



**HAL**  
open science

# Microfiltration de jus de fruits et suspensions à base de fruits : faisabilité et performances d'une filtration par membranes immergées

Camille Rouquié

► **To cite this version:**

Camille Rouquié. Microfiltration de jus de fruits et suspensions à base de fruits : faisabilité et performances d'une filtration par membranes immergées. Médecine humaine et pathologie. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTG041 . tel-01954637

**HAL Id: tel-01954637**

**<https://theses.hal.science/tel-01954637>**

Submitted on 13 Dec 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Génie des procédés

École doctorale GAIA

Unité de recherche UMR QualiSud

## Microfiltration de jus de fruits et suspensions à base de fruits : Faisabilité et performances d'une filtration par membranes immergées

Présentée par Camille ROUQUIÉ

Le 1<sup>er</sup> octobre 2018

Sous la direction de Christelle WISNIEWSKI  
et Michèle DELALONDE

Devant le jury composé de

Romain JEANTET, Professeur, Agrocampus Ouest

Éric FAVRE, Professeur, Université de Lorraine

Philippe MOULIN, Professeur, Aix Marseille Université

Manuel DORNIER, Professeur, Montpellier SupAgro

Rémy GHIDOSSI, Professeur, Université de Bordeaux

Layal DAHDOUH, Chercheur, CIRAD

Michèle DELALONDE, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Christelle WISNIEWSKI, Professeur, Université de Montpellier

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-encadrant

Co-directeur

Directeur



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER

---

*Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre des activités de l'équipe 3 de l'Unité Mixte de Recherche QualiSud. Les travaux de recherche inhérents à cette équipe sont axés sur la promotion de systèmes de stabilisation et de transformation durables des produits agroalimentaires tropicaux et méditerranées, en intégrant la gestion des coproduits et sous-produits associés. L'enjeu global est de permettre, par l'optimisation des procédés et des opérations unitaires, de valoriser au mieux la diversité locale et d'ouvrir de nouveaux marchés aussi bien sur le plan local, régional qu'à l'export, tout en tenant compte des contraintes actuelles de durabilité, de qualité et de sécurité. Les activités de recherche se sont déroulées sur la Plateforme Agro-Alimentaire du Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), dans le cadre d'un contrat doctoral avec l'Université de Montpellier (École doctorale GAIA).*

---

# Résumé

---

Parmi les nombreux mécanismes de colmatage observés pendant la microfiltration des suspensions à base de fruits (jus de fruits, agro-déchets, etc.), le dépôt de composés à la surface membranaire est souvent supposé être le mécanisme limitant. A l'échelle industrielle, ce type de colmatage est limité par la mise en œuvre de forts cisaillements à la membrane qui favorisent les mécanismes de rétrotransport des plus gros composés de la suspension, notamment les supra-colloïdes (1 – 10  $\mu\text{m}$ ) et les particules (> 10  $\mu\text{m}$ ). Si ce mode opératoire permet d'obtenir des productivités intéressantes, les coûts d'investissement et de fonctionnement associés à la microfiltration tangentielle peuvent rendre son accessibilité difficile pour de petites structures de production de jus de fruits et/ou de valorisation de leurs coproduits, notamment dans les pays en développement. Dans ce contexte, ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des performances d'un procédé de filtration à membranes immergées. Ce procédé de filtration externe-interne, associé à un mode de filtration quasi-frontale (peu énergivore) présente divers avantages comme sa forte compacité et une relative simplicité d'opération (absence de pressurisation). Dans un premier temps, l'évaluation des performances d'une filtration par membranes organiques fibres creuses immergées, jusqu'alors jamais utilisée pour la microfiltration de suspensions à base de fruits, a été proposée, en comparaison avec le procédé conventionnel de filtration tangentielle par membranes minérales tubulaires. Elle a permis d'identifier pour la première fois les domaines de productivité associés à une filtration à membranes immergées pour 5 jus de fruits et 2 coproduits vinicoles (flux de 3 et 7  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , pour des pressions transmembranaires entre 0.04 et 0.70 bar), et d'y juxtaposer les domaines de productivité associés à la filtration tangentielle pour ces mêmes suspensions (20 - 120  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , 1.5 – 2 bar). L'étude des performances en termes de sélectivité a ensuite permis de souligner que la filtration à membranes immergées permettait de répondre à des objectifs de clarification et de concentration de composés d'intérêt (caroténoïdes et polyphénols) au moins équivalents à ceux observée pour le procédé conventionnel. Dans un second temps, l'étude s'est intéressée à identifier des paramètres physicochimiques intrinsèques des suspensions pouvant fournir des clefs de compréhension sur leur comportement colmatant lors de leur filtration en mode immergé (faible cisaillement à la membrane). Une stratégie expérimentale innovante alliant fractionnement des suspensions et études de filtrabilité a permis de mettre en évidence divers profils de suspensions, caractérisés par la présence de certaines classes de taille de composés majoritaires (colloïdes, supra-colloïdes ou particules) se révélant être ou non colmatants. Cette stratégie a permis de mettre en évidence un profil type de suspension, caractérisé par une forte richesse en colloïdes (< 1  $\mu\text{m}$ ) colmatants, pour lequel la mise en œuvre de forts cisaillements pourrait ne pas être justifiée. De façon plus globale, ces travaux offrent de nouvelles perspectives à la filtration à membranes immergées, qui pourrait s'avérer être une alternative intéressante à la filtration tangentielle pour les industries de transformation des fruits traitant de petits volumes et/ou présentant des capacités limitées en termes de coûts d'investissement et de fonctionnement.

# Abstract

---

During microfiltration of polydisperse suspensions, such as fruit-based suspensions, membrane fouling is generally associated to the deposition of particles on the membrane layer. In food industries, cross-flow microfiltration is generally used to limit this type of fouling by applying high cross-flow velocities in order to enhance the back-transport forces of the suspension larger compounds, mainly supra-colloids (1 – 10  $\mu\text{m}$ ) and particles (> 10  $\mu\text{m}$ ). If this working mode allows raising interesting productivities (i.e. high fluxes), it is well known to be highly energy consuming and implies significant investment costs which hamper its application to small juice production units, especially in developing countries. In the light of this, this work investigated for the first time the possibility of using immersed membranes configuration for the microfiltration of various fruit-based suspensions (fruit juices and winery byproducts). This out-to-in filtration process, running in conditions similar to that of dead-end filtration, requires low operating and investment costs and offer various practical advantages such as its great packing density and relative ease of operation. Firstly, the performances of immersed organic hollow fibers membranes were evaluated, in comparison with conventional cross-flow filtration using tubular mineral membranes. This performances characterization allowed identifying for the first time the productivity area related to immersed membranes filtration for 5 fruit juices and 2 winery byproducts (fluxes from 3 to 7  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , associated to transmembrane pressures between 0.04 and 0.70 bar), and to compare these productivity results with the ones related to cross-flow filtration (20 – 120  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , 1.5 – 2 bar). Moreover, the study of immersed membranes filtration performances highlighted that this operating mode allowed fulfilling selectivity objectives with ratios of clarification and concentration towards compounds of interest (e.g. carotenoids, polyphenols) at least as good that conventional cross-flow filtration ones. Secondly, this study focused on the identification of intrinsic physicochemical properties that could explain the suspensions fouling behaviors during their immersed membranes filtration (limited back-transport mechanisms). An innovative experimental strategy based on suspensions fractionation coupled with lab-scale filterability tests allowed identifying various profiles of suspensions. These profiles were characterized by the predominance of given size-classes of compounds (colloids, supra-colloids or particles) that were or were not identified as being the main size-classes of foulant compounds. This strategy allowed identifying a type of suspension, characterized by its richness in foulant colloids (< 1  $\mu\text{m}$ ), for which the use of high cross-flow velocities might not be relevant. More generally, this work offers new perspectives for immersed membranes filtration that could be an interesting alternative to conventional cross-flow filtration for small units of juice production and/or by-products valorization presenting limited investment capacity.

# Valorisation

---

## Publications scientifiques

- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M., Wisniewski, C. (2017), “An innovative lab-scale strategy for the evaluation of Grape Processing Residues (GPR) filterability: Application to GPR valorization by ultrafiltration”, publiée dans le journal “*Innovative Food Science & Emerging Technologies*” (volume 41, pages 314 – 322)
- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M., Wisniewski, C. (2018), “Filtration de coproduits des industries vinicoles par membranes fibres creuses immergées : Faisabilité et performances”, publiée dans la *Revue des œnologues* (volume 167, pages 44 – 46)
- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M., Wisniewski, C., “New prospects for immersed hollow-fiber membranes in fruit juices microfiltration: Case of grapefruit juice “, soumise au journal “*Journal of Food Engineering*” (juin 2018)
- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M., Wisniewski, C., “Immersed membranes configuration for the microfiltration of fruit-based suspensions”, soumise au journal “*Separation and purification technology*” (juillet 2018)

## Communications orales

- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M., Wisniewski, C. (2016), “Feasibility of immersed hollow fiber membranes for the isolation of phenolic compounds from grape pomace extracts: Preliminary evidence from lab-scale study” – *Food Factor I*, 2 – 4 novembre, Barcelone, Espagne
- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M., Wisniewski, C. (2017), “Immersed hollow-fiber membranes: An innovative configuration for efficient filtration of fruit juices?” – *10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10)*, 1 – 5 octobre, Barcelone, Espagne
- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M., Wisniewski, C. (2017), “Immersed hollow-fiber membranes: An innovative configuration for efficient filtration of fruit juices?” – *31st EFFoST International Conference*, 13 – 16 novembre, Sitges, Espagne

## Communications par affiche

- **Rouquié, C.**, Dahdouh, L., Delalonde, M. et Wisniewski, C. (2017), « Immersed hollow-fiber membranes: an alternative for efficient microfiltration of grapefruit juice?” – Intégration des membranes dans les procédés, MemPro6, 7 – 9 juin, Saint-Malo, France

# Nomenclature

---

## Lettres latines

$A$	Surface membranaire ( m <sup>2</sup> )
$C_{NTU < d_{500/2}}$	Pourcentage de participation à la turbidité des particules inférieures à $d_{500/2}$ (%)
$C_{NTU > d_{500/2}}$	Pourcentage de participation à la turbidité des particules supérieures à $d_{500/2}$ (%)
$c_v$	Fraction volumique de la phase dispersée (particules) ( $l$ )
<b>CST</b>	Temps de succion capillaire (s)
$D$	Coefficient de diffusion de matière (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_{10}$	Taille de particules pour laquelle 10 % des particules ont une taille inférieure à ce diamètre (m)
$D_{50}$	Taille de particules pour laquelle 50 % des particules ont une taille inférieure à ce diamètre (m)
$D_{90}$	Taille de particules pour laquelle 90 % des particules ont une taille inférieure à ce diamètre (m)
$D_{[3,2]}$	Diamètre surfacique moyen ou diamètre de Sauter (m)
$D_{[4,3]}$	Diamètre volumique moyen (m)
$d_{SIS}$	Diamètre minimal des particules isolés dans le culot au cours du traitement de séparation / quantification des SIS (m)
$d_{500/2}$	Diamètre minimal des particules isolées dans le culot au cours d'un traitement de centrifugation (500 g / 2 minutes) (m)
$d_p$	Diamètre des particules (m)
$D_{tube}$	Diamètre de la conduite (m)
$d_H$	Diamètre hydraulique (m)
$D_{fibre}$	Diamètre extérieur d'une fibre (m)
$g$	Accélération de la pesanteur (m.s <sup>-2</sup> )
$h$	Hauteur de liquide au-dessus du capteur de pression (m)
$J$	Densité de flux de perméation (m.s <sup>-1</sup> )
$J_{eq}$	Flux de perméat à l'équilibre (m.s <sup>-1</sup> )
$k$	Coefficient de résistance dont l'unité dépend de l'indice $n$
$K_0$	Coefficient de forme des pores ( $l$ )
$K$	Coefficient de Kozeny ( $l$ )
$m$	Masse sèche du gâteau (kg)
$n$	Indice de blocage des pores ( $l$ )
$N$	Indice de compressibilité du gâteau ( $l$ )
$n_{fibres}$	Nombre de fibres ( $l$ )
$NTU_{<d_{500/2}}$	Turbidité amenée par les particules inférieures à $d_{500/2}$ (NTU)
$NTU_{>d_{500/2}}$	Turbidité amenée par les particules supérieures à $d_{500/2}$ (NTU)
$NTU_{ini}$	Turbidité de la suspension initiale (NTU)
$p_{atm}$	Pression atmosphérique (Pa)
$p_a$	Pression côté alimentation (Pa)
$p_r$	Pression côté rétentat (Pa)
$p_p$	Pression côté perméat (Pa)
$Q$	Débit de circulation de la suspension (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
$R_h$	Résistance hydraulique à la perméation (m <sup>-1</sup> )
$R_m$	Résistance intrinsèque de la membrane (m <sup>-1</sup> )
$R_{tot}$	Résistance totale à la perméation (m <sup>-1</sup> )
$R_{ads}$	Résistance due aux phénomènes d'adsorption (m <sup>-1</sup> )
$R_{irr}$	Résistance due au colmatage irréversible liée au blocage des pores et au dépôt irréversible (m <sup>-1</sup> )
$R_{rev}$	Résistance apportée par le colmatage réversible due à la concentration de polarisation et au dépôt réversible (m <sup>-1</sup> )
$R_{ret}$	Taux de rétention de la membrane vis-à-vis d'une espèce donnée (%)

$R_{\text{gâteau}}$	Résistance du gâteau ( $\text{m}^{-1}$ )
$r$	Rayon des particules (m)
$Re$	Nombre de Reynolds ( $l$ )
$Re_{\text{tube}}$	Nombre de Reynolds en conduite vide ( $l$ )
$Re_{\text{fibres}}$	Nombre de Reynolds en présence de fibres ( $l$ )
$S_{\text{tube}}$	Section droite de la conduite ( $\text{m}^2$ )
$S_{\text{fibres}}$	Section occupée par les fibres ( $\text{m}^2$ )
$S_{\text{libre}}$	Section occupée par la suspension ( $\text{m}^2$ )
$TMP$	Pression transmembranaire (Pa)
$t$	Temps (s)
$T$	Tortuosité des pores supposés constituer le gâteau ( $l$ )
$v$	Vitesse tangentielle ou superficielle du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$V$	Volume de perméat récupéré au cours du temps ( $\text{m}^3$ )
$v_{\text{sed}}$	Vitesse de sédimentation des particules ( $\text{m.s}^{-1}$ )

## Lettres grecques

$\alpha$	Résistance spécifique du gâteau ( $\text{m.kg}^{-1}$ )
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ )
$\delta$	Épaisseur de la couche de polarisation (m)
$\varepsilon$	Porosité du gâteau ( $l$ )
$\lambda$	Coefficient de perte de charge ( $l$ )
$\mu_m$	Viscosité dynamique du milieu dispersant (Pa.s)
$\mu_p$	Viscosité dynamique du perméat (Pa.s)
$\mu_s$	Viscosité dynamique de la suspension (Pa.s)
$\rho_m$	Masse volumique du milieu dispersant ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_p$	Masse volumique de la phase dispersée (particules) ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\rho_s$	Masse volumique de la suspension ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\tau$	Contrainte de cisaillement (Pa)

## Abréviations

<b>ACP</b>	Analyse en Composantes Principales
<b>BHT</b>	Hydroxytoluène butylé
<b>CA</b>	Acétate de Cellulose
<b>CFLA</b>	Critères de Filtration Lamothe-Abiet
<b>FRV</b>	Facteur de Réduction Volumique
<b>IC</b>	Indice de Colmatage
<b>MFI</b>	Modified Fouling Index
<b>OIV</b>	Organisation internationale de la vigne et du vin
<b>PES</b>	Polyethersulfone
<b>PME</b>	Pectine Méthylestérase
<b>PS</b>	Polysulfone
<b>PTFE</b>	Polytétrafluoroéthylène
<b>PVDF</b>	Poly(fluorure de vinylidène)
<b>SDI</b>	Silt Density Index
<b>SIS</b>	Solides Insolubles en Suspensions
<b>Vmax</b>	Volume Maximum filtrable

# Table des matières

---

Résumé .....	ii
Abstract.....	iii
Valorisation .....	iv
Nomenclature .....	v
Lettres latines .....	v
Lettres grecques .....	vi
Abréviations .....	vi
Table des matières .....	vii
Introduction .....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique .....	6
1. La filtration membranaire de jus de fruits et extraits végétaux .....	7
1.1. Intégration des procédés membranaires dans la chaîne de production .....	7
1.2. Jus de fruits et extraits végétaux : caractéristiques et potentiel colmatant .....	17
1.2.1. <i>Composition biochimique</i> .....	18
1.2.2. <i>Caractérisation physicochimique</i> .....	23
1.2.3. <i>Potentiel colmatant</i> .....	25
2. Focus sur le colmatage membranaire : modélisation et contrôle .....	28
2.1. Outils de compréhension et de description du colmatage .....	28
2.2. Outils et stratégies opérationnelles de prévention et de contrôle du colmatage .....	35
3. Filtration par membranes immergées .....	40
3.1. Principe de fonctionnement de ce mode de filtration .....	40
3.2. Un retour d'expérience : les bioréacteurs à membranes immergées pour le traitement des eaux usées .....	40
3.3. Particularités de la conduite de l'opération de filtration .....	42
4. Bilan et positionnement de l'étude .....	47
Chapitre II : Matériels et méthodes .....	49
1. Choix des suspensions .....	50
1.1. Jus de fruits .....	50
1.2. Coproduits vinicoles .....	51

1.3.	Analyses biochimiques réalisées pour l'évaluation de la sélectivité de la microfiltration ..	51
2.	Caractérisation physicochimique et caractérisation du potentiel colmatant des suspensions étudiées .....	53
2.1.	Caractérisation physicochimique.....	54
2.2.	Potentiel colmatant .....	62
3.	Filtrations à l'échelle pilote : Matériels et procédures .....	64
3.1.	Pilote de filtration tangentielle par membranes tubulaires .....	64
3.2.	Pilote de filtration par membranes fibres creuses immergées .....	66
3.3.	Caractérisation de l'hydrodynamique à proximité de la surface membranaire dans les deux configurations .....	68
Chapitre III :		72
Evaluation et caractérisation du comportement colmatant de suspensions à base de fruits, dans l'objectif de leur microfiltration par membranes immergées .....		72
1.	Comportement colmatant de coproduits vinicoles et potentialité à être microfiltrées par membranes immergées.....	73
1.1.	An innovative lab-scale strategy for the evaluation of Grape Processing Residues (GPR) filterability: Application to GPR valorization by ultrafiltration .....	74
1.2.	Filtration de coproduits des industries vinicoles par membranes fibres creuses immergées : Faisabilité et performances .....	95
1.3.	Bilan intermédiaire et nouvelles stratégies.....	101
2.	Comportement colmatant du jus de pomelos et potentialité à être microfiltré par membranes immergées.....	102
3.	Bilan global .....	121
Chapitre IV :		123
Performances des membranes fibres creuses pour la microfiltration de suspensions à base de fruits .....		123
1.	Immersed membranes configuration for the microfiltration of fruit-based suspensions.....	124
1.1.	Introduction .....	125
1.2.	Material and methods .....	126
1.3.	Results .....	131
1.4.	Conclusion .....	140
2.	Bilan intermédiaire et nouvelles stratégies.....	141
3.	Focus sur le rétrotransport des particules dans les deux configurations .....	142

3.1. Comparaison des potentiel et comportement colmatants des suspensions sous différentes conditions de cisaillement.....	142
3.2. Estimation de la taille des particules impliquées dans le colmatage : Modèle d'équilibre	145
Chapitre V :.....	148
Vers l'identification de profils physicochimiques de suspensions adaptées à une microfiltration par membranes immergées.....	148
1. Stratégie expérimentale : Caractérisation physicochimique des suspensions et de leur potentiel colmatant .....	149
2. Analyse descriptive des résultats expérimentaux : Analyse en Composantes Principales (ACP)	150
2.1. Principe et premières observations .....	150
2.2. Analyses statistiques et principales conclusions.....	152
Conclusion générale.....	156
Références bibliographiques.....	163
Annexes.....	176
A. Plans de conception du pilote de filtration à membranes immergées.....	176
B. Domaine de fonctionnement de la pompe de filtration.....	178
C. Procédure de nettoyage du pilote de filtration tangentielle .....	179
D. Procédure de nettoyage du pilote de filtration à membranes immergées.....	180

# Introduction

---

Ces dernières décennies ont vu émerger de nouveaux comportements de consommation, tournés vers la quête du « *manger sain et naturel* ». Ce nouveau modèle alimentaire s'accompagne de nouveaux modes de consommation et d'achats, qui poussent les secteurs de l'industrie et de la recherche à s'adapter constamment en développant des procédés de transformation plus respectueux du produit et de l'environnement. En parallèle à l'attention portée au développement de technologies innovantes adaptées aux nouveaux modes de consommation, le secteur industriel est également confronté à la nécessité de faire évoluer ses systèmes de gestion des déchets et effluents générés pendant la production pour répondre aux nouveaux enjeux inhérents à un contexte sociétal, législatif et politique de plus en plus tourné vers le développement durable et l'économie circulaire.

Cette évolution générale des mœurs impacte fortement les industries de transformation des fruits, dans lesquelles nous incluons les industries des jus de fruits, confitures, compotes, etc. mais également les industries vinicoles. Les fruits, aliments indispensables à une alimentation équilibrée, sont des produits sensibles dont la qualité sensorielle, nutritive et gustative peut être fortement impactée par les différents procédés mis en œuvre au cours de leur transformation. Transformés pendant des siècles *via* des procédés de fermentation permettant d'assurer leur conservation, les fruits sont de plus en plus consommés sous la forme de jus de fruits, rendue possible en particulier par le développement des technologies de stabilisation thermique. L'effet rafraîchissant, le goût agréable et les propriétés nutritionnelles intéressantes associés à cette forme de consommation font des jus de fruits des produits alimentaires de plus en plus consommés à l'échelle mondiale. De nombreux travaux soulignent cependant l'impact négatif de certains procédés conventionnels, impliquant de fortes températures, sur la qualité du jus, notamment sa qualité nutritionnelle. La demande croissante des consommateurs pour des produits alimentaires sains et plus naturels motive le développement de procédés innovants permettant de respecter au maximum la qualité initiale du jus.

En parallèle, une attention particulière est également portée au traitement des déchets des industries de transformation des fruits. Les agro-déchets représentent des tonnages considérables (plus de 10 millions de tonnes par an au sein de la communauté européenne) auxquels sont associés des coûts de gestion de l'ordre de plusieurs dizaines de millions d'euros. Les déchets de fruits représentent une part non négligeable de ces agro-déchets, avec des pourcentages de matières rebutées par les industries de transformation pouvant aller jusqu'à 50 % pour les agrumes, la mangue ou encore la grenade. Longtemps utilisés pour l'épandage ou l'alimentation animale, ces déchets font l'objet d'un intérêt croissant de par leur richesse en composés à haute valeur ajoutée (antioxydants, agents texturants, d'arôme, de couleur, etc.). La valorisation des déchets de fruits est au centre de très nombreux travaux de recherche et projets industriels, motivés à la fois (i) par les récents changements législatifs et sociétaux qui imposent de reconsidérer les pratiques de recyclage, et (ii) par l'opportunité de créer de la valeur en produisant des ingrédients d'origine naturelle appréciés par les consommateurs et présentant de multiples applications (agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique). La valorisation de ces déchets nécessite néanmoins le développement de procédés permettant l'extraction des composés

d'intérêt à moindre coût, tout en assurant le maintien des propriétés nutritionnelles, texturales, etc. de ces composés.

Les procédés membranaires trouvent de nombreuses applications au sein des industries des jus de fruits et de la chaîne de valorisation des déchets en résultant. Leurs nombreux avantages (forte sélectivité, séparation athermique, absence de solvant, coûts réduits, etc.) leur ont permis de s'imposer comme des procédés de séparation incontournables, qui s'intègrent parfaitement dans l'évolution des pratiques de transformation imposées par l'évolution des modes de consommation. Au sein du procédé de fabrication des jus de fruits et autres boissons à base de fruits, la microfiltration est particulièrement utilisée comme technique de **clarification, stabilisation athermique et concentration**. Elle permet également d'assurer le **prétraitement** de déchets liquides inhérents à la production afin de faciliter leur valorisation *via* l'extraction de certains composés d'intérêt trouvant par la suite de nombreuses applications industrielles.

Malgré ses divers avantages, la microfiltration présente néanmoins un inconvénient majeur qui est le phénomène de **colmatage** qui s'installe pendant l'opération de filtration et entraîne une diminution de la perméabilité membranaire, associée à une baisse de la productivité du procédé et à des coûts opérationnels supplémentaires. Pendant la filtration de suspensions polydisperses comme les jus de fruits ou certains coproduits liquides, si de nombreux mécanismes de colmatage (adsorption, blocage de pores, etc.) peuvent être observés simultanément, le dépôt de particules sur la membrane est souvent supposé être le mécanisme limitant. La formation de ce dépôt est fortement dépendante de l'équilibre entre les forces convectives (imposées par le flux de perméat), qui attirent les particules de la suspension à proximité de la membrane, et les forces de rétrotransport, qui sont pour la plupart liées aux conditions hydrodynamiques imposées à proximité de la surface membranaire. Ainsi, la stratégie la plus employée pour maîtriser le colmatage membranaire par dépôt est la **filtration tangentielle, au travers de modules membranaires tubulaires, en mode de filtration interne-externe**, qui permet d'imposer de forts cisaillements à la surface membranaire et ainsi de limiter la formation du dépôt. Si cette stratégie de maîtrise du colmatage est amplement utilisée à l'échelle industrielle pour la microfiltration des suspensions à base de fruits, elle nécessite des coûts d'investissement et de fonctionnement non négligeables qui limitent en conséquence son implantation aux industries présentant de fortes capacités de production et d'investissement, et travaillant sur des produits à haute valeur ajoutée.

Dans d'autres domaines, notamment le domaine du traitement de l'eau, le même constat a, ces dernières décennies, motivé le développement d'une nouvelle configuration de filtration, dite **filtration à membranes immergées**. Cette configuration repose sur l'immersion de la membrane (**modules plans ou fibres creuses**) dans la suspension à filtrer, et est associée à un **mode de filtration externe-interne, frontal ou quasi-frontal**. Si l'absence de conditions hydrodynamiques intenses au voisinage de la membrane impacte négativement les flux obtenus, la possibilité de multiplier la surface membranaire et les nombreux autres avantages de ce mode opératoire (coût de fonctionnement réduit,

simplicité opérationnelle, forte compacité, etc.) ont favorisé l'implantation industrielle de ce type de système de filtration.

Les objectifs de ce travail de thèse reposent sur l'hypothèse qu'une configuration de filtration par membranes immergées pourrait être une configuration intéressante pour la **microfiltration de suspensions à base de fruits**, comme les jus de fruits ou certains coproduits liquides, et ce notamment pour les petits producteurs, enclins à minimiser les coûts opérationnels.

L'application de cette technologie aux suspensions à base de fruits nécessite cependant au préalable une compréhension fine de leur potentiel colmatant, au regard notamment des conditions de travail (absence ou faible rétrotransport des particules) qu'impose un tel système de filtration. Le colmatage est, en effet, un phénomène complexe, qui dépend notamment des caractéristiques physicochimiques et biochimiques de la suspension filtrée et des conditions opératoires mises en œuvre pendant la filtration.

Dans ce contexte, ce travail de thèse présente ainsi plusieurs objectifs :

- Caractériser le potentiel et le comportement colmatant de suspensions à base de fruits, en lien avec les caractéristiques physicochimiques propres à chaque suspension, et au regard de leur microfiltration par membranes immergées.
- Étudier des performances d'un système de microfiltration de suspensions à base de fruits par membranes immergées, performances en termes de productivité et de sélectivité.
- Etudier plus spécifiquement l'impact du rétrotransport sur le colmatage durant la filtration en mode immergé ou tangentiel.
- Et enfin dégager des pistes de réflexion qui conduiraient à un choix pertinent de conditions de filtration (mode immergé ou tangentiel).

Ce travail, focalisant sur la microfiltration de **jus de fruits** et de **coproduits vinicoles**, se scinde en cinq chapitres.

Le chapitre I est une synthèse bibliographique qui se focalise dans un premier temps sur la microfiltration appliquée aux suspensions à base de fruits, en décrivant en quoi leur polydispersité et leur variabilité biochimique influent sur leur potentiel colmatant. Puis, certains outils de compréhension et de contrôle du colmatage sont présentés succinctement. Enfin, les principes de la filtration à membranes immergées sont présentés sous la forme d'un retour d'expérience sur les bioréacteurs à membranes, visant à démontrer le potentiel intérêt de la configuration à membranes immergées pour la filtration de suspensions à base de fruits.

Le chapitre II présente le matériel et les méthodes utilisés au cours de ce travail en détaillant les stratégies expérimentales mises en œuvre : caractérisation physicochimique, tests de filtrabilité et essais de microfiltration à l'échelle du pilote.

Les chapitres III, IV, et V présentent les résultats majeurs de cette thèse, proposés en partie sous formes d'articles et classés selon les différents objectifs exposés ci-dessus :

- Le chapitre III s'attache à caractériser, le potentiel colmatant de différentes suspensions à base de fruits à l'échelle laboratoire, puis pendant leur filtration par membranes immergées à l'échelle pilote.
- Le chapitre IV propose une caractérisation des performances (productivité, sélectivité) d'un système de filtration par membranes immergées pour la microfiltration de suspensions à base de fruits, et les comparent à celles de la filtration tangentielle conventionnelle. Il propose également d'étudier plus spécifiquement l'impact du rétrotransport, par une estimation de la taille des particules impliquées dans le colmatage pendant la filtration en configuration immergée et tangentielle.
- Le chapitre V étudie des pistes de réflexion pour identifier des suspensions types, caractérisées par une empreinte physicochimique définie, pour lesquelles la filtration par membranes immergées pourrait s'avérer pertinente.

Pour finir, une conclusion reprend les principales avancées permises par ce travail et aborde quelques questions de recherche qui en émergent ainsi que les perspectives qui en découlent.

# **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

---

# 1. La filtration membranaire de jus de fruits et extraits végétaux

## 1.1. Intégration des procédés membranaires dans la chaîne de production

### 1.1.1. La fabrication industrielle des jus de fruits : objectifs de séparation, techniques conventionnelles et limites

La fabrication industrielle de jus de fruits, nectars et autres boissons à base de fruits nécessite une succession d'opérations unitaires dont l'ordre et la nature peuvent varier en fonction du fruit considéré et du produit final visé. Ce procédé peut néanmoins être schématisé par la figure I – 1, avec des premières étapes visant à obtenir des fruits sains, lavés et calibrés à partir desquels sera extrait le jus par la suite, généralement par simple pressurage. Ce jus extrait subit ensuite une étape de clarification, puis de stabilisation avant d'être finalement conditionné comme jus de fruit prêt à consommer. Le jus extrait peut également être concentré afin d'être utilisé comme ingrédient pour la production de nectars et de jus de fruits à base de concentrés. En parallèle de la chaîne de production, de nombreux déchets sont générés, comme les marcs issus du pressurage des fruits ou encore les eaux résiduelles issues de l'étape de lavage.

