutes les solutions. La pression osmotique des chlorures du perméat final proche de 0.1 bar est négligeable car dans la marge d'erreur.

III-6-Conclusion

Les filtrations de lactosérum et de lait écrémé par osmose inverse ont permis de définir les conditions hydrodynamiques (débit de recirculation et ΔP), qui sont un compromis entre le flux et la consommation énergétique. La pression appliquée $\Delta P = 15$ bar est inférieure à celles qui correspondent à un régime de flux limite (pour le lait écrémé). Le débit de recirculation $Q_r=700$ L/h est un compromis car le $Q_r=900$ L/h limite plus le colmatage mais le pompage est

plus coûteux. De plus ce débit correspond à une perte de charge longitudinale de 2 bar trop élevée pour la stabilité à long terme du module spirale. A $Q_r=700$ L/h la perte de charge est de 1.2 bar de très peu supérieure à 1 bar recommandée par Koch (OI).

La filtration des solutions modèles du lait (seuls ou en mélange) a mis en évidence, que :

- Le flux de perméation du lactose et du SMUF (lactose + ions) est gouverné uniquement par la pression osmotique du lactose ou du lactose + ions.
- Le flux de perméation des protéines (protéines solubles) dépend de leur accumulation à la paroi de la membrane formant une couche **colmatante** de faible résistance hydraulique comparée à celle de la membrane.
- Le colmatage par les protéines solubles est cependant négligeable devant le colmatage des caséines micellaires (du lait écrémé ou du PPCN), à pression élevée
- Le colmatage des membranes d'osmose inverse est essentiellement réversible.

Le modèle osmotique permet d'associer une baisse de flux à une pression osmotique opposée à la pression appliquée. Comme la rétention des solutés est quasiment totale, les pressions osmotiques à la paroi de la membrane sont ainsi calculées. A la différence du SMUF (lactose +sels) qui est un mélange qui ne permet pas de définir un rapport de concentration, le lactose permet d'accéder à C_m directement à partir du rapport π_m/π_{ret} qui est en fait l'indice de polarisation de concentration dans ce cas particulier. Le modèle osmotique indique clairement que la surconcentration à la paroi de la membrane est plus forte à pression plus élevée. Le coefficient de transfert de matière k est égal à $10.4 \cdot 10^{-6}$ m/s et est en bon accord avec les corrélations de la littérature.

Afin de pouvoir comparer les effets respectifs du colmatage et de la pression osmotique sur la baisse du flux de filtration pour les solutions complexes (lactosérum, SMUF+PPCN, lait écrémé) nous avons introduit la notion de perte de flux ΔJ . A faible pression (≤ 15 bar), les flux sont limités par la pression osmotique car les pertes de flux dues au colmatage sont faibles. En revanche à des pressions plus élevées (≥ 20 bar), zone où le flux limite est atteint, les pertes de flux dues au colmatage par les micelles de caséine sont équivalentes à celles dues à la pression osmotique.

La concentration continue des fluides laitiers a été ensuite réalisée à 15 bar, pour limiter l'influence relative du colmatage par les micelles de caséine. A cette pression et à $FRV > 1$ la baisse de flux est similaire pour le lactosérum, le mélange SMUF+PPCN et le lait écrémé. Le lactose et les espèces chargées sont responsables de la pression osmotique et en

conséquence de la limitation du flux de filtration. En mode concentration continue on a évalué dans la solution simple de lactose la concentration à la paroi de la membrane selon FRV. La mesure de π_{ret} à l'osmomètre permet ensuite de vérifier que la polarisation de concentration tend vers 1 lorsque le flux tend vers zéro.

Le flux final est le plus faible à FRV élevé donc cela limite la convection et par conséquent le colmatage.

L'utilisation d'une membrane de nanofiltration devrait permettre de diminuer la pression osmotique (rétention plus faible de certaines espèces chargées) et d'augmenter la pression efficace de filtration et le rendement énergétique de la filtration. L'étude des flux de perméation en nanofiltration sera détaillée dans le chapitre IV et la comparaison des performances osmose inverse - nanofiltration sera ensuite développée.

Chapitre IV :

Nanofiltration de solutions modèles du lait :

Rôle de la pression osmotique et du colmatage

IV-1 - Introduction

La membrane spirale Desal 5 de nanofiltration se différencie de l'osmose inverse par la rétention de 50 % des sels monovalents ce qui limite la concentration de ces ions dans la rétentat lorsque l'on opère à $FRV > 1$ comme c'est le cas lors de la déminéralisation du lactosérum ou de la concentration du lait écrémé.

Les solutions modèles utilisées sont le lactose, le SMUF, le lactosérum pour analyser le comportement du lait écrémé.

La concentration des solutions modèles sera réalisée à une pression transmembranaire qui correspond au flux limite en mode de concentration continue.

La rétention des anions, citrate, Cl^- , sera analysée en complément pour mieux comprendre les différences entre la nanofiltration et l'osmose inverse.

Les conséquences du passage des ions monovalents seront analysées en terme de pression osmotique et notamment les effets de polarisation de concentration seront comparés en nanofiltration et osmose inverse.

Le taux de minéralisation résiduelle des rétentats sera comparé pour différentes solutions (lactosérum, lait écrémé et SMUF)

IV-2- Caractéristiques des solutions modèles

Les tableaux IV-1a et IV-1b donnent les concentrations et pressions osmotiques de chaque solution modèle filtrée en tenant compte de la dilution créée par le mélange dans la boucle du module.

Les solutions de protéines solubles, lactose et lactosérum sont reconstituées à partir des poudres dissoutes dans l'eau déminéralisée.

Tableau IV-1a : Concentration et pression osmotique des solutions modèles mesurées à l'osmomètre

FRV=1	EST (g/L)	C _i mosmol/ kg d'eau	π_0 mesurée (bar)
CPL	6.7		-
Lactose	46.4	142	3.5
SMUF	48.9	228	5.6
Lactosérum	53.5	230	5.6
Lait écrémé	84.6	249	6.0

Tableau IV-1b : Compositions initiales des solutions modèles

FRV>1	Lactose (g/L)	Protéines (g/L)	Citrate (mM)	Lactate (mM)	Cl ⁻ (mM)	EST (g/L)	π_0 mesurée (bar)
CPL	-	5.7	-	-	-	6.9	-
Lactose	41.6	-	-	-	-	41.6	3.2
SMUF	43.0	0	9.2	0	23.3	49.5	5.7
Lactosérum	38.1	7.0	9.4	11.2	26.5	51.5	5.7
Lait écrémé	44.4	32.0	8.2	0	23.5	87.7	6.5

IV-3- Solutions modèles en recyclage total (FRV = 1)

IV-3-1- Effet des petites molécules (lactose et sels minéraux)

IV-3-1-1- Flux de perméation

Le flux de perméation du Lactose (figure IV-1) augmente linéairement avec la pression transmembranaire. L'intersection avec l'axe des pressions (Flux de perméat = 0) donne une estimation de la différence de pression osmotique (3.1 bar).

Dans le cas du SMUF contenant de petites molécules chargées, la variation du flux est aussi linéaire jusqu'à 20 bar; l'abscisse à l'origine donne la différence de pression osmotique à flux nul (3.7 bar). Le flux de perméation et la différence de pression osmotique (entre rétentat et perméat) du SMUF sont très proches de ceux du lactose, ce qui prouve que la membrane de nanofiltration ne retient quasiment pas les sels minéraux.

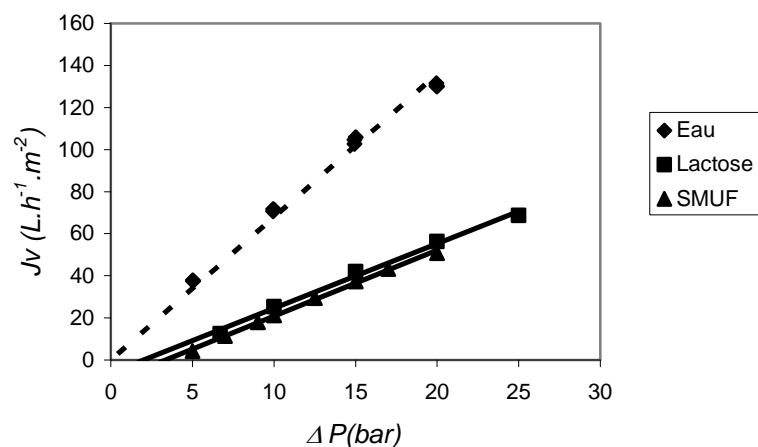


Figure IV-1 : Flux de perméat de NF du Lactose et SMUF en fonction de la pression appliquée et à débit de recirculation $Q_r=700$ L/h

Comme pour l'osmose inverse, au cours de la filtration, les ions et les petites molécules s'accumulent à proximité de la membrane. Leur concentration est donc plus élevée à la surface de la membrane que dans la solution comme décrit par le modèle de convection - diffusion.

Ce phénomène de polarisation de concentration est accru en nanofiltration à cause du transport plus rapide des solutés par convection vers la membrane comparativement à l'osmose inverse.

IV-3-1-2- Différences des pressions osmotiques mesurées par l'osmomètre et par extrapolation

En nanofiltration, lorsque le flux de perméation tend vers zéro, la courbe flux – pression transmembranaire coupe l'axe des pressions en un point qui donne le terme $\sigma\Delta\pi_0$ où $\Delta\pi_0$ est la différence de pression osmotique entre le rétentat et le perméat. (cf modèle osmotique, équation IV-1)

Dans le cas de la nanofiltration, la pression osmotique des perméats n'est pas toujours négligeable.

Le tableau IV-2 regroupe les valeurs de la différence de pression osmotique ($\pi_{\text{ret}} - \pi_{\text{p}}$) mesurée à l'osmomètre et le terme $\sigma\Delta\pi_0$ est extrapolé à partir de la figure IV-1

Tableau IV-2 : différence des Pressions osmotiques mesurées (bar) des perméats et rétentats à FRV 1 et par extrapolation

NF FRV=1	π_{ret} Rétentat	π_{p} Perméat	$\pi_{\text{ret}} - \pi_{\text{p}}$	$\sigma\Delta\pi_0$ Extrapolé
Lactose $\Delta P=6.5\text{bar}$	3.5	0.02	3.5	3.1
Lactose $\Delta P=25\text{bar}$	3.5	0.02	3.5	-
SMUF $\Delta P=6.5\text{bar}$	5.6	1.9	3.7	3.7

Pour le lactose, dont la rétention est supérieure à 99 % avec cette membrane de nanofiltration (Balannec, et al., 2005), le coefficient de réflexion σ est égal à 1 et la différence de pression osmotique (3.1 bar) extrapolée à $J_v = 0$ est en bon accord avec la différence de pression osmotique mesurée par l'osmomètre (3.5 bar).

Pour le SMUF, σ n'est pas connu à priori car les rétentions du lactose et des ions sont variables, mais on constate cependant que la différence de pression osmotique mesurée à l'osmomètre (3.7 bar) coïncide avec le terme $\sigma\Delta\pi_0$ extrapolé (3.7 bar).

IV-3-1-3- Pression osmotique calculée par le modèle osmotique

La conséquence de la polarisation de concentration est l'augmentation du gradient de pression osmotique $\Delta\pi_m$ de part et d'autre de la membrane. Dans le cas de nanofiltration, à partir de l'équation du modèle osmotique et des résultats expérimentaux (ΔP , J_v), il est possible de calculer le terme $\sigma\Delta\pi_m$.

$$\sigma\Delta\pi_m = \Delta P - \frac{J_v}{L_p} \quad (\text{IV-1})$$

Lorsqu'un soluté est totalement retenu (cas du lactose), le coefficient de réflexion σ est égal à 1, la pression efficace exercée vaut alors $\Delta P - \Delta\pi_m$.

Le modèle osmotique a été utilisé pour le calcul de la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$.

La concentration de lactose dans le perméat étant par ailleurs négligeable, on peut faire l'approximation $\Delta\pi_m = \pi_m = \pi(C_m)$ déduite de (IV-1). La concentration C_m du lactose à la paroi de la membrane (Tableau IV-3) est ensuite calculée à partir de la droite d'étalonnage $\pi = 0.081 C - 0.52$ (gamme 42-101 g/Kg de lactose) déduite des mesures de pression osmotique de solutions de lactose.

$\Delta\pi_m$ calculé dans la tableau IV-3 augmente fortement jusqu'à 14 bar, ce qui correspond à un rapport $\Delta\pi_m / \Delta\pi_0 = 4.5$ pour le lactose. Il faut noter que la dernière valeur de C_m est supérieure à la limite de solubilité du lactose.