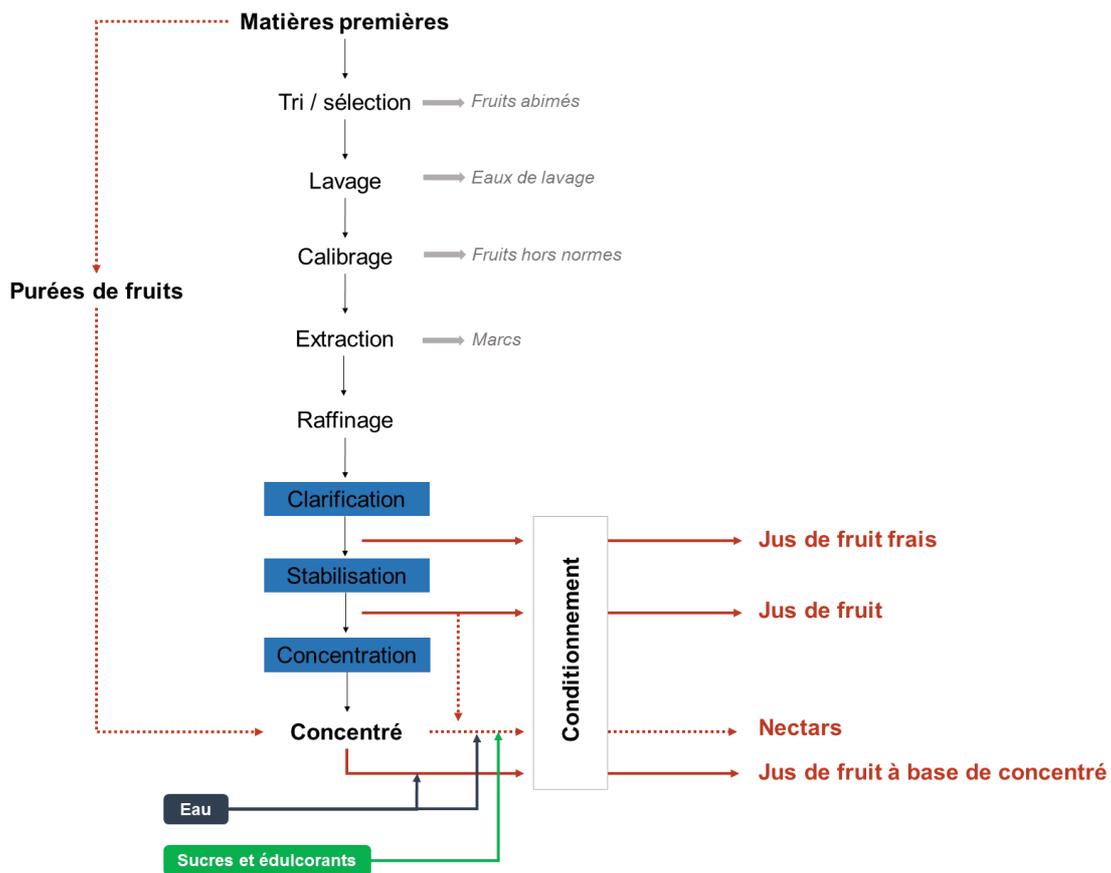


Figure I – 1 : Procédé de fabrication des jus de fruits et produits dérivés. Adaptée de [1].

Parmi les étapes nécessaires à la fabrication d'un produit de qualité, plusieurs sont basées sur le fractionnement de la suspension répondant à des objectifs précis de séparation : clarification, stabilisation et/ou concentration.

La **clarification** est une étape clef du procédé de fabrication qui intervient généralement après l'étape d'extraction du jus. Les jus de fruits fraîchement pressés sont naturellement troubles du fait de la présence plus ou moins marquée de résidus végétaux en suspension (cellulose, hémicellulose, amidon et lipides) et de macromolécules dispersées (pectines, protéines, parties solubles de l'amidon, certains polyphénols et leur dérivés oxydés ou condensés) [2]. Si les composés en suspension, sensibles aux forces gravitationnelles, vont présenter une tendance naturelle à sédimenter, les entités finement dispersées peuvent, elles aussi, être sujettes à la sédimentation par l'action d'enzymes endogènes comme la pectine méthylestérase (PME) qui modifient l'équilibre colloïdal. Ces phénomènes de sédimentation limitent la stabilité du jus au cours du stockage [3,4]. L'étape de clarification vise principalement à éliminer totalement ou partiellement les composés responsables du trouble du produit, trouble qui joue un rôle important sur sa qualité sensorielle (couleur, texture, apparence) et sur sa facilité à être transformé (produit standardisé, stabilité au stockage) [5]. La clarification permet également de standardiser la teneur en pulpe, éliminant des éléments plus gros constitués de débris ou d'amas cellulaires. Si les pulpes participent peu au trouble [6], elles jouent un rôle important dans la qualité organoleptique du jus et peuvent être particulièrement recherchées dans le cas de certains jus (e.g. jus d'agrumes). La clarification va ainsi permettre de produire un jus clarifié, auquel peut être ajouté un pourcentage contrôlé de pulpe. Le jus clarifié et/ou contenant des pulpes fines et calibrées trouvera différentes applications (ingrédients alimentaires, jus prêt à consommer, etc.) [2]. En pratique, l'étape de clarification se divise généralement en deux étapes. En premier lieu, une étape de raffinage du jus est réalisée. Cette dernière consiste à séparer le jus brut très pulpeux de ses grosses parties fibreuses et est généralement réalisée par le biais d'un tamisage grossier [6]. Puis, l'étape de clarification à proprement parler est réalisée, soit de façon mécanique (décantation, centrifugation) ou par une combinaison de méthodes chimiques favorisant la floculation (traitement enzymatique, addition d'agents de collage) suivies par des méthodes mécaniques pour la séparation finale (filtration conventionnelle) [2,6,7]. Si ces traitements sont efficaces et amplement utilisés pour réduire la turbidité des jus, ils présentent néanmoins certains inconvénients (récupération des enzymes et des agents de collage complexe, procédés discontinus, intensifs pour la main d'œuvre et coûteux en temps) [3,5,8].

La clarification du jus est suivie par une étape de **stabilisation microbiologique** qui vise à réduire la charge microbienne du jus et à en allonger la durée de vie. Actuellement, les traitements thermiques restent les méthodes les plus employées pour stabiliser les jus et boissons à base de fruits, notamment les traitements haute température (> 80 °C) comme la pasteurisation, la stérilisation et l'appertisation [9]. Cependant, ces températures importantes sont à l'origine d'une dégradation des composés thermosensibles du jus (anthocyanes, caroténoïdes, vitamines, protéines bioactives, etc.), entraînant des impacts négatifs sur leurs propriétés nutritives et sensorielles [10]. Par ailleurs, ces techniques nécessitent des procédures de chauffage qui peuvent se révéler coûteuses en énergie. Il faut cependant

souligner que ces traitements thermiques ne visent pas uniquement à stabiliser les jus de fruits mais peuvent également permettre d'inactiver ou de réduire l'activité de certaines enzymes endogènes du jus qui peuvent être à l'origine de modifications indésirables de la qualité sensorielle et nutritives des jus [9].

La stabilisation des jus de fruits peut être suivie d'une étape de **concentration**, largement appliquée au niveau industriel pour réduire les coûts de stockage et d'expédition. Ces jus concentrés servent ensuite d'ingrédients pour la production de jus de fruits à base de concentrés (par ajout d'eau) ou de nectars. L'évaporation thermique sous vide est la technique la plus conventionnellement utilisée pour la concentration des jus de fruits. Malgré une détérioration amoindrie par le travail sous vide, les températures opérationnelles restent assez élevées pour induire, dans certains cas, une perte significative des caractéristiques sensorielles et nutritionnelles du jus : oxydation des lipides et de l'acide ascorbique, réaction de Maillard entre les acides aminés et les sucres, dégradation des pigments comme les anthocyanes, les caroténoïdes et la chlorophylle [5,11].

Les opérations unitaires mises en œuvre au cours du procédé de fabrication des jus génèrent chaque année des tonnes de déchets, notamment des résidus entiers ou partiels des organes et tissus végétaux (peaux, pulpes, pépins, queues, etc.) mais également de grandes quantités d'eaux résiduelles (classiquement autour de 10 L par litre de jus de fruits) [12]. Longtemps utilisés pour l'épandage et l'alimentation animale, ces déchets sont de plus en plus prisés pour leur richesse en composés d'intérêt. En effet, ils contiennent un large éventail de composés aux propriétés multiples : nutriments et macronutriments (protéines, fibres alimentaires, prébiotiques, antioxydants et autres polyphénols bioactifs), agents texturants (hydrocolloïdes, agents gélifiants), arômes et colorants [13]. Ces composés à haute valeur ajoutée trouvent de très nombreuses applications comme ingrédients naturels dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques, nutraceutiques et agroalimentaires [14]. Les déchets solides issus de la transformation du fruit sont en général broyés puis subissent une étape d'extraction dont sont issus des extraits qui contiennent en général des quantités considérables de matières en suspension. Ces matières en suspension nécessitent bien souvent d'être éliminées avant de passer à l'extraction des composés d'intérêt. Cette première étape de séparation est généralement assurée à l'aide de procédés physiques et physicochimiques (centrifugation, sédimentation, filtration conventionnelle, adsorption) qui permettent de clarifier le coproduit et d'en éliminer les impuretés [14,15].

En résumé, des opérations de séparation sont nécessaires tout au long de la chaîne de production des jus de fruits et de gestion des déchets. Si les techniques conventionnelles ont démontré leur faisabilité technologique et économique, la demande croissante des consommateurs pour des produits plus naturels a poussé les industriels et chercheurs à développer des procédés plus respectueux du produit et de l'environnement. Des techniques innovantes ont ainsi vu le jour, comme l'application de champs électriques pulsés qui montrent des résultats encourageants pour la clarification et la stabilisation des

jus de fruits [6]. Les procédés haute pression ont émergé pour la stabilisation des jus et sont maintenant utilisés à l'échelle industrielle. Ces nouveaux procédés de stabilisation à faible température ont permis l'émergence de nouveaux produits comme les jus fraîchement pressés garantissant l'absence de traitement thermique (Union Interprofessionnelle des Jus de fruits et Nectar, 2009) [6]. Parmi les techniques alternatives, les procédés membranaires apparaissent depuis déjà quelques décennies comme l'une des plus performantes, que ce soit pour la production de jus de fruits ou pour la valorisation des déchets inhérents à leur production.

### **1.1.2. *Intégration des procédés membranaires dans la chaîne de production***

#### **Principe de fonctionnement**

Les procédés membranaires sont des procédés de séparation physique utilisant comme agent séparant une membrane agissant comme une barrière sélective qui va arrêter ou laisser passer certaines substances entre deux milieux qu'elle sépare. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice assurant le transfert à travers la membrane sélective. Divers types de forces peuvent être mises en œuvre, amenant à distinguer différentes techniques de séparation membranaire : gradient de potentiel électrique (électrodialyse), gradient de potentiel chimique (pervaporation), gradient de pression (filtration membranaire et osmose inverse). Ces procédés trouvent de très nombreuses applications dans la plupart des industries (eau, agroalimentaire, pharmaceutique, énergie, etc.), pour la séparation, la concentration et la purification de molécules, d'espèces ioniques en solution ou de particules ou microorganismes en suspension dans un milieu.

Les procédés membranaires les plus utilisés en industrie agroalimentaire sont basés sur un différentiel de pression permettant le transfert du solvant à travers une membrane. Le degré de séparation est régi majoritairement par la taille des pores de la membrane ou son seuil de coupure, et dans une moindre mesure par la charge et la polarité de la membrane et la forme de ses pores [16]. Ces procédés dits baromembranaires sont classés selon la taille moyenne des pores de la membrane et/ou selon la pression mise en jeu : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse (figure I – 2).

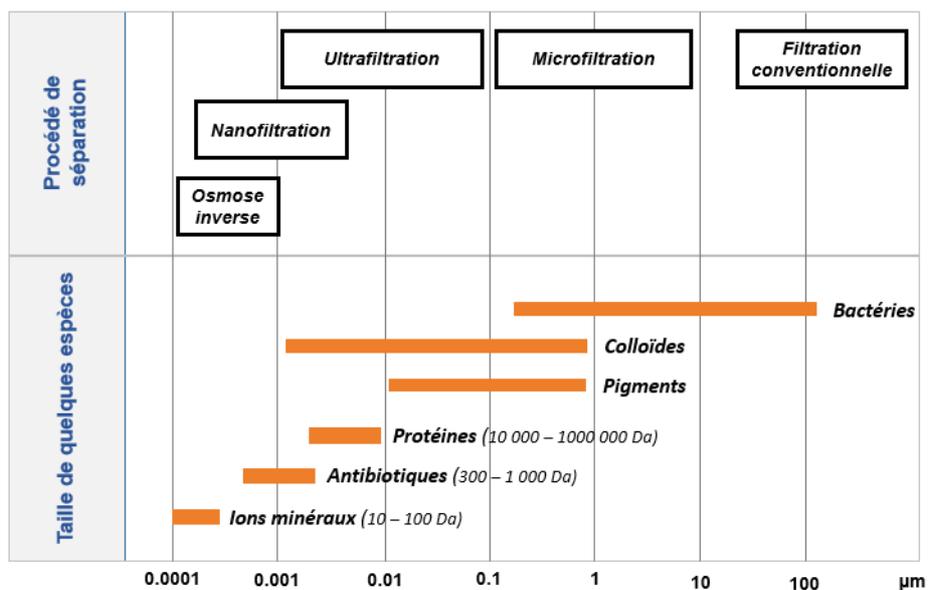


Figure 1 – 2 : Comparaison des techniques de séparation baromembranaires en fonction de la taille des espèces retenues. Adaptée de [17].

Ce travail de thèse portant sur la microfiltration et, dans une moindre mesure, sur l’ultrafiltration, ces deux procédés seront principalement abordés par la suite. La microfiltration est capable de séparer des particules dans un domaine de taille allant de 0.1 à 10 µm, alors que les membranes d’ultrafiltration qui présentent des tailles de pores comprises entre 1 et 100 nm, peuvent retenir des molécules de poids moléculaires allant de 1000 à 350 000 Da [15]. Ces deux procédés fonctionnent dans des domaines de pression généralement compris entre 0.2 et 10 bar et sont considérés comme des procédés basse pression [18].

### Une alternative aux procédés traditionnels

Au sein du procédé de fabrication des jus de fruits, la MF et l’UF constituent des alternatives aux procédés conventionnels de clarification, concentration et stabilisation. Elles permettent en une opération unitaire, pouvant être menée de façon continue et automatisée, de séparer le jus en deux fractions : un jus clarifié (perméat) et une fraction pulpeuse concentrée (rétentat), réduisant ainsi la charge de travail, les temps de fabrication et donc les coûts opérationnels en comparaison avec les procédés traditionnels [2,11,19]. La filtration membranaire peut également permettre de combiner clarification et stabilisation par le choix d’une membrane présentant un diamètre de pore adéquat qui pourra retenir les microorganismes. La séparation s’effectuant à basse température, sans changement de phase, de pH et sans additifs chimiques, elle permet d’obtenir des jus clarifiés, stabilisés ou concentrés de meilleure qualité que ceux produits *via* les procédés classiques, tout en limitant la production d’effluents potentiellement chargés en additifs chimiques et ainsi plus difficiles à traiter [2,19]. Il est néanmoins important de noter que si l’opération de séparation en elle-même ne nécessite pas de produits chimiques, l’étape de nettoyage nécessaire à la régénération de la membrane repose, elle, sur l’utilisation de solvants. La filtration membranaire est ainsi largement utilisée pour la clarification / concentration / stabilisation de jus de fruits nombreux et variés : ananas [11,20–23], kiwi [24–27],

pomme [19,28,29], grenade [30,31], figue de barbarie [32], pomme de cajou [33], framboise [34], acérola [35], banane [20], mûre tropicale [20], melon [36], fruit de la passion [37], orange sanguine [38], clémentine [39], etc. D'autres applications portant sur un fractionnement plus spécifique sont également reportées, comme la réduction du taux de composés phénoliques, pouvant être responsables d'une couleur indésirable et d'une astringence dans le jus de grenade [31], la réduction de la teneur en protéine allergène dans les jus et nectar de pêche [40] ou encore la récupération de composés d'intérêt à partir du jus de kiwi [25]. Les autres procédés membranaires mentionnés plus haut (nanofiltration, osmose inverse, pervaporation, électrodialyse) trouvent également de nombreuses applications dans le domaine des jus de fruits, comme la concentration de composés d'intérêt par nanofiltration et osmose inverse [41], la régulation du taux d'acides par électrodialyse [42,43] ou encore la récupération de composés d'arôme par pervaporation [44,45].

La filtration membranaire est également amplement utilisée pour le traitement des effluents et déchets inhérents au procédé avant leur élimination, réutilisation ou valorisation [5]. Elle a ainsi été appliquée avec succès au prétraitement et à la récupération de composés d'intérêt à partir d'eaux usées de pressoirs à olives [46,47] ou de résidus de jus d'agrumes [15,48,49].

### 1.1.3. Performances du procédé

Les deux critères attestant des performances d'un procédé membranaire sont la productivité (i.e. le flux de perméat) et la qualité du produit final obtenu, autrement dit la perméabilité et la sélectivité membranaire. Un flux de perméat relativement élevé est nécessaire pour la viabilité économique du procédé, et la qualité du produit final doit être au moins aussi bonne que celle qui aurait été obtenue des procédés conventionnels.

#### **Productivité du procédé : Perméabilité et colmatage membranaires**

Comme souligné plus haut, les techniques baromembranaires nécessitent l'application d'un différentiel de pression de chaque côté de la membrane (appelé pression transmembranaire) pour permettre la filtration (ou perméation). Il est usuel de s'intéresser non pas au débit volumique de filtration mais plutôt à la densité de flux de perméation volumique, dont la dimension est celle d'une vitesse ( $L.T^{-1}$ ). Cette densité de flux de perméation, communément appelée flux de perméation, peut être exprimée par l'équation générale de Darcy (I – 1) :

$$J = \frac{TMP}{\mu_p \times R_h} \quad (I - 1)$$

Avec  $J$  la densité de flux de perméation ( $m.s^{-1}$ )

$TMP$  la pression transmembranaire (Pa)

$\mu_p$  la viscosité dynamique du perméat (Pa.s)

$R_h$  la résistance hydraulique à la perméation ( $m^{-1}$ )

Au cours de la filtration, la perméabilité membranaire diminue progressivement du fait de l'augmentation de la résistance au transfert  $R_h$ . Cela se traduit par (i) une baisse du flux de perméation ( $J$ ) lorsque la filtration est réalisée à pression constante ou par (ii) une augmentation de la pression transmembranaire ( $TMP$ ) quand la filtration est réalisée à flux de perméation constant. La diminution du transfert à travers la membrane est le fait de deux mécanismes généralement distingués : la polarisation de concentration et le colmatage, qui s'exprime sous différentes formes (figure I – 3).

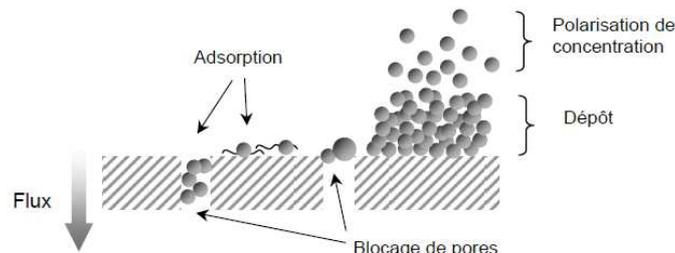


Figure I – 3 : Mécanismes de limitation au transfert [46].

### Polarisation de concentration

Sous l'effet de la force de perméation, les solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane pendant la filtration. Le phénomène de polarisation de concentration est dû à la rétention partielle des solutés, qui entraîne leur accumulation à la surface membranaire. Malgré l'apparition d'un flux de rétrodiffusion des solutés qui tend à équilibrer les concentrations de part et d'autre de la membrane, la concentration des solutés augmente au cours de la filtration et, une fois la limite de solubilité de ces composés atteinte, un gel de polarisation peut se former à l'interface membrane-suspension. Ces phénomènes de couche/gel de polarisation concernent plus particulièrement les petits solutés dont l'accumulation entraîne des pressions osmotiques élevées au voisinage immédiat de la membrane, qui vont ainsi s'opposer à la pression transmembranaire appliquée (dans le cas des procédés baromembranaires). Si ces phénomènes sont particulièrement limitants lors de filtrations utilisant des membranes aux seuils de coupure relativement bas (ultrafiltration et nanofiltration), ils ont un impact peu significatif sur la productivité en microfiltration [18,50].

### Le colmatage : Définition et mécanismes

Le colmatage est le résultat d'interactions physiques et/ou chimiques entre les composés et la membrane et/ou entre les composés eux-mêmes, entraînant une accumulation de matière à la surface et/ou dans la porosité de la membrane. Lors de la filtration de suspensions complexes et hétérogènes comme les suspensions à base de fruits, différents phénomènes de colmatage peuvent se produire de façon successive ou simultanée : adsorption, blocage des pores et/ou formation d'un dépôt. La prédominance de chacun de ces phénomènes dépend des diverses conditions associées à la filtration (type de membrane, type de suspension, conditions opératoires). Ces phénomènes vont être à présent succinctement décrits.

- **L'adsorption**

Le phénomène d'adsorption est le fait d'interactions physicochimiques entre la suspension et la membrane. En fonction de la nature de la suspension et de la membrane, les composés de la suspension peuvent s'adsorber aussi bien sur la surface de la membrane qu'à l'intérieur de ses pores. Cela entraîne une modification de la structure interne de la membrane qui peut conduire à une diminution de la section de passage dans les pores, et donc une augmentation de la résistance au transfert. L'adsorption est généralement différenciée des autres phénomènes de colmatage car, contrairement à ces derniers, elle peut apparaître dès la mise en contact entre la suspension et la membrane et donc indépendamment de la perméation.

- **Le blocage des pores**

Le phénomène de blocage des pores est lié aux propriétés stériques des composés de la suspension et des pores de la membrane. Les composés de la suspension présentant des diamètres proches ou inférieurs à ceux des pores de la membrane peuvent, sous l'effet de la force de perméation, venir s'inclure dans ces derniers et les obstruer totalement ou partiellement. S'en suit une diminution de la section de passage à travers la membrane qui entraîne également une augmentation de la résistance au transfert.

- **Le dépôt**

Au cours de la filtration, les espèces en suspensions sont soumises à différentes forces répulsives (diffusion, forces inter-particulaires, force de traîné, force tangentielle de cisaillement, force de rétrotransport) opposées à la force de perméation qui limitent leur accumulation à la surface membranaire. Lorsque ces forces sont faibles devant la force de convection, les composés en suspension s'accumulent à la surface de la membrane et forment un dépôt dont la présence augmente la résistance au transfert à travers la membrane. Ce dépôt est souvent le résultat d'un phénomène de polarisation accentué. Si le phénomène de polarisation de concentration, évoqué précédemment, est prioritairement impliqué dans la baisse de la perméabilité membranaire au cours des premiers temps de la filtration, le dépôt devient ensuite rapidement une des principales causes de cette diminution [50]. Le colmatage par dépôt est souvent le fait de l'accumulation de composés de diamètres supérieurs à celui des pores de la membrane, qui correspond souvent à un mécanisme de filtration sur gâteau. Ce mécanisme de colmatage fera l'objet d'une description détaillée par la suite. Ce dépôt peut également retenir les composés de diamètres inférieurs aux pores, et former ainsi une deuxième couche sélective moins poreuse.

Ces phénomènes responsables de la diminution du transfert à travers la membrane sont souvent classés selon leur degré de réversibilité hydrodynamique respectif.

Le colmatage réversible décrit le colmatage pouvant être éliminé par des méthodes mécaniques (arrêt de la perméation, rétrolavages, etc.). Le colmatage irréversible englobe lui les phénomènes de colmatage nécessitant un lavage chimique pour être enlevé. Ce type de colmatage est très limitant d'un point de vue technologique. En effet, les lavages chimiques sont agressifs pour les membranes et demandent des procédures de nettoyage coûteuses en temps et en traitement des eaux de lavage.

A noter que la polarisation de concentration est un phénomène réversible, relativement facile à contrôler. Le dépôt est également généralement réversible, mais peut devenir irréversible quand certaines conditions critiques sont atteintes. Ces conditions critiques seront abordées plus en détail dans la suite du manuscrit. Le blocage des pores est généralement irréversible, tout comme les phénomènes d'adsorption.

La résistance hydraulique ( $R_h$ ,  $m^{-1}$ ), dont le calcul est basé sur l'équation de Darcy (I – 1) est amplement utilisée pour caractériser le colmatage et quantifier le rôle joué par les différents phénomènes responsables de la baisse de la perméabilité membranaire. En effet,  $R_h$  peut être considérée comme la somme de résistances en série respectivement associées aux différents phénomènes décrits ci-dessus (équation I – 2) :

$$R_h = R_m + R_{ads} + R_{irr} + R_{rev} \quad (I - 2)$$

Avec  $R_m$  la résistance intrinsèque de la membrane ( $m^{-1}$ )

$R_{ads}$  la résistance due aux phénomènes d'adsorption, indépendants de la perméation ( $m^{-1}$ )

$R_{irr}$  la résistance due au colmatage irréversible liée au blocage des pores et au dépôt irréversible ( $m^{-1}$ )

$R_{rev}$  la résistance apportée par le colmatage réversible due à la concentration de polarisation et au dépôt réversible ( $m^{-1}$ )

Sur la base de ce raisonnement, différentes expériences peuvent être réalisées afin de déterminer la part de colmatage imputable à chaque mécanisme de colmatage. L'importance du phénomène d'adsorption peut par exemple être évaluée par filtration à l'eau avant et après immersion des membranes dans une suspension à filtrer. De même, la réversibilité du colmatage peut être définie par comparaison des résistances hydrauliques avec ou sans traitements mécaniques (rétrolavages, cisaillement).

### **Sélectivité membranaire**

La sélectivité membranaire est en général définie par le taux de rétention ( $R_{ret}$ , %) de la membrane vis-à-vis d'une espèce donnée (équation I – 3) :

$$R_{ret} = 1 - \frac{C_{perméat}}{C_{initiale}} \quad (I - 3)$$

Avec  $C_{perméat}$  la concentration du composé ciblé dans le perméat

$C_{initiale}$  la concentration du composé ciblé dans la suspension initiale

Si la sélectivité membranaire est majoritairement définie par le diamètre des pores ou seuil de coupure de la membrane en microfiltration et ultrafiltration, d'autres paramètres peuvent l'influencer. Ainsi la nature physicochimique de la membrane, notamment sa polarité, peut affecter le passage ou la rétention de certains composés. Le colmatage de la membrane peut entraîner une évolution de la sélectivité au cours de la filtration, par réduction du diamètre des pores ou par formation du dépôt fonctionnant comme une seconde membrane. Les conditions opératoires influencent également la sélectivité car elles agissent directement sur la formation et la structure du dépôt. Des pressions élevées peuvent par exemple conduire à des dépôts peu poreux et/ou comprimés. Généralement ces phénomènes conduisent à une rétention plus haute des composés dans le rétentat. Il a cependant été reporté que des pressions transmembranaires trop élevées pouvaient forcer le passage de certaines bactéries ou de leurs plasmides du fait de leur capacité à se déformer [51].

Du point de vue sensoriel et nutritionnel, divers auteurs se sont intéressés à l'impact de la filtration sur la qualité du jus. Certains travaux soulignent une légère perte d'odeur, d'arôme et de couleur après la filtration. La plupart montrent que la microfiltration permet de récupérer des composés d'intérêt (vitamine C, composés phénoliques) tout en diminuant la turbidité et la viscosité du jus. Ces résultats de sélectivité divergent légèrement en fonction de la configuration et du matériau membranaire utilisés [2].

#### **1.1.4. Conduite de l'opération de filtration**

Un choix de paramètres opératoires (mode de travail) et membrane (nature chimique, structure, taille des pores, géométrie) adéquat va permettre d'optimiser les performances du procédé [2].

A ce jour, une grande variété de géométries membranaires a été étudiée pour le traitement de suspensions à base de fruits. La microfiltration et l'ultrafiltration sont généralement conduites avec des membranes tubulaires [19–22,24,26,27,34–38,52] se présentant sous la forme de tubes mono ou multicanaux. Ces membranes sont bien adaptées au traitement de produits visqueux et chargés en matière en suspension mais présentent une faible compacité et des volumes morts relativement importants. Elles peuvent être de nature inorganique [20,21,34–37,52] ou organique [19,22,24,26,27,33,38]. Le matériau membranaire a une influence importante sur les performances du procédé, la charge d'investissement et la charge opérationnelle. Les membranes inorganiques sont onéreuses mais sont à priori (de par leur nature minérale peu propice aux interactions physicochimiques), moins sensibles au colmatage et présentent donc un nettoyage facilité et une durée de vie assez longue. Au contraire, les membranes organiques sont peu coûteuses mais plus sensibles au colmatage du fait d'une affinité potentiellement importante avec les suspensions organiques. Elles nécessitent donc un nettoyage plus lourd auquel elles sont par ailleurs plus sensibles ce qui leur confère une durée de vie plus courte. Les membranes fibres creuses sont également amplement utilisées pour traiter des suspensions à base de fruits [11,23,29,30,34,39,52,53]. Elles sont composées d'un ensemble de fibres empotées à une ou aux deux extrémités et sont exclusivement de nature organique. Leur

usage est réservé aux suspensions peu visqueuses et peu chargées du fait d'un diamètre de fibre relativement petit. Elles présentent néanmoins de nombreux avantages, notamment leur forte compacité et leur coût peu élevé. Dans le cas des membranes fibres creuses comme des tubulaires, la filtration est réalisée en interne-externe : la suspension à filtrer circule à l'intérieur du tube ou fibre et le perméat est récolté à l'extérieur. Quelques publications portent également sur la filtration de jus de fruits à l'aide de membranes planes et spiralées (filtration interne-externe) [25,31,32,54]. Si elles présentent des compacités et des coûts intéressants, ces deux géométries ne permettant pas de traiter des produits chargés. Leur utilisation reste marginale dans le domaine du traitement de suspensions à base de fruits et se limite à des applications de nanofiltration ou d'osmose inverse.

Concernant les paramètres opératoires, la filtration membranaire de jus de fruits est quasiment exclusivement réalisée par l'application d'une pression constante qui assure la perméation à travers la membrane [11,20–23,28,31,34–36]. Sous ce mode de travail, la rétention des composés par la membrane va se traduire par une diminution du flux de perméat au fur et à mesure de la filtration. Pour limiter cette diminution du flux, la filtration des jus de fruits est à ce jour systématiquement réalisée en mode tangentiel. Le mode tangentiel (en opposition au mode frontal) consiste à faire circuler le fluide parallèlement à la surface membranaire, permettant de créer un gradient de cisaillement à proximité de la surface de la membrane qui limite l'accumulation de matière en favorisant les forces de rétrotransport. Si quelques travaux traitent de filtration frontale, ce sont généralement des études à l'échelle laboratoire d'appréciation de la filtrabilité d'une suspension. Elles seront abordées plus loin dans ce manuscrit (outil de caractérisation du potentiel colmatant d'une suspension).

Au regard de ce qui précède, la plupart des opérations de filtration sont conduites à l'aide de membranes tubulaires, organique ou minérale, en mode tangentiel et à pression constante. Des ordres de grandeur de flux très variés sont reportés dans la littérature. Si dans certains cas, les flux ne dépassent pas 20 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> [23,24,26,29,31,38,53], ils peuvent aller jusqu'à 120 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> [19,22] en passant par des valeurs intermédiaires de 20 à 120 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> [11,21,28,32,35,36,39]. Ces différences d'ordre de grandeur peuvent s'expliquer par les différentes membranes utilisées, les conditions opératoires variées et surtout par la grande diversité des produits étudiés. Chaque produit présente une empreinte physicochimique et biochimique complexe et singulière, qui va avoir un impact déterminant sur la productivité du procédé et sur les choix opérationnels.

## **1.2. Jus de fruits et extraits végétaux : caractéristiques et potentiel colmatant**

Malgré leur grande diversité, les jus de fruits et extraits à base de fruits présentent des similitudes physicochimiques et de composition biochimique du fait de leurs matières premières communes. Ce sont toutes des suspensions complexes constituées de plusieurs phases, une phase aqueuse dispersante riche en solutés et une phase dispersée. La phase dispersée peut être colloïdale et/ou

particulière constituée de particules solides en suspension associées éventuellement à des microgouttelettes lipidiques dispersées. Ces différentes phases sont caractérisées par une grande diversité de composés issus des fruits. Les paragraphes suivants s'attacheront à décrire cette complexité et à mettre en évidence l'impact de ces composés et de leur état physique sur les performances du procédé de filtration.

### **1.2.1. Composition biochimique**

Les fruits sont composés essentiellement d'eau (80 – 92 %). A cet élément majoritaire s'ajoutent différents composés de natures et de concentrations variées qui confèrent au fruit ses propriétés nutritionnelles et sensorielles, et impactent plus ou moins directement son aptitude à être transformé. Les natures et concentrations des composants dépendent du fruit considéré, de sa variété, de son degré de maturité et des opérations unitaires subies par le fruit pour obtenir le jus ou l'extrait de fruits. La thèse ayant portée sur diverses suspensions à base de fruits (jus de fruits, extraits de marcs de raisin, extraits de pépins de raisin), la description biochimique ci-dessous se focalise sur une description générale de la composition des fruits et souligne quelques particularités spécifiques des suspensions étudiées, liées à la fois à la matière première et à la transformation que cette dernière a subie.

#### **Les glucides**

Quel que soit le fruit considéré, les glucides constituent le composant majoritaire de la matière sèche des fruits. Selon leur structure, il se distingue plusieurs types de glucides : les oses, les diholosides et les polyosides.

#### **Les oses et les diholosides**

Les oses et diholosides principaux des fruits sont le saccharose, le glucose et le fructose. La valeur organoleptique et nutritionnelle du fruit va être influencée non seulement par la concentration totale en ces sucres, mais également par la répartition entre les différents sucres, ces derniers ne présentant pas les mêmes pouvoirs sucrants. La composition en sucres varie énormément en fonction des fruits considérés, de l'espèce et du degré de maturité du fruit. Le citron et la pastèque comptent parmi les fruits les moins riches en sucres. Ils présentent comme sucre majoritaire le saccharose, tout comme la plupart des fruits (orange, citron, pamplemousse, ananas, etc.). Le raisin lui est très riche en fructose et glucose et le saccharose ne s'y trouve qu'en très petite concentration [55,56]. La richesse du raisin en sucres fermentescibles que sont le fructose et le glucose est à l'origine de sa transformation en vin. Ces sucres fermentescibles vont être transformés en éthanol par les levures pendant l'étape de fermentation alcoolique. Si le taux d'alcool dans le vin peut varier de 8 à 18 %, il reste bien plus bas dans les marcs (résidus solides issus du pressurage) de raisin, la fermentation étant, à cette étape du procédé, non désirée (vinification en blanc) ou incomplète (vinification en rouge).

## Les polyosides

Les polyosides ou polysaccharides sont des polymères osidiques (les plus communs des oses étant le glucose, le fructose, le galactose et le mannose) liés entre eux par des liaisons glycosidiques [57]. Dans les fruits, les polyosides principaux sont des composés structuraux provenant des parois végétales : la cellulose, les hémicelluloses et les pectines.

La **cellulose** est un polymère linéaire de résidus D-glucose, liés entre eux par des liaisons glycosidiques  $\beta(1\rightarrow4)$ . Les **hémicelluloses** constituent une classe très diversifiée de polymères constitués d'oses variés (D-glucose, D-mannose, D-galactose, etc.) liés entre eux par des liaisons glycosidiques  $\beta(1\rightarrow4)$  et présentant de courtes ramifications (1 à 2 résidus). La famille des **pectines** regroupe des biopolymères hétéropolysaccharidiques dont la structure chimique est très complexe. Les pectines sont constituées d'une chaîne principale de résidus d'acides D-galacturonique, liés entre eux par des liaisons  $\alpha(1\rightarrow4)$ . Cette chaîne est interrompue par des rhamnoses qui viennent s'insérer par intermittence entre les motifs d'acides galacturoniques. Selon le taux de méthylation des acides galacturoniques de la chaîne principale, le caractère acide du polymère est plus ou moins marqué. Les portions de chaîne constituées d'acides galacturoniques non méthylés peuvent interagir avec le calcium divalent assurant la liaison entre deux chaînes de pectine. La structure des pectines est encore complexifiée par la présence de chaînes secondaires latérales, constituées de divers oses tels que le rhamnose, l'arabinose et le galactose. Au cours de l'extraction du jus ou du broyage du coproduit, les parois cellulaires sont rompues en partie et ces composés de poids moléculaires élevés sont partiellement libérés dans la suspension. S'ils sont responsables d'un trouble pouvant être indésirable dans certains cas, ces composés complexes présentent de nombreuses propriétés texturales, fonctionnelles et nutritives qui dépendent largement des résidus les composant, de leur poids moléculaire et/ou de leur degré de ramification. L'extraction des polyosides à partir des végétaux fait ainsi l'objet d'un intérêt important. Certaines hémicelluloses sont ainsi reportées comme ayant des propriétés épaississantes, émulsifiantes et stabilisantes. Les pectines peuvent être utilisées comme agent gélifiant, et la cellulose est efficace comme bio-floculant et peut être utilisée comme support à la fermentation dans le domaine vinicole [58]. Si ces polyosides structuraux ne sont pas digestibles par l'Homme qui ne dispose pas des enzymes nécessaires pour briser les liaisons osidiques, ils sont cependant indispensables dans le cadre d'une alimentation équilibrée constituant ce qui est communément appelés « fibres » dont l'action préventive sur certains cancers n'est plus à démontrer, ils trouvent de plus de nombreuses applications nutraceutiques et médicales. Les pectines présentent des effets bioactifs importants [57][59] et certains hémicelluloses (e.g. xylane) sont des précepteurs de prébiotiques ayant des activités antioxydantes, anti-tumorales, d'immunomodulation et qui participent au bon équilibre de la flore intestinale.

En plus des polysaccharides endogènes du raisin, dans les coproduits vinicoles peuvent s'ajouter les polysaccharides d'origine fongique, levurienne ou bactérienne et éventuellement les polysaccharides dits exogènes (adjuvants de vinification). Les mannoprotéines sécrétées par les levures sont majoritaires et peuvent représenter jusqu'à 25 % des polysaccharides totaux du vin. Elles contiennent essentiellement du mannose (80 à 90 %), lié à une partie protéique (10 à 20 %). Ces glycoprotéines qui sont constituées d'une partie polysaccharidique et d'une partie protéique jouent un rôle prépondérant dans le bon déroulé de la vinification et participent à la viscosité et à la stabilité des vins. Par ailleurs,

on leur attribue un impact sensoriel, lié à leurs interactions avec les autres composés du vin tels que les polyphénols, les composés aromatiques, etc. qui seront abordés plus loin.

### **Les acides organiques**

Les acides organiques comptent parmi les constituants solubles majoritaires des fruits, exception faite des sucres. Comme dans le cas des sucres, la concentration et la nature des acides organiques influent sur la qualité organoleptique du fruit. Elles varient toutes deux en fonction du fruit (variété, origine, degré de maturité) et des transformations volontaires ou non qu'il a subi (fermentation, développement microbien). Les acides organiques les plus représentés dans la majorité des fruits sont l'acide malique et l'acide citrique. Les agrumes (citron, pamplemousse, orange), tout comme l'ananas, sont riches en acides organiques, dont le majoritaire est l'acide citrique [56]. Au contraire, la pastèque est peu concentrée en acides et présente comme acide majoritaire l'acide malique qui lui confère par ailleurs un faible goût acide. Le raisin présente une concentration en acides organiques intermédiaire et son acide majoritaire est l'acide tartrique. De façon générale, la présence des acides organiques participe largement à la stabilité des jus en abaissant le pH dans des gammes peu appréciées par la plupart des microorganismes pathogènes et d'altération. Si la majorité des acides organiques est sous une forme libre, des quantités limitées d'acides organiques peuvent se retrouver sous la forme d'acides salifiés (citrate de potassium, malate de potassium, tartrate de potassium). Ces composés confèrent au jus des propriétés tampons, améliorent l'assimilation de certains minéraux mais peuvent, dans le cas du vin notamment, entraîner des phénomènes indésirables comme la précipitation tartrique.

### **La matière azotée**

La matière azotée des fruits est relativement faible en concentration et inclut principalement les protéines (dont les enzymes), les acides aminés libres et les peptides. Parmi ces composés, les acides aminés libres sont majoritaires [60]. Si la teneur en acides aminés varie en fonction de la variété, leur profil est caractéristique du fruit considéré et peut ainsi être utilisé pour valider l'authenticité d'un fruit. Malgré leurs faibles quantités, les composés azotés peuvent avoir un impact important sur les propriétés des jus et extraits à base de fruits pendant leur transformation. Les protéines et les polypeptides sont ainsi parmi les principaux responsables du trouble des jus du fait notamment d'interactions avec les pectines et les polyphénols. Par ailleurs, les protéines sont sensibles aux traitements thermiques, mécaniques et chimiques et peuvent être dénaturées de façon irréversible, ce qui peut impacter leur solubilité et la viscosité lors de la production de jus. Dans certains cas la dénaturation est recherchée, notamment dans le cas de certaines enzymes endogènes du fruit pouvant avoir des impacts négatifs sur la qualité du produit final et la conduite du procédé (polyphénol oxydase, pectine méthylestérase). Enfin, les composés azotés sont également impliqués dans la réaction de Maillard qui participe à la dénaturation du jus lors des traitements thermiques [6].

### **Les lipides**

Les lipides jouent un rôle important dans les fruits en tant que composés structuraux et réserves d'énergie. Les lipides de réserve sont majoritairement des triglycérides stockés principalement dans les graines qui servent de matières premières pour la production d'huiles alimentaires. Les lipides de structure sont essentiellement des phospholipides, concentrés dans l'épiderme des fruits et constituant les membranes cellulaires. Ils confèrent aux membranes biologiques un rôle sélectif, assurant le transfert passif de certains composés seulement. La composition lipidique varie en fonction des fruits et leur confère différentes propriétés nutritionnelles [18]. Les pépins de raisins par exemple sont connus pour leur richesse en acides gras insaturés comme l'acide linoléique et l'acide oléique qui participent à la bonne santé cardiovasculaire. Malgré ces bénéfices santé, la présence de lipides dans les jus de fruits peut avoir des effets délétères sur la qualité du jus. En effet, l'oxydation des lipides au cours de traitement thermique et pendant le stockage peut altérer le goût du produit final [61]. De plus, les lipides participent au trouble du jus or ce trouble nécessite d'être contrôlé (voir partie 1.1.). L'étape d'extraction du jus se doit donc d'éviter dans la mesure du possible d'écraser les pépins afin d'éviter une trop grande concentration de lipides dans le jus de fruits. Dans le cas particulier des agrumes, la forte concentration en lipides de l'épiderme interdit le pressurage de la totalité du fruit. Cependant, cette précaution est surtout expliquée par la présence de composés aromatiques lipophiles (appelés « huiles essentielles » ou « essences d'agrumes ») responsables d'un goût indésirable dans le jus et dont la concentration maximale dans le produit final est limitée par une norme [6].

### **Les sels minéraux**

Les fruits contiennent une grande variété de minéraux qui contribue grandement à leur qualité organoleptique et nutritionnelle. Leurs macroéléments (nécessaires à des quantités relativement importantes pour la vie biologique) majeurs sont le potassium, le magnésium et le calcium ; le potassium étant l'élément majoritaire dans la plupart des fruits (orange, citron, ananas, pamplemousse, raisin). Ils contiennent également de nombreux oligoéléments, comme le cuivre, le fer ou le manganèse. Ces oligoéléments sont également indispensables au fonctionnement de l'organisme, mais à des concentrations bien moins importantes que les macroéléments. Ainsi, malgré des concentrations de l'ordre du microgramme, l'orange, le pamplemousse et le raisin blanc disposent de l'allégation « riches en sélénium » (nutriment apportant au moins 15% des VNR (Valeurs Nutritionnelles de Référence)) et de la même façon l'ananas est lui considéré comme une source de manganèse. La présence de certains minéraux peut également jouer sur la qualité du procédé de transformation du fruit, comme le calcium qui intervient dans le phénomène de gélification des pectines [18].

### **Autres composants**

Aux constituants décrits ci-dessus s'ajoutent de nombreux composants qui, malgré leurs concentrations relativement faibles, participent largement aux propriétés sensorielles et nutritionnelles remarquables des fruits : composés d'arômes (alcool, hydrocarbures, esters, aldéhydes, etc.), vitamines (C, B1, B9, etc.), composés phénoliques ou encore caroténoïdes. Parmi cette liste non exhaustive des composés

aromatiques et nutritionnels des fruits, les composés phénoliques et les caroténoïdes connaissent un intérêt particulier de la part des chercheurs et industriels du fait de leurs nombreuses propriétés bioactives et fonctionnelles. Ils vont être abordés plus particulièrement dans les paragraphes suivants.

### **Polyphénols**

Le terme « polyphénols » désigne une grande variété de composés ayant en commun la présence d'au moins un noyau benzénique portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Deux grandes classes de composés phénoliques peuvent être distinguées : les flavonoïdes et les non-flavonoïdes.

Les **flavonoïdes** sont des composés qui forment un hétérocycle oxygéné et dérivent tous de l'enchaînement benzo- $\gamma$ -pyrone [62]. Ils peuvent se présenter sous la forme de molécules de faibles poids moléculaires jusqu'à des polymères de hauts poids moléculaires (tannins) Selon la nature des substituants, le degré de saturation du squelette benzo- $\gamma$ -pyrone et la position du noyau benzénique en tant que substituant, les flavonoïdes peuvent être divisés en différentes sous-classes : les *flavonols*, les *flavones*, les *isoflavones*, les *flavanones*, les *anthocyanes* et les *flavanols* (catéchine, tannins, proanthocyanidines). Les **non-flavonoïdes** n'ont pas de points communs structuraux mise à part la présence d'au moins un noyau benzénique portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Parmi la grande diversité de non-flavonoïdes existante dans le règne végétal, certaines sous-classes sont particulièrement connues pour leur rôle dans l'alimentation, tant au niveau nutritionnel que sensoriel. C'est le cas notamment des acides phénoliques et des stilbènes (réservatrol du raisin) et des lignanes. Ces composés sont des métabolites secondaires des plantes et se retrouvent dans les fruits sous des concentrations et nature variées. Ainsi les agrumes sont connus pour leur richesse en flavanones, notamment la naringine et narirutine pour le pamplemousse, l'ériodictyol pour le citron et l'hespéridine pour l'orange. Dans l'ananas, relativement peu riche en composés phénoliques, les flavanols comme la catéchine et l'épicatéchine sont majoritaires [63]. La pastèque est également peu concentrée en polyphénols et son composé majoritaire est un acide phénolique (acide hydroxybenzoïque). Le raisin noir est connu pour sa richesse en polyphénols divers : flavonoïdes (tannins et anthocyanes) et non-flavonoïdes (réservatrol). Ces composés présentent de très nombreuses propriétés bioactives, fonctionnelles et sensorielles. Leur concentration importante dans certaines parties non comestibles des fruits (peaux, pépins) suscite beaucoup d'intérêt pour leur extraction de divers coproduits (marcs et pépins de raisin [64], marcs d'ananas [65], écorce de pastèque [66,67]).

### **Caroténoïdes**

Les caroténoïdes sont des pigments photosynthétiques regroupant plus de 600 composés. La famille des caroténoïdes se divise en deux classes : les carotènes (e.g.  $\beta$ -carotène,  $\alpha$ -carotène, lycopène) et les xanthophylles (e.g. lutéine, zéaxanthine,  $\beta$ -cryptoxanthine). Ces deux classes se différencient par le fait que les carotènes ne contiennent aucun atome d'oxygène, contrairement aux xanthophylles [68]. Les caroténoïdes peuvent également être différenciés comme précurseurs de vitamine A ( $\beta$ -carotène,  $\alpha$ -carotène) ou non précurseurs de vitamine A (lycopène, lutéine,  $\beta$ -cryptoxanthine). La vitamine A joue

un rôle primordial sur la santé. Elle est notamment impliquée dans la santé oculaire et intervient également dans le processus de croissance, le métabolisme des os, les défenses immunitaires, entre autres. Les non précurseurs de vitamine A offrent également de nombreux effets biologiques, notamment grâce à leurs propriétés antioxydantes. En plus de leurs effets bénéfiques sur la santé, les caroténoïdes impactent fortement la qualité sensorielle des fruits. Ils participent à la couleur des fruits jaunes et orangés et y sont particulièrement concentrés. La pastèque et le pomélo sont ainsi connus pour leur richesse en lycopène. Les fruits à chair jaune (mangue, agrumes) sont de bonnes sources de lutéine et zéaxanthine. La  $\beta$ -cryptoxanthine est présente dans les agrumes. Les produits de dégradation des caroténoïdes participent à la qualité aromatique des fruits et sont des composés bien connus des parfumeurs. Toutes ces propriétés font des caroténoïdes des composés particulièrement intéressants et recherchés. Leur présence à forte concentration dans l'épiderme de certains fruits est à l'origine de nombreux travaux visant à les récupérer à partir de coproduits divers (peaux de tomates [69], écorce de pastèque [66]). Ces sources naturelles et économiques de caroténoïdes permettent la production d'ingrédients naturels trouvant de nombreuses applications industrielles (ingrédients bioactifs, colorants alimentaires [36]).

Les concentrations des différents composés présentés ci-dessus dépendent de nombreux facteurs, notamment le fruit considéré, sa variété, ou encore son origine. Afin d'apporter tout de même une notion quantitative de la composition biochimique des fruits, les ordres de grandeur de concentrations des composés majoritaires de différents fruits sont proposés dans le tableau I – 1.

**Tableau I – 1 : Concentration des composés majoritaires de divers fruits.**  
Réalisé à partir des tables CIQUAL de l'ANSES [70].

Fruit frais (pulpe)	Eau (g/100g)	Sucres (g/100 g)	Acides organiques (g/100g)	Fibres alimentaires (g/100 g)	Protéines (g/100 g)	Lipides (g/100g)
Pomélos	89.8	5.99	1.30	1.25	0.63	0.20
Pastèque	90.9	6.90	0.30	0.45	0.62	0.13
Ananas	85.9	10.40	0.72	1.33	0.52	0.24
Raisin	80.5	15.50	/	0.90	0.72	0.16
Citron	89.0	2.85	4.88	1.20	0.84	0.70
Orange	86.9	7.92	1.13	2.20	1.10	0.36

### 1.2.2. Caractérisation physicochimique

Du point de vue physicochimique, les jus de fruits et extraits à base de fruits sont des suspensions comprenant une phase aqueuse dans laquelle évolue une phase dispersée très hétérogène en termes de taille et de nature biochimique (figure I – 4).

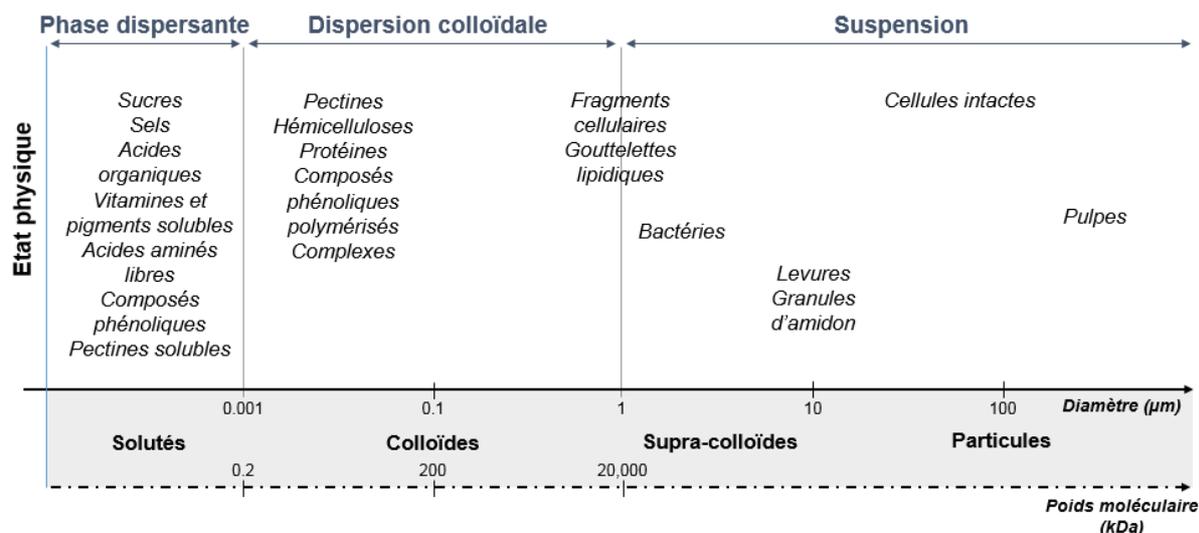


Figure I – 4 : Complexité physique et biochimique des suspensions à base de fruits. Adaptée de [10,18].

La **phase dispersante** contient des composés dissous, les composés dissous présentent de faibles poids moléculaires (< 1 kDa) et de faibles tailles (< 1 nm), ce sont des solutés tels que : sucres, acides organiques, sels, composés phénoliques, etc. [71]. Comme pour la plupart des suspensions biologiques, la **phase dispersée** est caractérisée par une forte polydispersité et par une grande diversité biochimique des espèces dispersées. Cette diversité de nature et de taille des composés est fortement dépendante de la nature des opérations unitaires subies par le produit (extraction du jus, prétraitement) et des techniques utilisées (centrifugation, filtration, broyage). Malgré cette variété, la répartition en taille de la phase dispersée peut être décrite selon trois classes de taille : les colloïdes en phase dispersée (entre 1 nm et 1 µm), les supra-colloïdes (1 µm – 10 µm) et les particules en suspension (> 10 µm). Il est important de noter que ce classement diffère selon les auteurs ; dans certaines publications supra-colloïdes et colloïdes sont une seule et même classe. De même, les bornes de taille varient en fonction des auteurs.

- Les colloïdes sont des macromolécules finement dispersées ou des amas de fines particules. Il s'agit notamment des polysaccharides (pectine, cellulose, hémicellulose), des protéines et des composés phénoliques polymérisés et complexés. Ces composés, de taille inférieure au micromètre, ne sédimentent pas sous l'action de la gravité, l'énergie d'activation thermique étant suffisante pour les maintenir en suspension.
- La classe des supra-colloïdes constitue une classe intermédiaire entre les colloïdes et les particules. Elle comprend les gouttelettes lipidiques, les petits fragments cellulaires et la plupart des bactéries participant au processus fermentaire (acétiques, lactiques) ainsi que les bactéries et spores pathogènes [6]. Les supra-colloïdes, de taille supérieure au micromètre, sédimentent sous l'action de la gravité. Lorsque leur taille est seulement de quelques microns, cette sédimentation est néanmoins relativement lente.
- Enfin, les particules regroupent les plus gros débris cellulaires, les amas de cellules, les cellules entières composant les pulpes [6]. Entrent également dans cette classe de taille les granules

insolubles d'amidon, présents dans certains jus de fruits comme le jus de pomme et qui peuvent atteindre 15  $\mu\text{m}$  de diamètre [2].

Ces composés solubles ou en dispersion confèrent aux suspensions à base de fruits des propriétés physicochimiques caractéristiques. Ce sont généralement des suspensions sucrées, présentant des pH acides. Comme mentionné, ce sont également des suspensions présentant une turbidité relativement élevée. La turbidité est due à la présence de composés en suspension qui diffusent la lumière incidente. Certaines sources la différencient de l'opalescence causée par les substances colloïdales finement dispersées inférieures à 0.1  $\mu\text{m}$  [6,10]. Dans ce travail, la turbidité sera définie comme étant due aux solides insolubles en suspensions (SIS), qui regroupent les gros colloïdes, les supra-colloïdes et les particules.

Pour résumer, les suspensions à base de fruits sont des suspensions complexes et hétérogènes, tant sur le plan physicochimique que biochimique. Si tous les composés organiques sont susceptibles d'entraîner le colmatage de la membrane, des composés présentant certaines tailles et certaines familles biochimiques de composés sont connues pour leur pouvoir colmatant particulièrement marqué.

### **1.2.3. Potentiel colmatant**

Le pouvoir colmatant des suspensions à base de fruits peut être attribué à différents types de composés qui sont impliqués dans le colmatage au travers d'interactions physicochimiques liées à leur nature biochimique, à leur polarité (adsorption) et/ou au travers d'effets stériques liés à leurs caractéristiques morphologiques (blocage des pores et dépôt).

#### **Interactions biochimiques et physicochimiques**

Le pouvoir colmatant des suspensions à base de fruits est le fait de deux grands types d'interactions : des interactions avec le matériau membranaire (adsorption) et des interactions entre les composés eux-mêmes.

L'adsorption dépend en théorie peu des conditions opératoires et peut s'installer dès la mise en contact entre la suspension et la membrane. Elle est gouvernée par différents mécanismes comme des interactions hydrophobes, des liaisons hydrogène ou de Van der Waals [72]. Les constituants des fruits connus pour interagir avec les matériaux membranaires sont surtout les protéines, les composés phénoliques et les polysaccharides, notamment les pectines [5]. Leurs interactions avec le matériau membranaire sont plus ou moins marquées en fonction de la polarité et de la rugosité de ce dernier. Les matériaux organiques sont généralement reportés comme présentant une plus grande sensibilité vis-à-vis des phénomènes d'adsorption de composés organiques en comparaison avec les matériaux inorganiques. Cela pourrait s'expliquer par leur parenté structurale, par la nature en général plus hydrophobe et la rugosité plus élevée des matériaux organiques [73]. Au sein des matériaux organiques,

la plupart des auteurs s'accordent à dire que plus la membrane est hydrophobe, plus les phénomènes d'adsorption sont marqués, particulièrement concernant les composés phénoliques. Certains auteurs soulignent au contraire une adsorption plus forte des composés phénoliques sur les membranes hydrophiles pendant la filtration de jus de grenade [30] et de vin rouge modèle [74]. Concernant les composés des suspensions à base de fruits, il semblerait que les composés phénoliques soient plus à même de s'adsorber sur le matériau membranaire que les polysaccharides, *via* la mise en œuvre d'interactions hydrophobes et la formation de ponts hydrogène [74,75]. Les protéines interagiraient également avec la membrane de façon plus marquée que les polysaccharides et leur adsorption serait due également à des interactions hydrophobes [76].

Les caractéristiques physicochimiques et biochimiques des suspensions et les propriétés de surface des membranes (polarité, rugosité) ont ainsi une forte influence sur le colmatage membranaire lors de la filtration. Selon Kotaku *et al.* (2018), les phénomènes d'adsorption n'auraient pas un effet significatif sur le colmatage par rapport à l'exclusion stérique liée à la taille des composés et des pores de la membrane [77]. Cependant, au vu de la complexité des phénomènes et de la diversité des membranes et des suspensions, il paraît difficile de généraliser cette observation. Même s'ils sont négligeables, les phénomènes d'adsorption impactent majoritairement le nettoyage et la durée de vie des membranes et doivent donc être pris en considération lors du choix du matériau membranaire.

### **Effets stériques**

En plus des interactions entre les composés et la membrane, des interactions entre les composés eux-mêmes peuvent expliquer la diminution de la perméabilité membranaire. Les polyphénols sont notamment connus pour interagir entre eux et avec d'autres composés et former des complexes (i.e. tannin-anthocyane, tannin-tannin and anthocyane-anthocyane, tannin-protéines or tannin-polysaccharides), ce qui modifie leur taille et peut entraîner leur rétention par la membrane [75]. Des interactions protéines-protéines peuvent également se former à la surface de la membrane. La formation de ces complexes peut être favorisée par certaines conditions opératoires (cisaillement important, pompage intense) [76,78]. Des phénomènes d'agrégation sont également reportés par de nombreux auteurs et décrits comme résultants d'interactions pectines-pectines et entre les pectines et certains supra-colloïdes [79]. Notons que, même après traitement enzymatique du jus, les pectines restent parmi les composés colmatants majeurs pendant la filtration membranaire des jus de fruits [2].

Les effets stériques régissent majoritairement le comportement colmatant des suspensions à base de fruits, notamment *via* des mécanismes de blocage de pores et de dépôt. Leur influence sur le colmatage dépend des propriétés morphologiques (taille, distribution granulométrique, forme) des composés de la suspension, des pores de la membrane (taille des pores, distribution de la porosité) et des conditions opératoires qui conditionnent les forces s'appliquant sur les entités en suspension.

Les particules plus larges que les pores de la membrane sont majoritairement responsables de la formation du dépôt, du moins pendant les premiers stades de la filtration. De nombreux travaux ont identifié la formation d'un dépôt comme étant le mécanisme de colmatage prédominant lors de la filtration de jus de fruits divers (orange, mosambi, grenade [5]). Ces observations sont attribuées à la teneur relativement importante des jus en composés en suspension ( $> 0.1 \mu\text{m}$  : polysaccharides, composés phénoliques polymérisés ou complexés, pulpes, etc.) dont l'élimination est visée par la microfiltration.

Les conditions opératoires influent sur la formation et la structure du dépôt. Une pression transmembranaire élevée peut compresser le dépôt et lui conférer une résistance à l'écoulement plus élevée, notamment dans le cas des suspensions organiques comme les suspensions à base de fruits. Ce phénomène a été souligné par Nourbakhsh *et al.* (2014) lors de la microfiltration de jus de prune et de pastèque [80]. Le mode de travail (frontal / tangentiel) a également une grande influence sur la résistance du dépôt, et donc sur le potentiel colmatant des suspensions à base de fruits. En fonction de leur taille, les composés sont soumis à différentes forces. Les grosses particules ( $> 1 \mu\text{m}$ ) sont particulièrement sensibles aux forces de rétrotransport mises en œuvre par l'utilisation du mode tangentiel [81]. Si en filtration frontale l'épaisseur du dépôt augmente au fur et à mesure de la filtration, en filtration tangentielle les grosses particules sont éloignées de la surface membranaire ce qui limite l'épaisseur du dépôt. Cette limitation de l'épaisseur du dépôt ne conduit pas forcément à une baisse de sa résistance, particulièrement dans le cas de suspensions polydisperses. En effet, le fait de resuspendre les grosses particules peut promouvoir un dépôt plus fin, plus compact, composé de petites particules, présentant une résistance plus importante [82].

Les particules proches ou plus petites que les tailles des pores de la membrane sont généralement majoritairement impliquées dans le blocage des pores. Il s'agit en microfiltration des colloïdes inférieurs à  $0.1 \mu\text{m}$ . Ces composés proches de la taille des pores sont connus pour être responsables d'un colmatage important souvent irréversible lors de la filtration de jus de fruits [83]. Ils peuvent également être retenus dans le dépôt formé par les plus gros composés par interactions biochimiques ou physicochimiques avec ce dernier ou par effet stérique.

La configuration et le matériau membranaires utilisés influent également sur les mécanismes de colmatage pendant la filtration de suspensions à base de fruits. Ainsi, De Barros *et al.* (2003) et De Oliveira *et al.* (2012) soulignent que la filtration sur gâteau (dépôt) était le mécanisme de colmatage majoritaire pendant la filtration de jus d'ananas et de fruits de la passion à l'aide de membranes fibres creuses (mode interne-externe), alors que c'était le blocage des pores pour ces mêmes jus filtrés avec des membranes tubulaires céramiques [5,84,85]. Ces différences de mécanismes de colmatage sont probablement également liées aux différentes conditions hydrodynamiques régnant aux alentours des membranes.

**En résumé, les suspensions à base de fruits présentent des comportements colmatants complexes et variés attribuables à de nombreux paramètres propres aux suspensions**

(polydispersité, taille des composés, nature biochimique, polarité membranaire) et au procédé (caractéristiques de la membrane, conditions opératoires). Il constitue encore actuellement le frein majeur à l'expansion des technologies membranaires, d'où l'existence de nombreux outils et stratégies visant à mieux le comprendre et le maîtriser.

## **2. Focus sur le colmatage membranaire : modélisation et contrôle**

La maîtrise du colmatage peut être appréhendée sous différents angles : de la compréhension et caractérisation du colmatage en amont de la filtration à sa prévention pendant l'opération de filtration. La partie suivante englobe les outils de compréhension et de caractérisation du colmatage, qui permettent *in fine* de faire des choix opérationnels adéquats en améliorant la compréhension des mécanismes de colmatage et du comportement colmatant de la suspension à filtrer. Elle regroupe également les stratégies développées pour limiter le colmatage, que ce soit en préventif ou au cours de la filtration.

### **2.1. Outils de compréhension et de description du colmatage**

L'identification des mécanismes de colmatage peut s'avérer être un outil crucial pour contrôler le colmatage pendant l'opération de filtration. Différentes stratégies basées sur des approches variées existent et apportent chacune un angle de compréhension pour approcher au plus près la complexité du colmatage. Les méthodes d'imagerie (microscope à force atomique, microscopie électronique, etc.) séduisent de plus en plus car elles permettent de visualiser directement le colmatage sur la membrane pour en caractériser la structure et en déduire les mécanismes. Leur utilisation reste cependant peu fréquente car elles nécessitent des investissements importants et requièrent souvent de sacrifier la membrane à analyser [86]. La stratégie la plus répandue pour la compréhension du colmatage repose très fréquemment sur sa description au travers de modèles connus. Ainsi, de très nombreux modèles plus ou moins récents existent et permettent d'intégrer un degré de compréhension plus ou moins fin du potentiel colmatant de la suspension ou du colmatage, avec chacun leur intérêt et leur limite.