Tableau IV-3 : Pression osmotique et coefficient de polarisation à $FRV=1$

ΔP (bar)	Lactose			SMUF	
	$\sigma\Delta\pi_m$ (bar)	$\Delta\pi_m/\Delta\pi_0$	C_m (g/Kg)	$\sigma\Delta\pi_m$ (bar)	$\sigma\Delta\pi_m/\sigma\Delta\pi_0$
0	3.1	1	45	3.7	1
6.5	4.7	1.5	68,2		
7				5.4	1.4
10	6.0	1.9	87.0	6.5	1.7
15	8.3	2.7	120	8.8	2.4
20	11.0	3.5	159.7	11.6	3.1
25	14.0	4.5	203.2 ↓	15.4	4.2

L'augmentation de la pression osmotique en fonction de la pression appliquée conduit à l'augmentation du coefficient de polarisation de concentration qui est défini comme le rapport de la concentration C_m à la paroi de la membrane sur la concentration du rétentat initial $(C_{ret})_0$ à flux nul. Cet indice est exprimé par la relation IV-2, dans le cas du lactose totalement retenu ($\sigma=1$).

$$IPC = \frac{\Delta\pi_m + 0.52}{\Delta\pi_0 + 0.52} = \frac{C_m}{(C_{ret})_0} \quad (IV-2)$$

Et dans le cas du SMUF on doit se limiter au rapport $(\Delta\pi_m/\Delta\pi_0)$ faute d'étalonnage valable pour une solution multicomposants :

$$IP = \frac{\sigma \Delta\pi_m}{\sigma \Delta\pi_0} \quad (IV-3)$$

Le tableau IV-3 montre que ce rapport passe de 1 à 4.5 pour le lactose et de 1 à 4.2 pour le SMUF. Ce rapport est nettement plus élevé en nanofiltration qu'en osmose inverse où les valeurs étaient de 2.4 pour le lactose et 1.9 pour le SMUF, à 25 bar. En nanofiltration, les flux de perméation sont plus élevés, la convection vers la paroi est donc plus forte et la polarisation de concentration plus importante.

IV-3-1-4- Calcul du coefficient de transfert de matière

Le calcul du coefficient de transfert de matière k a été détaillé dans le chapitre III (§III-4-1-4). A partir du modèle du film et de la concentration du lactose à la paroi de la membrane, nous déduisons le coefficient de transfert de matière $k=15.4 \pm 1.710^{-6}$ m/s qui est l'inverse de la pente de la courbe $\text{Ln}(C_m/C_{ret}) = Jv/k$ (Figure IV-2).

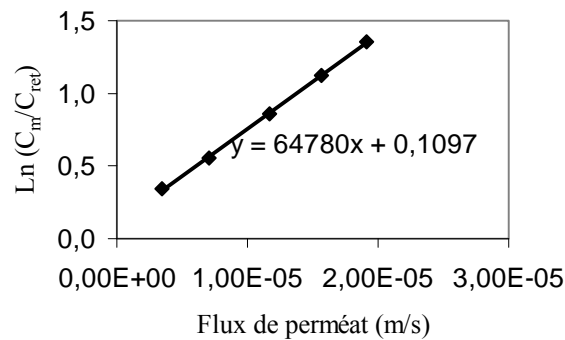


Figure IV-2 : $\text{Ln}(C_m/C_{ret})$ en fonction du flux de perméat du lactose

Les valeurs de k les plus proches de la valeur de k déterminée expérimentalement sont celles issues des corrélations proposées par Isaacson (1976) ($k=15 \cdot 10^{-6}$ m/s) et Chiang et Cheryan (1987) ($k=14 \cdot 10^{-6}$ m/s) en OI ($k=10.4 \cdot 10^{-6}$ m/s) (Tableau III-4). Il faut noter que les corrélations correspondantes ont été établies pour des modules différents de notre module de filtration (spirale avec espaceur).

On peut cependant conclure que l'ordre de grandeur de k , déterminé expérimentalement sur la base du modèle osmotique et du modèle de convection-diffusion, est en bon accord avec les corrélations données dans la littérature.

IV-3-2- Solutions modèles contenant des protéines

IV-3-2-1- Flux de perméation

La figure IV-3 montre que pour les solutions contenant des protéines, les flux n'augmentent pas linéairement avec la pression transmembranaire. Avec la solution de protéines solubles (CPL), on atteint un flux limite de $80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à la pression

transmembranaire de 20 bar. Il y a colmatage de la membrane de nanofiltration avec les solutions de concentrés de protéines de lactosérum qui ne contiennent aucune petite molécule (pas d'effet de la pression osmotique).

Lors de la filtration du lactosérum (lactose + ions + protéines solubles) il y a un effet osmotique (ions + lactose) auquel s'ajoute le colmatage des protéines solubles. Le flux n'augmente pas linéairement avec la pression et tend vers un flux limite de $18.9 \pm 0.3 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ quand la pression est au-delà de 10 bar.

Le lait écrémé de composition moyenne 90 g/L d'EST contient environ 32 g/L de protéines (protéines solubles et caséines) et 44.4 g/L de lactose. Pour le lait écrémé, on atteint le flux limite ($9 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) dès qu'une pression faible (7 bar) est appliquée, ce qui confirme le rôle majeur des micelles de caséines dans le colmatage de la membrane.

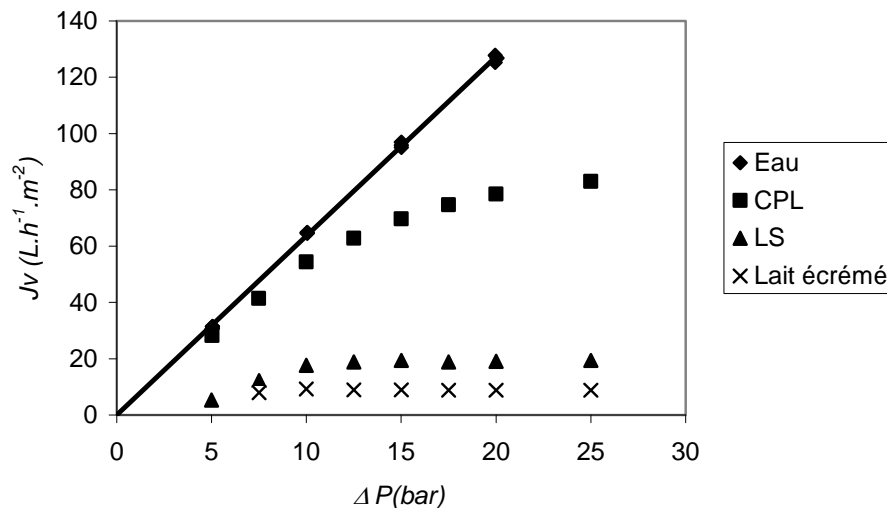


Figure IV-3 : Flux de perméat de NF du CPL, Lactosérum et Lait écrémé en fonction de la pression appliquée ($Q_r=700 \text{ L/h}$)

IV-3-2-2- Résistances hydrauliques de colmatage

La méthode de détermination de la résistance hydraulique de colmatage en NF est analogue à celle décrite pour l'osmose inverse (§ III-4-3-2). Nous avons supposé que les pressions osmotiques (des petites molécules) déduites expérimentalement lors de la filtration du SMUF sont comparables à celles du lactosérum et du lait écrémé.

Dans le cas des protéines solubles, la baisse du flux n'est due qu'à l'augmentation de la résistance hydraulique du colmatage, R_f qui est calculée à partir du modèle des résistances en séries.

La résistance hydraulique du colmatage R_f dans la figure IV-4 varie avec l'augmentation de la pression appliquée pour les trois fluides filtrés. Le colmatage par les protéines solubles du lactosérum ($R_f=0.1$ à $1.2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$, de 10 à 25 bar) est négligeable par rapport au colmatage dû aux caséines micellaires du lait écrémé ($R_f=0.8$ à $3.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$, de 10 à 25 bar).

La résistance hydraulique du colmatage est décomposée en une résistance hydraulique réversible R_{rev} où une partie de colmatage peut être enlevée par rinçage et une résistance hydraulique irréversible R_{irrev} où le colmatage correspond à la perte de la perméabilité de la membrane avant nettoyage. Le colmatage par CPL, Lactosérum, et Lait écrémé est très majoritairement réversible (figure IV-5).

En nanofiltration, on montre ainsi que la baisse du flux de perméation lors de la filtration des solutions modèles est également due à la fois à l'augmentation de la pression osmotique à la paroi de la membrane et à la couche de protéines retenues par la membrane.

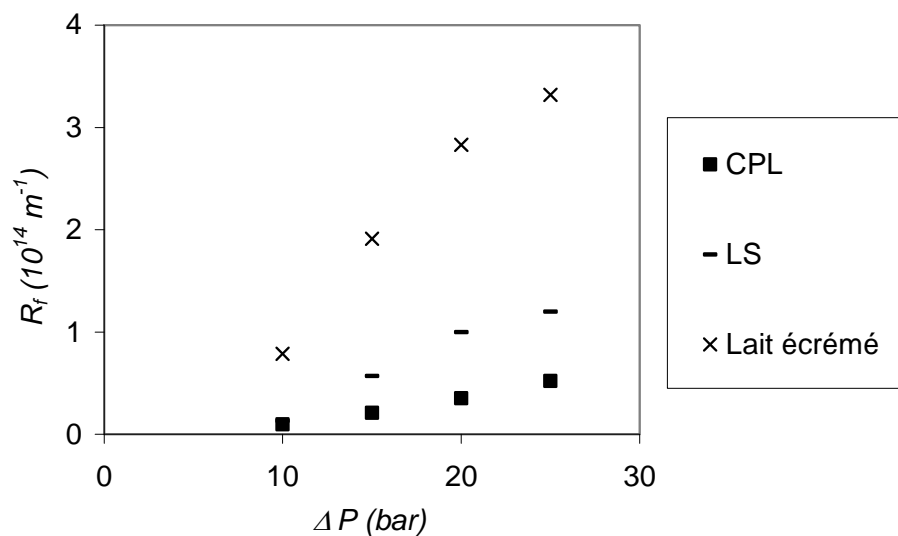


Figure IV-4 : Résistances hydrauliques de colmatage en fonction de la pression appliquée ($Q_r=700 \text{ L/h}$) ($R_m=0.575 \pm 0.004 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$)

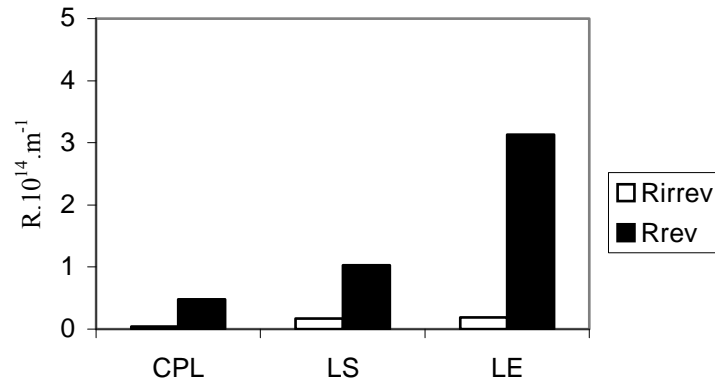


Figure IV-5 : Résistances hydrauliques de colmatage (réversible et irréversible) du CPL, Lactosérum et Lait écrémé à 25 bar et $Q_r=700$ L/h

IV-3-2-3- Pressions osmotiques mesurées

Le tableau IV-4 indique les pressions osmotiques mesurées à l'osmomètre des principaux rétentats et perméats à faible pression (5/7 bar) et à forte pression (25 bar) ainsi que le terme $\sigma\Delta\pi_0$ déterminé par extrapolation à $J_v = 0$ des courbes de la figure IV-3 lorsque c'est possible.

Tableau IV-4 : Pressions osmotiques mesurées (π bar) des perméats et rétentats

FRV=1	π_{ret} Rétentat	π_p Perméat	$\pi_{ret}-\pi_p$	$\sigma\Delta\pi_0$ Extrapolée
Lactosérum $\Delta P=5$ bar	5.6	1.7	3.9	3.5
Lactosérum $\Delta P=25$ bar	5.5	1.7	3.8	-
Lait écrémé $\Delta P=7$ bar	6.0	1.8	4.2	nd
Lait écrémé $\Delta P=25$ bar	6.0	1.7	4.3	-

Les différences de pression osmotique entre les rétentats et perméats sont de l'ordre de 4 bar, que ce soit pour les rétentats et perméats initiaux ou finaux.

Avec le lait écrémé la membrane est colmatée au début de la filtration (figure IV-4) par les protéines de caséines ce qui empêche que l'extrapolation à $J_v = 0$ soit fiable.

IV-3-2-4- Rôle du colmatage et de la pression osmotique dans la baisse des flux de perméation

La perte de flux de perméation lors de la filtration des solutions complexes est due à la fois à l'augmentation de la pression osmotique et l'accumulation des protéines à la paroi de la membrane.

La détermination des expressions des pertes de flux est donnée dans le paragraphe III-4-3-3 du chapitre III, pour l'OI. Pour la nanofiltration, il faut prendre en compte le coefficient de réflexion σ et remplacer $\Delta\pi_m$ par le terme $\sigma\Delta\pi_m$.

L'équation (IV-4) permet de calculer la perte de flux due aux effets de la pression osmotique uniquement.

$$\Delta J_{osm} = \frac{\sigma \Delta\pi_m}{\mu R_m} \quad (IV-4)$$

L'expression de la perte de flux due au colmatage : ΔJ_f , est donné par l'équation (IV-5) :

$$\Delta J_f = J_v \times \frac{R_f}{R_m} \quad (IV-5)$$

La figure IV-6 présente les pertes de flux dues à la pression osmotique et au colmatage pour les solutions de Lactose, SMUF, CPL, Lactosérum et Lait écrémé à 10, 15, 20 et 25 bar.

Dans le cas du lactose et du SMUF, la perte de flux est due seulement à la pression osmotique.

Par contre, dans le cas du CPL, la perte de flux n'est engendrée que par l'accumulation des protéines solubles à la paroi de la membrane.

Dans le cas du Lactosérum, la perte de flux due aux effets de la pression osmotique est plus de 2 fois plus élevée que celle due au colmatage par les protéines solubles.

Dans le cas du Lait écrémé, la perte de flux due aux effets de la pression osmotique est environ 2 fois plus importante que celle due au colmatage par les protéines, principalement les caséines (20-25 bar).