La suite va se focaliser sur la description de deux classes de modèle qui permettent chacune d'aborder et de décrire la complexité des phénomènes de colmatage sous un angle différent :

- (i) Les modèles d'équilibre, initialement développés pour prédire le flux limite lors de filtrations en mode tangentiel à pression constante et qui reposent sur la notion d'équilibre entre force de perméation et forces de rétrotransport ;
- (ii) Les modèles de « non-équilibre », issus des lois de filtration frontale à pression constante pour lesquelles la notion d'équilibre n'apparaît pas, et qui sont généralement utilisés pour

caractériser les mécanismes de colmatage et le potentiel colmatant de la suspension à filtrer.

**2.1.1. Modèles de non-équilibre : Identification des mécanismes de colmatage et du potentiel colmatant d'une suspension par une approche descriptive**

**Les modèles d'Hermia**

Des modèles empiriques, établis initialement par Herman et Bredée (1935) puis modifiés par Hermia (1982), décrivent et permettent d'identifier différents mécanismes de colmatage allant du blocage des pores à la formation du dépôt. Ces modèles, communément utilisés, dérivent de la loi de Darcy et peuvent être décrits selon l'équation mathématique générale I – 4 :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (I - 4)$$

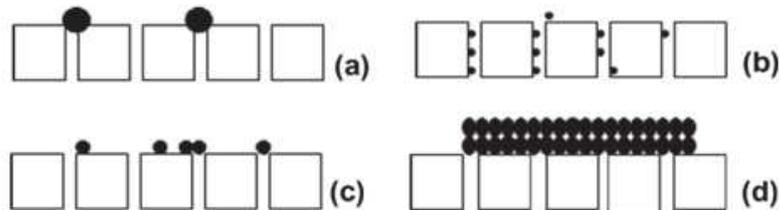
Avec  $V$  le volume de perméat récupéré au cours du temps (sous pression constante) ( $m^3$ )

$t$  le temps (s)

$n$  l'indice de blocage des pore ( $/$ )

$k$  le coefficient de résistance dont l'unité dépend de l'indice  $n$

Selon la valeur de cet indice, différents mécanismes de blocage des pores, schématisés par la figure I – 5, peuvent être distingués.



**Figure 1 – 5 :** Les modèles classique de blocage des pores : (a) blocage complet, (b) restriction du diamètre des pores, (c) blocage intermédiaire, (d) filtration sur gâteau [75].

**a. Blocage complet ( $n = 2$ )**

Le modèle de blocage complet se base sur l'hypothèse que chaque particule arrivant à la surface de la membrane bloque complètement l'entrée d'un pore du fait de son diamètre supérieur ou égal à ce dernier. Dans ce modèle, les particules bloquent chacune l'entrée d'un pore. L'aire obstruée augmente proportionnellement avec le volume filtré.

**b. Restriction du diamètre de pore ( $n = 1.5$ )**

Le modèle de restriction du diamètre des pores (ou modèle standard) concerne les particules ayant un diamètre inférieur au diamètre des pores. Ces dernières pénètrent dans la porosité de la membrane et

réduisent le diamètre des pores, entraînant une diminution du volume du pore est donc une augmentation de la résistance au transfert.

**c. Blocage intermédiaire (n = 1)**

Le blocage intermédiaire est basé sur l'hypothèse que chaque particule peut, comme pour le blocage complet, se déposer sur un pore et l'obstruer partiellement, mais également se superposer à d'autres particules qui bloquent déjà totalement ou partiellement les pores.

**d. Filtration sur gâteau (n = 0)**

Le modèle de filtration sur gâteau est le modèle le plus utilisé en filtration frontale. Il concerne les particules plus larges que les pores de la membrane et repose sur l'hypothèse que ces dernières s'accumulent à l'entrée des pores et provoquent la formation d'un dépôt ou gâteau sur la surface membranaire. Selon ce modèle, la quantité de matière qui se dépose à la surface de la membrane est ainsi proportionnelle au volume filtré.

Ce dernier modèle de filtration a été particulièrement étudié, la filtration sur gâteau étant un mécanisme de colmatage fréquemment rencontré dès lors que la suspension filtrée est chargée en solides présentant des tailles largement supérieures au diamètre des pores de la membrane (voir partie 1.2.3.). Certains aspects permettant une compréhension plus poussée de ce phénomène *via* une description du gâteau vont être plus attentivement développés ci-dessous.

**Caractérisation du gâteau**

La résistance spécifique du gâteau ( $\alpha$ , m.kg<sup>-1</sup>) est un paramètre communément utilisé pour caractériser le gâteau :

$$R_{\text{gâteau}} = \alpha \times \frac{m}{A} \quad (1 - 5)$$

Avec  $R_{\text{gâteau}}$  la résistance du gâteau (m<sup>-1</sup>)

$m$  la masse sèche du gâteau (kg)

$A$  la surface membranaire (m<sup>2</sup>)

La résistance spécifique du gâteau reflète la capacité de ce dernier à s'opposer au flux de perméation. C'est une caractéristique propre au gâteau formé lors de la filtration d'une suspension donnée et elle est liée à la masse de matières déposées sur la membrane. Elle peut être déterminée expérimentalement, notamment à l'aide de filtrations frontales en utilisant le modèle de filtration sur gâteau et en déterminant la masse de matière déposée sur la membrane à l'issue de la filtration. La détermination de ce paramètre permet de quantifier le potentiel colmatant du gâteau de filtration et donc d'appréhender la filtrabilité de suspensions pour lesquelles ce mécanisme de colmatage est prédominant.

La résistance spécifique du gâteau peut également être associée à des caractéristiques intrinsèques du gâteau formé. Ainsi, le gâteau de filtration peut être considéré comme une couche poreuse dont les pores présentent un même diamètre. En supposant qu'un fluide Newtonien non-compressible s'écoule de façon laminaire et stationnaire à travers cette couche poreuse, la pression de part est d'autre de ce dépôt peut être exprimée par la loi d'écoulement de Poiseuille. Cette loi, associée à la loi de Darcy, est à l'origine du modèle de Carman-Kozeny qui, en considérant le gâteau comme une couche poreuse incompressible et formée de particules sphériques, exprime  $\alpha$  en intégrant la complexité structurale du gâteau [82] :

$$\alpha = \frac{36 \times K_0 \times T^2 (1-\varepsilon)}{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \quad (1-6)$$

Avec  $K_0$  coefficient de forme qui dépend la forme de la section des pores du dépôt ( $l$ ) et considéré comme étant égal à 2.0 (pores cylindriques)

$T$  tortuosité des pores supposés constituer le gâteau ( $l$ )

$\varepsilon$  porosité du gâteau ( $l$ )

$\rho_p$  la masse volumique des particules ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$d_p$  le diamètre des particules (m)

Cette équation est généralement simplifiée en y introduisant le coefficient de Kozeny  $K = K_0 \times T^2$ , considéré comme constant et égal à 5 pour les lits constitués de particules sphériques [82]. La résistance spécifique du gâteau peut alors être déterminée par l'équation 1 – 7, et intègre des caractéristiques structurales du gâteau liées aux propriétés des particules (masse volumique, diamètre) présentes initialement dans la suspension filtrée :

$$\alpha = \frac{180 \times (1-\varepsilon)}{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \quad (1-7)$$

La pression appliquée au cours de la filtration ( $\Delta P$ ) peut entraîner une augmentation de la résistance spécifique du gâteau, considéré alors comme compressible [87]. Cette compressibilité peut être évaluée à l'aide d'un indice de compressibilité  $N$  :

$$\alpha = \alpha_0 \times \left( \frac{\Delta P}{\Delta P_0} \right)^N \quad (1-8)$$

Avec  $\alpha_0$  la résistance spécifique du gâteau à la pression  $\Delta P_0$  ( $\text{m.kg}^{-1}$ )

$\alpha$  la résistance spécifique du gâteau à la pression  $\Delta P$  ( $\text{m.kg}^{-1}$ )

### **Intérêts et limites des modèles de non-équilibre**

Ces modèles classiques apportent une description globale des phénomènes intervenant lors du colmatage et sont largement utilisés pour caractériser le colmatage. Par ailleurs, ils sont à l'origine de divers indices de colmatage permettant de caractériser de façon relativement simple le potentiel colmatant d'une suspension. Ces indices ont été développés dans l'objectif d'intégrer les nombreux facteurs jouant sur le colmatage de suspensions complexes en un seul paramètre quantitatif. Ils sont basés sur des tests de filtration frontale, à pression constante, réalisés sur de petits volumes. Parmi les indices basiques se distinguent le Silt Density Index (SDI), utilisé dans le domaine du traitement de l'eau, ou encore l'Indice de Colmatage (IC) et le Volume Maximum filtrable (Vmax) utilisés pour évaluer la filtrabilité des vins. Ces indices sont évalués à l'aide de filtrations conduites avec des membranes (matériau, taille de pore) et conditions opératoires définies et n'apportent qu'une évaluation globale de la filtrabilité d'une suspension. D'autres indices vont un peu plus loin dans l'analyse du potentiel colmatant d'une suspension, en proposant une identification des mécanismes de colmatage comme dans le cas du Modified Fouling Index (MFI). Dans le domaine du vin, les CFLA (critères de filtration Lamothe-Abiet) prennent en compte la spécificité de la suspension en amont en proposant différents tests selon la turbidité de cette dernière.

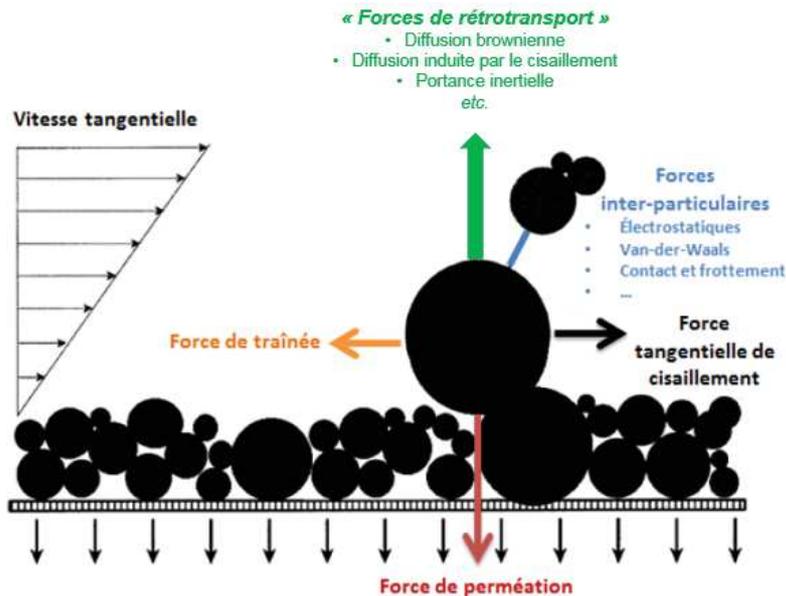
Il est toutefois important de souligner les limites de ces modèles, qui considèrent le colmatage comme étant lié à un seul et unique mécanisme de colmatage. Au vu de ces limites, l'amélioration des modèles d'Hermia est constamment proposée par de nombreux auteurs. Par exemple, Ho et Zydney (2000) ont développé un modèle décrivant le colmatage comme étant dû à une transition entre un mécanisme de blocage de pores et de la filtration sur gâteau. Duclos-Orsello *et al.* (2006) proposent eux un modèle prenant en compte trois mécanismes de colmatage se mettant en place successivement : d'abord la restriction des pores, puis le blocage des pores et enfin la filtration sur gâteau. Bolton *et al.* (2006) ont développé de nouveaux modèles combinant deux à deux les quatre mécanismes de blocage des pores (gâteau-intermédiaire, complet-standard, intermédiaire-standard, etc.) afin d'affiner la compréhension du colmatage. Ils ont également étendu leurs travaux à la filtration à flux constant. Contrairement aux modèles classiques, ces modèles permettent une compréhension plus fine des mécanismes impliqués dans le colmatage membranaire. Cependant, la plupart de ces modèles ont été développés pour des suspensions modèles simples et s'appliquent plus difficilement à des suspensions complexes.

***Les modèles développés précédemment et les différents indices en découlant permettent de caractériser le pouvoir colmatant d'une suspension et d'approcher les mécanismes de colmatage impliqués. Ce sont des outils précieux, généralement utilisés à l'échelle laboratoire pour améliorer la gestion du colmatage lors d'opérations de filtration à plus grande échelle. Cependant, ils ne prennent pas en compte l'impact capital des conditions hydrodynamiques qui jouent un rôle fondamental sur l'équilibre entre force de perméation et force de rétrotransport, équilibre qui va conditionner l'évolution du colmatage et la productivité du procédé. Dans la***

**suite de ce chapitre, des modèles dit d'équilibre intégrant l'impact des rétrotransports sur le colmatage seront abordés.**

### 2.1.2. Modèles d'équilibre : Vers une meilleure identification d'un état stable du colmatage

Lors de la filtration membranaire, différentes forces régissent le transport de matière à travers la membrane et son accumulation à proximité de la surface membranaire. Ces différentes forces sont schématisées dans la figure I – 6.



**Figure I – 6 :** Description schématique des forces qui agissent sur les particules au cours de la microfiltration tangentielle. Adaptée de [18].

Si la force d'entraînement (le flux de perméation) impose la convection des particules vers la membrane, différentes forces répulsives regroupées sous le terme de « forces de rétrotransport » tendent elles à éloigner les particules et à réduire leur accumulation sur la membrane [78]. La formation du colmatage est intimement liée à l'équilibre de ces forces, qui dépend lui-même de la taille des particules et des conditions opératoires, notamment des conditions de cisaillement à proximité de la membrane.

Les modèles d'équilibre ont été développés dans le but de prédire la baisse de perméabilité en prenant en compte les mécanismes de rétrotransport agissant sur les particules de la suspension. Ils reposent sur la notion d'un état d'équilibre entre les forces de perméation et les forces de rétrotransport, exprimé au travers d'un flux à l'équilibre ( $J_{eq}$ ) ou flux stationnaire [88]. En fonction de la nature du mécanisme de rétrotransport, deux grandes classes de modèles peuvent être distinguées : les modèles basés sur la diffusion et les modèles pour lesquels le mécanisme de rétrotransport n'est pas un phénomène de diffusion.

### **Modèles basés sur un mécanisme de rétrotransport par diffusion**

Pendant la filtration, les transports convectifs engendrés par le différentiel de pression entraînent l'accumulation des particules de petites tailles à la surface de la membrane, engendrant l'apparition d'un profil de concentration et d'une couche de polarisation correspondant à l'épaisseur  $\delta$  (m) où la concentration en particules est la plus élevée.

Les modèles de diffusion, basés sur la théorie du film, supposent qu'à l'état stationnaire les forces convectives sont contrebalancées par des forces diffusionnelles, entraînant un rétrotransport des particules de la couche de polarisation vers le volume de la suspension. Le flux à l'équilibre est alors exprimé comme suit (équation I – 9) [89]:

$$J_{eq} = \frac{D}{\delta} \times \ln \left( \frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} \right) \quad (I - 9)$$

Avec  $J_{eq}$  le flux de perméat à l'équilibre (m.s<sup>-1</sup>)

$D$  le coefficient de diffusion de matière (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$C_m$  la concentration des composés à la membrane (kg.m<sup>-3</sup>)

$C_p$  la concentration dans le perméat (kg.m<sup>-3</sup>)

$C_o$  la concentration des composés au sein de la suspension (kg.m<sup>-3</sup>)

Pour des particules de très petites taille (< 1  $\mu$ m) dont la trajectoire n'est pas influencée par l'écoulement du fluide, le mécanisme de diffusion considéré est la diffusion Brownienne et le coefficient de diffusion de matière ( $D$ ) peut être obtenu par la relation de Stokes-Einstein. Pour des particules plus grandes (> 1  $\mu$ m), sensibles au cisaillement, un coefficient de diffusion modifié a été introduit : le coefficient de diffusion induit par le cisaillement. Ce coefficient de diffusion est plus élevé que le coefficient de diffusion Brownienne. En effet, en présence d'un cisaillement, le phénomène diffusif est amplifié par des turbulences favorables au transfert.

Si la théorie du film offre des résultats satisfaisants concernant la filtration de solution de macromolécules, elle est moins précise lors de la filtration de suspensions de particules. Pour ces suspensions, les modèles basés sur des mécanismes de rétrotransport autres que diffusionnels sont généralement préférés. Parmi eux, le modèle de portance inertielle apparaît comme l'un des plus utilisés et va être particulièrement développé dans ce qui suit.

### **Modèles basés sur des mécanismes de rétrotransport autres que diffusionnels : Cas du modèle de portance inertielle**

Ce modèle, proposé par Altena and Belfort (1984), repose sur l'hypothèse que le gradient de vitesse engendré par le cisaillement entraîne un mouvement des particules perpendiculairement à la surface de la membrane (migration radiale) qui éloigne les grosses particules de la membrane et les amène

vers le centre de l'écoulement (*inertial lift*) [90]. L'équilibre est obtenu lorsque le transfert de masse des particules vers l'écoulement équilibre le flux convectif. Le flux de perméation à l'équilibre peut alors être modélisé par l'équation (I – 10) :

$$J_{eq} = 0,036 \times \rho_s \times r^3 \times \frac{\dot{\gamma}^2}{\mu_s} \quad (I - 10)$$

Avec  $\rho_s$  la masse volumique de la suspension (kg.m<sup>-3</sup>)

$r$  le rayon des particules (m)

$\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement (s<sup>-1</sup>)

$\mu_s$  la viscosité dynamique de la suspension (Pa.s)

**L'utilisation de ces différents modèles d'équilibre permet d'appréhender les mécanismes de transport des particules à proximité de la membrane, en lien avec la taille de ces mêmes particules et les conditions hydrodynamiques mises en œuvre pendant la filtration. Ce sont des outils précieux pour prédire l'état d'équilibre lors de la filtration et offrir un meilleur contrôle du colmatage. D'autres stratégies visent à contrôler le colmatage avant ou pendant l'opération de filtration *via* différents leviers qui vont permettre d'agir sur la suspension à filtrer, sur les caractéristiques de la membrane ou encore sur les conditions opératoires.**

## **2.2. Outils et stratégies opérationnelles de prévention et de contrôle du colmatage**

### **2.2.1. Prétraitement de la suspension**

Le traitement de la suspension en amont de la filtration est très utilisé pour diminuer son potentiel colmatant et augmenter ainsi les flux de perméation. Ce prétraitement visant à modifier les propriétés physicochimiques de la suspension peut être réalisé par le biais de méthodes mécaniques, biochimiques et/ou chimiques.

Concernant les suspensions à base de fruits, la plupart des prétraitements visent à déstabiliser les composés connus pour leur pouvoir colmatant, notamment les pectines. Il s'agit souvent de traitements enzymatiques mettant en œuvre des enzymes pectolytiques (pectinases), parfois associées à des hémicellulases, cellulases et amylases. Ils visent majoritairement à hydrolyser les substances pectiques ce qui entraînent leur floculation, et peuvent être suivis d'un ajout d'agents de collage (gélatine, bentonite) pour amplifier la sédimentation des flocs formés. Les flocs formés peuvent ensuite être retirés de la suspension par traitement mécanique, ce qui aboutit généralement à un jus moins visqueux et moins turbide présentant un pouvoir colmatant réduit. D'autres techniques de prétraitement mettant en œuvre des protéases peuvent également être utilisées pour déstabiliser la fraction protéique [2,5]. Les prétraitements enzymatiques des suspensions à base de fruits font l'objet de très nombreux travaux de

recherche, visant notamment à développer des enzymes plus stables dans de larges gammes de pH, moins sensibles aux solvants organiques et présentant de meilleures activités catalytiques [3].

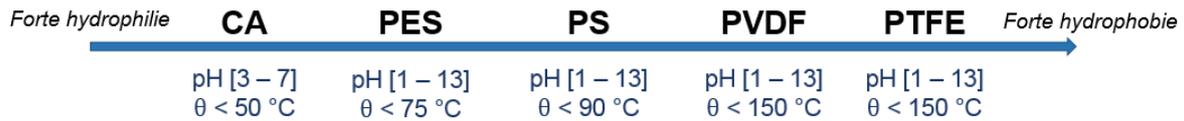
Des prétraitements mécaniques peuvent également être mis en œuvre (centrifugation, préfiltration) afin de modifier la distribution granulométrique de la suspension, par exemple en éliminant ses plus grosses particules. L'utilisation d'adjuvants de filtration au cours du procédé (terres de diatomée, cellulose) permet également d'améliorer les rendements de la filtration en formant une pré-couche filtrante qui protège la membrane d'éventuelles interactions avec la suspension à filtrer. Cette technique est utilisée pour la filtration du vin, mais présente certains inconvénients (présence d'adjuvants dans les eaux de rinçage, génération de déchets supplémentaires).

### **2.2.2. Choix du type de membrane**

La nature chimique et la structure du matériau membranaire impactent fortement le comportement colmatant des suspensions à base de fruits, notamment par le biais de phénomènes d'adsorption. Les membranes sont généralement de nature organique ou inorganique (des matériaux hydrides organique-inorganique existent également). Comme développé précédemment (partie 1.2.3.), les matériaux organiques sont reportés comme étant plus sensibles au colmatage que les matériaux inorganiques. Cependant, le contrôle du colmatage n'est pas le seul argument à prendre en compte dans le choix du matériau membranaire, ce dernier étant également guidé par le coût des membranes et leur durée de vie.

Les membranes inorganiques sont constituées généralement d'alumine, de dioxyde de titane et/ou de dioxyde de zirconium et sont plus résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que les membranes organiques. Elles peuvent subir des nettoyages plus agressifs, avec des températures allant jusqu'à 120 °C et une gamme de pH s'étalant de 0 à 14 et sont résistantes aux oxydants. Ces propriétés sont recherchées, particulièrement en agroalimentaire où garantir la décontamination des installations est indispensable. Elles présentent également une durée de vie plus importante que les membranes organiques. Elles sont par ailleurs relativement cassantes ce qui peut les rendre délicates à manipuler. Leur principal inconvénient est néanmoins leur coût, qui limite leur application à des installations à petites échelles ou présentant de fortes capacités d'investissement. Il faut cependant noter que de nombreux travaux s'intéressent au développement de membranes céramiques moins coûteuses [5,91].

Ces dernières années, la science des matériaux a également œuvré au développement de matériaux organiques plus résistants aux hautes températures, aux solvants et pouvant travailler dans une large gamme de pH. De nombreux matériaux organiques sont ainsi disponibles et se caractérisent par des propriétés surfaciques diverses, notamment leur degré d'hydrophobicité. Quelques-uns des principaux matériaux utilisés dans la littérature sont présentés par la figure I – 7.



**Figure I – 7 :** Matériaux membranaires organiques. CA : Cellulose acétate ; PES : polyethersulfone ; PS : Polysulfone ; PVDF : poly(fluorure de vinylidène) ; PTFE : polytétrafluoroéthylène. Adaptée de [75].

En théorie, plus la membrane est hydrophobe, plus elle est susceptible de colmater. Par ailleurs, pour assurer une productivité correcte avec un passage important du solvant à travers la membrane, ce dernier doit présenter une certaine affinité avec la surface membranaire. Une certaine hydrophilie des membranes est ainsi recherchée pour le traitement de suspensions aqueuses ou hydroalcooliques. Différentes techniques émergent pour la modification des propriétés de surface des membranes organiques afin d'améliorer leur performances et/ou de leur conférer une plus grande résistance au colmatage comme par exemple la greffe de groupements hydrophiles fonctionnels sur des membranes en polyethersulfone (PES) [75,92].

Si ces nombreux avancements permettent de développer de nouveaux matériaux plus résistants et plus performants, le matériau membranaire reste un levier de contrôle du colmatage dur à maîtriser. Au vu de la diversité des suspensions et des matériaux membranaires, le choix de la membrane nécessite des essais préalables pour tester une large gamme de matériaux. Ces essais peuvent se révéler coûteux en temps et en investissement, surtout dans les domaines où une grande variété de suspension est étudiée.

### 2.2.3. Choix des conditions opératoires

La maîtrise du colmatage membranaire pendant la filtration repose sur un choix adéquat de paramètres opératoires qui régissent l'hydrodynamique de la suspension à proximité de la membrane et conditionnent l'intensité des forces s'appliquant sur les entités en suspension. Comme souligné plus haut, la formation et l'évolution du colmatage pendant la filtration dépend d'un subtil équilibre entre forces convectives et forces répulsives. Ainsi, l'impact des forces convectives sur le colmatage ne peut pas être considéré indépendamment de celui des forces répulsives, et vice-versa.

Lors d'opérations à pression constante, la pression transmembranaire permet d'agir sur la force de perméation. Selon la loi de Darcy (Eq. I - 1), le flux de perméat est directement proportionnel à la pression. En théorie, toute augmentation de pression conduit à une augmentation proportionnelle du flux de perméat. En réalité, la mise en place et l'évolution du colmatage se traduit par une augmentation de la résistance au transfert et ainsi par une perte de la linéarité entre flux et pression au cours de la filtration. Cette augmentation de la résistance à la perméation peut être expliquée par (i) des forces de perméation trop importantes par rapport aux phénomènes de rétrotransport conduisant à une accumulation trop importante de matières colmatantes à proximité de la membrane ou (ii) à une

compression du dépôt déjà formé, lui conférant une résistance spécifique plus élevée et donc une résistance à la perméation plus grande. Ce phénomène est favorisé par la présence de particules fines et colloïdes dans le dépôt et est souvent observé lors de la filtration de suspensions biologiques [18].

Lors d'opérations à flux constant, la force de perméation est directement contrôlée par le flux de perméat fixé pendant l'opération et l'augmentation du flux est associée à une augmentation de la pression transmembranaire. Plus le flux de perméat est élevé, plus la quantité d'espèces arrivant sur la membrane est importante. En l'absence de forces de rétrotransport adéquates, cela peut entraîner une accumulation de composés colmatants causant également une perte de linéarité entre pression et flux due à l'augmentation de la résistance à la perméation. Si pour des valeurs de flux basses le colmatage reste faible, au-delà de certaines valeurs de flux un colmatage sévère peut s'installer et entraîner une augmentation considérable de la pression transmembranaire. Ce colmatage sévère demande des procédures lourdes de nettoyage des membranes.

Au vu de ce qui précède, il apparaît nécessaire de définir des pressions ou des flux permettant de contrôler le colmatage, tout en assurant une productivité acceptable. Lors d'opérations à flux constant, des tests expérimentaux avec différentes valeurs de flux sont couramment réalisés en amont de l'opération de filtration afin de définir le flux de perméat pour lequel le colmatage reste acceptable. En fonction du degré d'acceptabilité fixé (pas de colmatage, colmatage faible, colmatage viable), différentes valeurs seuils de flux peuvent être définies (flux critique, « *threshold flux* », « *sustainable flux* »). Ces différents concepts feront l'objet d'une description détaillée par la suite. Quelques publications traitent également de l'identification expérimentale d'une pression optimale lors d'opération à pression constante, mais cela reste plus rare.

Si la définition de pression et de flux optimaux en amont de la filtration permet de maîtriser le colmatage, d'autres stratégies, liées à l'hydrodynamique autour de la surface membranaire, permettent de le limiter pendant l'opération de filtration. La relaxation par arrêt de la perméation consiste à supprimer la force convective pendant un temps défini lors de la filtration. En résulte une déstructuration du dépôt réversible formé sur la membrane par l'action des forces répulsives devenues prédominantes, associée à une resuspension des éléments du dépôt dans le flux de rétentat. Dans la même logique, un retro lavage peut également être effectué. Il consiste à renvoyer une partie du perméat à contre-courant à travers la membrane. En théorie, il permet non seulement de déstructurer le dépôt mais également d'éliminer le blocage réversible des pores. Cependant, cette stratégie ne peut être effectuée que si la membrane est résistante au gradient de pression inversé. Par ailleurs, ces deux stratégies nécessitent des tests expérimentaux afin de définir leurs paramètres optimaux (fréquence, durée, volume de perméat rétrofiltré, etc.).

La stratégie la plus utilisée pour limiter le colmatage pendant l'opération de filtration reste la mise en œuvre d'un cisaillement à la surface de la membrane. Le cisaillement à la membrane génère des forces

de rétrotransport comme la diffusion induite par cisaillement ou la portance inertielle qui vont pouvoir resuspendre les composés dans le flux de rétentat et ainsi limiter la formation du dépôt. De très nombreuses techniques visant à augmenter le cisaillement aux abords de la membrane sont utilisées ou sont en cours d'étude, parmi lesquelles la filtration tangentielle, l'incorporation de promoteurs de turbulence, le bullage au gaz, l'application de champs électriques, d'ultrasons [2], ou plus récemment l'utilisation de systèmes de filtration dynamique [74]. Par la suite seule sera détaillée la filtration tangentielle, qui est largement utilisée à l'échelle industrielle et reste la technique de référence dans le domaine agroalimentaire pour la maîtrise du colmatage membranaire.

La *filtration tangentielle* consiste à faire circuler la suspension parallèlement à la surface de la membrane, à de fortes vitesses (1.5 – 7 m.s<sup>-1</sup>). Cela a pour effet de créer un gradient de vitesse à proximité de la membrane, générateur de forces de cisaillement. L'épaisseur du dépôt est ainsi limitée, ce qui permet en théorie d'atteindre des productivités quasi-stationnaires associées à un colmatage stable et maîtrisé. Selon diverses études, l'augmentation de la vitesse tangentielle aboutit généralement à une amélioration de la productivité. Cependant, certains auteurs indiquent que l'augmentation de la perméation permise par les forces de rétrotransport entraîne des transports convectifs additionnels de particules vers la membrane qui peuvent également augmenter le colmatage [93]. D'autres limites de ce mode de fonctionnement sont soulignées par la littérature. En effet, il est associé à des coûts d'investissement (pompes de circulation puissantes) et de fonctionnement relativement élevés, une énergie non négligeable étant nécessaire pour assurer la circulation de la suspension à de fortes vitesses. En fonction des applications, le gain en productivité ne compense pas forcément l'énergie nécessaire à la circulation, particulièrement dans le cas de produits à faible valeur ajoutée [94]. Par ailleurs, les forces de rétrotransport accentuées par le cisaillement agissent sur des classes de taille de composés déterminées (> 1 µm) et ne sont efficaces que pour des mécanismes de colmatage réversibles. Or, dans le cas de suspensions polydisperses et complexes comme les suspensions à base de fruits, le mécanisme de colmatage majoritaire pourrait s'avérer différent.

**Au vu de ce qui précède, il semble pertinent de se questionner sur la nécessité de s'orienter systématiquement sur un mode de filtration tangentiel lors de la microfiltration de suspensions à base de fruits. Dans d'autres domaines (notamment le domaine du traitement des eaux), ce questionnement a conduit au développement de systèmes de filtration à membranes immergées, fonctionnant selon un mode de filtration quasi-frontal (filtration externe-interne). Le chapitre suivant s'attache à décrire succinctement ce type de configuration membranaire, qui pourrait, de par ses atouts, trouver des applications prometteuses pour la microfiltration de suspensions à base de fruits.**

### **3. Filtration par membranes immergées**

#### **3.1. Principe de fonctionnement de ce mode de filtration**

Dans un système de filtration par membranes immergées, les membranes sont plongées directement dans la suspension à filtrer. Le différentiel de pression permettant la perméation est généralement assuré par succion du perméat à travers la membrane selon un mode de filtration externe-interne et peut être intensifié par la pression hydrostatique (associée à la hauteur de la suspension, au-dessus des modules membranaires) s'appliquant sur les membranes immergées.

Cette configuration de filtration est largement utilisée pour la production d'eau potable et pour le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles. Dans ce dernier cas, elle est généralement couplée à un bioréacteur et vise à assurer la séparation entre la biomasse épuratrice et l'effluent traité. Si cette configuration est actuellement encore surtout utilisée dans le domaine du traitement des eaux, de nombreuses autres applications sont également reportées, comme la production d'éthanol à partir de mélasses de cannes à sucre, la production d'acide lactique ou encore la séparation et la concentration de protéines laitières [95–98].