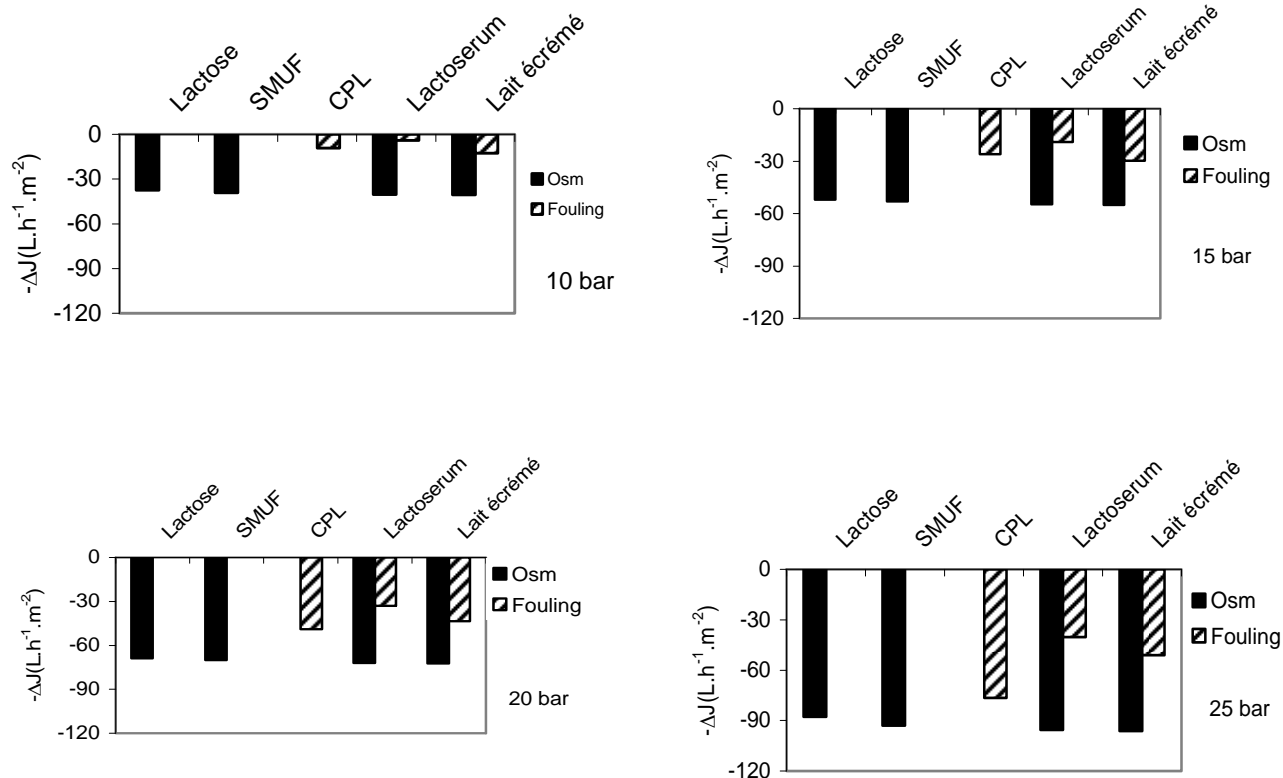


Figure IV-6 : comparaison de la perte de flux due au colmatage et à la pression osmotique à FRV1

On constate que la perte de flux par le colmatage est plus forte à pression élevée en raison de la filtration qui s'opère en flux limite.

Plus la pression est élevée plus les pertes de flux augmentent sans pour autant modifier la balance $\Delta J_{osm} / \Delta J_f$

IV-4-Solutions modèles en concentration continue (FRV >1)

IV-4-1- Flux de perméation en fonction du FRV

Nous avons concentré quelques solutions modèles CPL (Concentré de Protéines du Lactosérum), Lactose, SMUF, Lactosérum pour les comparer au lait écrémé. En recyclant le rétentat dans le bac d'alimentation, en récupérant le perméat séparément (à FRV croissant). Ces filtrations sont réalisées dans des conditions identiques à celles choisies pour la concentration continue en osmose inverse : un débit de recirculation de 700 L/h, une pression

transmembranaire sélectionnée arbitrairement à 15 bar pour une comparaison avec l'osmose inverse et à la température de 25°C.

Au cours de la filtration, le flux de perméation du CPL décroît de 69.4 à 43.7 L.h⁻¹.m⁻² lorsque FRV passe de 1 à 2.9 (figure IV-7). Les protéines solubles forment une couche colmatante à la paroi de la membrane dont la résistance hydraulique de colmatage varie de 2.1 à 6.7 10¹³ m⁻¹.

Dans le cas du lactose, le flux de perméation décroît fortement de 38.6 à 1.8 L.h⁻¹.m⁻² à FRV = 3.4. Comme pour l'osmose inverse ceci est dû à l'accumulation des molécules de lactose à la paroi de la membrane, qui augmente la polarisation de concentration jusqu'à une probable précipitation. La pression osmotique est alors maximum comme en mode batch, précédemment.

Les flux de perméation du SMUF et du Lactosérum ne diffèrent qu'à cause des protéines solubles. Le flux de perméation du SMUF décroît de 36.4 à 12.8 L.h⁻¹.m⁻² à FRV 2.24, le flux de perméation du Lactosérum décroît de 23.1 à 4.8 L.h⁻¹.m⁻² à FRV 3.8.

La baisse du flux de ces deux fluides laitiers est due à l'augmentation de la concentration des petites molécules à la paroi de la membrane, et à la formation d'une couche colmatante par les protéines solubles dans le cas du lactosérum. Des résultats similaires sont observés par Kelly (1995) lors de la concentration du lactosérum par une membrane HC-50, à FRV 4, à 38 °C, ΔP= 28-30 bar, le flux est abaissé de 36 à 10 L.h⁻¹.m⁻².

Le flux moyen observé par Jeantet (1996) lors des essais de nanofiltration sur Desal 5 DL du Lactosérum est 31 L h⁻¹ m⁻², à FRV 3.8, v_{ret}= 1.1 m/s, T=45 °C et ΔP= 26 bar est en bon accord avec notre résultat.

Le flux de perméation du Lait écrémé, qui rassemble tous les types de composants (lactose, ions minéraux, protéines solubles et protéines micellaires) est le plus faible; il décroît de 7.9 à 2.9 L.h⁻¹.m⁻² à FRV 2.6. Pour le lait écrémé, la baisse du flux est due principalement aux petites molécules (effet osmotique) et aux caséines (colmatage).

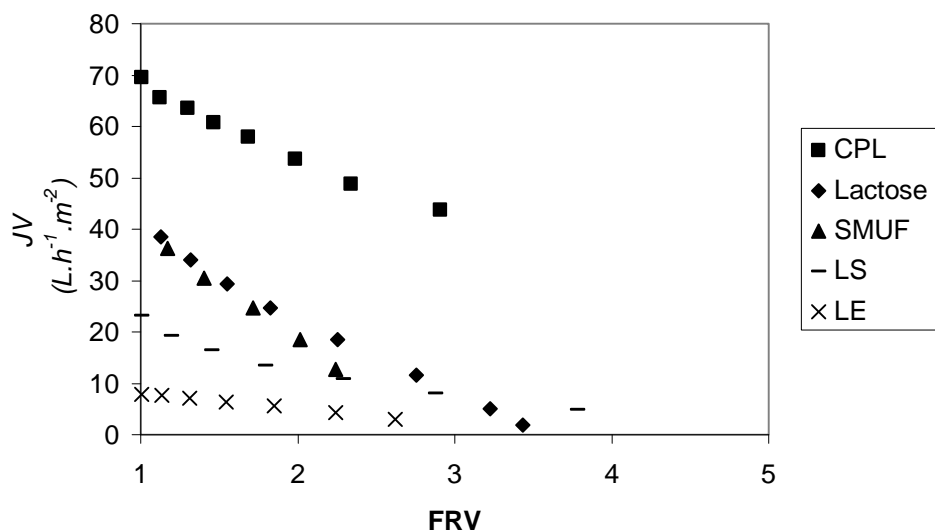


Figure IV-7 : Flux de perméat lors de la concentration du CPL, Lactose, SMUF, Lactosérum et lait écrémé en fonction du FRV ($\Delta P = 15 \text{ bar}$ et $Q_r = 700 \text{ L/h}$)

IV-4-2- Concentration des protéines en fonction du FRV

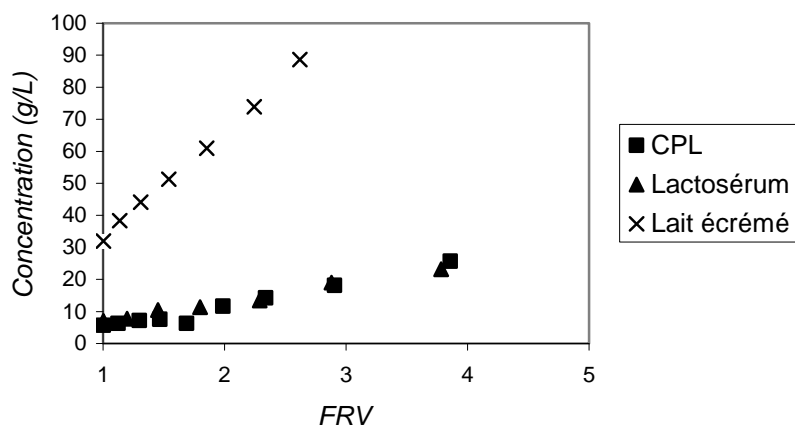


Figure IV-8 : Concentration en protéines (mesurée par FTIR) des réténats en fonction du FRV

La figure IV-8 présente la concentration moyenne des protéines des réténats en fonction du FRV, pour le Lait écrémé, le Lactosérum et le CPL. Cette concentration est proportionnelle au FRV, dans la mesure où les protéines sont totalement retenues par la membrane de nanofiltration. La concentration totale des protéines du lait écrémé est nettement plus élevée. Il n'est pas possible d'accéder à la concentration à la paroi de la membrane qui est due à la formation d'une couche de polarisation de concentration dont l'épaisseur augmente avec FRV.

IV-4-3- Pressions osmotiques mesurées en fonction du FRV

Le tableau IV-5 résume les mesures de pression osmotique des principaux perméats et rétentats lors de la concentration du Lactose, SMUF, Lactosérum et Lait écrémé.

La différence entre les pressions osmotiques des rétentats et perméats initiaux $(\pi_{\text{ret}}-\pi_{\text{p}})_0$ du SMUF, Lactosérum et Lait écrémé est de l'ordre de 4.2 ± 0.3 bar, cette valeur correspond à celle du SMUF qui contient essentiellement du lactose et des sels minéraux, partiellement retenus par la membrane de NF.

Tableau IV-5 : Pressions osmotiques (π bar) des perméats et rétentats initiaux et finaux

FRV>1	Rétentat Initial	Rétentat Final	Perméat Initial	Perméat Final	$(\pi_{\text{ret}}-\pi_{\text{p}})_0$	$(\pi_{\text{ret}}-\pi_{\text{p}})_f$	FRV
Lactose	3.2	10.5	0.02	0.1	3.2	10.4	3.43
SMUF	5.7	12.2	1.5	1.8	4.2	10.4	2.24
Lactosérum	5.7	14.8	1.8	2.5	3.9	12.3	3.8
Lait écrémé	6.5	15.5	2.0	2.3	4.5	13.2	2.6

La comparaison avec le lactosérum est plus délicate car le lactosérum contenait du lactate (11 mM issus d'une hydrolyse partielle du lactose) ce qui modifie la pression osmotique des perméats.

Dans le SMUF et lait écrémé, aucune trace de lactate n'a été décelée dans les perméats et rétentats.

IV-4-4- Rétention des petites molécules en fonction du FRV

IV-4-4-1- Rétention du lactose

Les concentrations en lactose dans les principaux perméats et rétentats ont été déterminées par HPLC (tableau IV-6). La rétention du lactose est très élevée, quasiment totale dans le cas du lactose seul (99 % à FRV=3.4). Dans le cas des solutions de SMUF, Lactosérum et lait écrémé où les sels minéraux sont présents, la rétention du lactose diminue et est de l'ordre de

98 %. Cette diminution de la rétention du lactose, en présence de sels minéraux a également été constatée par (Bouchoux et al., 2005) sur des solutions modèles.

Des résultats analogues sont observés par Suárez et al. (2006) avec une rétention du lactose de 97.5% lors de la concentration du lactosérum à FRV=4.

Tableau IV-6 : Concentration (g/l) et rétention observée du Lactose

FRV>1	Rétentat	Rétentat	Perméat	Perméat	Ret _{obs}	Ret _{obs}	FRV
	initial	Final	initial	Final	Initiale %	Finale %	Final
Lactose	42.0	170	0.1	1.7	99.7	99.0	3.43
SMUF	43.1	96	0.7	1.5	98.3	98.5	2.24
Lactosérum	38.1	123	0.4	1.5	98.9	98.8	3.8
Lait écrémé	44.4	148	1.3	2.8	97.2	98.1	2.6

Pour la solution de lactose, la différence de la pression osmotique $\Delta\pi_m$ a été calculée selon la méthode décrite dans le § III-4-1-3 (Equation III-5) en faisant l'hypothèse que $\sigma=1$ soit $\pi_p=0$ bar. La pression osmotique du lactose est due à la différence des concentrations C_m-C_p . Pour accéder à la valeur de C_m il faut donc soustraire les C_p des perméats (≤ 1.5 g/L à FRV 3.4) mesurée à l'osmomètre. L'indice IPC est ensuite déterminé (tableau IV-7).