**Les bioréacteurs à membrane étant l'application la plus développée de la filtration par membranes immergées, les paragraphes suivants présenteront succinctement le retour d'expérience sur cette technologie membranaire. Puis, une attention particulière sera portée à la description des singularités que présente la filtration par membranes immergées, en termes de conduite de l'opération de filtration et de stratégies de maîtrise du colmatage.**

#### **3.2. Un retour d'expérience : les bioréacteurs à membranes immergées pour le traitement des eaux usées**

##### **3.2.1. Les différentes configurations de bioréacteurs à membranes**

Dans le domaine du traitement des eaux usées, le concept des bioréacteurs à membranes est basé sur le jumelage d'un procédé biologique, permettant de dégrader la pollution soluble (carbonée, azotée voir phosphorée) par action bactérienne, et d'un procédé membranaire visant à séparer la biomasse épuratrice de l'eau traitée pour obtenir une eau exempte de matières polluantes et de matières en suspension. Historiquement, trois générations de bioréacteurs à membranes ont été successivement développées.

La première génération, dite configuration à boucle externe, fonctionne en mode tangentiel similairement à ce qui se fait conventionnellement en agroalimentaire (filtration interne-externe). Le module membranaire, constitué généralement de membranes tubulaires, est placé à l'extérieur du bassin biologique et est alimenté par de fortes vitesses de circulation afin de maîtriser le colmatage en

limitant la formation et la croissance du dépôt. A l'image de ce qui a été souligné précédemment à propos du mode tangentiel, le principal inconvénient de cette configuration est la consommation énergétique élevée nécessaire pour assurer la circulation intense de la suspension à filtrer (de l'ordre de 2 à 10 kWh par m<sup>3</sup> de perméat [99,100]).

Le coût énergétique associé à ce mode de fonctionnement a justifié en partie le développement d'une nouvelle configuration de filtration : *les bioréacteurs à membranes immergées*. Dans cette configuration, les membranes (planes ou fibres creuses) sont directement immergées dans le bassin biologique, ce qui permet de supprimer la boucle de recirculation externe et donc de diminuer les coûts énergétiques liés à la circulation tangentielle. Ici, la filtration s'opère généralement par succion du perméat (flux constant), même si quelques travaux traitent de pressurisation du système associée à un travail à pression constante. La filtration est ainsi réalisée en mode frontal, associé à de faibles dépenses énergétiques (0.2 à 0.6 kWh.m<sup>-3</sup>) [100]. Il faut néanmoins noter qu'à ces coûts énergétiques s'ajoutent ceux liés à certaines techniques permettant de générer un cisaillement au voisinage de la membrane (par insufflation d'air). Ces stratégies de maîtrise du colmatage seront abordées plus loin.

La troisième configuration de bioréacteurs, à membranes immergées externes, est généralement préférée. En plus du léger cisaillement qu'elle offre et qui permet de maîtriser le colmatage sans s'accompagner de coûts énergétiques significatifs, elle offre divers avantages. L'immersion de la membrane à l'extérieur du bassin d'alimentation facilite la conduite de l'opération de filtration et le nettoyage des membranes, et permet une optimisation indépendante des processus biologiques et de l'opération de filtration membranaire. Au niveau énergétique, elle est légèrement plus consommatrice d'énergie que la configuration à membranes immergées conventionnelle, mais selon diverses études les différences de consommation entre les deux configurations restent faibles [99].

### **3.2.2. Applications et domaine de fonctionnement**

Aujourd'hui, la configuration à membranes externes en mode tangentiel (première génération) est utilisée majoritairement en milieu industriel pour le traitement d'effluents provenant d'industries diverses (cosmétique, textile, agriculture, papier, etc.) [100]. Elle permet d'atteindre des flux généralement compris entre 50 et 150 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, associés à des pressions transmembranaires allant de 1 à 4 bar. Cependant, la consommation énergétique associée au mode tangentiel limite son emploi au traitement d'effluents présentant de fortes charges polluantes.

Pour les applications de traitement d'eaux usées urbaines, la configuration à membranes immergées est préférentiellement utilisée et son emploi connaît une forte croissance sur le marché [99,100]. Aux caractéristiques opérationnelles de cette configuration (absence de cisaillement, filtration par succion du perméat à flux constant) est associé un domaine de productivité complètement différent de celui des membranes externes. Les flux de perméat sont généralement compris entre 10 et 20 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, pour une

pression transmembranaire de l'ordre de 0.5 bar [100]. Ces faibles flux impliquent la nécessité de développer une surface membranaire importante pour aboutir à la productivité souhaitée. La configuration à membranes immergées développe donc d'importantes surfaces membranaires, ce qui peut nécessiter un investissement plus élevé à l'installation. Cet investissement initial est rapidement contrebalancé par la réduction significative des coûts de fonctionnement liée à l'absence de recirculation de l'effluent [99].

La troisième configuration de bioréacteurs, à membranes immergées externes, est généralement préférée. En plus du léger cisaillement qu'elle offre et qui permet de maîtriser le colmatage sans s'accompagner de coûts énergétiques significatifs, elle offre divers avantages. L'immersion de la membrane à l'extérieur du bassin d'alimentation facilite la conduite de l'opération de filtration et le nettoyage des membranes, et permet une optimisation indépendante des processus biologiques et de l'opération de filtration membranaire. Au niveau énergétique, elle est légèrement plus consommatrice d'énergie que la configuration à membranes immergées conventionnelle, mais selon diverses études les différences de consommations entre les deux configurations restent faibles [99].

**L'implantation des bioréacteurs à membranes immergées a connu une forte croissance dans le domaine du traitement de l'eau ces dernières décennies. L'intérêt grandissant porté à cette technologie membranaire s'explique par les divers avantages qu'elle présente, notamment :**

- (i) La simplicité opérationnelle et le coût d'exploitation réduit, associé à l'absence de circulation intense de la suspension et de pressurisation du système,**
- (ii) La compacité du système permettant le développement de grandes surfaces spécifiques de filtration,**
- (iii) La possibilité de réhabiliter d'anciens systèmes de traitement, les modules membranaires pouvant être facilement immergés dans des ouvrages existants.**

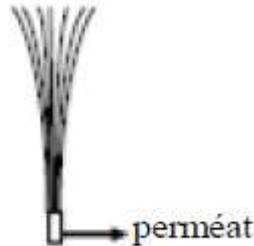
**Cette croissance s'accompagne de nombreux travaux visant à optimiser l'opération de filtration, qui reste limitée par le colmatage membranaire et dont certaines particularités opérationnelles s'accompagnent d'une mise en œuvre de stratégies de gestion du colmatage spécifiques.**

### **3.3. Particularités de la conduite de l'opération de filtration**

#### **3.3.1. Module membranaire**

En configuration immergée, les membranes utilisées sont sous forme de fibres creuses ou de membranes planes. Ce travail ayant opté pour l'utilisation de membranes fibres creuses, les principales caractéristiques de ces membranes vont être rappelées ci-dessous.

Les membranes fibres creuses sont des membranes de faible diamètre (de l'ordre de quelques millimètres) qui sont assemblées sous la forme de faisceau par empotage de l'une ou de leurs deux extrémités dans une résine. Le faisceau peut prendre différentes formes selon le type d'empotage retenu, ce qui offre une grande variété de configurations possible. Dans ce travail, le choix s'est porté sur un faisceau de fibres empotées à une seule extrémité, ce qui permet d'assurer un mouvement des fibres sur leur partie libre (figure I – 8).



**Figure I – 8 :** Module avec fibres libres empotées sur une seule extrémité.

Le nombre de fibres formant le faisceau varie selon l'échelle de production, un module industriel pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de milliers de fibres. Cette configuration membranaire offre de nombreux avantages. Elle est très compacte avec un ratio surface filtrante sur encombrement (volume) pouvant aller jusqu'à  $700 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$  [100]. Par ailleurs, les membranes fibres creuses utilisées en filtration immergées sont des membranes organiques, généralement en polysulfone (PS), polyethersulfone (PES) et en polyfluorure de vinylidène (PVDF). Elles se trouvent facilement sur le marché à des prix intéressants (comparativement à d'autres types de membranes) et sont résistantes au gradient de pression inversé, leur permettant de travailler aussi bien en mode externe-interne qu'en mode interne-externe. Elles permettent ainsi la réalisation de rétrolavages. Notons que des membranes fibres creuses céramiques ont été très récemment développées et semblent offrir des perspectives avantageuses [101]. Cependant, les quelques publications qui font état de leur utilisation portent sur la filtration tangentielle, en mode interne-externe.

### **3.3.2. Filtration en mode externe-interne, à flux constant, sous faible cisaillement**

Comme il a été déjà souligné, la filtration à membranes immergées est majoritairement conduite par succion du perméat à flux constant. Du point de vue opérationnel, il apparaît plus judicieux de fixer le flux, facteur décisif de la filtration, que la pression qui ne détermine pas directement les performances de l'opération de filtration. Dans ce sens, la plupart des installations industrielles de microfiltration et d'ultrafiltration fonctionnent d'ailleurs à flux constant [102].

Des évolutions de colmatage très différentes entre opération à flux constant, sous faibles contraintes de cisaillement, et opération à pression constante, sous fortes contraintes de cisaillement, sont généralement observées.

A pression constante, sous fortes contraintes de cisaillement, un colmatage initial sévère est souvent observé avec une chute du flux importante dès le début de la filtration. Cette chute brutale du flux est expliquée par des pressions de travail associées à des forces de perméation très importantes qui entraînent un colmatage rapide de la membrane (d'ailleurs souvent associé à des phénomènes d'adsorption). Cependant, le système s'équilibre ensuite progressivement jusqu'à atteindre un flux quasi-stationnaire, et ce dû à l'équilibre établi entre perméation et rétrotransport favorisé par les hautes vitesses de cisaillement (cf. 2.1).

A flux constant, sous faible cisaillement à la surface membranaire, l'apport constant de matière vers la membrane entraîne des évolutions différentes du colmatage. Si le flux est assez bas, un colmatage progressif est généralement observé pendant une première phase de la filtration, et se traduit par une légère augmentation de la pression transmembranaire. A partir d'un certain moment, qui peut correspondre selon les auteurs à une durée de filtration ou à un volume de perméat défini (et ainsi un apport de matière à la membrane défini), une augmentation brusque du colmatage se produit et provoque une augmentation importante de la pression transmembranaire [103]. Cette augmentation brusque du colmatage arrive plus ou moins rapidement en fonction de la valeur du flux fixée. Elle s'explique par l'apport constant de matière sur la membrane, imposé par le flux constant, et l'absence de (ou très faible) cisaillement qui ne permet ainsi pas au système d'aboutir à un état stabilisé.

Ce colmatage sévère peut être évité en imposant un flux constant, bien défini et adapté aux conditions hydrodynamiques imposées à proximité de la membrane [102]. Cette stratégie repose sur le concept du **flux critique**, développé il y a des dizaines d'années et amplement utilisé depuis pour maîtriser le colmatage lors de la filtration à flux constant.

### 3.3.3. **Maîtrise du colmatage**

#### **Flux critique et autres stratégies pour guider le choix du flux**

Le concept du flux critique s'appuie sur la notion d'équilibre entre forces de rétrotransport et force de perméation, et repose sur l'existence d'une valeur de flux en-dessous de laquelle un régime de filtration stable est observé. Field *et al.* (1995) établissent ainsi qu'il existe « *un flux en dessous duquel un déclin de flux au cours du temps ne se produit pas et qu'au-dessus de ce flux, un colmatage est observé. Ce flux est nommé flux critique et sa valeur dépend des conditions hydrodynamiques et probablement également d'autres paramètres* » [104]. Cette définition repose sur des observations expérimentales pendant la microfiltration tangentielle de suspensions de levures et de débris cellulaires de levures qui mettent en évidence l'existence d'un régime stable de colmatage lorsque le flux de perméation est maintenu en dessous d'une certaine valeur de flux appelée flux critique.

Physiquement, ce flux critique peut être défini comme le flux à partir duquel une transition entre un régime de polarisation stable et un régime de dépôt s'opère. Tant que le flux de perméation est inférieur au flux critique, les forces répulsives compensent la force de perméation et empêchent l'accumulation de matière à la surface de la membrane, ce qui se traduit par une résistance à la perméation constante.

Lorsque le flux critique est dépassé, les forces attractives prennent le dessus sur les forces répulsives, entraînant l'accumulation continue de composés sur la membrane et la formation d'un dépôt.

Cette notion a depuis fait l'objet de nombreux travaux et différentes définitions autour du concept de flux critique ont été successivement proposées et sont résumées par la figure I – 9. Ces concepts, qui permettent de guider le choix du flux opérationnel, reposent sur des degrés différents d'équilibre à la membrane (pas de dépôt, pas de dépôt irréversible, etc.).

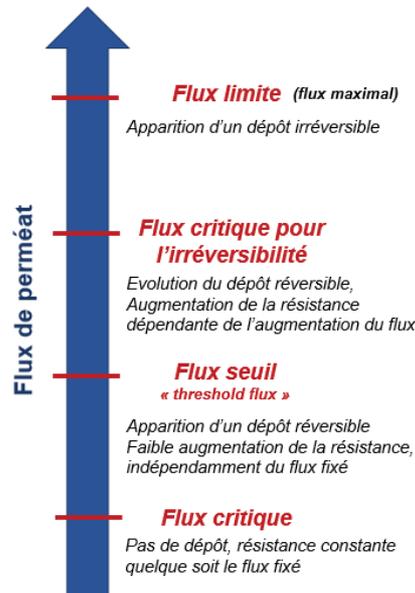


Figure I – 9 : « La famille des flux critiques ». Adaptée de [93].

La définition associée au flux critique repose sur l'hypothèse que la résistance à la perméation, et donc le colmatage, n'évoluent pas au cours du temps dans des conditions sous critiques. Le Clech *et al.* (2003) soulignent cependant dans leurs travaux que, dans certains cas, une résistance constante pendant la filtration n'est jamais observée, même à des flux très bas [105]. Ils observent néanmoins une évolution constante de cette résistance pour différents flux situés en-dessous d'une certaine valeur de flux. En s'appuyant sur ces observations, les travaux Le Clech introduisent la notion de *flux seuil* (*threshold flux*), défini comme la valeur de flux limite entre un régime pour lequel le colmatage est faible et un régime pour lequel le colmatage est important. En d'autres termes, cette valeur seuil peut être définie comme le flux au-dessus duquel le colmatage augmente de façon significative et brutale. Physiquement, ce flux seuil peut être défini comme le flux à partir duquel le dépôt formé devient assez important pour impacter significativement la productivité du procédé.

La définition de ces flux critiques ou seuils est généralement réalisée expérimentalement en imposant des paliers de flux croissants et en mesurant l'évolution de la pression transmembranaire [93]. Il est important de noter que le concept du flux seuil est particulièrement utilisé pour définir le flux opérationnel de la filtration lors d'applications industrielles. En effet, sa détermination demande moins de temps et il est par définition associé à des valeurs de flux plus hautes que celles du flux critique [93,106,107]. Dans

la même optique, d'autres concepts comme le *flux critique pour l'irréversibilité* ou encore le *flux durable (sustainable flux)* ont émergé, motivés par la nécessité opérationnelle de maîtriser le colmatage tout en assurant des rendements acceptables. Ainsi, le flux critique pour l'irréversibilité définit la limite de flux au-dessus de laquelle un colmatage irréversible s'installe et est un paramètre clef pour éviter ce phénomène nécessitant des procédures lourdes de nettoyage. Le flux durable lui ne renvoie pas nécessairement à un phénomène physique défini mais est plutôt basé sur une réalité économique. Il peut être défini comme un compromis entre une productivité élevée et un colmatage assez faible pour être maîtrisé à moindre coût.

### **Cisaillement à proximité de la surface membranaire**

Comme exposé précédemment, la définition d'un flux opératoire adéquat est un outil précieux et amplement utilisé pour contrôler le colmatage membranaire lors de la filtration par membranes immergées. Cette valeur critique de flux correspondant à un équilibre hydrodynamique défini peut néanmoins être optimisée en favorisant le cisaillement à proximité de la surface membranaire.

L'apport d'un cisaillement contrôlé peut être assurée à l'aide de diverses techniques. Parmi les techniques existantes, on peut nommer les systèmes de filtration dynamique qui rencontrent un intérêt grandissant pour des applications variées, incluant les bioréacteurs à membranes [108]. Ces systèmes sont basés sur la création d'un mouvement relatif entre la surface membranaire et le module qui la contient (ou carter), grâce à l'utilisation de membranes vibrantes ou rotatives par exemple, et permettent de favoriser les mécanismes de rétrotransport. Leur principal avantage par comparaison à la filtration tangentielle et qu'ils permettent de travailler à faible pression transmembranaire et à des taux de cisaillements élevés [109]. Cependant, ces systèmes de filtration récents sont encore peu matures et nécessitent d'être optimisés en termes de coûts et de performances.

Actuellement, la stratégie la plus utilisée au sein des systèmes immergés est l'insufflation d'air pendant l'opération de filtration. Cette insufflation d'air, à la base (ou à proximité) du module membranaire, permet en effet de favoriser une turbulence et ainsi de favoriser les forces de rétrotransport à proximité de la surface membranaire ; notons que, dans les bioréacteurs à membranes, cette aération est également utile à la biomasse, favorisant le traitement biologique si aérobie [108]. Si l'utilisation d'oxygène n'est pas envisageable dans le cas des jus de fruits, une insufflation d'azote (gaz inerte) pourrait être envisagée. Cependant, quelques travaux portant sur l'utilisation d'azote comme facteur d'augmentation du cisaillement lors de la filtration tangentielle de suspensions à base de fruits [11,21] ont souligné l'impact négatif de l'insufflation de ce gaz sur certains composés des suspensions étudiées (jus et vin d'ananas).

## 4. Bilan et positionnement de l'étude

### ***Vers une application de la filtration par membranes immergées pour la microfiltration de jus de fruits et autres extraits végétaux***

Les procédés de séparation baromembranaire connaissent une expansion fulgurante depuis des dizaines d'années dans la plupart des industries (agroalimentaire, pharmaceutique, traitement de l'eau, etc.). Cette croissance s'explique par leurs nombreux avantages vis-à-vis des techniques conventionnelles de séparation (forte sélectivité, absence d'additifs chimiques et de changement de phase, conduite du procédé à des températures relativement basses) qui leur permettent d'assurer une séparation de qualité, plus respectueuse du produit et de l'environnement. A cela s'ajoutent des coûts opérationnels relativement bas, qui leur ont permis de s'imposer rapidement comme des procédés de séparation incontournables.

Au sein du procédé de fabrication des jus de fruits et autres boissons à base de fruits, la microfiltration est particulièrement utilisée comme technique de **clarification, stabilisation athermique et concentration**. Elle permet également d'assurer le prétraitement de divers déchets inhérents à la production afin de faciliter leur valorisation *via* l'extraction de certains composés d'intérêt trouvant par la suite de nombreuses applications industrielles.

Malgré leurs divers avantages, l'expansion des procédés baromembranaires reste freinée par le **colmatage membranaire** qui s'installe pendant l'opération de filtration. Le colmatage est un phénomène complexe, qui dépend à la fois des caractéristiques physicochimiques et biochimiques de la suspension filtrée, des caractéristiques de la membrane et des conditions opératoires mises en œuvre pendant la filtration. Pendant la filtration de suspensions polydisperses comme les suspensions à base de fruits, il est souvent associé à un dépôt de particules sur la membrane, fortement dépendant de l'équilibre entre forces convectives et forces de rétrotransport.

Actuellement, la stratégie la plus employée pour maîtriser le colmatage membranaire est la mise en œuvre de conditions hydrodynamiques favorisant le rétrotransport des particules. Cette stratégie est amplement utilisée à l'échelle industrielle pour la microfiltration des suspensions à base de fruits, notamment *via* l'utilisation de la **filtration tangentielle**. Cependant, les coûts d'investissement et de fonctionnement limitent son implantation aux industries présentant de grosses capacités de production et d'investissement. En fonction des applications (et particulièrement dans le cas de produits à faible valeur ajoutée), le gain en productivité assuré par la circulation tangentielle ne justifie pas toujours la forte énergie nécessaire à la circulation des suspensions.

Ces différentes observations ont motivé le présent travail de thèse, dont le cadre général a été d'étudier la possibilité de travailler avec une configuration **membranes immergées** pour la microfiltration de

suspensions à base de fruits, incluant divers jus de fruits et coproduits. Malgré des gammes de flux plus faibles pour cette configuration que ceux obtenus en microfiltration tangentielle, ce mode de filtration, de par ses nombreux avantages, s'est développé dans le domaine de la filtration (notamment dans le domaine du traitement de l'eau) et pourrait ouvrir des alternatives à la microfiltration tangentielle des suspensions à base de fruits.

Cependant, préalablement au choix de conditions de filtration alternatives, la compréhension fine du potentiel colmatant des suspensions à base de fruits s'avère nécessaire. Au vu de la complexité et de la diversité de ces suspensions, il a semblé pertinent d'étudier comment leurs caractéristiques intrinsèques influencent leur potentiel colmatant et d'évaluer comment des conditions hydrodynamiques non usuelles peuvent modifier leur filtrabilité.

La première étape de ce travail va ainsi porter sur une caractérisation approfondie des **caractéristiques physicochimiques** de suspensions à base de fruits et de leur **filtrabilité**, en utilisant différents outils de caractérisation du colmatage permettant chacun d'amener un degré de compréhension du potentiel et du comportement colmatants de diverses suspensions à base de fruits. Un intérêt particulier sera porté aux propriétés et répartition en taille des particules des suspensions, dans l'optique de souligner l'influence de ces particules sur les comportements colmatants des suspensions, notamment lors de **filtration sous faibles contraintes de cisaillement (absence ou faible rétrotransport)**. Pour compléter l'étude, des expérimentations sur **pilotes à membranes immergées** seront menées. Colmatage et sélectivité du procédé seront évalués, et l'ensemble de ces performances seront comparées à celles d'un **pilote de filtration tangentielle**. La finalité de ce travail sera de contribuer à **dessiner un profil des suspensions** à base de fruits pour lesquelles la filtration par **membranes immergées peut être une alternative intéressante**.

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

---

## 1. Choix des suspensions

Au vu de la diversité des suspensions à base de fruits et de leur complexité biochimique et physicochimique, l'identification des paramètres intrinsèques impactant leurs potentiel et comportement colmatants apparaît très complexe. Différentes stratégies peuvent être mises en place pour évaluer cette complexité. Certains travaux choisissent de se focaliser sur l'impact d'une caractéristique précise (taux de composés phénoliques [110], taux de pectines [111], pH et force ionique [112], etc.) sur le colmatage, en travaillant notamment sur des suspensions modèles. Les conclusions portées lors de ces travaux peuvent néanmoins s'avérer parfois difficilement extrapolables à la complexité biologique des suspensions réelles. Une autre stratégie est d'étudier un grand nombre de suspensions réelles présentant des caractéristiques assez diversifiées pour permettre de dégager des grands axes de compréhension [60]. Cette stratégie a été choisie pendant cette thèse qui s'est attachée à étudier différentes suspensions à base de fruits dans l'optique de pouvoir profiler des classes de suspensions selon leurs caractéristiques et leurs potentiel et comportement colmatants. Deux grandes classes de suspensions ont été étudiées : des jus de fruits et des coproduits issus de la transformation de fruits.

### 1.1. Jus de fruits

Cinq jus de fruits largement consommés mondialement ont été étudiés: un jus de pomélos (*Citrus grandis* (L.) Osbeck), un jus d'orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), un jus de citron (*Citrus limon*), un jus d'ananas (*Ananas comosus*) et un jus de pastèque (*Citrullus lanatus*). La microfiltration des jus de fruits est amplement utilisée pour des objectifs de clarification et de fractionnement de composés d'intérêt. Concernant les jus étudiés, elle permet notamment d'obtenir (i) un perméat clarifié, riche en composés phénoliques et (ii) un rétentat concentré en caroténoïdes.

Le jus de pomélos, sur lequel une partie importante du travail de thèse s'est focalisée, a été produit à l'aide d'un extracteur semi-industriel (modèle 32, SANTOS, Vaulx-en-Velin, France) à partir de pomélos Star Ruby (Espagne). Une fois extrait, le jus a été préfiltré à travers un tamis en acier inoxydable (taille du maillage : 1 mm) afin d'éliminer les pépins et les résidus solides provenant du péricarpe du fruit. Le jus d'orange a été fabriqué directement en supermarché à l'aide d'un extracteur à jus semi-industriel. Les autres jus de fruits étudiés sont des jus de fruits industriels portant tous l'appellation « Pur jus » (composé à 100 % de jus de fruits pressés directement par des procédés d'extraction mécaniques et pouvant avoir subi un traitement de stabilisation, le plus souvent thermique (CODEX STAN 247-2005)). Ils ont été achetés auprès de différents fournisseurs présentés dans le tableau II – 1.

**Tableau II – 1 : Fournisseurs des jus de fruits industriels étudiés**

Jus de fruit	Fournisseur	Appellation	Ingrédients
Jus de pastèque	Elite Naturel (Ankara, Turquie)	Pur jus	100 % jus de pastèque*
Jus de citron	Philia (Carpentras, France)	Pur jus	100 % jus de citron*
Jus d’ananas	Joker (Mâcon, France)	Pur jus	100 % jus d’ananas

\* Issu de l'Agriculture Biologique

## 1.2. Coproduits vinicoles

Trois autres types de suspensions ont été étudiées, à savoir des suspensions issues de coproduits vinicoles : un extrait de marcs rouges, un extrait de marcs blancs et un extrait de pépins de raisins. La microfiltration est une étape clef du processus de valorisation de ces coproduits. Elle vise à clarifier les coproduits, tout en maintenant leur richesse en composés phénoliques (dont les anthocyanes font partie dans le cas de l'extrait de marcs rouges).

Ces coproduits sont générés à différentes étapes du procédé de vinification. Le marc de raisin regroupe l'ensemble des résidus solides issus de l'étape de pressurage du raisin (peaux, pépins, rafles). Il est séparé du résidu liquide (moût) avant l'étape de fermentation alcoolique pour le marc blanc, et après pour le marc rouge. Les pépins de raisin représentent environ 40 % de la base sèche des marcs [113]. Les extraits de marcs rouges, de marcs blancs et de pépins de raisins ont été obtenus auprès d'une distillerie localisée dans le sud de la France. Ils ont été fabriqués par extraction industrielle solide/liquide dans de l'eau sulfitée, après broyage des résidus solides générés pendant la fabrication du vin.

Toutes les suspensions étudiées ont été stockées à -20°C, décongelées à température ambiante (25 ± 5°C) et homogénéisées avant chaque expérience.

## 1.3. Analyses biochimiques réalisées pour l'évaluation de la sélectivité de la microfiltration

Une caractérisation biochimique des suspensions a été réalisée afin d'analyser certains composés d'intérêt que la microfiltration vise à séparer / concentrer. En fonction de chaque suspension et de ses composés d'intérêt, différentes analyses biochimiques ont été réalisées et sont décrites ci-dessous.

### 1.3.1. Composés phénoliques totaux

La teneur en composés phénoliques a été mesurée par spectrophotométrie, selon la méthode modifiée de Folin Ciocalteu. Cette méthode est basée sur une réaction d'oxydo-réduction des composés phénoliques causée par le réactif de Folin Ciocalteu, entraînant leur coloration en bleue qui est par la suite mesurée par spectrophotométrie.

Dans un premier temps, les suspensions ont été préparées selon un mélange suspension/acétone (30:70 (v/v)). 75 µL de ce mélange ont ensuite été mélangés à 425 µL d'eau distillée et à 2.5 mL de réactif de Folin Ciocalteu et mis à incuber à température ambiante. Au bout de 2 minutes, 2 mL de solution à 7.5 % de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (w/v) ont été ajoutés pour alcaliniser le milieu et catalyser la réaction d'oxydation des polyphénols et l'ensemble a été incubé à 50°C pendant 15 minutes. L'absorbance du mélange a ensuite été mesurée à 765 nm, et traduite en concentration à l'aide d'une courbe de calibration utilisant l'acide gallique comme standard. Les résultats sont exprimés en milligrammes d'équivalent acide gallique (GAE) par litre de suspension. La présence d'autres composés non phénoliques réagissant également au réactif de Folin Ciocalteu peut entraîner la surestimation plus ou moins importante de la teneur en composés phénoliques. Pour corriger ce biais, un second protocole visant à déterminer la teneur en composés non phénoliques a été suivi. 500 µL d'extrait suspension/acétone (30:70 (v/v)) ont été mélangés à 3.5 mL d'eau et chargés sur une cartouche OASIS qui grâce à son équilibre hydrophile-lipophile retient les composés phénoliques (molécules amphiphiles) et ne laissent passer que les composés non phénoliques. L'extrait résultant ne contient alors plus que les composés susceptibles d'interférer avec le réactif Folin Ciocalteu. Il est alors à son tour mélangé avec ce réactif, puis alcalinisé. La mesure de son absorbance a ensuite permis de calculer la teneur en composés phénoliques réelle par soustraction.

### 1.3.2. Anthocyanes totales

La teneur totale en anthocyanes monomériques a été déterminée à l'aide de la méthode de pH différentiel [114]. L'absorbance de l'échantillon a été mesurée à pH 1.0 et à pH 4.5 à la longueur d'onde d'absorption maximale (510 nm) et à 700 nm pour corriger le bruit de fond à l'aide d'un spectrophotomètre (UV 2450, Shimadzu, Kyoto, Japon). Ces mesures ont permis de calculer l'absorbance de l'échantillon (équation II – 1) :

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH4.5} \quad (\text{II} - 1)$$

La teneur totale en anthocyanes a été calculée à l'aide de l'équation II – 2 et exprimée en équivalent malvidine-3-glucoside (mg.L<sup>-1</sup>) :

$$C = \frac{A \times MW \times DF}{\epsilon \times l} \times 10^3 \quad (\text{II} - 2)$$

Avec *MW* la masse moléculaire de la malvidine-3-glucoside (463.3 g.mol<sup>-1</sup>)

*ε* le coefficient d'extinction molaire de la malvidine-3-glucoside (28000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

*DF* le facteur de dilution

*l* la longueur du trajet optique de la cuve (1.0 cm)

### 1.3.3. Caroténoïdes (lycopène et β-carotène)

L'analyse des caroténoïdes s'est basée sur la quantification de deux caroténoïdes majoritaires dans le jus de pomélos (β-carotène et lycopène) et s'est divisée en deux étapes : une première étape d'extraction des caroténoïdes et une seconde étape de quantification par HPLC.

Les caroténoïdes ont été extraits à partir des échantillons à l'aide de deux étapes successives d'extraction utilisant un mélange éthanol/hexane (4/3 (v/v)) contenant 0.1 % d'hydroxytoluène butylé (BHT) comme antioxydant, sous agitation [115,116]. A chaque étape, les résidus ont été séparés de la phase liquide par filtration sur un entonnoir filtrant. De l'éthanol et de l'hexane ont été utilisés successivement pour laver le résidu. Les phases organiques ont été transvasées dans une ampoule à décanter et lavées successivement avec une solution de chlorure de sodium à 10% (rôle) et de l'eau distillée. La phase aqueuse a été enlevée et l'extrait hexanique a été collecté et séché dans un évaporateur rotatif sous vide à 30 °C. Les extraits de caroténoïdes séchés ont ensuite été dissous dans 1 mL de solution de dichloromethane/méthyl *tert*-butyl ether/méthanol (50/40/10 (v/v/v)).

L'analyse des caroténoïdes a ensuite été réalisée à l'aide d'un système de chromatographie en phase liquide à haute performance (Agilent 1100, Massy, France), équipé d'un détecteur à barrette de diodes. L'analyse a été réalisée en suivant le protocole décrit par Polidori *et al.* (2018) [116]. La séparation des caroténoïdes a été réalisée à l'aide d'une colonne de séparation C30 YMC (250 × 4.6 mm i.d., 5 µm, YMC Europe GMBH, Allemagne). La phase mobile est définie par le mélange de trois éluants dont les proportions respectives changent au cours du gradient d'élution: l'eau (éluant A), le méthanol (éluant B) et le méthyl *tert*-butyl éther (éluant C). Le gradient d'élution a été réalisé comme suit : 0 – 5 min : solution A/B (40/60 (v/v)); 5 – 10 min : solution A/B (20/80 (v/v)); 10 – 60 min : solution A/B/C (4/81/15 (v/v/v)); 60 – 71 min : solution A/B/C (4/11/85 (v/v/v)); 71 – 72 min : solution B, puis de nouveau solution A/B (40/60 (v/v)) pour équilibrage. Le débit a été fixé à 1 mL.min<sup>-1</sup>, la température de la colonne à 25°C et le volume d'injection à 20 µL. La détection des caroténoïdes a été réalisée en suivant l'absorbance à 450 nm pour le β-carotène et à 470 nm pour le lycopène. Les caroténoïdes ont ensuite été quantifiés à partir de droites d'étalonnage réalisées à l'aide d'étalons de β-carotène et de lycopène.

## **2. Caractérisation physicochimique et caractérisation du potentiel colmatant des suspensions étudiées**

La diversité des suspensions étudiées a été appréhendée par l'analyse de certaines de leurs caractéristiques physicochimiques, associées à des essais permettant de décrire leur comportement (écoulement, filtrabilité). La partie qui suit (partie 2.1.) s'attache à décrire les caractéristiques physicochimiques des suspensions, en lien avec leurs *phases dispersantes* (extrait sec soluble, titre alcoométrique volumique, acidité totale) et leurs *phases dispersées* (turbidité, taux de SIS, répartition en taille). Les caractéristiques globales des suspensions, notamment leurs comportements rhéologiques, y sont également évalués. La caractérisation du potentiel colmatant des suspensions est ensuite proposée dans la partie 2.2.

## 2.1. Caractérisation physicochimique

### 2.1.1. Caractéristiques en lien avec la phase dispersante

#### Extrait sec soluble

L'extrait sec soluble représente la matière sèche des composés solubles de la suspension (sucres, acides organiques, acides aminés, minéraux, etc.). Il est souvent déterminé par réfractométrie *via* la mesure du degré Brix. Cette mesure est basée sur la réfraction de la lumière par les solutés de la suspension. Plus la concentration en matières sèches solubles est élevée, plus la réfraction est importante. Dans le cas des jus de fruits dans lesquels le sucre est largement majoritaire devant les autres composés solubles, le degré Brix est souvent assimilé à la teneur en sucres du milieu et est traduit comme la masse de sucre présente dans 100 g de jus. Dans les coproduits vinicoles pour lesquels un processus de fermentation a commencé, la présence d'éthanol qui présente un indice de réfraction plus haut ( $n = 1.361$ ) que l'eau ( $n = 1.333$ ) entraîne la lecture d'un degré Brix surévalué. Pour ces produits, l'extrait sec soluble doit être corrigé en intégrant la concentration en éthanol (évaluée ci-dessous par la mesure du titre alcoométrique volumique). Les mesures de Brix ont été réalisées à l'aide d'un réfractomètre numérique (Pocket PAL-1, 0-53% Brix, ATAGO, Tokyo, Japon), à température ambiante sur quelques gouttes de suspension et après étalonnage à l'eau distillée. Les résultats sont exprimés en °Brix.

#### Titre Alcoométrique Volumique (TAV)

Le titre alcoométrique volumique des coproduits vinicoles a été déterminé par densimétrie après distillation des extraits suivant les protocoles de l'organisation internationale de la vigne et du vin (OIV). La distillation a été réalisée par entraînement à la vapeur sur des extraits préalablement alcalinisés par une solution d'hydroxyde de calcium. Elle a permis d'extraire l'alcool éthylique (ainsi que divers alcools et esters) d'un volume connu d'extrait. Le distillat a ensuite été ramené au volume initial par ajout d'eau distillée, permettant d'obtenir un mélange hydroalcoolique de même titre alcoolique que l'extrait initial. Puis, la masse volumique apparente du mélange à une température donnée a été déterminée. Des tables de correspondance ont ensuite permis de remonter au taux alcoométrique volumique (% vol).

#### Acidité totale

L'acidité titrable est une mesure de la concentration totale d'acide qui s'exprime en gramme d'acide majoritaire par litre de suspension. Elle a été mesurée par titrage à la soude 0.1 N à l'aide d'un titrateur (modèle Titroline, Schott Schweiz AG, St. Gallen, Suisse) préalablement étalonné à l'aide de deux solutions tampons de pH 4 et pH 7. Afin de ne pas biaiser la mesure par la prise en compte de l'acide carbonique, les coproduits vinicoles ont été au préalable débarrassés de leur dioxyde de carbone par agitation sous vide. Pour les jus de fruits, la mesure a été réalisée directement sur les échantillons bruts. Le pH initial a été mesuré en début de dosage. La titration a été réalisée sur un volume défini de suspension ( $V_{suspension}$ ) et a consisté à déterminer le volume de soude nécessaire ( $V_{NaOH}$ ) pour atteindre

un pH de 8.3 dans le cas des jus de fruits [18], et un pH 7 dans le cas des coproduits vinicoles (basé sur les protocole de l'OIV). Les acidités titrables de chaque suspension ont ensuite été calculées à l'aide de l'équation (II – 3) :

$$AT = \frac{0.1 \times V_{NaOH} \times MM_{acide\ majoritaire}}{n_{acide\ majoritaire} \times V_{suspension}} \quad (II - 3)$$

Avec  $MM_{acide\ majoritaire}$  la masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ ) de l'acide majoritaire

$n_{acide\ majoritaire}$  le nombre de fonction acide de l'acide majoritaire ( $l$ )

Ces données propres à chaque suspension étudiée sont reportées dans le tableau II – 2.

**Tableau II – 2 : Acides majoritaires dans les suspensions étudiées.**

Fruit	Acide majoritaire	$n$	Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )
<b>Pomelos</b>			
Citron	Citrique	3	192.124
Orange			
<b>Ananas</b>			
Raisin	Tartrique	2	150.087
Pastèque	Malique	2	134.087

**La caractérisation en lien avec la phase soluble des suspensions a été complétée par une caractérisation de la phase dispersée, au travers notamment de l'analyse de la répartition en taille des particules, qui joue un rôle clef sur le colmatage.**

### 2.1.2. Caractérisation de la phase dispersée

Les matières en suspension, plus communément appelées *solides insolubles en suspensions* (SIS) dans le domaine des jus de fruits, constituent une classe de composés importante des suspensions à base de fruits. Si au niveau quantitatif ils sont minoritaires face aux composés solubles (notamment le sucre), leur présence impacte grandement les propriétés des suspensions à base de fruits, en particulier leur turbidité. Leur élimination totale ou partielle est ciblée par la microfiltration qui vise à réduire la turbidité du perméat dans le cas des jus de fruits comme dans le cas des coproduits vinicoles. Ils sont donc en théorie retenus par la membrane et présentent donc un potentiel colmatant important, d'où l'intérêt de les caractériser pour mieux comprendre le comportement de la suspension pendant sa microfiltration. La phase dispersée des suspensions étudiées a tout d'abord été caractérisée globalement par des mesures de turbidité. Puis, les concentrations massiques en SIS et la répartition en taille de ces derniers ont été étudiées pour chaque suspension.

## **Turbidité**

La turbidité est définie comme « la réduction de transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes » (NF EN ISO 7027, 2010) et est donc intimement liée à la présence de SIS. Elle résulte d'interactions entre ondes lumineuses et particules en suspension qui vont définir la propriété d'une suspension à diffuser et/ou absorber la lumière incidente. La turbidité d'une suspension dépend de nombreux facteurs : le nombre de particules en suspension, leur taille, leur forme, leur indice de réfraction dans le liquide dans lequel elles sont en suspension ou encore la longueur d'onde de la lumière incidente. Elle permet néanmoins d'estimer indirectement la concentration de particules polydisperses en suspension, et apparaît donc être un paramètre pertinent pour quantifier indirectement les SIS des suspensions étudiées [20].

Pendant ces travaux, la mesure de la turbidité a été faite par néphélométrie qui consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffusée sous un angle de 90° par rapport à la lumière incidente. La mesure de turbidité a été réalisée à l'aide d'un turbidimètre (modèle LP 2000, Hanna instruments, Szeged, Hongrie) à une longueur d'onde de 890 nm et après étalonnage préalable à l'aide de deux solutions de formazine standards (0 et 10 NTU). Lorsque les turbidités mesurées sur les suspensions brutes étaient trop élevées et sortaient du domaine de précision du turbidimètre (0 – 50 NTU), les suspensions ont été diluées avant la mesure.

## **Caractérisation des SIS**

### **Définition et détermination de la concentration massique en SIS**

La détermination de la concentration massique (ou taux) en SIS s'appuie principalement sur une étape de centrifugation ou de filtration de la suspension visant à séparer les solides insolubles de la phase soluble. Quel que soit le domaine considéré (jus de fruits, vins, eau) et la méthode de séparation utilisée, le protocole de détermination du taux de SIS laisse une liberté de choix de conditions opératoires au manipulateur, la détermination des conditions de filtration (seuil de coupure du filtre) et de centrifugation (vitesse d'accélération, durée d'accélération) restant à son appréciation. Les SIS étant définis comme étant majoritairement responsables de la turbidité des suspensions, un critère a été défini pour déterminer le degré de séparation nécessaire à la quantification du taux de SIS : les conditions de séparation fixées doivent permettre de réduire d'au moins 90 % la turbidité de la suspension.

Pendant ces travaux, la centrifugation a été choisie comme méthode de séparation plutôt que la filtration, cette dernière nécessitant des expériences plus lourdes en temps et en matériel. Au cours de la centrifugation, la taille des particules séparées (exprimée au travers de leur diamètre  $d$ ) est dictée par l'accélération imposée, le temps de centrifugation (qui impose, pour un tube de centrifugation de hauteur connue, la vitesse de sédimentation), la différence de masse volumique entre les particules de la suspension et la phase soluble, et la viscosité de la phase dispersante.

En supposant que les particules sont peu nombreuses, sphériques et toutes de même masse volumique, la séparation peut être décrite par la loi de Stokes (équation II – 4) :

$$v_{sed} = \frac{2 \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times g \times (\rho_p - \rho_m)}{9 \times \mu_m} \quad (\text{II} - 4)$$

Avec  $v_{sed}$  la vitesse de sédimentation des particules ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$d$  le diamètre des particules (m)

$g$  l'accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ )

$\rho_p$  la masse volumique de la phase dispersée (particules) ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\mu_m$  et  $\rho_m$  la viscosité dynamique ( $\text{Pa.s}$ ) et la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) du milieu dispersant, respectivement.

En théorie, la centrifugation permet ainsi d'obtenir (i) un culot contenant les particules de diamètre supérieur à  $d$  et (ii) un surnageant composé de particules de diamètre inférieur à  $d$ .

Afin de définir les conditions de centrifugation permettant d'isoler les SIS dans le culot, différents couples accélération/temps ont été testés pour chaque suspension. Leur aptitude à réduire la turbidité de la suspension initiale ( $NTU_{ini}$ ) a été évaluée en mesurant la turbidité du surnageant résiduel ( $NTU_{<d}$ ).

Pour chaque suspension, les conditions de centrifugation ont été validées dès lors que le ratio  $\frac{NTU_{ini} - NTU_{<d}}{NTU_{ini}} \times 100$  était supérieur à 90 %. Les différents couples retenus sont **18 000 g / 30 minutes** pour les coproduits vinicoles et **3000 g / 20 minutes** pour les jus de fruits. Dans ces conditions de centrifugation, le diamètre  $d$  dit diamètre de coupure correspond au diamètre des plus petits SIS et est noté  $d_{SIS}$ .

Une fois les conditions de centrifugation validées, un rinçage du culot a été effectué, ce dernier contenant encore des composés solubles présents dans l'eau interstitielle et qui peuvent grandement biaiser la mesure au vu du taux de sucre important des suspensions étudiées (notamment les jus). Deux lavages successifs ont ainsi été réalisés, par ajout d'eau distillée, homogénéisation, centrifugation puis élimination du surnageant. Le culot lavé a ensuite été récupéré et mis à sécher à l'étuve à 103°C. Au bout de 24 h, la pesée du résidu sec a permis de déterminer le taux de SIS par litre pour chaque suspension ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

### Répartition en taille des SIS

Comme souligné dans l'état de l'art, la formation du colmatage est intimement liée à l'équilibre des forces de perméation et de rétrotransport lors de la filtration, qui dépend lui-même de la taille des particules et des conditions opératoires. La caractérisation de la répartition en taille des SIS peut ainsi

s'avérer très utile pour comprendre les comportements colmatants des suspensions lors de microfiltrations.

### ***Distribution en taille des particules (granulométrie laser)***

La détermination de la distribution en taille des particules des suspensions a été réalisée par granulométrie laser (modèle Mastersizer 3000, Malvern Instruments Limited, Worcestershire, Royaume-Unis). Comme la turbidité, la granulométrie laser est basée sur l'analyse de la diffraction de la lumière par les particules. Elle repose sur deux principes de diffraction de la lumière : (i) la quantité de lumière diffractée par une particule est proportionnelle à sa taille et (ii) l'angle de diffraction est inversement proportionnel à sa taille. La détermination de la distribution en taille des particules consiste donc à faire traverser un échantillon de particules dispersées par un faisceau laser et à mesurer la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée. Il en découle une image de diffraction à partir de laquelle est calculée une distribution de la taille des particules. Pour cela, l'image de diffraction est transformée selon une procédure mathématique appropriée (théorie de Mie ou de Fraunhofer). Il en résulte une distribution de particules en volume, s'appuyant sur les diamètres des sphères de volume équivalent. Cette méthode de mesure permet donc d'obtenir une distribution en volume des tailles des particules, et non en nombre.

Différents indicateurs peuvent être calculés à partir de cette distribution en taille des particules afin d'intégrer l'information en un seul paramètre. Les diamètres statistiques  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  indiquent les diamètres pour lesquels 10 %, 50 % et 90 % du volume des particules de la suspension sont de diamètres inférieurs, respectivement. Le diamètre surfacique moyen ( $D_{[3,2]}$ ), ou diamètre de Sauter, indique le diamètre de particules qui développeraient un rapport volume/surface identique à celui développé par toutes les particules de l'échantillon. Le diamètre volumique moyen ( $D_{[4,3]}$ ) indique le diamètre de particules dont le volume correspond au volume moyen de toutes les particules de l'échantillon. Le span ( $\sigma$ ) qui caractérise la polydispersité de la suspension analysée peut également être calculé (équation II – 5) :

$$\sigma = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (\text{II} - 5)$$

La granulométrie laser permet de détecter des particules ayant un diamètre allant de 10 nm à 3.5  $\mu\text{m}$  ; dans le cadre de cette thèse, il s'agit d'analyser les distributions en taille des SIS des suspensions étudiées. Pour toutes les suspensions, des indices de réfraction communs de 1.73 et 1.33 ont été utilisés pour les particules et pour la phase liquide, respectivement. Un indice d'absorption de 0.1 a été choisi pour les particules. Différents paramètres ont été optimisés afin de garantir une mesure fiable, notamment le pourcentage d'obscurcissement (dilution de l'échantillon) et l'agitation. En fonction de la suspension, l'obscurcissement oscillait entre 14 et 42 %, et l'agitation entre 1500 et 2500 rpm. Il a été systématiquement vérifié que cette agitation ne modifiait pas la taille des particules des suspensions étudiées.

### Approche de la répartition des SIS par la centrifugation couplée aux mesures de turbidité

L'analyse des suspensions par granulométrie laser a permis de mettre en évidence des classes de taille de SIS majoritaires en volume. L'interprétation volumique de l'image de diffraction peut conduire à une représentation importante des gros composés et ce même s'ils ne sont présents qu'à faible concentration. Au contraire, la distribution en taille des particules peut indiquer une faible présence volumique des petits composés qui peuvent néanmoins être présents en quantité importante. Afin d'enrichir les informations apportées par la granulométrie laser sur la répartition en taille des SIS, une stratégie a été développée pendant la thèse pour apporter un angle de description différent de la répartition en taille des SIS.

Cette stratégie repose sur un fractionnement de la suspension par une opération de centrifugation douce (500 g / 2 minutes). Les SIS peuvent ainsi être fractionnés en deux classes de tailles : (i) les SIS de tailles inférieures au diamètre de coupure de la centrifugation  $d_{500/2}$  qui restent en suspension dans le surnageant et lui confèrent une turbidité notée  $NTU_{<d_{500/2}}$  mesurée à l'issue de la centrifugation et (ii) les SIS de tailles supérieures à  $d_{500/2}$  qui forment le culot et sont supposés être responsables d'une turbidité notée  $NTU_{>d_{500/2}}$  calculée en posant l'hypothèse que la turbidité est une grandeur extensive (équation II – 6) :

$$NTU_{ini} = NTU_{<d_{500/2}} + NTU_{>d_{500/2}} \quad (II - 6)$$

La concentration des SIS dans ces deux classes de taille a été indirectement estimée par le calcul de turbidités dites spécifiques, qui représentent les pourcentages de participation à la turbidité des différentes classes ( $C_{NTU < d_{500/2}}$  et  $C_{NTU > d_{500/2}}$ ) et qui ont été calculées comme suit (équations II – 7 & 8) :

$$C_{NTU < d_{500/2}} = \frac{NTU_{<d_{500/2}}}{NTU_{SIS}} \times 100 \quad (II - 7)$$

$$C_{NTU > d_{500/2}} = \frac{NTU_{>d_{500/2}}}{NTU_{SIS}} \times 100 \quad (II - 8)$$

Afin d'y associer une information en termes de répartition en taille,  $d_{SIS}$  et  $d_{500/2}$  ont été estimés à l'aide de la loi de Stokes (équation II – 5). Pour cela, la vitesse de chute des particules  $v_{sed}$  a été calculée comme le ratio entre la hauteur du tube de centrifugation (hauteur du liquide : 7 cm) et le temps de centrifugation. La viscosité dynamique  $\rho_m$  et la densité massique de la phase dispersante  $\mu_m$  ont été considérées comme étant proches de celles d'un surnageant issu d'une centrifugation 18 000 g / 60 min.

La masse volumique des particules  $\rho_p$  a été estimée à l'aide de l'équation (II – 9) :

$$\rho_s = c_v \rho_p + (1 - c_v) \times \rho_m \quad (II - 9)$$

Avec  $\rho_s$  la masse volumique de la suspension ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$c_v$  la fraction volumique de la phase dispersée (particules) (/)

Pour le calcul de la fraction volumique des particules ( $c_v$ ), l'équation de Thomas a été choisie devant les équation de Steimour et d' Einstein plus généralement utilisées. Elle présente en effet un domaine de validité (particules allant de 0.099  $\mu\text{m}$  à 435  $\mu\text{m}$  et fraction volumique de 0 à 62.5 %) plus proche des suspensions étudiées que les équations plus conventionnelles (suspensions diluées avec fraction volumique entre 0 et 4 % et/ou petites particules < 2  $\mu\text{m}$ ) :

$$\mu_s = \mu_m (1 + 2.5c_v + 10.05c_v^2 + 0.00273 \exp(16.6c_v)) \quad (\text{II} - 10)$$

Avec  $\mu_s$  la viscosité dynamique de la suspension (Pa.s).

Les viscosités des suspensions ( $\mu_s$ ) et de leurs phases dispersantes ( $\mu_m$ ) (surnageant 18 000 g / 60 minutes) ont été déterminées par mesures rhéologiques (voir protocole ci-après). Les masses volumiques des suspensions ( $\rho_s$ ) et de leurs phases dispersantes ( $\rho_m$ ) ont été mesurées par densimétrie.

**Les paramètres définis précédemment conditionnent le comportement des suspensions à base de fruits face à des sollicitations physiques. L'étude de ce comportement *via* des paramètres comme la viscosité peut apporter un degré de compréhension supplémentaire à leur comportement lors de la filtration.**

### **2.1.3. Caractéristiques globales : matières sèches totales et comportement à l'écoulement**

#### **Matières sèches totales**

La matière sèche totale d'une suspension représente la matière organique et minérale de la suspension après évaporation de l'eau. Elle regroupe les constituants initialement présents sous forme soluble et insoluble. La quantification de la matière sèche totale repose sur une pesée différentielle du produit avant et après élimination de l'eau par séchage à l'étuve. La température fixée pour évaporer l'eau est un point critique. En effet, plus les températures sont élevées, plus la réaction de Maillard est rapide. Cette dernière conduit à une libération d'eau pouvant biaiser la mesure en entraînant une sous-estimation plus ou moins importante de la matière sèche du produit. La matière sèche des suspensions étudiées a donc été déterminée sur 5 ml de suspension après deux séchages successifs. Un premier séchage à 50°C sous vide pendant 24 h a été réalisé permettant d'évaporer la majeure partie de l'eau et ainsi de minimiser la réaction de Maillard. Puis un second séchage a été réalisé à 103 °C pendant 24 h afin d'achever l'évaporation. La matière sèche totale correspond au rapport de la masse du résidu sec sur le volume de la suspension ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

## **Comportement rhéologique**

Le comportement à l'écoulement des suspensions a été apprécié au travers de mesures rhéologiques. La rhéologie étudie les déformations et l'écoulement de la matière sous l'effet de contraintes qui lui sont appliquées. Elle permet d'analyser les comportements mécaniques de la matière et trouve de nombreuses applications dans des domaines variés.

Dans le cas des suspensions étudiées, l'analyse du comportement rhéologique a consisté à réaliser des tests en mode écoulement permettant de caractériser leurs comportements (newtonien, rhéofluidifiant, rhéoépaississant) et de déterminer leurs viscosités dynamiques. La viscosité d'une suspension peut être définie comme la résistance à l'écoulement d'une quantité de matière soumise à un écoulement laminaire. Elle correspond en chaque point du rhéogramme au rapport entre la contrainte de cisaillement ( $\tau$ , Pa) et la vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ , s<sup>-1</sup>).

La mesure en mode écoulement consiste à imposer un gradient de vitesse de cisaillement à la suspension et à suivre l'évolution de la contrainte de cisaillement. Le gradient de vitesse de cisaillement est assuré en plaçant la suspension entre deux surfaces solides dont l'une est immobile et l'autre est en rotation selon une vitesse définie. Un rhéogramme est alors obtenu, et traduit l'évolution de la viscosité ou de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement. Ce rhéogramme permet de modéliser le comportement rhéologique de la suspension. Lorsqu'une relation linéaire existe entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement, le fluide présente un comportement newtonien et sa viscosité est constante quelle que soit la contrainte appliquée (dans le domaine d'écoulement laminaire). Dans le cas de fluides non newtoniens, il n'y a pas de linéarité entre la contrainte et la vitesse de cisaillement ; la viscosité diminue (fluide rhéofluidifiant) ou augmente (fluide rhéoépaississant) lorsque la vitesse de cisaillement augmente.

Les mesures rhéologiques en mode écoulement ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de type Physica (modèle MCR301, Anton Paar GmbH, Graz, Autriche), équipé d'un module de mesure à géométrie de couette (double gap, réf. DG27 / T2000 / SS), relié à un logiciel Rheoplus pour l'acquisition des données. La température a été réglée à 25 °C à l'aide d'un système à effet Peltier couplé à un réfrigérant (Viscotherm VT2, Anton Paar GmbH, Graz, Autriche). Le comportement rhéologique des suspensions a été caractérisé en imposant une augmentation logarithmique de la vitesse de cisaillement de 0.01 s<sup>-1</sup> à 1000 s<sup>-1</sup>.

**Les mesures rhéologiques renseignent sur le comportement des suspensions lors de leur écoulement et sur leurs viscosités sous sollicitations. Ces paramètres, associés aux caractéristiques physicochimiques de la phase soluble et de la phase en suspension, permettent d'obtenir une description fine des suspensions étudiées et seront susceptibles d'aider à la compréhension du potentiel colmatant dont les modes d'évaluation sont présentés ci-dessous.**

## 2.2. Potentiel colmatant

### 2.2.1. Estimation du temps de succion capillaire (CST)

La mesure du temps de succion capillaire (CST) est une méthode rapide et simple pour appréhender la filtrabilité des boues (ou suspensions chargées), elle est peu conventionnelle dans le domaine des jus. Un échantillon de la suspension est déposée sur un papier filtre absorbant de porosité donnée et un dispositif mesure le temps que met l'eau interstitielle de la suspension pour parcourir une distance donnée. La séparation repose ainsi sur le pouvoir de succion capillaire du papier filtre hydrophile vis-à-vis de la suspension. Le temps relevé dit temps de succion capillaire est un indicateur amplement utilisé dans le domaine des boues pour évaluer leur potentiel colmatant. Les mesures de CST ont été effectuées à l'aide d'un CST-mètre (Modèle 319, Triton Electronics Limited, Essex, Angleterre) et sont exprimées en secondes.

Cette estimation de la filtrabilité est cependant une méthode controversée car quelquefois peu corrélable au comportement à la filtration observée à l'échelle laboratoire ou pilote. Ont ainsi été privilégiés des essais de filtration à l'échelle laboratoire, à l'aide de cellule de filtration.

### 2.2.2. Estimation de la filtrabilité au travers de cellule de filtration

#### Description de la cellule de filtration frontale

Les essais de filtrabilité ont été réalisés dans une cellule de filtration frontale (modèle Amicon 8050, Millipore, Massachusetts, États-Unis) schématisée par la figure II – 1.

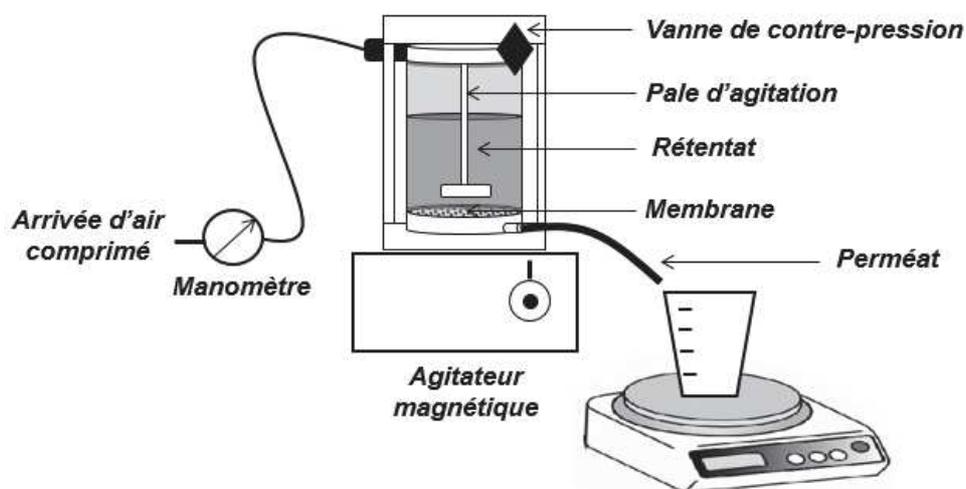


Figure II – 1 : Schéma de la cellule de filtration frontale utilisée.

La cellule utilisée a une capacité maximale de 50 mL et est mise sous pression par le biais d'une arrivée d'air comprimé. La filtration est effectuée à pression constante, la valeur de cette dernière étant réglée avant filtration à l'aide d'un manomètre. Un barreau aimanté couplé à un agitateur magnétique à vitesse variable peut être associé au système afin d'étudier l'effet du cisaillement sur le colmatage au cours de la filtration. Les essais de filtration s'effectuent à température ambiante ( $25 \pm 2$  °C), le produit filtré étant porté à cette température avant filtration.

La cellule accueille à sa base une membrane plane de diamètre  $47.10^{-3}$  m et de surface filtrante de  $1.7.10^{-3}$  m<sup>2</sup>. Différentes membranes ont été utilisées pendant la thèse ; leurs caractéristiques principales sont présentées dans le tableau (II – 3). Une nouvelle membrane a été utilisée à chaque filtration.

**Tableau II – 3 : Caractéristiques des membranes utilisées pour caractériser la filtrabilité des suspensions.**

<b>Fabricant</b>	Sartorius (Allemagne)	GE Healthcare (Etats-Unis)	Sartorius (Allemagne)	Sartorius (Allemagne)
<b>Configuration</b>	Plane	Plane	Plane	Plane
<b>Diamètre des pores/seuil de coupure</b>	0.1 µm	0.1 µm	100 kDa	10 kDa
<b>Matériau</b>	PES	Alumine	PES	PES
<b>Résistance intrinsèque de la membrane <math>R_m^*</math> (m<sup>-1</sup>)</b>	$1.8 \times 10^{11}$	$3.1 \times 10^{11}$	$1.2 \times 10^{12}$	$3.6 \times 10^{12}$
<b>Perméabilité à l'eau à 25°C * (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup>)</b>	$1980 \pm 180$	1160	$315 \pm 30$	$100 \pm 15$
<b>Surface filtrante (m<sup>2</sup>)</b>	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$

\* Déterminées expérimentalement

### **Mode opératoire**

Les essais de filtration sont réalisés à facteur de réduction volumique (FRV) croissants jusqu'à filtration totale de la suspension introduite dans la cellule. Au cours de la filtration, l'évolution de la masse de perméat a été mesurée à l'aide d'une balance Precisa (modèle LX 1200 C, Dietikon, Suisse) reliée à un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition. L'acquisition a été réalisée en continue pendant la filtration jusqu'à stabilisation de la masse de perméat récoltée. Le suivi de la masse cumulée permet d'accéder à l'évolution du volume cumulé de perméat récolté  $V$  (m<sup>3</sup>) au cours de la filtration en considérant la masse volumique du perméat. Par la suite, l'évolution du flux de perméat  $J$  (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) au cours du temps  $t$  (s) peut être déterminée à l'aide de l'équation (II – 11) :

$$J = \frac{dV}{A \times dt} \quad (\text{II – 11})$$

Avec  $A$  la surface membranaire (m<sup>2</sup>)

A partir de l'évolution du flux de perméat dans le temps, différents indicateurs peuvent être calculés afin de représenter la filtrabilité d'une suspension par un paramètre. Il s'agit notamment de moyennes faites sur différents tronçons de la courbe d'évolution du flux en fonction du temps : par exemple le flux initial

(moyenne des flux pendant les premiers temps de la filtration) ou encore le flux moyen (moyenne des flux sur l'intégralité de la filtration).

Dans ces travaux, la filtrabilité des suspensions étudiées a été évaluée par le calcul d'une moyenne des flux relevés à partir d'un FRV de 2 ou 3 jusqu'à la fin de la filtration. Ce FRV de 2 ou 3 correspond au moment où la baisse du flux tend vers un régime quasi-stationnaire (un flux constant n'est pas atteint en filtration frontale à pression constante). En comparaison à d'autres paramètres tels que le flux initial ou le flux total moyen, ce flux moyen calculé sur une portion plus stabilisée de la filtration semble plus représentatif du comportement colmatant des suspensions étudiées lors de leurs filtrations.

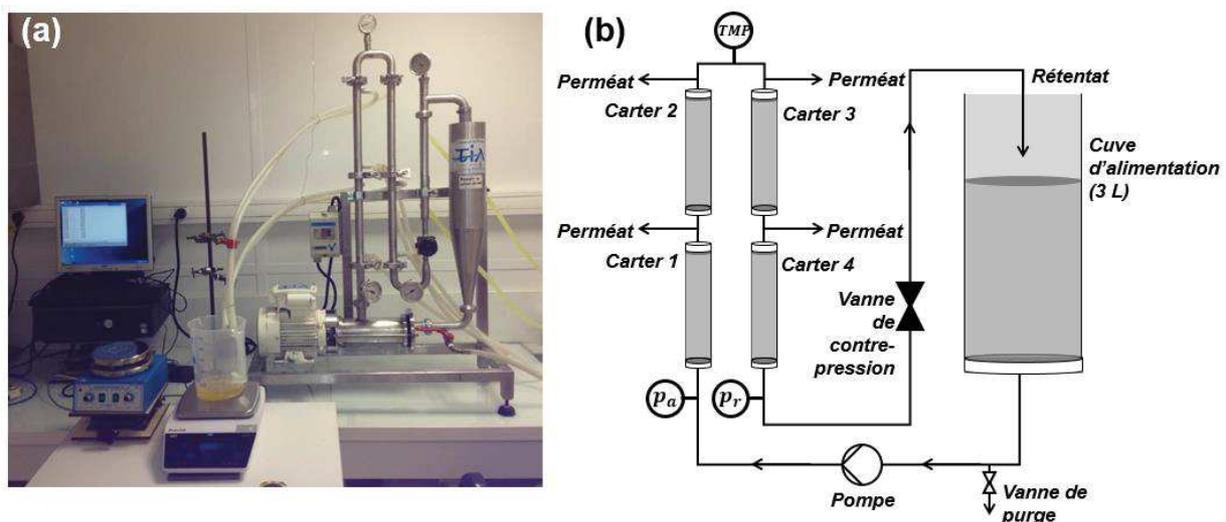
### 3. Filtrations à l'échelle pilote : Matériels et procédures

Les filtrations à l'échelle pilote ont été réalisées à l'aide de deux pilotes de laboratoire : un pilote de filtration à membranes immergées et un pilote de filtration tangentielle à membranes tubulaires.