Tableau IV-7 : Concentration (g/kg) à la paroi de la membrane et l'indice de polarisation de concentration du Lactose

FRV	1,13	1,32	1,55	1,83	2,25	2,76	3,23	3,43
C_m	113	123	131	141	153	167	179	186
C_{ret}/ρ	40.8	55.1	66.5	78.3	99.3	118.6	147	158
$IPC=C_m/C_{ret}$	2,77	2,23	1,97	1,80	1,54	1,41	1,22	1,18

Il faut se rappeler que la solubilité du lactose dans l'eau à 25 °C n'est que de 191 g/kg (Machado et al. 2000). On est donc en présence d'une possible précipitation du lactose à $FRV>2.76$ ce qui serait une explication de la faible différence des flux entre l'osmose inverse et la nanofiltration.

A partir de ces concentrations à la paroi et des concentrations des perméats, nous avons calculé la rétention intrinsèque et la rétention observée. La figure IV-9 présente les rétentions intrinsèques et observées du lactose en fonction des flux de perméation.

A faible flux, le transfert de soluté à travers la membrane serait principalement régi par la diffusion. La rétention intrinsèque augmente par conséquent de façon monotone jusqu'à atteindre une valeur seuil R_{∞} pour laquelle le flux diffusif est négligeable.

L'augmentation de la rétention observée avec le flux est limitée par l'indice de la polarisation de concentration, qui atteint une valeur importante quand le flux est élevé ($C_m/C_{ret}=2.5$).

A noter que lorsque la convection est dominante la rétention observée diminue avec le flux (cas de l'ultrafiltration) pour des valeurs de flux qui ne sont pas atteintes dans les essais de nanofiltration avec $\Delta P < 25$ bar.

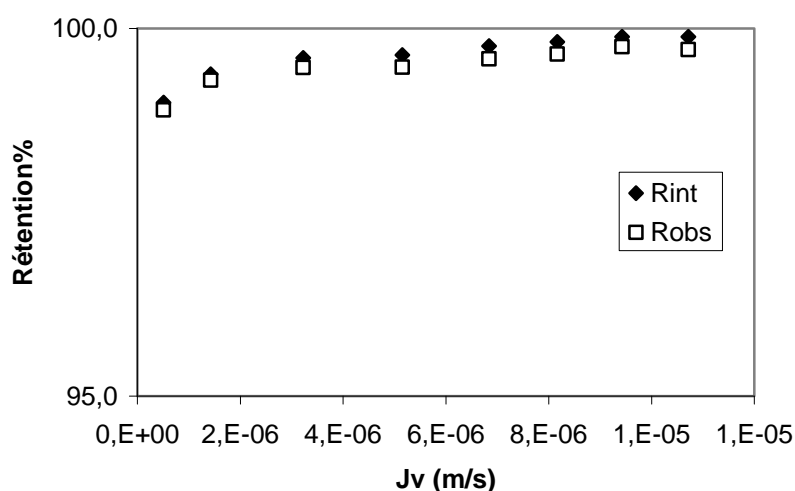


Figure IV-9 : Rétention intrinsèque (R_{int}) et observée (R_{obs}) du lactose

IV-4-4-2- Rétention des petites molécules organiques chargées (citrate et lactate)

Le tableau IV-8 indique la concentration du citrate dans les principaux perméats et rétentats de filtration du SMUF, Lactosérum et Lait écrémé. La rétention du citrate est quasiment totale (100 %) dans toutes les solutions modèles filtrées et le lait écrémé.

Tableau IV-8 : Concentration (mM) et rétention observée du citrate (MM192)

FRV>1 mM	Rétentat initial	Rétentat Final	Perméat initial	Perméat Final	Ret _{obs} Initiale %	Ret _{obs} Finale %	FRV
SMUF	9.2	20.9	0	0.04	100	99.8	2.24
Lactosérum	9.4	30.5	0	0	100	100	3.8
Lait écrémé	8.2	25.1	0.04	0.06	99.5	99.8	2.6

Le tableau IV-9 résume les concentrations du lactate dans les perméats et rétentats, pour le Lactosérum.

La rétention est comprise entre 71 et 51 % (FRV 3.8). La solution initiale de pH=6.0 contient 11 mM de lactate ce qui équivaut à 0.3g de lactose hydrolysé à raison de trois lactates formés par mole de lactose, ce qui résulte en une augmentation de l'ordre de 0.25 bar de pression osmotique pour la solution initiale.

Dans le SMUF et le Lait écrémé, la présence de lactate n'a pas été détectée. Ce qui valide que le SMUF est bien le meilleur fluide modèle du lait écrémé (sans protéines).

Tableau IV-9 : Concentration (mM) et rétention observée du lactate

FRV>1 mM	Rétentat initial	Rétentat Final	Perméat initial	Perméat Final	Ret _{obs} Initiale %	Ret _{obs} Finale %	FRV
Lactosérum	11.2	30.7	3.2	14.9	71.4	51.5	3.8
Lait écrémé	0	0	0	0	0	0	2.6
SMUF	0	0	0	0	0	0	2.24

IV-4-4-3- Rétention des Chlorures (Taux de minéralisation résiduelle)

Le tableau IV-10 indique les concentrations de chlorure dans les perméats et rétentats pour le SMUF (sans protéines), le Lactosérum et le Lait écrémé.

La rétention des chlorures décroît avec FRV (figure IV-10), de : -7.9 % à -57.3 % (FRV 2.24) pour le SMUF, de : -14.1 à -65.6 (FRV 3.8) pour le lactosérum et de : -32.9 à -90.1 % (FRV 2.6) pour le lait écrémé. Les rétentions des chlorures par la membrane Desal 5 DL sont toutes négatives à cause de l'effet de charge, notamment des espèces multivalents (citrate charge -

2.5 et $\text{H}_2\text{PO}_4^- < -1.5$ à $\text{pH} = 6.6$) et elles diminuent au fur et à mesure avec la concentration des solutions filtrées (C_P augmente avec FRV).

Dans le cas du lait écrémé, la rétention finale du chlorure est plus négative que celle obtenue avec le lactosérum et le SMUF. Les protéines jouent vraisemblablement un rôle complémentaire dans la rétention du chlorure (Figure IV-10).

Tableau IV-10 : Concentration (mM) et rétention observée du Chlorure

FRV>1 mM	Rétentat initial	Rétentat Final	Perméat initial	Perméat Final	Ret _{obs} Initiale %	Ret _{obs} Finale %	FRV
SMUF	23.3	18.0	25.2	28.2	-7.9	-57.3	2.24
Lactosérum	26.5	18.2	30.4	30.1	-14.1	-65.6	3.8
Lait écrémé	23.5	16.3	31.3	31.0	-32.9	-90.1	2.6

Dans le cas du SMUF seul, la rétention totale de l'anion multivalent citrate de charge $z=-2.5$ à $\text{pH}=6-6.6$ est à la base du mécanisme d'exclusion ionique de l'équilibre de Donnan. On ne peut discuter le cas des phosphates qui n'ont pas été dosés dans cette étude. Il faut rappeler cependant que Balannec et al., (2005), ont montré que le phosphate de Mg/Ca est totalement retenu (>93%) dans le cas du lait écrémé dilué trois fois.

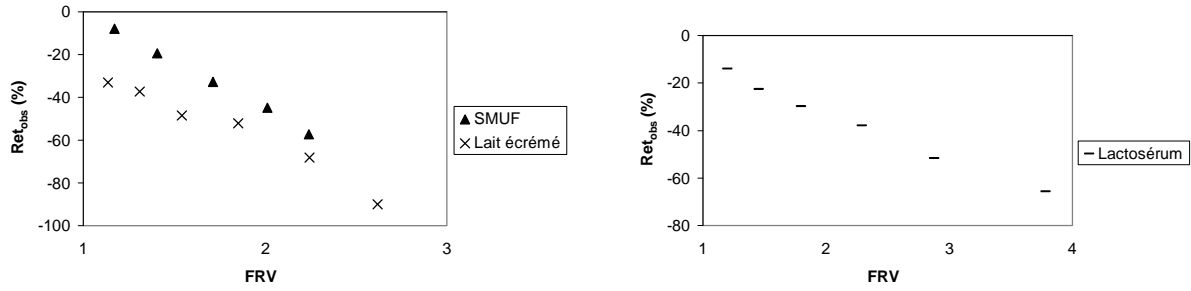


Figure IV-10 : Rétention observée du Chlorure en fonction de FRV

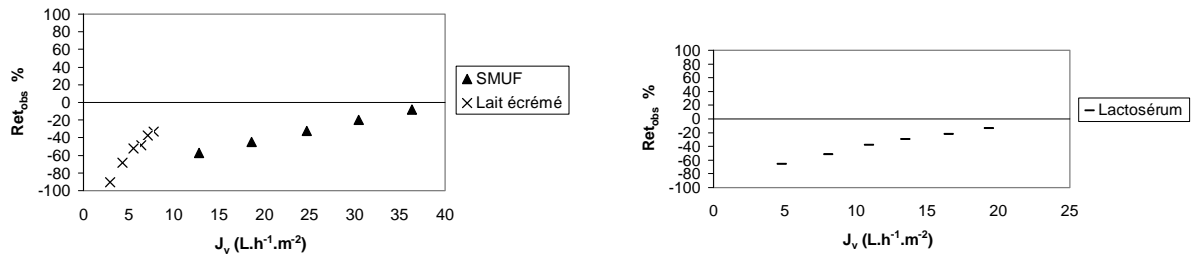


Figure IV-11 : Rétention observée du Chlorure en fonction de J_v à FRV > 1

La figure IV-11 montre que le SMUF avec le seul effet de polarisation de concentration, purement osmotique ne permet pas le passage des co-ions Cl⁻ aussi important que dans le cas du lait écrémé où les caséines plus les protéines solubles participent au colmatage de la membrane. La densité de charge de la membrane colmatée par le lait écrémé est logiquement plus forte ce qui est en bon accord qualitatif avec les observations de la figure IV-11.

Dans le cas du lactosérum, le perméat initial contenait 30 mM de Cl⁻ et 3 mM de lactate alors que le perméat final à FRV 3.8 contenait 15 mM de lactate pour 30 mM de Cl⁻. Toutes les fractions de perméat n'ont pas été dosées systématiquement c'est pourquoi seul l'aspect qualitatif est abordé. On vérifie cependant que la présence de lactate interfère un peu avec la rétention du chlorure

Taux de minéralisation résiduelle :

Le taux de minéralisation résiduelle en sel monovalent a été calculé pour le LE, LS et SMUF (Tableau VI-11) avec :

$$\text{miné résiduelle} = \frac{\text{Sel final}}{\text{Sel initial}} = \frac{(V_{ret} \times C_{ret})_f}{(V_{ret} \times C_{ret})_0} = \left(1 - \frac{FRV - 1}{FRV}\right) \times \frac{(C_{ret})_f}{(C_{ret})_0}$$

Tableau IV-11 : Taux de minéralisation résiduelle dans le rétentat en Cl⁻ et lactate

	FRV	(C _{ret} V _{ret}) ₀ (mM)	(C _{ret} V _{ret}) _f (mM)	miné Résiduelle Cl ⁻	déminé Perméat Cl ⁻	Fraction Résiduelle Lactate	déminé Perm Lactate ⁻	Jv moy L.h ⁻¹ .m ⁻²
LE	2.62	509	123	0.24	0.76	-	-	5.0
LS	3.78	536	95	0.22	0.78	0.72	0.28	11.1
SMUF	2.24	334	115	0.36	0.64	-	-	25.8

Le rétentat final du lait écrémé à FRV = 2.62 correspond à 38 % du volume initial et la teneur en Cl⁻ de 16.2 mM est inférieure à la teneur de la solution d'alimentation (C_{ret})₀.

En conséquence le lait écrémé concentré ne contient que 24 % des sels monovalents (NaCl/KCl).

Le perméat est plus concentré en sels monovalents dans le rapport

$$\frac{V_p C_p}{V_p} = \frac{0.76 (C_{ret})_0 V_0}{(1 - 0.38) V_0} = 1.22 (C_{ret})_0.$$

Cela est en bon accord avec les résultats de membrane desal 5 DI de Suárez et al. (2006), Van Der Horst et al. (1995) et Garem et Jeantet (1995).

Le débit moyen de collecte est de 5 L.h⁻¹.m⁻².

Pour le lactosérum à FRV =2.29 le flux moyen est égal 11.1 L.h⁻¹.m⁻² et la fraction de minéralisation résiduelle est 38 %. Elle est inférieure à celle du lait écrémé. La déminéralisation à FRV=3.78 est de 78 % (22 % de minéralisation résiduelle)

Le taux de minéralisation résiduelle dans le SMUF est de 34 % à FRV=2.24.

La figure VI-12 permet de comparer les fractions minérales résiduelles en sels monovalents pour les trois solutions à FRV 2.24-2.29.

Le lactosérum contient 38 % contre 36 % en SMUF et 33 % en lait écrémé, la présence de lactate en faible quantité gêne modérément la transmission des Cl⁻ dans les perméats.

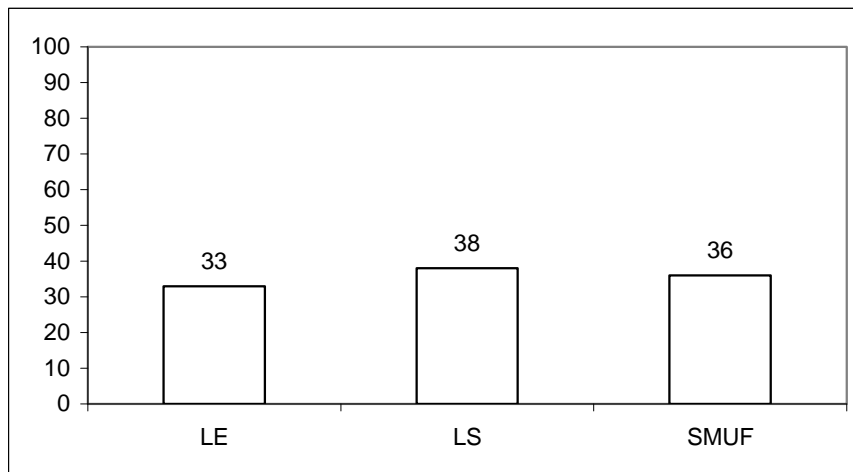


Figure IV-12 : Taux de minéralisation résiduelle de LE, LS et de SMUF à FRV
2.24-2.29

Ceci illustre bien que le SMUF est une solution modèle pertinente pour rendre compte des équilibres ioniques du lait écrémé.

IV-5- Comparaison des flux de NF et OI des solutions modèles

IV-5-1- Flux de NF et OI en fonction de la pression

La filtration des solutions modèles du lait par les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration nous permet de caractériser les conditions opératoires et de choisir la membrane qui convient en fonction des objectifs (réutilisation de l'eau, valorisation des matières premières du lait, l'élimination de la pollution...) soit au niveau du laboratoire soit au niveau industriel.

Quelle que soit la solution modèle, nous avons constaté que le flux de perméation lors de la filtration par la membrane de nanofiltration (figure IV-13) était plus élevé que celui obtenu avec la membrane d'osmose inverse, conformément aux perméabilités.

Dans le cas du lactose et du SMUF, la membrane d'osmose inverse a une perméabilité L_p^{sol} plus faible que la membrane de nanofiltration et par ailleurs elle retient la totalité des constituants du lait ce qui augmente la pression osmotique à la paroi de la membrane et diminue la pression efficace de filtration.

La transmission partielle des petites molécules (lactate, chlorure et cations monovalents : Na, K) lors de la nanofiltration limite la pression osmotique dans le rétentat et augmente ainsi la pression efficace de la filtration.

En présence des protéines solubles, les flux de nanofiltration tendent vers un flux limite déjà atteint pour le lait écrémé dès 7.5 bar.

Les flux de filtration plus élevés en nanofiltration qu'en osmose inverse, conduisent cependant à une augmentation de la polarisation de concentration (effet dominant de convection). En conséquence le colmatage augmente avec la concentration à la membrane ce qui conduit finalement à un flux de nanofiltration proche du flux de l'osmose inverse.

Pour le lactosérum et le lait écrémé, le colmatage par les protéines solubles et micellaires augmente avec la pression appliquée, et le flux limite est atteint dès 10-12 bar (LS) en nanofiltration.

Au-delà de 10 bar, l'écart entre les flux obtenus en osmose inverse et en nanofiltration se resserre et à 25 bar, les flux sont quasiment identiques lorsque la convection favorise le colmatage des membranes de nanofiltration.

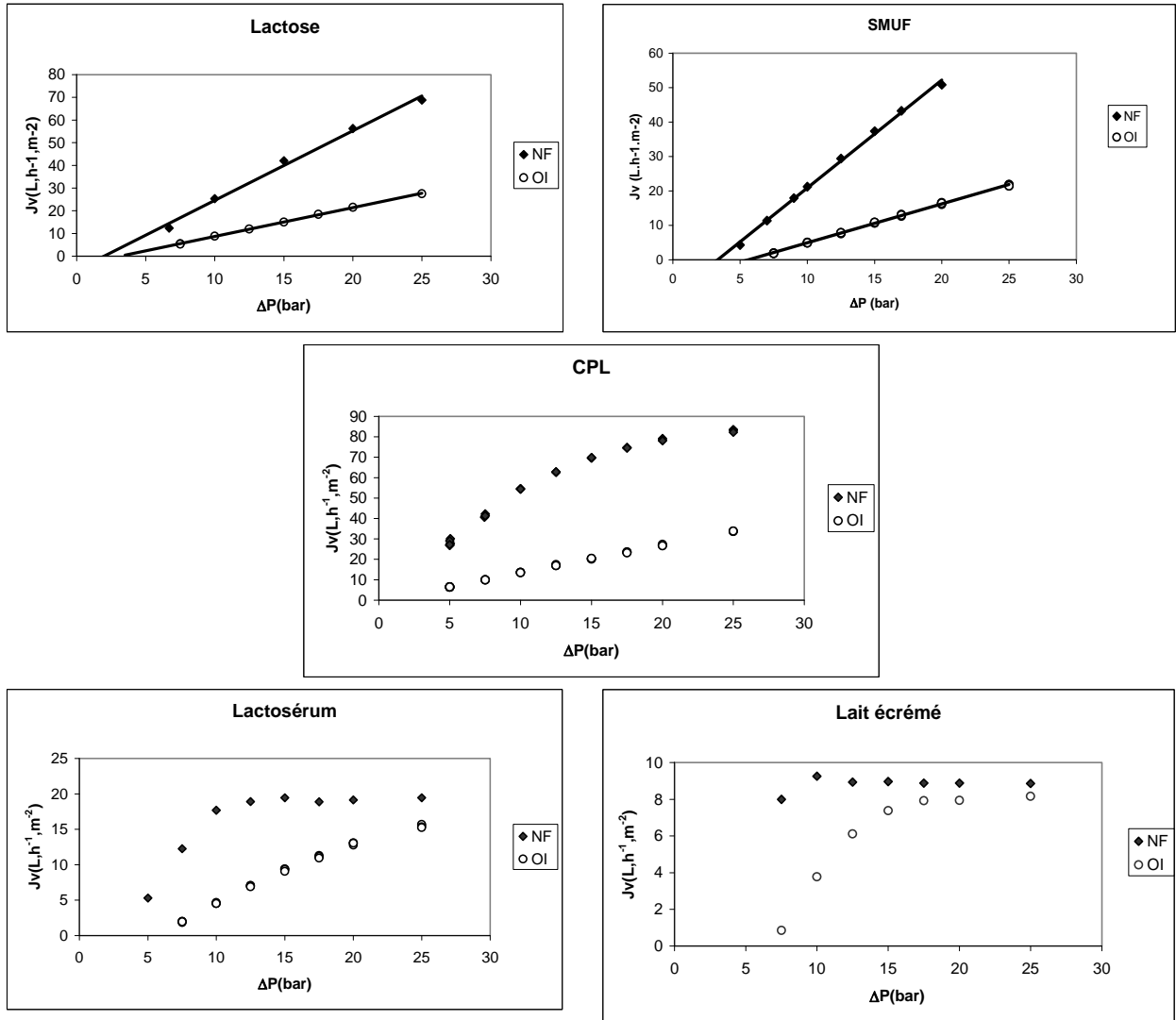


Figure IV-13 : Flux de perméation de NF et d'OI des solutions modèles du Lait en fonction de la pression à 700 L/h

IV-5-2- Flux de NF et OI en fonction du FRV à $\Delta P = 15$ bar

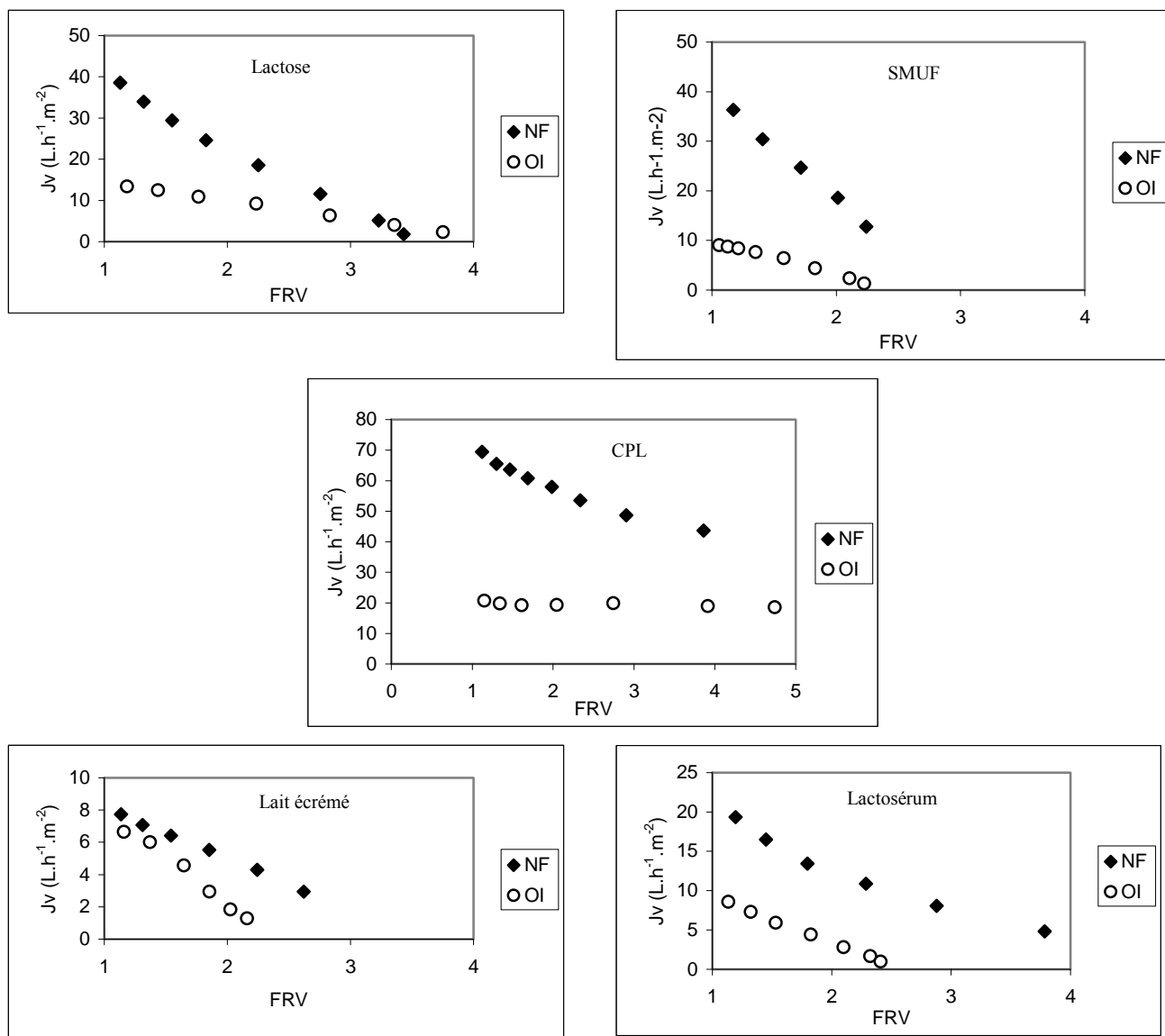


Figure IV-14 : Flux de perméation de NF et d'OI des solutions modèles du Lait en fonction de FRV

Contrairement aux essais à ΔP variable lorsque l'on opère à $FRV > 1$ le flux diminue en fonction du FRV .

Dans le cas du lactose on obtient même, un flux final de nanofiltration inférieur à celui de l'osmose inverse. En réalité la C_m est proche ou supérieure à la solubilité de lactose ; il y a donc précipitation du lactose qui colmate alors la membrane à $FRV > 3$ les effets ne sont plus purement osmotiques.

En opérant à FRV élevé on s'aperçoit que les flux de nanofiltration sont nettement supérieurs à ceux d'osmose inverse pour le lactosérum et lait écrémé.

Le mode concentration continue favorise la nanofiltration en conservant des flux élevés probablement à cause des rétentions quasi nulles des sels monovalents (déminéralisation du rétentat)

Pour analyser plus avant les différences observées entre les modes de conduites "batch" ou concentration continue il est nécessaire de prendre en compte la pression osmotique à la paroi de la membrane.