#### 3.1. Pilote de filtration tangentielle par membranes tubulaires

##### 3.1.1. Description du pilote

Les expériences de filtration tangentielle ont été réalisées à l'aide d'un pilote de laboratoire (TIA, Bollène, France) présenté par la figure II – 2.



Le dispositif se compose d'une cuve d'alimentation d'une capacité de 3 L, reliée à quatre carters montés en série. L'ensemble est en acier inoxydable. Chaque carter contient une membrane mono-tubulaire dont les principales caractéristiques sont reportées dans le tableau II – 4.

**Tableau II – 4** : Caractéristiques des membranes mono-tubulaires utilisées.

<b>Fournisseur</b>	Pall Exekia (France)
<b>Configuration</b>	Mono-tubulaire
<b>Diamètre des pores (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0.1
<b>Matériau</b>	Alumine
<b>Résistance membranaire <math>R_m^*</math> (<math>\text{m}^{-1}</math>)</b>	$1.6 \times 10^{12}$
<b>Perméabilité à l'eau à 25°C * (<math>\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1}</math>)</b>	225
<b>Surface membranaire (<math>\text{m}^2</math>)</b>	$5.5 \times 10^{-3}$
<b>Diamètre interne</b>	$7.0 \times 10^{-3}$
<b>Longueur (m)</b>	0.25

\* Déterminées expérimentalement

La mise en circulation tangentielle de la suspension est assurée par une pompe volumétrique à rotor excentré (modèle PCM, Moineau, Levallois-Perret, France). La pompe volumétrique permet également de maintenir l'équipement sous pression et donc d'assurer la perméation à travers la membrane (filtration interne-externe). La pression transmembranaire ( $TMP$ ) est réglée à l'aide d'une vanne de contre-pression placée entre le carter 4 et la cuve d'alimentation. Sa valeur est vérifiée à l'aide de 2 manomètres placés à l'entrée du carter 1 ( $p_a$ , pression côté alimentation) et à la sortie du carter 4 ( $p_r$ , pression côté rétentat), et peut se calculer selon l'équation (II – 12), en intégrant  $p_p$  la pression côté perméat (soit la pression atmosphérique) :

$$TMP = \frac{p_a + p_r}{2} - p_p \quad (\text{II} - 12)$$

Un échangeur de chaleur à double enveloppe (non représenté sur la figure II – 2) permet de réguler la température de la suspension pendant la filtration. Il est alimenté par un liquide de refroidissement dont la température est contrôlée par un cryostat (modèle F34, Julabo GmbH, Seelbach, Allemagne).

### 3.1.2. Mode opératoire

Les opérations de filtrations sont réalisées avec des membranes préalablement nettoyées selon un protocole de lavage défini (voir annexe C). Avant chaque opération de filtration, la perméabilité membranaire est mesurée par des essais de filtration d'eau distillée opérés à pression constante selon trois paliers de pression (1.5, 2 et 2.5 bar) de 5 minutes chacun. Si la perméabilité mesurée est similaire à la valeur de référence ( $\pm 5\%$ , voir tableau II – 4), l'opération de filtration de la suspension peut être effectuée. Sinon, un nouveau cycle de nettoyage est réalisé jusqu'à récupération de la valeur de perméabilité membranaire de référence.

L'opération de filtration de la suspension est réalisée sur une suspension préalablement amenée à une température de  $25 \pm 2$  °C et elle est menée à  $TMP$  constante. L'évaluation de la productivité de l'opération est réalisée en suivant l'évolution de la masse de perméat à l'aide d'une balance Precisa (modèle LX 1200 C, Dietikon, Suisse), reliée à un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition.

L'évolution du flux de perméat au cours du temps peut ensuite être déterminée à l'aide de l'équation (II – 10). Selon l'objectif de l'essai de filtration, l'opération peut être conduite à FRV constant (retour du perméat dans la cuve d'alimentation) ou à FRV croissant (soutirage du perméat en continu).

## **3.2. Pilote de filtration par membranes fibres creuses immergées**

### **3.2.1. Conception du pilote**

Le pilote de filtration à membranes fibres creuses immergées n'est pas un pilote commercialisé et a été conçu durant la thèse. La première étape de la conception a été de définir quelles étaient les spécifications fonctionnelles attendues afin de rédiger un cahier des charges. Le choix s'est vite porté sur un pilote avec un module de filtration externe, inspiré de la troisième configuration de bioréacteurs à membranes immergées (voir partie 3.2.1). Il permet de travailler en mode semi-frontal avec une recirculation douce de la suspension entre une cuve d'alimentation et un module externe. Cette configuration permet d'assurer un minimum de turbulence autour du réseau fibreux, sans pour autant nécessiter de fortes vitesses de circulation. Par ailleurs, elle offre une facilité de manipulation et de nettoyage des membranes, ces dernières n'étant pas directement immergées dans la cuve d'alimentation.

Une attention particulière a été portée à la conception d'un système modulable. Ainsi, le module externe peut être déconnecté du reste de la cuve d'alimentation où pourraient également être immergées les membranes. Par ailleurs, si le travail à flux constant a été privilégié pendant la thèse, l'ensemble du système peut également être pressurisé afin de travailler à pression constante. Pour finir, un système d'agitation mécanique est intégré à la cuve d'alimentation afin d'éviter la sédimentation des grosses particules de la suspension durant l'alimentation et pendant l'opération. Les plans issus du travail de conception sont présentés en annexe A.

### **3.2.2. Description du pilote**

Le pilote (figure II – 3) est composé d'une cuve dite d'alimentation en acier inoxydable d'une capacité de 6.3 L, reliée à une cuve externe également en acier inoxydable d'une capacité de 1.8 L dans laquelle est installé le module membranes fibres creuses.

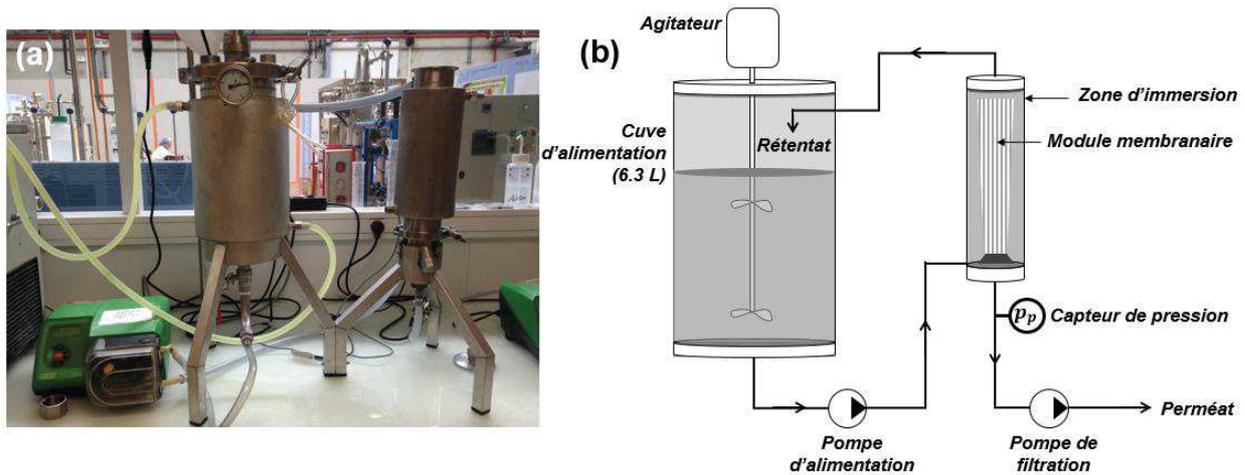


Figure II – 3 : Photo (a) et schéma (b) du pilote de filtration à membranes fibres creuses immergées utilisé.

Les caractéristiques générales du module membranaire sont données dans le tableau II – 5.

Tableau II – 5 : Caractéristiques des membranes fibres creuses utilisées.

Fournisseur	Polymem (France)
Configuration	Fibres creuses
Diamètre des pores ( $\mu\text{m}$ )	0.1
Matériau	PES
Résistance membranaire $R_m^*$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$2.9 \times 10^{11}$
Perméabilité à l'eau à 25°C * ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1}$ )	1240
Surface membranaire ( $\text{m}^2$ )	$1.8 \times 10^{-1}$
Diamètre externe	$1.4 \times 10^{-3}$
Longueur (m)	0.35

\* Déterminées expérimentalement

Une pompe péristaltique (modèle 621F/RE IP55, Watson-Marlow, Etats-Unis) met en circulation la suspension entre la cuve d'alimentation et la cuve de filtration. Sa vitesse de rotation peut être modulée, permettant de varier le débit de circulation de la suspension, et donc les conditions hydrodynamiques autour de la surface membranaire. Elle est équipée d'un tube compressible en Marprène (grade alimentaire, diamètre interne 12 mm, Watson-Marlow, Etats-Unis) qui lui permet d'assurer des débits de circulation allant de  $1.2 \times 10^{-5}$  à  $2.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le flux de perméation est assuré par succion (filtration externe-interne) à l'aide d'une seconde pompe péristaltique (modèle 520S IP31, Watson-Marlow, Etats-Unis), équipée d'un tube compressible en Bioprène (grade alimentaire et pharmaceutique, diamètre interne 3.2 mm, Watson-Marlow, Etats-Unis). L'association pompe/tube permet d'assurer des débits allant de  $3.2 \times 10^{-9}$  à  $7.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces débits restent fiables dans une plage de valeur de pression allant de - 0.8 bar (succion) à 2 bar (voir annexe B).

### 3.2.3. Mode opératoire

Les opérations de filtration sont réalisées avec des membranes préalablement nettoyées selon un protocole de lavage défini (voir annexe D). Comme lors des essais de filtration tangentielle (partie 3.1.2), la récupération de la perméabilité membranaire de référence ( $\pm 15 \%$ , voir tableau II – 5) est vérifiée avant la filtration par des essais de filtration à l'eau distillée.

Les essais de filtration sont conduits à flux constant, sur des suspensions préalablement amenées à une température de  $25 \pm 2$  °C. L'évaluation de la productivité de l'opération est réalisée en suivant l'évolution de la pression côté perméat ( $p_p$ ) à l'aide d'un capteur placé entre la membrane et la pompe volumétrique, relié à une centrale d'acquisition (Almemo 2690-8, Ahlborn GmbH, Allemagne). L'évolution de la pression transmembranaire ( $TMP$ ) au cours de la filtration peut ensuite être déterminée comme suit, en intégrant la pression hydrostatique à laquelle est soumise le module membranaire :

$$TMP = p_p - (p_{atm} + \rho_s \times g \times h) \quad (II - 13)$$

Avec  $\rho_s$  la masse volumique de la suspension ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$g$  l'accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ )

$h$  la hauteur entre le niveau de la suspension dans le module externe de filtration et la position du capteur (m)

Selon l'objectif de l'essai de filtration, l'opération peut être conduite à FRV constant (retour du perméat dans la cuve d'alimentation) ou à FRV croissant (soutirage du perméat en continu).

## 3.3. Caractérisation de l'hydrodynamique à proximité de la surface membranaire dans les deux configurations

Comme souligné dans la synthèse bibliographique, les conditions hydrodynamiques mises en œuvre lors de la filtration ont un impact majeur sur l'intensité du colmatage membranaire et ses mécanismes (équilibre forces de rétrotransport et force de perméation). L'hydrodynamique à proximité de la surface membranaire constitue l'une des différences majeures entre les deux configurations membranaires étudiées, d'où l'importance de la caractériser.

### 3.3.1. Détermination du régime d'écoulement dans le module membranaire

Dans un premier temps, la caractérisation de l'hydrodynamique a porté sur la détermination du régime d'écoulement dans le module membranaire par le calcul de nombres de Reynolds ( $Re$ ). Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel représentant le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses d'un fluide.

### **Pilote de filtration tangentielle par membranes tubulaires**

Le nombre de Reynolds ( $Re_{tube}$ ) de l'écoulement de la suspension dans les membranes tubulaires peut être calculé par l'équation (II – 14) :

$$Re_{tube} = \frac{\rho_s \times v_{tube} \times D_{tube}}{\mu_s} \quad (\text{II} - 14)$$

Avec  $v_{tube}$  la vitesse de la suspension dans la lumière de la membrane ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$D_{tube}$  le diamètre hydraulique, égal dans le cas des membranes tubulaires au diamètre interne des membranes (m)

$\rho_s$  la masse volumique de la suspension ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\mu_s$  la viscosité dynamique de la suspension (Pa.s)

La vitesse tangentielle ( $v_{tube}$ ,  $\text{m.s}^{-1}$ ) dans la lumière des membranes est estimée comme suit :

$$v_{tube} = \frac{Q}{S_{tube}} \quad (\text{II} - 15)$$

Avec  $Q$  le débit de circulation de la suspension ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$S_{tube}$  la section droite de la membrane tubulaire ( $\text{m}^2$ )

Pour le pilote de filtration tangentielle, cette vitesse est fixe et est estimée à environ  $5 \text{ m.s}^{-1}$  dans la lumière des membranes.

### **Pilote de filtration par membranes immergées (fibres creuses)**

La présence des fibres dans le module membranaire influe sur le régime d'écoulement et nécessite une évaluation différente du nombre de Reynolds [117]. Le nombre de Reynolds d'un écoulement de la suspension dans une conduite contenant des membranes fibres creuses peut se calculer ainsi :

$$Re_{fibres} = \frac{\rho_s \times v_{fibres} \times d_H}{\mu_s} \quad (\text{II} - 16)$$

Avec  $Re_{fibres}$  le nombre de Reynolds en présence de fibres (/)

$v_{fibres}$  la vitesse superficielle de la suspension dans le module membranaire ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$d_H$  le diamètre hydraulique (m)

$\rho_s$  la masse volumique de la suspension ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\mu_s$  la viscosité dynamique de la suspension (Pa.s)

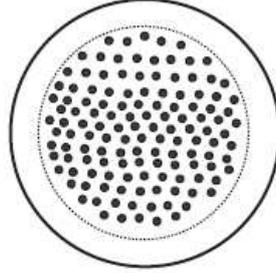
Dans le pilote de filtration par membranes immergées, le calcul de la vitesse de la suspension ( $v_{fibres}$ ) dans le module membranaire et du diamètre hydraulique ( $d_H$ ) se fait différemment du fait de la présence des fibres.

Le calcul de la vitesse  $v_{fibres}$  nécessite de déterminer la section réellement occupée par la suspension  $S_{libre}$  (représentée en blanc dans la figure II – 4) :

$$S_{libre} = S_{tube} - S_{fibres} \quad (II - 17)$$

Avec  $S_{tube}$  la section droite du module membranaire externe (m<sup>2</sup>)

$S_{fibres}$  la section occupée par les fibres (m<sup>2</sup>)



**Figure II – 4 :** Vue en coupe du module externe, avec les membranes fibres creuses (représentées en noir). La surface libre est représentée en blanc [117].

La vitesse superficielle de la suspension est alors calculée comme suit (équation II – 18) :

$$v_{fibres} = \frac{Q}{S_{libre}} \quad (II - 18)$$

Avec  $Q$  le débit de circulation de la suspension (imposé par la pompe de circulation) qui peut varier de  $1.22 \times 10^{-5}$  à  $2.62 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

La présence des fibres est également prise en compte dans le calcul du diamètre hydraulique  $d_H$  :

$$d_H = \frac{D_{tube}^2 - n_{fibres} \times D_{fibres}^2}{D_{tube} + n_{fibres} \times D_{fibres}} \quad (II - 19)$$

Avec  $D_{tube}$  le diamètre du module membranaire externe (m)

$D_{fibres}$  le diamètre externes des fibres (m)

$n_{fibres}$  le nombre de fibres (l)

### 3.3.2. Calcul du taux de cisaillement à proximité de la surface membranaire

La détermination du régime d'écoulement permet de remonter au taux de cisaillement à la membrane ( $\dot{\gamma}$ ), nécessaire pour caractériser l'équilibre des forces qui gouverne le colmatage lors de la filtration, et ce dans les deux configurations membranaires.

Cette caractérisation peut permettre d'apporter un degré de compréhension supplémentaire au comportement colmatant des suspensions étudiées.

$$\dot{\gamma} = \frac{\lambda}{8} \times \frac{\rho \times v^2}{\mu} \quad (II - 20)$$

## Matériels et méthodes

Avec  $\lambda$  le coefficient de perte de charge (/)

$v$  la vitesse tangentielle ou superficielle du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$\rho_s$  la masse volumique de la suspension ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\mu_s$  la viscosité dynamique de la suspension ( $\text{Pa.s}$ )

Pour un écoulement turbulent dans une conduite (avec  $Re > 4000$ ), le coefficient de perte de charge s'exprime comme suit (corrélacion de Blasius) :

$$\lambda = \frac{0.316}{Re^{0.25}} \quad (\text{II} - 21)$$

Pour un écoulement laminaire (écoulement de Poiseuille), il est exprimé ainsi :

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (\text{II} - 22)$$

## **Chapitre III :**

---

**Evaluation et caractérisation du comportement colmatant de suspensions à base de fruits, dans l'objectif de leur microfiltration par membranes immergées**

Actuellement, la microfiltration des jus de fruits est réalisée quasi exclusivement par microfiltration tangentielle. Pourtant, une revue des procédés existants révèle l'utilisation industrielle d'autres types de configuration pour la microfiltration de suspensions diverses (suspensions algales, bactériennes, etc.). Dans le domaine du traitement de l'eau notamment, des configurations de filtration par membranes immergées ont connu une forte croissance ces dernières décennies. En effet, malgré des gammes de flux plus faibles pour cette configuration que ceux obtenus en microfiltration tangentielle, ce mode de filtration est largement utilisé du fait de nombreux avantages développés précédemment.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de tester l'intérêt d'utiliser un système de filtration à membranes immergées pour la microfiltration de suspensions à base de fruits. Comparée à la microfiltration tangentielle conventionnelle, la différence majeure de ce système de filtration est d'assurer une filtration en mode externe-interne, associée à de faibles turbulences à proximité de la membrane pouvant favoriser la formation d'un dépôt. La limite majeure de la filtration à membranes fibres creuses immergées semble ainsi se situer au niveau de la productivité du procédé qui pourrait être significativement impactée par la mise en place d'un colmatage important au cours de la filtration. Afin d'amener des éléments de compréhension sur les phénomènes pouvant se produire au cours de ce mode filtration, la première étape de la thèse s'est focalisée sur **l'étude du potentiel et du comportement colmatants** de quatre produits (extraits de marcs rouges et blancs, extrait de pépins de raisins et jus de pomelos), comportement très intimement lié à leurs **caractéristiques intrinsèques**. **L'étude du colmatage** lors de la microfiltration de ces suspensions dans un système pilote de **filtration à membranes immergées** a été ensuite menée.

## **1. Comportement colmatant de coproduits vinicoles et potentialité à être microfiltrés par membranes immergées**

Les premiers produits étudiés ont été les coproduits vinicoles, produits à faible valeur ajoutée pour lesquels une configuration de filtration à moindre coût pourrait s'avérer pertinente. Dans un premier temps, ces suspensions ont fait l'objet de caractérisations physicochimiques afin de leur associer une empreinte physicochimique et d'estimer leur filtrabilité. Compte tenu de l'impact connu des matières en suspensions (SIS) dans le phénomène de colmatage lors de la microfiltration, la caractérisation physicochimique des suspensions a particulièrement pris en compte ces composés. Une attention particulière a été portée à l'analyse de la répartition en taille de la phase dispersée des suspensions à l'aide d'une méthodologie alliant analyses de turbidité et mesures granulométriques. La filtrabilité des suspensions a été caractérisée en combinant différents outils de compréhension et de description du colmatage abordés dans la synthèse bibliographique. Dans un second temps, le comportement colmatant des suspensions préalablement caractérisées a été évalué lors d'essais de filtration à l'échelle pilote par membranes immergées. Une méthodologie basée sur la réalisation de paliers de flux

a été adoptée dans l'optique d'évaluer le domaine de productivité envisageable pour chaque suspension. Cette première partie visait à déterminer si ce mode de filtration était compatible avec la filtration de suspensions à base de fruits et à dégager des premiers résultats concernant les performances de filtration pour ces suspensions aux caractéristiques définies.

Le travail effectué dans ce cadre est présenté sous la forme de deux articles, parus respectivement dans le journal *Innovative Food Science and Emerging Technologies* et dans la *Revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques*.

---

### 1.1. An innovative lab-scale strategy for the evaluation of Grape Processing Residues (GPR) filterability: Application to GPR valorization by ultrafiltration

---

*Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2017. 41: p. 314-322.)

**Keywords:** Grape processing residues – Ultrafiltration – Membrane fouling – Fouling mechanisms – Size-classes of foulant particles.

**Highlights:**

- Study of the fouling propensity of Grape Processing Residues (GPR)
- Identification of main foulant size-classes of GPR particles and the related fouling mechanisms
- Development of an innovative and cost-effective tool to characterize membrane fouling

**List of abbreviations and variables:**

<b>A</b>	Filtration area (m <sup>2</sup> )
<b>°Brix</b>	Brix degree (g/100g)
<b>C<sub>F[d1-d2]</sub></b>	Fouling coefficient of particles with a diameter between d <sub>1</sub> and d <sub>2</sub> (%)
<b>C<sub>NTU d<sub>18,000/30</sub> - d<sub>500/2</sub></sub></b>	Involvement of smallest particles in GPR total turbidity (%)
<b>C<sub>NTU &gt; d<sub>500/2</sub></sub></b>	Involvement of largest particles in GPR total turbidity (%)
<b>c<sub>v</sub></b>	Volume fraction of the dispersed phase (i.e. particles) (/)
<b>d</b>	Diameter of the particle (m)
<b>d<sub>18,000/30</sub></b>	Cut-off diameter of the 18,000 g / 30 min centrifugation treatment (μm)
<b>d<sub>500/2</sub></b>	Cut-off diameter of the 500 g / 2 min centrifugation treatment (μm)
<b>DM</b>	Dry matter (g.L <sup>-1</sup> )
<b>g</b>	Gravitational acceleration (m.s <sup>-2</sup> )
<b>GPR</b>	Grape processing residues
<b>J</b>	Permeate flux (m.s <sup>-1</sup> )
<b>J<sub>W</sub></b>	Average permeate flux obtained on M <sub>0.1μm</sub> membrane for White Extract (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
<b>J<sub>R</sub></b>	Average permeate flux obtained on M <sub>0.1μm</sub> membrane for Red Extract (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
<b>J<sub>S</sub></b>	Average permeate flux obtained on M <sub>0.1μm</sub> membrane for Seed Extract (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
<b>k</b>	Hermia fouling mechanisms constant

<b>MWCO</b>	Molecular weight cut-off (kDa)
<b>M<sub>0.1µm</sub></b>	Membrane with an average pore diameter of 0.1 µm
<b>M<sub>100kDa</sub></b>	Membrane with a MWCO of 100 kDa
<b>M<sub>10kDa</sub></b>	Membrane with a MWCO of 10 kDa
<b>n</b>	Hermia pore blocking index
<b>NTU<sub>GPR</sub></b>	Total turbidity of the GPR (NTU)
<b>NTU<sub>&lt; d<sub>18,000/30</sub></sub></b>	Turbidity due to particles smaller than d <sub>18,000/30</sub> (NTU)
<b>NTU<sub>&gt; d<sub>18,000/30</sub></sub></b>	Turbidity due to particles larger than d <sub>18,000/30</sub> (NTU)
<b>NTU<sub>&lt; d<sub>500/2</sub></sub></b>	Turbidity due to particles smaller than d <sub>500/2</sub> (NTU)
<b>NTU<sub>&gt; d<sub>500/2</sub></sub></b>	Turbidity due to particles larger than d <sub>500/2</sub> (NTU)
<b>PES</b>	Polyethersulfone
<b>R<sub>F</sub></b>	Resistance induced by membrane fouling (m <sup>-1</sup> )
<b>R<sub>M</sub></b>	Intrinsic membrane resistance (m <sup>-1</sup> )
<b>R<sub>TOT</sub></b>	Total fouling resistance (m <sup>-1</sup> )
<b>R<sub>[d<sub>1</sub>-d<sub>2</sub>]</sub></b>	Specific fouling resistance due to particles with a diameter between d <sub>1</sub> and d <sub>2</sub> (m <sup>-1</sup> )
<b>R<sub>&gt;d<sub>1</sub></sub></b>	Fouling resistance due to particles larger than d <sub>1</sub> (m <sup>-1</sup> )
<b>R<sub>&gt;d<sub>2</sub></sub></b>	Fouling resistance due to particles larger than d <sub>2</sub> (m <sup>-1</sup> )
<b>SIS</b>	Suspended insoluble solids content (g.L <sup>-1</sup> )
<b>SIS/DM</b>	Ratio between the suspended insoluble solids content and the dry matter content (%)
<b>t</b>	Time (s)
<b>TA</b>	Total acidity (g acid tartic.L <sup>-1</sup> )
<b>v</b>	Flow velocity of the particle (m.s <sup>-1</sup> )
<b>V</b>	Volume of permeate (m <sup>3</sup> )
<b>VRR</b>	Volume reduction ratio

---

<b>ΔP</b>	Transmembrane pressure (Pa)
<b>μ<sub>m</sub></b>	Dynamic viscosity of the liquid medium (Pa.s)
<b>μ<sub>s</sub></b>	Dynamic viscosity of the GPR (Pa.s)
<b>μ<sub>p</sub></b>	Dynamic viscosity of the permeate (Pa.s)
<b>ρ<sub>m</sub></b>	Mass density of the liquid medium (kg.m <sup>-3</sup> )
<b>ρ<sub>s</sub></b>	Mass density of the GPR (kg.m <sup>-3</sup> )
<b>ρ<sub>p</sub></b>	Mass density of the particle (kg.m <sup>-3</sup> )

### 1.1.1. Introduction

Grape (*Vitis vinifera L.*) is one of the world's largest fruit crops, with a worldwide production up to 77 million tons in 2013 [118]. About 80% of this production is used by winery industries, generating a considerable tonnage of Grape Processing Residues (GPR) [119,120]. Even if GPR have long been used for agricultural applications, their remarkable phenolic compounds profile makes them increasingly studied for biotechnological applications. Indeed, these secondary plants metabolites are reported to have various biological activities such as antioxidant, antibacterial, anticarcinogenic and antimutagenic capacities [121,122]. Thanks to those several biological properties and to consumers' growing demand for natural-based products, phenolic compounds from GPR have become interesting for food, pharmaceutical and cosmetic applications. Hence, the development of efficient methods to extract phenolic compounds from GPR and other grape-based products, is gaining growing interest [123–125]. Nowadays, several extraction techniques has been studied and optimized, such as conventional solvent extraction or newer technologies like ultrasound-assisted [126,127], microwave-assisted [128,129],

supercritical fluid [130,131] and enzyme-assisted extractions [132,133]. However, these techniques have been reported to have various limitations that compromise the final quality of the recovered compounds and the green aspect of the extraction processes [41,123].

In regards to those drawbacks, membrane filtration technologies appear to be an interesting alternative. Indeed, these separation technics present several advantages, such as low energy requirements, low solvent utilization, high selectivity, etc. [123]. In regards to phenolic compounds recovery from GPR, membrane technologies have been studied at various scales, from macroscopic pre-treatments (e.g. microfiltration) to specific isolation and purification operations (ultrafiltration or nanofiltration) [121,134–139]. However, the performance of these technics has been highly challenged by a progressive decrease of the permeate flux during the filtration operation, due to membrane fouling. Nowadays, cross-flow filtration using tubular mineral membranes is widely used to limit membrane fouling (by the enhancement of back-transport mechanisms on the membrane surface).

However, membrane fouling depends not only on the hydrodynamic conditions of the filtration process but also on the intrinsic properties of the feed suspension [140]. Thus, an accurate analysis of the feed suspension characteristics prior to filtration should enable the identification of appropriate operation conditions for large-scale filtrations and the need to use a pre-treatment of the feed suspension prior to filtration in order to reduce its fouling propensity.

To date, there still is a lack of knowledge about the relation between GPR intrinsic characteristics and their fouling propensity and the contribution of GPR particles to membrane fouling. Nevertheless, a better understanding of GPR fouling propensity and the identification of foulant particles prior to filtration could be useful to control successfully membrane fouling [141].

GPR extracts are complex suspensions containing a wide variety of insoluble components, dispersed in a continuous aqueous phase. The continuous phase contains mainly sugars, ions, organic acids, ethanol and soluble phenolic compounds [71,81]. The heterogeneous dispersed phase, well known for its fouling propensity, consists mostly of colloids (polysaccharides, proteins, tannins, low-molecular-weight polyphenols, etc. [71,142]) and larger suspended insoluble solids (SIS). The SIS of GPR contain not only cell fragments and microorganisms but also high-added value compounds such as large polysaccharides, highly polymerized and/or complexed phenolic compounds [142]. The separation of these high-added value compounds by filtration has been hampered by the high fouling propensity of GPR SIS [139].

In the light of the foregoing, the aim of this work was to characterize at lab-scale the foulant propensity of the heterogeneous dispersed phase of three GPR, in relation with their physicochemical characteristics. In the second part of this work, further analyses were performed to get more insight into the fouling propensities of smaller compounds. To sum up, an experimental strategy based on the separation and/or characterization of different size-classes of GPR particles was developed in order to identify for each GPR the main foulant size-classes of particles and the related fouling mechanisms.

### **1.1.2. Materials and methods**

#### **Experimental strategy**

In order to provide a better understanding of GPR fouling propensity, an original experimental strategy was developed and is described below.

Firstly, three GPR suspensions were characterized through the overall analysis of some of their conventional physicochemical properties. Since the size distribution of particles can govern the suspension filterability [60,143], further analyses were carried out to characterize more particularly the size distribution of GPR SIS and to separate these latter into two different size-classes (using centrifugation). The turbidity of the isolated size-classes was then evaluated. Indeed, turbidity measurement can provide a quick estimation of the presence and the concentration of particles in a suspension [20]. In view of this, it is reported to be an intrinsic characteristic of fruit juices and winery products useful to anticipate their filtration performances [20,60].

Secondly, filterability lab-scale tests were performed using a dead-end filtration module in order to characterize the fouling propensity and the related fouling mechanisms of (i) SIS and (ii) smaller GPR particles. Based on these filterability tests, size-cartographies of the main foulant particles of the GPR dispersed phase were built.

#### **GPR selection and characterization**

This work focused on three GPR extracts: a red grape pomace extract (Red Extract), a white grape pomace extract (White Extract) and a grape seed extract (Seed Extract). Grape pomace (the solid material remaining after grape pressuring) is one of the most important GPR, consisting mainly of peels, seeds and stems. It is characterized by a high content of phenolic compounds due to their incomplete extraction during the winemaking process [120]. Grape seeds represent around 40% of the pomace weight on dry matter basis and are also known to be a rich source of phenolic compounds [113].

The studied extracts were purchased from a local distillery located in the South of France, stored at  $-20^{\circ}\text{C}$  and defrosted to room temperature ( $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) before use.

### **Global physicochemical and chemical analysis**

The global physicochemical and chemical characterizations of the three GPR were based on the measurements of the dry matter (DM), the pH, the total acidity (TA), the alcoholic strength, the Brix degree ( $^{\circ}$ Brix), the turbidity ( $NTU_{GPR}$ ) and the dynamic viscosity of the suspension ( $\mu_s$ ).

The percentage of dry matter (weight/volume) was determined after two successive drying. 5 mL of well homogenized extract were dried at 50  $^{\circ}$ C under vacuum for 24 h and then at 103  $^{\circ}$ C for 24 h. pH was measured using an automatic Titroline apparatus (Schott Schweiz AG, St. Gallen, Switzerland). Total acidity (g of tartaric acid.L<sup>-1</sup> of GPR) was assessed by titration with 0.1 N NaOH, as described by [144]. Alcoholic strength (% vol.) was determined by densimetry (20  $^{\circ}$ C using a hydrostatic balance) after distillation of the extracts, as described by [145]. Distillation was realized after alkalization of the extracts through the addition of calcium hydroxide. Brix degree measurements were performed using a numerical refractometer (ATAGO, Japan). Turbidity (NTU) measurements were performed on water diluted extracts to fall in the turbidimeter range (Hanna LP 2000, Hanna instruments, Szeged, Hungary). Rheological measurements were performed using a Physica MCR301 Rheometer (Anton Paar GmbH, Austria) equipped with a Couette flow measuring cell (Ref. DG27/T2000/SS). Winery extracts flow behavior was analyzed through the measurement of dynamic viscosity (mPa.s) as a function of shear rate (from 1 s<sup>-1</sup> to 5000 s<sup>-1</sup>). All the viscosities presented in this paper were measured in a same shear rate area corresponding to the Newtonian behavior of the three GPR.