IV-5-3- Calcul de la Pression osmotique à la paroi de la membrane en fonction du flux de perméation

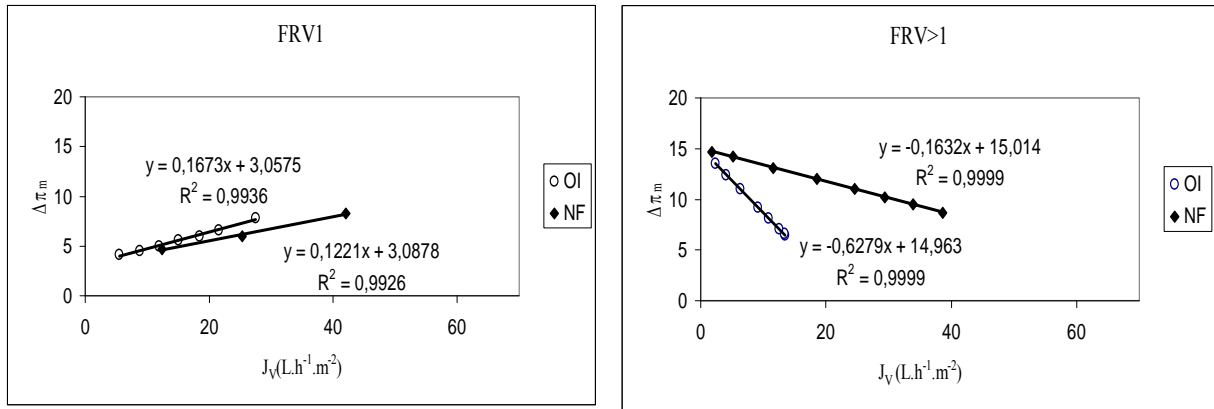


Figure IV-15 : Pression osmotique à la paroi de la membrane en fonction du flux du lactose

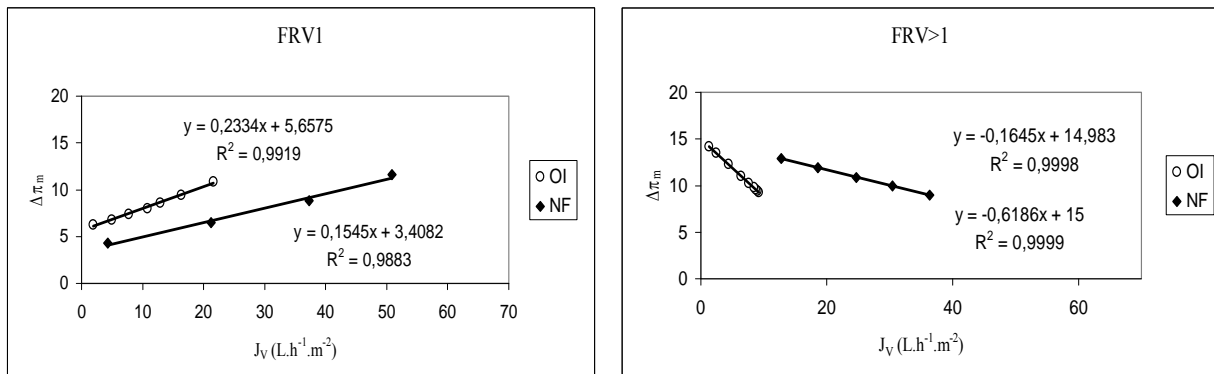


Figure IV-16 : Pression osmotique à la paroi de la membrane en fonction du flux du SMUF

A partir de l'équation du modèle de la pression osmotique (IV-6) et de l'équation déduite de la filtration des petites molécules (IV-7) on peut modéliser la pression osmotique à la paroi de la membrane.

En recyclage total (FRV1)

on opère sous pression ΔP variable

$$J_v = L_p^w (\Delta P - \sigma \Delta \pi_m) \quad (IV-6)$$

$$J_v = L_p^{sol} (\Delta P - \sigma \Delta \pi_0) \quad (IV-7)$$

A partir des équations (IV-6) et (IV-7) on calcule la différence de pression osmotique à la paroi de la membrane en fonction de J_v si $\sigma=1$

$$\sigma\Delta\pi_m = J_v \left(\frac{1}{L_p^{sol}} - \frac{1}{L_p^w} \right) + \sigma\Delta\pi_0 \quad (IV-8)$$

π_0 = pression osmotique de la solution initiale (d'alimentation).

Les figures IV-15 et IV-16 montrent les variations de $\Delta\pi_m$ pour le lactose et le SMUF. L'équation IV-8 permet de retrouver $\sigma\Delta\pi_0$ des solutions initiales d'alimentation du lactose et du SMUF ainsi que les pentes attendues dans le cas du lactose.

En mode concentration continue (FRV>1)

A partir de l'équation (IV-6) on déduit la formule de la différence de pression osmotique à la paroi de la membrane en fonction de J_v en opérant à ΔP fixe ($\Delta P_0=15$ bar)

$$\sigma\Delta\pi_m = J_v \left(-\frac{1}{L_p^w} \right) + \Delta P_0 \quad (IV-9)$$

On vérifie le bon accord entre les valeurs expérimentales et attendues de l'équation IV-9 dans les figures IV-15 et IV-16 à $FRV > 1$ la précision sur $\Delta P_0=15 \pm 0.1$ est très bonne.

En nanofiltration, $L_p^w = 6.1 \pm 0.07 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$, (précision ± 10 %)

En osmose inverse, $L_p^w = 1.6 \pm 0.02 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ (précision ± 4 %)

La pression osmotique qui correspond à la limite de solubilité du lactose (189 g/1000g) à 25°C est de 14.8 bar. En conséquence, toute valeur supérieure à 14.8 bar implique que le lactose est sous forme de précipité qui provoque un colmatage qui n'a pas été pris en compte correctement.

Les deux derniers FRV de la nanofiltration ont des $\Delta\pi_m$ respectifs de 14.2 et de 14.7 bar c'est à dire à $FRV \geq 3$; ce qui signifie que le lactose a presque atteint sa limite de solubilité et/ou qu'il a commencé à précipiter. Ces points ne doivent pas participer à la validation du modèle osmotique. Cette explication permet de mieux comprendre pourquoi les flux obtenus en nanofiltration sont inférieurs à ceux de l'osmose inverse (pour le dernier FRV en osmose inverse $\Delta\pi_m=13.5$ bar).

Dans le cas de SMUF on n'atteint jamais une C_m proche de la solubilité du lactose en nanofiltration car la convection est plus élevée que pour le lactose pur, la rétention négative des chlorures abaisse en fait la pression osmotique.

En osmose inverse par contre la $\Delta\pi_m$ est proche de 15 bar on ne peut conclure si le lactose précipite. Si on admet que les effets osmotiques sont additifs comme cela a été vérifié dans ce travail on doit alors admettre que la limite de solubilisation a été atteinte pour l'osmose inverse dans le cas du SMUF.

La nanofiltration est nettement préférable dans ce cas pour mener la concentration, et valoriser les rétentats.

IV-6- Conclusion

Les filtrations de lactose, de SMUF, de lactosérum, et de lait écrémé par nanofiltration sont réalisées dans les mêmes conditions hydrodynamiques (débit de recirculation et ΔP), de l'osmose inverse pour comparer les performances.

La filtration des solutions modèles du lait (seuls ou en mélange) a mis en évidence, que :

- le flux de perméation du lactose et du SMUF (lactose + ions) est gouverné uniquement par la pression osmotique.
- Les protéines (protéines solubles) forment une couche **colmatante** de résistance hydraulique comparable à celle de la membrane.
- le colmatage par les protéines solubles et les caséines micellaires (du lait écrémé), est tel que le flux limite est atteint dès $\Delta P \geq 10$ bar.
- Le colmatage des membranes de nanofiltration est essentiellement réversible.

Le modèle osmotique permet d'associer une baisse de flux à une pression osmotique.

Pour le SMUF on vérifie que la différence $\Delta\pi_m$ entre la concentration à la paroi de la membrane (rétentat) et dans le perméat qui est obtenue. L'extrapolation à flux nul correspond aux différences de pressions des fluides initiaux $\Delta\pi_0 = (\pi_{ret} - \pi_p)_0 = 3.7$ bar.

Comme la rétention du lactose est totale ($\sigma=1$), les pressions osmotiques à la paroi de la membrane sont ainsi calculées. Le rapport $\pi_m/\pi_{ret} = 4.5$ est nettement plus élevé qu'en osmose inverse (< 2.5) à 25 bar. Cela permet d'accéder à C_m directement qui représente l'effet de la convection plus forte en nanofiltration.

Nous avons appliqué la notion de perte de flux ΔJ , afin de pouvoir comparer les effets respectifs du colmatage et de la pression osmotique sur la baisse du flux de filtration pour les solutions complexes (lactosérum et lait écrémé). A faible pression (< 10 bar), les pertes de flux sont dus à la pression osmotique (2/3) car les pertes de flux dues au colmatage ne

représentent que 1/3 du total au maximum. A des pressions plus élevées (≥ 10 bar), zone où le flux limite est atteint, alors les pertes de flux dues au colmatage par les protéines solubles de lactosérum sont équivalentes à celles des micelles de caséine du lait écrémé.

La concentration continue, $FRV > 1$, des fluides laitiers a été ensuite réalisée à 15 bar. La baisse de flux est différente pour le lactosérum et le lait écrémé. Le lactose et les espèces chargées sont responsables de la pression osmotique et en conséquence de la limitation du flux de filtration. En mode concentration continue le flux de la solution de lactose diminue rapidement, La mesure de π_R à l'osmomètre permet ensuite de vérifier que l'indice de polarisation de concentration varie de 2.5 à 1 lorsque le flux tend vers zéro ($FRV = 2.8-3.4$).

La rétention du lactose, et du citrate sont quasi-totales, alors que la rétention de chlorure négative dès $FRV = 1$. A la différence de l'OI la rétention des chlorures est toujours nettement négative. Cependant il n'y a pas de différence significative dans l'allure des courbes de rétention des chlorures en fonction du FRV entre le SMUF, le lactosérum et le lait écrémé. Cela montre que le mécanisme d'exclusion de Donnan est basé sur la répulsion des anions présents dans le SMUF notamment les 8.8 mM de citrate de valence = -2.5 pH 6.6. Dans ces conditions les protéines chargées (-) ne jouent qu'un rôle complémentaire dans le lactosérum et le lait écrémé. Pour évaluer la déminéralisation un bilan matière est nécessaire pour déterminer la quantité résiduelle de sels monovalents dans les rétentats à $FRV = 2.2$, qui correspond à 45 % du volume initial : la quantité de chlorure (minéralisation résiduelle) reste environ de 33 à 38 % dans le rétentat selon le fluide traité. Il n'y a pas de sélectivité significative comme les différences de rétention auraient pu le laisser penser.

La comparaison des flux de la nanofiltration et osmose inverse à $FRV = 1$ montre que la convection des protéines provoque un colmatage important comparé à l'osmose inverse. Ainsi le flux limite est atteint dès 7 bar en nanofiltration de lait écrémé et dès 10 bar pour le lactosérum bien que les flux de nanofiltration restent supérieurs à ceux de l'osmose inverse dans ce dernier cas.

Au contraire, le mode concentration continue, en opérant en fin d'essai à FRV élevé c'est-à-dire à flux faible, montre des flux de nanofiltration toujours supérieurs à ceux de l'osmose inverse. Probablement que la pression osmotique du perméat est comprise entre 1.7 et 2 bar en NF pendant toute la concentration. La seule exception concerne le lactose où on atteint une surconcentration à la paroi de la membrane telle qu'une précipitation est probable.

En utilisant le modèle osmotique à $FRV = 1$ (recyclage total) on peut linéariser les données du lactose et du SMUF en traçant $\Delta\pi_m = f(J_v)$, selon :

$$\Delta\pi_m = J_v \left(\frac{1}{L_p^{sol}} - \frac{1}{L_p^w} \right) + \Delta\pi_0$$

Cette représentation permet de retrouver les différences de pressions osmotiques initiales ainsi que les pentes de décroissance des flux. Cette équation peut s'avérer un outil précieux de dimensionnement pour tenir compte des effets osmotiques et passer à partir d'essai à ΔP variable à une prédiction en mode concentration continue puisque dans ce cas :

$$\Delta\pi_m = J_v \left(-\frac{1}{L_p^w} \right) + \Delta P_0$$

Il reste à prendre en compte les effets du colmatage notamment dans le domaine des pressions où le flux limite est atteint pour les solutions avec protéines.

Conclusion générale et perspectives

Le problème environnemental le plus important de l'industrie laitière est celui de la production d'eaux résiduaires polluantes en raison de la DCO. Ces eaux contiennent des molécules valorisables du lait et des produits chimiques utilisés lors des phases de nettoyage en place (étapes indispensables dans les industries agro-alimentaires avec une fréquence quotidienne au minimum). Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies utilisées pour la production d'eaux destinées soit à la consommation humaine (dessalement de l'eau par l'Osmose Inverse, OI, et Nanofiltration NF pour eau de la Seine) soit utilisées dans des industries soucieuses de la qualité requise (agroalimentaire, pharmacie, etc.). Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la production durable avec préservation de la ressource (réutilisation des eaux), performances énergétiques et préservation de l'environnement (dépollution des effluents industriels) .

La thèse de M. Vourch a montré que l'OI et la NF sont des opérations de séparation par membranes capables de traiter les effluents ne contenant pas de produits chimiques. Pour obtenir une eau réutilisable il fallait une étape de finition par OI. Cependant la NF, en dépit de flux à l'eau plus élevés, ne montrait aucun bénéfice en traitant les fluides laitiers à 25 bar de pression appliquée.

Dans le cadre de ce travail en cotutelle nous avons entrepris de mieux analyser les causes de la réduction des flux notamment lorsque l'objectif est récupérer au maximum une fraction que ce soit le perméat (eau de qualité alimentaire) ou le rétentat (valorisation matière première comme lactose, lactosérum, protéines solubles...). C'est pourquoi le mode de conduite par concentration continue avec recirculation du rétentat et prélèvement du perméat sera comparé au mode d'étude académique (de type batch) avec recyclage total.

Le colmatage des membranes par les fluides laitiers réduit leur productivité et donc concoure à augmenter les dépenses d'énergie, à accroître la fréquence des lavages et à réduire éventuellement leur durée de vie. Le colmatage est un phénomène complexe faisant intervenir à la surface ou dans les pores, des phénomènes physiques (accumulation de particules), chimiques (adsorption, précipitation...) indépendants ou couplés. La littérature indique que la diminution du flux est due soit à l'augmentation de la pression osmotique (aspect réversible) soit à une accumulation de constituants du fluide à la paroi de la membrane en produisant un colmatage (ir) réversible sous forme de dépôt (particules), de gel (macromolécules) ou de précipité (sels) à la surface ou dans les pores de la membrane. Les petites molécules retenues par une membrane s'accumulent à la paroi de la membrane en créant une pression osmotique

qui s'oppose à la pression appliquée qui diminue le flux de perméation de la membrane selon le modèle osmotique. Les macromolécules comme les protéines s'accumulent à la paroi forment une couche qui colmate la membrane progressivement dans le temps (moins de 1 heure) ce qui se traduit par un terme de résistance hydraulique supplémentaire au transfert de fluide.

Dans le cas du lait il y a des études nombreuses qui décrivent ce fluide multicomposants : lactose qui cristallise, ions organiques ou minéraux, protéines solubles et micelles de caséine ; la matière grasse est toujours séparée au préalable.

Notre objectif dans cette thèse est d'analyser les pertes de flux comme la somme indépendante d'effets osmotiques et de colmatage des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration. Pour identifier le rôle des divers constituants qui interviennent dans la baisse des flux de perméat, nous avons étudié des solutions modèles dérivées du lait écrémé :

Le lactose seul, le lait écrémé ultrafiltré (SMUF) ne contenant que des ions et du lactose, des protéines solubles à partir d'un concentré CPL, le lactosérum qui contient le CPL+SMUF ; les micelles de caséine proviennent du phosphocaséinate natif dans le SMUF pour respecter les équilibres chimiques du lait qui est comparé au lait écrémé qui contient en plus les protéines solubles.

Pour valider les effets osmotiques, des mesures de cryométrie / osmométrie ont été réalisées sur les solutions initiales, les perméats et les rétentats recueillis.

L'influence comparée du colmatage et de la pression osmotique sur le flux de perméation de membranes d'osmose inverse et de nanofiltration des solutions modèles du lait écrémé, fait l'objet de 2 chapitres séparés.

Les filtrations des solutions de lactosérum et de lait écrémé nous ont permis de choisir les conditions hydrodynamiques : débit de recirculation limité à 700L/h, durée de vie des membranes et $\Delta P=15$ bar proche des conditions de flux limite en OI pour le lait écrémé.

La filtration des solutions modèles du lait (seuls ou en mélange) a mis en évidence, que :

- 1- le flux de perméation du lactose et du SMUF (lactose + ions) dépend uniquement de la pression osmotique.
- 2- les protéines (protéines solubles) forment une couche **colmatante** de résistance hydraulique comparable à celle de la membrane de NF ; la résistance hydraulique en

OI est comparable en valeur absolue mais elle est faible par rapport à celle (R_m) de la membrane d'OI.

3- le colmatage par les protéines solubles et les caséines micellaires (du lait écrémé), est tel que le flux limite de la NF est atteint dès $\Delta P \geq 10$ bar ; le même niveau de flux n'est atteint qu'à 25 bar en OI. On met en évidence que la convection initiale plus forte en NF accélère l'installation du colmatage ; ainsi en OI le colmatage par les protéines solubles est négligeable devant le colmatage dû aux caséines micellaires, à pression élevée.

4- Le colmatage des membranes d'osmose inverse ou de NF est essentiellement réversible.

Le modèle osmotique permet d'associer une baisse de flux à une différence de pression osmotique. Pour le SMUF, on vérifie que c'est la **différence** $\Delta\pi_m$ entre **paroi** de la membrane (rétentat) et **perméat** qui est obtenue ; par extrapolation à flux nul cela correspond effectivement aux différences de pressions des fluides initiaux $\Delta\pi_0 = (\pi_{ret} - \pi_p)_0 = 3.7$ bar.

Comme la rétention du lactose est totale ($\sigma = 1$), les pressions osmotiques à la paroi de la membrane sont ainsi directement calculées ; le rapport $\pi_m / \pi_{ret} = 4.5$ en NF est nettement plus élevé qu'en osmose inverse (< 2.5) à 25 bar. Cela permet d'accéder directement à la surconcentration de lactose à la paroi (C_m) des membranes d'OI/NF.

C_m à la paroi croît avec :

- la pression transmembranaire d'une part
- la convection plus forte en NF qu'en OI d'autre part.

Afin de pouvoir **comparer directement les effets respectifs du colmatage et de la pression osmotique** sur la baisse du flux de filtration pour les solutions complexes (lactosérum, SMUF+PPCN, lait écrémé) nous avons introduit la notion de perte de flux ΔJ .

- En OI les pertes de flux dues à la pression osmotique ΔJ_{osm} varient peu avec la pression ; à faible pression (≤ 15 bar), elles sont très supérieures aux pertes de flux dues au colmatage ΔJ_f . En revanche à des pressions plus élevées (≥ 20 bar), zone de flux limite pour le lactosérum et le lait écrémé, les pertes de flux dues au colmatage deviennent équivalentes à celles dues à la pression osmotique.

- En NF dans la gamme de pression 15-25 bar, les pertes de flux $\Delta J_{osm} > 2 \Delta J_f$. Pour les pressions ≥ 10 bar, le flux limite est atteint, alors les pertes de flux dues au colmatage par les protéines solubles de lactosérum deviennent quasi équivalentes à celles des micelles de caséine du lait écrémé.

La concentration continue (FRV>1), des fluides laitiers a été ensuite réalisée à 15 bar pour minorer le colmatage de membrane d'OI par les protéines micellaires. Les baisses de flux sont identiques voire superposées pour le lactosérum, le mélange SMUF+PPCN et le lait écrémé lors de la concentration en OI. La baisse de flux en NF est différente pour le lactosérum et le lait écrémé.

Les effets osmotiques du lactose et des espèces chargées sont prépondérants dans la limitation du flux de filtration. En mode concentration continue le flux de la membrane de NF avec la solution de lactose diminue rapidement ; la mesure de π_{ret} à l'osmomètre permet ensuite de vérifier que l'indice de polarisation de concentration décroît de 2.8 à 1.2 lorsque le flux tend vers zéro (FRV=2.8-3.4).

La rétention du lactose et du citrate sont quasi-totales en NF et OI. A la différence de l'OI, la rétention des chlorures est toujours nettement négative à FRV>1. Cependant il n'y a pas de différence significative dans l'allure des courbes de rétention des chlorures en fonction du FRV entre le SMUF, le lactosérum et le lait écrémé. Cela montre que le mécanisme d'exclusion de Donnan est basé sur la répulsion des anions présents dans le SMUF notamment les 8.8 mM citrate de valence=-2.5 à pH 6.6. Dans ces conditions les protéines chargées (-) ne jouent qu'un rôle complémentaire dans le lactosérum et le lait écrémé.

Un bilan matière est nécessaire pour déterminer la quantité résiduelle de sels monovalents dans les rétentats ; à titre d'exemple, à FRV 2.2, soit 45 % du volume initial, la quantité relative de chlorure du rétentat (minéralisation résiduelle) n'est plus que de 33 à 38 % selon le fluide traité. Il y a déminéralisation partielle en sels monovalents sans sélectivité significative selon les fluides traités en dépit des différences de rétention observées.

En comparant les flux de la nanofiltration et osmose inverse à FRV 1 on montre que la convection des protéines provoque un colmatage important comparé à l'osmose inverse. Ainsi le flux limite est atteint dès 7 bar en nanofiltration de lait écrémé et dès 10 bar pour le lactosérum bien que les flux de nanofiltration restent supérieurs à ceux de l'osmose inverse dans ce dernier cas. De même, le mode concentration continue permet en fin d'essai à FRV élevé c'est-à-dire à flux faible ou encore à convection réduite, de conserver des flux de nanofiltration toujours supérieurs à ceux de l'osmose inverse. La différence provient de pression osmotique du perméat qui reste inférieure à 2 bar en NF, pendant toute la concentration. Dans le cas du lactose la convection initiale conduit à une surconcentration à la paroi de la membrane telle qu'une précipitation est probable en fin de manipulation.

En recyclage total, en traçant $\Delta\pi_m=f(J_v)$ dérivé du modèle osmotique on peut linéariser les données du lactose et du SMUF selon :

$$\Delta\pi_m = J_v \left(\frac{1}{L_p^{sol}} - \frac{1}{L_p^w} \right) + \Delta\pi_0$$

cette expression permet de retrouver les différences de pressions osmotiques initiales ainsi que les pentes de décroissance des flux Cette équation peut s'avérer un outil précieux de dimensionnement pour tenir compte des effets osmotiques et passer à partir d'essai à ΔP variable à une prédiction de flux en mode concentration continue puisque dans ce cas :

$$\Delta\pi_m = J_v \left(-\frac{1}{L_p^w} \right) + \Delta P_0$$

Il reste toutefois à étudier les effets du colmatage notamment dans le domaine des pressions où le flux limite est atteint pour les solutions avec protéines.

Ces données issues de matière première sont également utilisables/agustable pour la récupération d'effluents en vue de rejets en milieu naturel (dépollution) ou de valorisation sélective des composants. Cependant ces travaux ne concernent que la dernière étape de traitement de valorisation/dépollution. Il apparaît utile de prévoir une ultrafiltration pour traiter et valoriser un effluent contenant du lactosérum pur ou dilué ; en effet l'ultrafiltration permet d'isoler les protéines solubles et une fraction de lactose. Les traitements par UF sont développés au plan théorique dans le cadre de la thèse en cours (H. BOUZID 2008 Université de Rennes1) et sur les applications au LECA à Rabat en concertation avec un partenaire laitier disposant d'effluents à traiter et/ou à valoriser.

Références Bibliographiques

Abbot J., Glover F.A., Muir D.D.,
Application of reverse osmosis to the manufacture of dried whole milk and skim milk
J. Dairy. Research, 46 (1979) 663-672

Alami-Younssi A., Larbot A., Persin M., Sarrasin J., Cot L
Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane, Application to
environmental process
J. Membr. Sci. 102 (1995) 123–129

Alkhatim H.S., Alcaina M.I., Soriano E., Iborra M.I., Lora J., Arnal J.,
Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes
Desalination 119 (1998) 177-184

Andrés L.J., Suarez E., Alvarez R., Coca J.,
Dairy processing water treatment using membrane
Proceeding 23 the Int. Dairy Cong., Montreal, Can 2 (1990) 436

Atra R., Vatai G, Bekassy-Molnar E., Balint A.,
Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose
J. Food. Eng. 67 (2005) 325–332

Bacchin P., Aimar P., Sanchez V.,
Model for colloidal fouling of membranes,
AIChE J., 41 (1995) 368–377.

Bacchin P.,
A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of
critical deposit formation along a membrane,
J. Membr. Sci. 228 (2004) 237–241

Balannec B., Nicolas S., Bariou B.
Experimental study and modelization of reverse osmosis with salt solutes in an unstirred batch
cell
Desalination, 122 (1999) 43-51

Balanec B, Gesan-Guiziu G., Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Daufin G.
Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration
Desalination 147 (2002) 89-94

Balanec B., Vourch M., Rabiller-Baudry M., Chaufer B.,
Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration
Sep. Purif. Technol. 42 (2005) 195-200

Begoin L
Analyse de modules spirales industriels d'ultrafiltration de fluides laitiers. Physico-chimie du nettoyage de membranes en polyéthersulfone d'ultrafiltration de lait écrémé
Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, (2004)

Bouchoux A., Roux-de Balmann H., Lutin F.,
Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions: Variations of retention between single- and mixed-solute solutions
J. Membr. Sci. 258(2005)123-132

Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Guihard L., Daufin G.,
Retention of ions in nanofiltration at various ionic strength
Desalination 104 (1996) 37-46

Cheryan M,
Mass transfer characteristics of the hollow fibre ultrafiltration of soy protein systems,
J. Food Process Eng. 1 (1977) 269–287

Cheryan M., Veeranjanyulu B., Schlicher L.R.,
Reverse osmosis of milk with thin-film composite membrane,
J. Membr. Sci. 48 (1990) 103–114

Cheryan Munir.,
UF and MF HANDBOOK CRC Press
(1998). 2d edition

Chiang B. H., Cheryan M.,
Modelling of hollow-fibre ultrafiltration of skim milk under mass transfer limiting conditions
J. Food. Eng. 6 (1987) 241-255

Chudacek M.W., Fane A.G.,
The dynamics of polarisation in unstirred and stirred ultrafiltration,
J. Membr. Sci. 21 (1984) 145-160

Cuartas-Uribe B., Alcaina-Miranda M.I., Soriano-Costa E., Bes-Piá A.,
Comparison of two nanofiltration membranes NF200 and Ds-5 DL to demineralize whey
Desalination 199 (2006) 43–45

Daufin G., Merin U., Kerhervé F., Labbé J. P., Quémerais A., Bousser C.,
Efficiency of cleaning agents for an inorganic membrane after milk ultrafiltration
J. Dairy. Research. 59 (1992) 29-38.

Daufin G., Rene F., Aimar P
Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire
Éditions Lavoisier TEC and DOC, Paris (1998) Chap 7

Degrémont
Le bio-réacteur à membranes
Ind. Alim. Agr. (1994) 620-625

Delbeke R.
Recovery of milk solids by hyper filtration
Milchwissenschaft, 36 (11) (1981) 669-672

Del Re G., Di Giacomo G., Aloisio L., Terreri M.,
RO treatment of waste waters from dairy industry
Desalination 119 (1998) 205-206

Donnan F.,
Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing
electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology
Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 17 (1911) 572

Eau Globe (2000).
Evaluation des flux polluants de la centrale laitière de Meknes

Eckner K.F., Zottola E.A.,
Modeling flux of skim milk as a function of pH, acidulant, and temperature
J Dairy Sci., 75 (1992) 2092-2097.

Eckner K.F., Zottola E.A.,
Effects of temperature and pH during membrane concentration of skim milk on fouling
efficiency
Milchwissenschaft, 48 (1993) 187-191.

Eriksson P.,
Nanofiltration extends the range of membrane filtration
Envir. Progress 7 (1988) 58-62

Ferry J.D.,
Ultrafilter and ultrafiltration,
Chem.Rev., 18 (1936) 373-455

Field R.W., Wu D., Howell J.A., Gupta B.B.,
Critical flux concept for microfiltration fouling,
J. Membr. Sci. 100 (1995) 259-272.

Garem A., Jeantet R.,

Fouling occurring during nanofiltration of dairy products

Bull. Int. Dairy Fed. Issue. 9504 (1995) 71-79

Glover F.A.,

Concentration of milk by ultrafiltration and reverse osmosis

J. Dairy. Res 38 (1971) 373-379

Glover F.A.,

Ultrafiltration and reverse osmosis for the dairy industry.

Tech. Bull. Nat. Inst. Res. Dairying, 5 (1985)

Gwynneth R., Sandra K., Andrea O., Geoff Stevens, Nicole L., Andrew B.,

Fouling behaviour during the nanofiltration of dairy ultrafiltration permeate

Desalination 199 (2006) 239–241

Hamdani A., Chennaoui M., Assobhet O., Mountadar M.,

Caractérisation et traitement par coagulation-décantation d'un effluent de laiterie

Lait 84 (2004) 317–328

Harper W.J.,

Lactose and lactose derivatives in whey and lactose processing,

Elsevier Applied Science, (1992) 317-360

Harris J. L.,

Influence of gel layer rheology on ultrafiltration flux of wheat starch effluent

J. Membr. Sci. 29 (1986) 97

Henck M.A.,

Recycling of cleaning solutions using crossflow filtration in the dairy industry

Thèse, Univ. Zurich, 1993.

Hermia J.,

Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law nonnewtonian fluids,
Ind. Eng. Chem. Enj. Process. Res. 60 (1982) 183-187.

Hickey P. J., Gooding C.H.,

Mass transfer in spiral wound pervaporation modules

J. Membr. Sci. 92 (1994) 59

Higgins J.J., Short J.,

Demineralization by electrodialysis of permeates derived from ultrafiltration of wheys and skim milk.

J Dairy Sci. Technol., 15 (1980) 277-288.

Hong S., Elimelech M.,

Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes »,

J. Membr. Sci. 132 (1997) 159-181

Howell J.A.,

Sub-critical flux operation of microfiltration,

J. Membr. Sci. 107 (1995) 165–171.

Howie M.,

Reverse osmosis, ultrafiltration decrease milk transportation costs.

Feedstuffs, 71(1999) 33

Int.Dairy.Fed (IDF),

Nutrient sources in dairy effluents (phosphorus and nitrogen) Elimination and treatment
Bull.195, 1993

Isaacson M.S., Sonion A.A.

Sherwood number and friction factor correlations for electro dialysis systems with application to process optimization,

Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev., 15 (1976) 313

Jeantet R.,

Nanofiltration de liquides laitiers.

Thèse de Doctorat, ENSA, Rennes, (1995) 139

Jeantet R., Schuck P. Famelart M.H., Maubois J.L.,

Intérêt de la nanofiltration dans la production de poudres de lactosérum déminéralisées.

Lait, 76 (1996) 283-301

Kedem O., Katchalsky A.

Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes.

Biochimica et biophysica Acta, 27 (1958) 229-246

Kelly J., Kelly P.M.,

Nanofiltration of whey: quality, environmental and economic aspects.

J. Soc. Dairy Technol., 48 (1995) 20-25.

Kelly J., Kelly P.,

Desalination of Acid Casein Whey by Nanofiltration

Int. Dairy Journal 5 (1995) 291-303

Koyuncu I., Turan M., Topacik D., Ates A

Application of low pressure nanofiltration membranes for the recovery and reuse of dairy industry effluents

Water. Sci. Technol. 41 (2000) 213-221

Kozinski A. A., Lightfoot E. N.,

Protein ultrafiltration: a general example of boundary layer filtration,

AIChE J. 18 (1972) 1030-1040

Kulozik U., Kessler H.G.,

The kinetics of the formation of a deposited layer during the reverse osmosis of skim milk,
J. Membr. Sci. 54 (1990) 13–27

Kulozik U.,

Variation of the calcium content in skim milk by diafiltration and ion exchange ± Effects on
permeation rate and structure of deposited layers in the RO
J. Membr. Sci. 145 (1998) 91-97

Machadao J.J.B., Coutinho J.A., Macedo E.A.

Solid-liquid equilibrium of α -lactose in ethanol/water
Fluid phase Equilib 173 (2000) 121-134

Madaeni S.S., Mansourpanah Y.,

Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey
Desalination 161 (2004) 13-24

McCarthy A.A., Walsh P.K., Foley G.,

Experimental techniques for quantifying the cake mass, the cake and membrane resistances
and the specific cake resistance during crossflow filtration of microbial suspensions,
J. Membr.Sci. 201 (2002) 31-45

Membrane System Specialists

Secondary effluent treatment process

Eur. Dairy. Mag. 3 (1994) 46

Merten U.,

Desalination by reverse osmosis

M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts 1966

Michaels A.S.,

New separation technique for the CPI,

Chem. Eng. Prog., 64 (1968) 31–42.

Morales A., Amundson C.H., Hill J.C.G.,

Comparative study of different reverse osmosis membranes for processing dairy fluids: II. Specific solute effect-rejection coefficient for total nitrogen, nonprotein nitrogen, lactose, COD and ash

J. Food. Process. Pres. 14 (1990) 59-83

Nabetani H., Nakajima M., Watanabe A., Nakao S., Kimura.S.,

Effects of osmotic pressure and adsorption on ultrafiltration of ovalbumin

AIChE J. 36 (1990) 907-914

Nakao S.I., Nomura T., Kimura S.,

Characteristics of macromolecular gel layer formed on ultrafiltration tubular-membrane

AIChE J. 25 (1979) 615-622

Nicolas S., Balannec B., Beline F., Bariou B.

Ultrafiltration and reverse osmosis of small non-charged molecules : a comparison study of rejection in a stirred and an unstirred batch cell

J. Membr. Sci. 164 (2000) 141-155

Opong W. S., Zydney A.L.,

Hydraulic permeability of protein layers deposited during ultrafiltration ,

J. Colloid. Interface. Sci. 142 (1991) 41-59

Pace G. W., Scharin M. J., Archer M.C., Goldstein D. J.,

The effect of temperature on the flux from a stirred ultrafiltration cell

Sep. Sci. 11 (1976) 65-80

Pedersen P.J.,

Microfiltration for the reduction of bacteria in milk and brine

Bull. Int. Dairy. Fed. Issue. 9201(1992) 33-50.

Prádanos P., Arribas J. I., Hernández A.

Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric membranes

J. Membr. Sci. 99 (1995) 1

Porter M.C.,

Concentration polarisation with membrane ultrafiltration

Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev. 11 (1972) 234–245.

Rabiller-Baudry M., Le Maux M., Chaufer B., Begoin L.,

Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR—FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane

Desalination 146 (2002) 123–128

Rasanen E., Nystrom M., Sahlstein J., Tossavainen O.,

Comparison of commercial membranes in nanofiltration of sweet whey

Lait 82 (2002) 343–356

Rautenbach R., Arzt B.,

Large scale diesel driven vapor compression units

Desalination. 38 (1981) 75

Réseau Maghrébin d'Etudes Economiques (R.M.B.E.E) (1998).

Les industries agro-alimentaires dans les pays du Maghreb. Tunisie, Ministère de l'Agriculture: Centre National de la Documentation Agricole (CNDA), Collection des Etudes sectorielles Maghrébines

Sato N., Kikuchi M.

Rejection of salts in nanofiltration of skim milk

Kagaku Kogaku Ronbunshu. 26 (2000) 816-822

Scott J.A., Smith K.L.,

A bioreactor coupled to a membrane to provide aeration and filtration in ice-cream factory wastewater remediation.

Water Research 31 (1997) 69-74

Schock G., Miquel A.

Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules

Desalination 64 (1987) 339

Schwinge J., Wiley D.E., Fane A.G.,

Novel spacer design improves observed flux ,

J. Membr. Sci. 229 (2004), pp 53-61

Skudder P.J., Glover F.A., Green M.L.,

An examination of the factors affecting the reverse osmosis of milk with special reference to deposit formation

J Dairy Research, 44 (1977) 293-307

Sovadeb (2000)

Rapport technique et économique de la filtration des rejets liquides de la centrale laitière de Salé

Suárez E., San Martín F., Alvarez R., Coca J.,

Reverse osmosis of whey. Determination of mass transfer coefficients

J. Membr. Sci. 68 (1992) 301-305

Suárez E., Lobo A., Álvarez S., Riera A.F., Álvarez R.,

Partial demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by nanofiltration at pilot-plant scale

Desalination 198 (2006) 274–281

Suárez E., Lobo A., Alvarez-Blanco S., Riera F.A., Álvarez R.,

Utilization of nanofiltration membranes for whey and milk ultrafiltration permeate demineralization

Desalination 199 (2006) 345–347

Taylor J.S., Duranceau S. J.

Modeling mass transfer using dimensional analysis,

Proceedings AWWA seminar on Membrane Technology in the Water Industry, Orlando (1991) 40

Terré E., Le Graet Y., Brule G., Maubois J.L.,

Etude du transfert des solutés des fromages à pâte molle dans les saumures. Intérêt du traitement par ultrafiltration sur membrane.

Tech. Lait, 4 (1985) 39-47

Tsuru T., Urairi M., Nakao S. I., Kimura S.,

Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono-and divalent ion mixtures

Desalination 81 (1991) 219-227

Van den berg G.B., Hanemaaijer J.H.,

Ultrafiltration of protein solutions, the role of protein association in rejection and osmotic pressure

J. Membr. Sci. 31 (1987) 307–320

Van Den Berg G.B., Smolders C.A.,

Flux decline in membrane processes

Filtration and Separation, 25 (1988) 115-121

Van De Lisdonk C.A.C., Rietman B.M., Sterk G.R., Schippers J.C.

Te study of pretreatment options for composite fouling of reverse osmosis

Seminar Proceedings: Membrane Technologie in the Water Industry

AWWA (2001)

Van Der Horst H.C., Timmer J.M.K., Robbertsen J.L., Leenders J.,

Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: model for mass transport.

J. Membr. Sci. 104 (1995) 205-218.

Van Der Horst H.C.,
Fouling of organic membranes during processing of dairy liquids. In: fouling and cleaning in
pressure driven membrane processes.
Int. Dairy. Fed., Special issue 9504 (1995) 369-390

Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G.,
Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to
produce water for reuse
Desalination 172 (2005) 245-256

Vourch M.,
Traitement d'eaux de procédés de laiterie : production d'eau réutilisable par opérations
membranaires
Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, (2004)

Walstra P., Jenness R.,
Dairy Chemistry and Physics
John Wiley and Sons, New York, Chapi I (1984)

Wijmans J.G., Baker R.W.,
The solution-diffusion model: a review
J. Membr. Sci. 107 (1995) 1-21

Xuesong W.,
Mass transfer and the fluidized bed intensification of reverse osmosis
Desalination 62 (1987) 211

Yaroshchuk A.E., Staude E.,
Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications
Desalination 86 (1992) 115-133.

Yaroshchuk A.E., Dukhin S.S.,

Phenomenological theory of reverse osmosis in macroscopically homogeneous membranes and its specification for the capillary space-charge model

J. Membr. Sci 79 (1993) 133-158.

Yip V., Arnsfield S.D., and Hydamaka A.W.,

Potential for stainless steel microfiltration processing to reduce effluent from a fluid milk and ice-cream processing plant

J. Dairy. Sci. 79 (1996) 710-716

Traitement de solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse.

Résumé

Les diminutions de flux de membranes d'osmose inverse et de nanofiltration dépendent de l'augmentation de la pression osmotique et/ou du colmatage. Pour comparer leur contribution relative on introduit les pertes de flux ΔJ_{osm} et ΔJ_f . Lors de la filtration de lactosérum, de lait écrémé et de solutions modèles (ultrafiltrat lait, protéines solubles) les pertes ΔJ_{osm} sont supérieures à ΔJ_f (colmatage) à des pressions ≤ 15 bar ou égales lorsque le flux limite de l'osmose inverse est atteint (20-25 bar) ; en nanofiltration, le facteur est de 2 fois au minimum. De plus en mode concentration continue, en raison d'une polarisation de concentration (convection) plus forte de la membrane de nanofiltration la pression osmotique à la paroi devient supérieure à celle de l'osmose inverse. Ces éléments permettront la gestion du procédé de concentration pour éviter notamment la précipitation du lactose dans la couche limite à la paroi de la membrane.

Mots clés

Osmose inverse, nanofiltration, pression osmotique, colmatage, perte de flux, lait, lactosérum;

Treatment of milk model solutions with nanofiltration and reverse osmosis membranes.

Abstract

Flux decline of reverse osmosis and nanofiltration membranes depend on increase of osmotic pressure and/or fouling. In order to compare their relative roles, flux declines ΔJ_{osm} et ΔJ_f were proposed. Runs with whey, skimmed milk and model solutions (milk ultrafiltrate, soluble proteins) show that flux losses ΔJ_{osm} were higher than ΔJ_f (fouling) at pressures ≤ 15 bar or equal when reverse osmosis limiting flux was reached (20-25 bar) ; for nanofiltration, this ratio was 2 fold at least. Moreover, in continuous concentration mode, osmotic pressure at the nanofiltration membrane wall became higher than that of reverse osmosis due to an enhanced concentration polarisation (convection). These effects should permit a better process prediction with a prevention of lactose precipitation at the membrane wall.

Key words

Reverse osmosis, nanofiltration, osmotic pressure, fouling, flux loss, milk, whey