All assays were performed at 25  $\pm$  2  $^{\circ}$ C and values provided are the average of three replicates.

### **SIS extensive analysis**

The extensive analysis of GPR SIS was based on the measurement of their content and of their size distribution. The measurement of the turbidities of two different size-classes of SIS particles fractionated by centrifugation technique has completed the SIS analysis.

### **SIS fractionation**

The SIS content (weight/volume; gravimetric measurement) was determined by centrifuging 20 mL of homogenized extract at 18,000 g for 30 minutes (Eppendorf Model 5810 R centrifuge (Hamburg, Germany)). The settled solids were dried under controlled conditions (103 $^{\circ}$ C for 24h) after two successive washing performed to ensure a complete elimination of the soluble compounds (redispersion in 20 mL of distilled water, centrifugation 18,000 g for 30 minutes and removal of the supernatant).

A size-based fractionation of SIS particles aimed to eliminate the size-class of largest SIS particles, which contains a great part of cell fragments provided from yeast, grape pulp, skin and seed that are likely to be extracted during the winemaking process. Those large particles were removed from the GPR by centrifugation at 500 g for 2 minutes.

The cut-off diameters of the centrifugation treatments (defined as  $d_{18,000/30}$  and  $d_{500/2}$  for 18,000 g / 30 min and 500 g / 2 min treatments, respectively) were calculated for each GPR extract according to Stokes' law (equation III – 1):

$$d = \sqrt{\frac{v \times 18 \times \mu_m}{g \times (\rho_p - \rho_m)}} \quad (\text{III} - 1)$$

With  $d$  the diameter of the particle (m)

$v$  the flow velocity of the particle ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$g$  the gravitational acceleration ( $\text{m.s}^{-2}$ )

$\rho_p$  the mass density of the particle (i.e. dispersed phase) ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\mu_m$  and  $\rho_m$  the dynamic viscosity (Pa.s) and the mass density ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) of the liquid medium (i.e. continuous phase), respectively.

The dynamic viscosity and the mass density of the liquid medium were measured at 25°C on 18,000 g / 60 min supernatant by rheological measurements (see section 2.2.1) and pycnometry, respectively. The flow velocity of the particle was calculated as being the ratio between the centrifugation tube height (7 cm, liquid height) and the centrifugation time.

The mass density of the particle ( $\rho_p$ ) was estimated for each GPR according to equation III – 2:

$$\rho_s = c_v \rho_p + (1 - c_v) \rho_m \quad (\text{III} - 2)$$

Where  $\rho_s$  is the mass density of the GPR ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$c_v$  is the volume fraction of the dispersed phase (i.e. particles) (/)

The volume fraction of the particles ( $c_v$ ) was calculated according to Thomas' Equation (equation III – 3), *via* the measurement of the dynamic viscosities of the GPR ( $\mu_s$ ) and of the continuous phase ( $\mu_m$ ):

$$\mu_s = \mu_m (1 + 2.5c_v + 10.05c_v^2 + 0.00273 \exp(16.6c_v)) \quad (\text{III} - 3)$$

### **Turbidity analysis**

Turbidity measurements were performed on the supernatants, providing the turbidities due to particles smaller than the centrifugation cut-off diameters ( $NTU_{< d_{18,000/30}}$  and  $NTU_{< d_{500/2}}$ ). The turbidities due to particles larger than the centrifugation cut-off diameters ( $NTU_{> d_{18,000/30}}$  and  $NTU_{> d_{500/2}}$ ) were then estimated as follows (equation III - 4):

$$NTU_{> d_{18,000/30}} = NTU_{GPR} - NTU_{< d_{18,000/30}} \quad (\text{III} - 4)$$

With  $NTU_{GPR}$  the total turbidity of the GPR

The specific turbidities ( $C_{NTU<>}$ (%)) of each size-class were then calculated (equations III – 5 & 6):

$$C_{NTU\ d_{18,000/30} - d_{500/2}} = \frac{NTU_{> d_{18,000/30}} - NTU_{> d_{500/2}}}{NTU_{GPR}} \cdot 100 \quad (\text{III} - 5)$$

$$C_{NTU > d_{500/2}} = \frac{NTU_{> d_{500/2}}}{NTU_{GPR}} \cdot 100 \quad (\text{III} - 6)$$

With  $C_{NTU\ d_{18,000/30} - d_{500/2}}$  the involvement of smallest particles in the GPR total turbidity

$C_{NTU > d_{500/2}}$  the involvement of largest particles in the GPR total turbidity

### **Particle size distribution**

Particle size distribution was determined by LASER diffraction using a Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Limited, Worcestershire, UK). This particle size analyzer can provide theoretically particle size distribution from 10 nm to 3500  $\mu\text{m}$ ; the granulometric curves presented in this work illustrate only SIS size distribution. Concerning the refractive index, the values 1.33 and 1.73 were chosen for the dispersion phase and the cloud particles, respectively. An absorption index of 0.1 was used for cloud particles. Samples were introduced into the volume presentation unit containing deionized water to reach an obscuration of 14% for White Extract and 42% for Red and Seed Extracts. In this unit, the diluted samples were stirred at 1500 rpm for White and Seed Extracts and 2500 rpm for Red Extract. In these experimental conditions, the initial granulometric distribution of the extract was verified to be not modified.

### **Filtration procedure**

#### **Lab-scale filterability tests**

Filterability tests were carried out in an Amicon filtration unit (model 8050, Millipore Corporation, Massachusetts, U.S.A.). This unit consists of a pressurized dead-end filtration cell with a working volume of 50 mL and an effective membrane area of 17  $\text{cm}^2$ . A schematic illustration of the experimental set up is presented in figure III – 1.

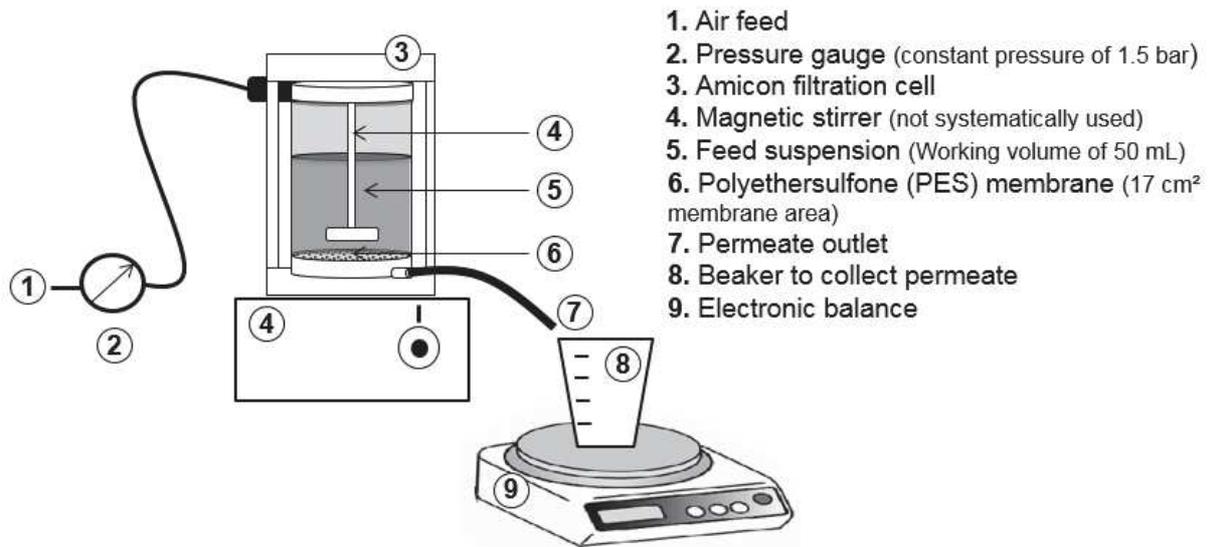


Figure III – 1: Schematic illustration of the filtration unit.

All the trials were conducted at constant temperature ( $25 \pm 2$  °C), in a dead-end mode under constant pressure (1.5 bar) and increasing volume reduction ratio, VRR (defined as the ratio between the initial feed volume and the permeate volume). Experiments were performed with three plane polyethersulfone (PES) membranes which main characteristics are given in table III – 1.

Table III – 1: Main characteristics of the studied membranes.

	$M_{0.1\mu m}$	$M_{100kDa}$	$M_{10kDa}$
<b>Pore size or MWCO</b>	0.1 $\mu m$	100 kDa	10 kDa
<b>Water permeability at 25°C* (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup>)</b>	1980 $\pm$ 180	315 $\pm$ 30	100 $\pm$ 15
<b><math>R_M^*</math> (m<sup>-1</sup>)</b>	$1.8 \times 10^{11}$	$1.2 \times 10^{12}$	$3.6 \times 10^{12}$
<b>Material</b>	Polyethersulfone (PES)		
<b>Manufacturer</b>	Sartorius (Goettingen, Germany)		

\* Experimental measurement

In a first place, membranes with an average pores diameter of 0.1  $\mu m$  ( $M_{0.1\mu m}$ ) were used for the study of SIS foulant propensity. In a second place, two additional types of membrane with lower molecular weight cut-off (MWCO of 10 kDa and 100 kDa) were used in order to characterize the foulant potential of small GPR particles. These two membranes ( $M_{10kDa}$  and  $M_{100kDa}$ ) have been widely studied in the literature [137,146].

During each filtration, the evolution of permeate mass during the filtration process was continually measured by collecting the permeate on a beaker placed on an electronic balance (model XL1200C, Precisa, Switzerland). The permeate volume  $V$  was then calculated (based on its mass density). The time-volume experimental data were smoothed using the Robust Loess (quadratic fit) algorithm with

span of 0.4 (MATLAB®). The smoothed data were numerically differentiated and the real-time permeate flux ( $J$ ) was calculated according to equation III – 7:

$$J = \frac{dV}{A \times dt} \quad (\text{III} - 7)$$

With  $J$  the permeate flux ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$A$  the filtration area ( $\text{m}^2$ )

$V$  the volume of permeate ( $\text{m}^3$ ) collected at a given time  $t$  (s).

All the experiments were performed at least twice to ensure the reliability of the results.

### **Data analysis strategy**

For a better comprehension of the role of the different particles, permeate flux ( $J$ ,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) was expressed through the generalized Darcy's law, based on the resistance-in-series model (equation III – 8):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_p \cdot (R_F + R_M)} \quad (\text{III} - 8)$$

Where  $\Delta P$  is the transmembrane pressure (Pa)

$\mu_p$  the permeate dynamic viscosity (Pa.s)

$R_F$  is the resistance induced by membrane fouling ( $\text{m}^{-1}$ )

$R_M$  the intrinsic membrane resistance ( $\text{m}^{-1}$ ), evaluated through water permeability experiments

In order to go further in the comprehension of the extracts fouling behaviors throughout the filtration operation, classic fouling models developed by Hermans and Bredée [147] and modified by Hermia [148] were applied to the filterability tests results. To that end, the general blocking equation was used to determine the predominant fouling mechanisms during filtration at constant transmembrane pressure (equation III – 9).

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (\text{III} - 9)$$

With  $t$  the filtration time (s)

$V$  the volume of permeate ( $\text{m}^3$ )

$k$  a constant depending on the fouling mechanism

$n$  the pore blocking index

Values of  $n$  equal to 0, 1, 1.5 and 2 refer to cake filtration, intermediate pore blocking, pore constriction and complete pore blocking, respectively. Cake filtration, intermediate pore blocking and complete pore blocking are considered as external fouling mechanisms whereas pore constriction is considered as an

internal fouling mechanism. Values of  $n$  were obtained by plotting the data curves  $\log(d^2t/dV^2)$  versus  $\log(dt/dV)$  and allowed to identify the main fouling mechanism during the filtration of each extract on each membrane.

### 1.1.3. Results and discussion

#### Characteristics of the GPR suspensions

##### Characterization of GPR physicochemical properties

Results regarding the global physicochemical characterization of the three studied GPR are given in table III – 2.

*Table III – 2: Physicochemical characteristics of Red, White and Seed Extracts.*

	White Extract	Red Extract	Seed Extract
DM (g.L <sup>-1</sup> )	57	35	23
NTU <sub>GPR</sub> (NTU)	65	1000	1560
pH	3.5	3.6	4.3
TA (g acid tartic.L <sup>-1</sup> )	7.4	7.7	2.2
Alcoholic strength (% vol.)	2.7	6.3	0.3
°Brix (g/100 g)	7	3.6	3.1
$\mu_s$ (mPa.s)	1.27	1.42	1.45

The soluble phase characteristics (i.e. pH, TA, alcoholic strength, °Brix) of Red and White Extracts were very close, probably due to the similar raw materials and manufacturing processes of these GPR. However, White Extract presented a higher °Brix and a lower alcoholic strength compared to Red Extract; it is an expected result since White Extract has not undergone an intentional alcoholic fermentation, contrary to Red Extract. Thus, less White Extract soluble sugars have been transformed into alcohol. Concerning Seed Extract, it appears to be very different from White and Red Extracts. It is a consistent observation since it had neither the same raw material nor the same manufacturing process than the two other grape-based suspensions.

Concerning the rheological results, White Extract had a Newtonian behavior whereas Red and Seed Extracts had rheofluidifiant behaviors (the representation of the dynamic viscosity versus shear rate is not presented in this paper). However, despite their different rheological behaviors, the three suspensions presented a similar dynamic viscosity of around  $1.4 \pm 0.1$  mPa.s (table III – 2).

It is difficult to compare these results with literature data since so far only few studies have focused on similar physicochemical characterization of GPR. Furthermore, the few available results highlight the wide diversity of these suspensions [149–151]. Indeed, GPR composition is highly dependent on the raw material composition, the wine manufacturing process and the extraction process.

### SIS extensive analysis

The SIS of GPR were characterized in terms of various parameters detailed in table III – 3.

**Table III – 3: Extensive analysis of GPR SIS.**

	White Extract	Red Extract	Seed Extract
SIS (g.L <sup>-1</sup> )	0.1	1.6	1.5
SIS/DM (%)	0.2	4.6	6.5
$\mu_m$ (mPa.s)**	1.25	1.37	1.31
$\rho_m$ (kg.m <sup>-3</sup> )**	1016	999	1004
$\rho_s$ (kg.m <sup>-3</sup> )**	1024	1005	1007
$d_{18,000/30}$ (µm)***	> 0.1	> 0.1	> 0.1
$d_{500/2}$ (µm)***	> 1.5	> 3	> 5
$NTU_{< d_{18,000/30}}$ (NTU)	4	13	4
$NTU_{< d_{500/2}}$ (NTU)	43	882	223

\*\* Measured on the supernatant obtained by centrifugation of the GPR at 18,000 g for 60 minutes

\*\*\* Calculated according to equations III – 1, 2 and 3

For the three GPR, the SIS represented a very small part of the total dry matter with low SIS/DM ratios. It is a coherent observation, as a great part of GPR dry matter consists in sugar, estimated through the °Brix.

The calculation of the  $d_{18,000/30}$  cut-off diameters according to equations III – 1, 2 and 3 highlighted that SIS quantification procedure (centrifugation 18,000 g / 30 min) allowed eliminating particles with diameter approximatively above 0.1 µm for the three GPR. Thus, it can be considered that the SIS of the three extracts were mainly particles larger than 0.1 µm. The  $d_{500/2}$  determined using the same calculation showed that the fractionation with 500 g / 2 min centrifugation allowed eliminating particles larger than 1.5 µm, 3 µm and 5 µm for White, Red and Seed Extracts, respectively. It can be noticed that a similar  $d_{18,000/30}$  was obtained for all GPR, while the  $d_{500/2}$  were different for the three GPR. The differences of  $d_{500/2}$  are consistent regarding the different physicochemical characteristics of the studied GPR. However, it seems that these intrinsic differences had less impact on the centrifugation cut-off diameter when 18,000 g / 30 min centrifugation treatment was performed.

Two size-classes of SIS particles were considered in the following analyses: particles between 0.1 µm and  $d_{500/2}$  (i.e. the size-class of smallest SIS), and particles larger than  $d_{500/2}$  (i.e. the size-class of largest SIS).

Figure III – 2 presents the SIS size distribution of White, Red and Seed Extracts, respectively. It also displays for each GPR the volume percentage of each isolated size-class of particles and their respective involvement in the total turbidity of the suspension.

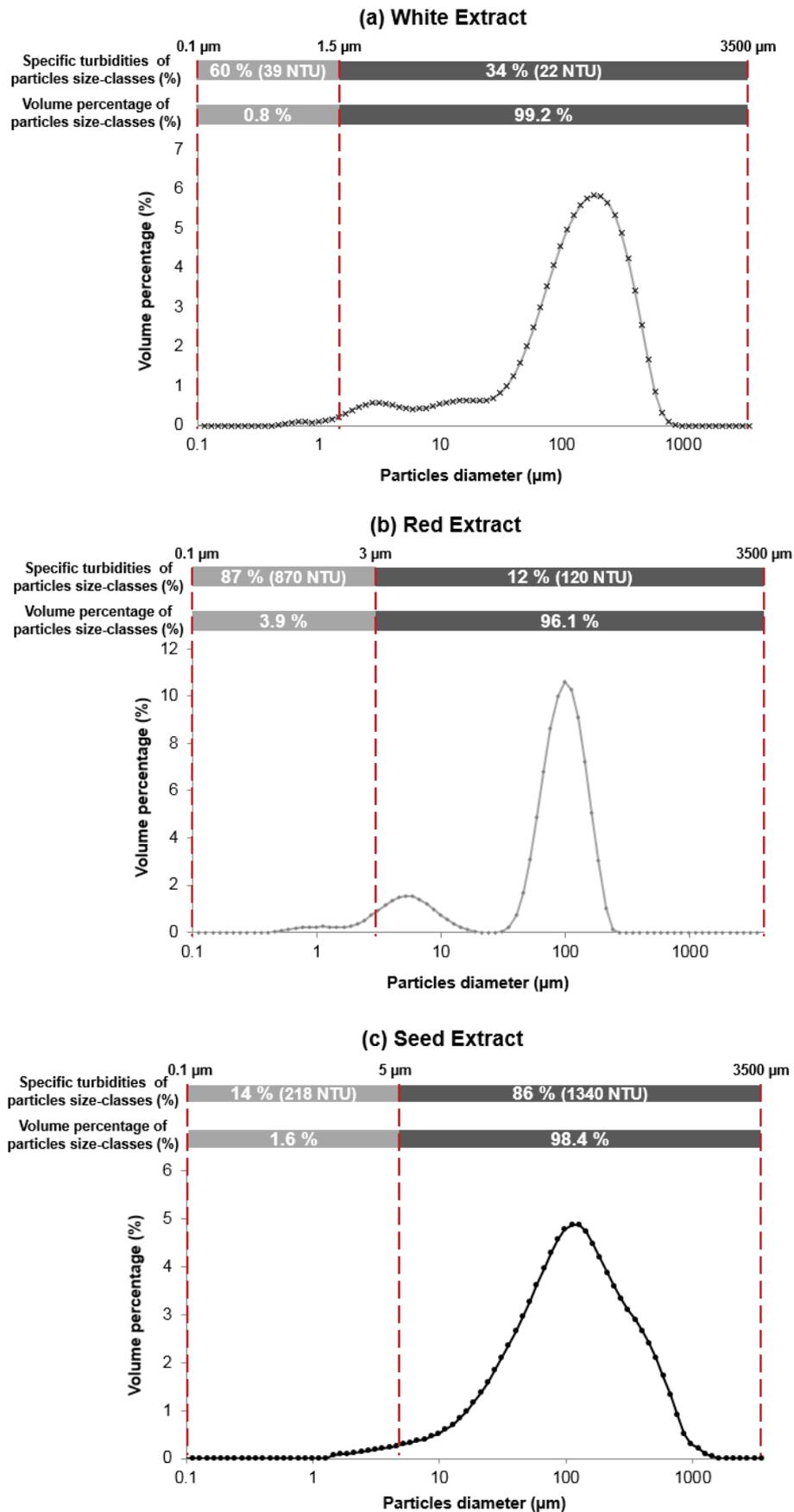


Figure III – 2: Particle size distribution of (a) White, (b) Red and Seed Extracts (c) SIS and specific turbidities of related particle size-classes

The SIS of White Extract showed a polydisperse population from 0.1  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ , with a large distribution between 3 and 15  $\mu\text{m}$  and a high volume percentage around 185  $\mu\text{m}$ . The SIS of Red Extract were characterized by a bimodal population around 6  $\mu\text{m}$  and 150  $\mu\text{m}$ . Concerning Seed Extract SIS, they consisted in a large unimodal distribution ranging from 1  $\mu\text{m}$  to 2000  $\mu\text{m}$ , with a high volume percentage around 100  $\mu\text{m}$ .

For all GPR, the size-class of large particles represented the majority of the SIS volume percentage while size-class of small particles was characterized by lower volume percentages. However, even if the granulometric approach brings information about the repartition of the particles size-classes in terms of volume repartition, it does not provide any indication about the number of particles constituting each size-class.

When the turbidity involvement of each size-class was considered (calculated according to equations III – 4, 5 and 6 and using the turbidities  $NTU_{<d_{18,000/30}}$  and  $NTU_{<d_{500/2}}$  given in table III – 3), it can be noticed that the size-class of smallest particles were responsible for the majority of the suspension total turbidity for White and Red Extracts. This observation could be explained by the presence of a significant amount of small particles in these two GPR (despite their low volume percentage). It can be noticed that this size-class could contain particles close to the average pore diameter of the  $M_{0.1\mu\text{m}}$  membrane and subsequently could have an important role in membrane fouling during White and Red Extracts filtration. Concerning Seed Extract, the majority of the suspension total turbidity was due to the large particles. These large particles would be highly present in Seed Extract suspension and occupy an important part of its SIS volume. They could be large cell fragments from grape tissues and yeast and might play an important role during Seed Extract filtration.

### **Filterability and identification of foulant compounds**

#### **SIS fouling potential**

##### ***Overall observation***

Figure III – 3 shows the evolution of the permeate flux versus the volume reduction ratio (VRR) during filtration on  $M_{0.1\mu\text{m}}$  membrane.

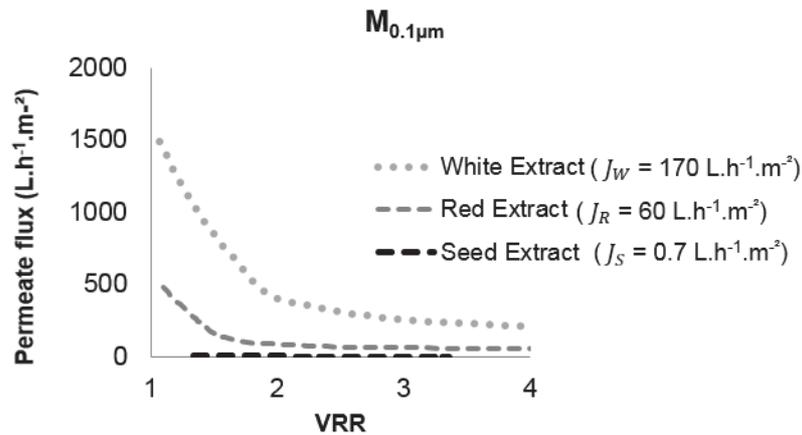


Figure III – 3: Permeate fluxes as a function of VRR during filterability tests of White, Red and Seed Extracts using  $M_{0.1\mu m}$  membrane.

For the three GPR, the permeate flux declines with the increasing of the VRR. A steady flux is never reached showing that membrane fouling evolves continually till the end of the filtration, which is typical of dead-end filtration mode. In order to compare the filtration results, an average permeate flux ( $J$ ) calculated from a VRR of 3 till the end of the filtration operation was chosen as a filtration response. The obtained fluxes are presented in figure III – 3 as  $J_W$ ,  $J_R$  and  $J_S$  for White, Red and Seed Extracts, respectively. Regarding Seed Extract, the low average permeate flux observed in this study (around  $0.7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , i.e.  $0.5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ ) is consistent with the one obtained by Liu et al. (2011) during the dead-end microfiltration of a grape seeds extract on a  $0.15 \mu\text{m}$  membrane, with steady fluxes around  $0.6 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ .

As far as the authors are aware, few studies deal with the dead-end filtration of GPR. Moreover, the GPR are well known to have very different physicochemical characteristics. In view of this, it is difficult to compare  $J_R$  and  $J_W$  to literature data. However, to get an idea about the range of the dead-end permeate fluxes of this study, these fluxes were compared to permeate fluxes obtained by (Giacobbo et al. 2015, 2016) during cross-flow microfiltration ( $0.2 \mu\text{m}$ ) of pre-treated GPR. It can be noticed that  $J_R$  and  $J_W$  ( $60$  and  $170 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , respectively) were higher than the flux reported by these authors (average flux of  $35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ).

To get more insight on the comprehension of particles contribution to membrane fouling, Hermia fouling models were used to determine the fouling mechanism occurring during the different filterability tests. Under the tested conditions, the quantification of  $n$  by plotting the data curves  $\log(d^2t/dV^2)$  versus  $\log(dt/dV)$  demonstrated that membrane fouling was not due to a single fouling mechanism (different values of  $n$  constant obtained during a filtration test; results not showed in this paper). Therefore, only the predominant mechanisms during the filtration operation were considered and discussed in this work. The related pore blocking indexes and associated determination coefficients are presented in table III – 4. According to the  $n$  values obtained in the studied conditions ( $n$  close to 0), the SIS of the three GPR

were mainly involved in cake filtration fouling mechanism, an external fouling due to a simple deposition of the suspension material on the  $M_{0.1\mu\text{m}}$  membrane surface.

**Table III – 4:** *Hermia pore blocking index (n) values and associated determination coefficient (R<sup>2</sup>) of the predominant fouling mechanisms obtained during White, Red and Seed Extracts filtration using  $M_{0.1\mu\text{m}}$ ,  $M_{100\text{kDa}}$  and  $M_{10\text{kDa}}$  membranes.*

	White Extract		Red Extract		Seed Extract	
	n	R <sup>2</sup>	n	R <sup>2</sup>	n	R <sup>2</sup>
<b>M<sub>0.1μm</sub></b>	0.4	0.92	-0.3	0.63	0.1	0.95
<b>M<sub>100kDa</sub></b>	0.4	0.96	0.3	0.71	-0.1	0.79
<b>M<sub>10kDa</sub></b>	0.2	0.95	1.3	0.97	0.8	0.92

It is well known that an external fouling can be limited when a shear rate is applied on the membrane wall. Thus, in order to bring further information on the fouling mechanisms and to provide guidelines for the choice of optimal operational conditions, the same filtration tests were realized under a low shear rate of  $500\text{ s}^{-1}$ . The obtained results showed that the applied shear rate did not have a significant impact on the average permeate fluxes of White and Red Extracts, and thus on their SIS fouling potential. However, concerning Seed Extract, carrying-out the filtration test under this same shear rate led to a 90 % increase of the average permeate flux. It seems that the fouling potential of Seed Extract SIS is less important when a shear rate, although low, is applied during filtration.

Further discussion about these results is detailed in the next parts of this paper.

### **Discussion in relation with SIS extensive analysis**

According to equations III – 1, 2 and 3, the centrifugation treatment ( $18,000\text{ g} / 30\text{ min}$ ) used to separate SIS led to cut-off diameters around  $0.1\ \mu\text{m}$  for the three GPR. Theoretically,  $M_{0.1\mu\text{m}}$  membrane should retain all particles larger than its average pore size diameter ( $0.1\ \mu\text{m}$ ), namely SIS. Thus,  $M_{0.1}$  membrane should retain at least the totality of the SIS content for the three extracts, meaning 0.1, 1.6 and 1.5 g of SIS per liter of White, Red and Seed Extracts, respectively. In comparison with Red and Seed Extracts, White Extract presented the higher average permeate flux in accordance with its lower SIS content. Although cake filtration has been identified as the main fouling mechanism caused by White Extract SIS, the applied shear rate had no effect on membrane fouling during White Extract filtration on  $M_{0.1\mu\text{m}}$ . This could be due to its important content of small particles (responsible for 60 % of the total turbidity) that seem to be not removed by the low shearing forces generated by the stirring. Hence, it can be thought

that the size-class of small particles (not removed by the stirring) might be the main foulant class of White Extract SIS.

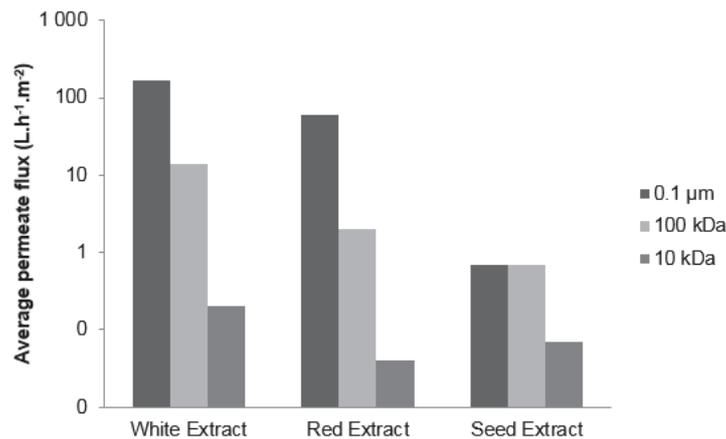
Apart from their different SIS content and turbidity level, White and Red Extracts appeared to be quite similar in terms of physicochemical characteristics and fouling mechanisms. As for White Extract, the main fouling mechanism occurring during Red Extract filtration was cake filtration and was not reduced by stirring. This result could be explained by the granulometric distribution and the turbidity repartition of Red Extract showing that small particles could be numerous (87 % of the total turbidity) and constitute the main foulant particles of Red Extract SIS.

Seed Extract appeared to be the most different GPR in terms of filterability and related fouling mechanisms. Despite the similar SIS content of Red and Seed Extracts, the average permeate flux observed for Seed Extract was low. Seed Extract SIS appeared to have a stronger foulant potential than Red Extract SIS. As White and Red Extracts, cake filtration was identified as being the main fouling mechanism occurring during Seed Extract filtration. However, for this GPR, the low shear rate allowed increasing the average permeate flux by more than 90%. This observation is in accordance with the twin turbidity-granulometric results highlighting that large particles could be numerous (86 % of the total turbidity, the highest large particles turbidity) and occupy an important volume in Seed Extract. These large particles might play an important role in membrane fouling and seem to be removed by the shear rate. The average permeate flux obtained for Seed Extract remained lower than the ones measured for White and Red Extracts, even when a shear rate was applied ( $7.9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Hence, despite the removal of large particles a strong membrane fouling occurred. This strong foulant potential of Seed Extract SIS could be explained by its granulometric distribution. Indeed, Seed Extract SIS was characterized by a large unimodal population highlighting the presence of a wide range of particles size. This polydispersity could lead to a compact arrangement of SIS particles on the membrane layer and could subsequently promote a strong membrane fouling.

Moreover, this phenomenon could be enhanced by the biochemical composition of Seed Extract which could be responsible for strong interactions between its particles and the PES membrane and/or between its particles themselves.

### **What about the fouling propensity of smaller particles?**

To go further in this study and to analyze the foulant potential of particles smaller than the SIS, the evolution of the permeate flux versus the VRR during filtration of the three GPR on  $M_{10kDa}$  and  $M_{100kDa}$  membranes were monitored. The associated average permeate fluxes are presented in figure III – 4.



**Figure III – 4:** Average permeate fluxes calculated for White, Red and Seed Extracts filtration using  $M_{0.1\mu\text{m}}$ ,  $M_{100\text{kDa}}$  and  $M_{10\text{kDa}}$  membranes.

As expected, permeate fluxes were seen to be clearly dependent on the membrane average pore size. Lower permeate fluxes were observed when using membranes with smaller MWCO. Regarding Seed Extract filtration, the obtained average permeate fluxes were relatively low, as observed previously on  $M_{0.1\mu\text{m}}$  [135]. White and Red Extracts had average permeate fluxes with  $M_{100\text{kDa}}$  in the same range of cross-flow filtration data from the literature (flux of  $3\text{ L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$  reported during the 100 kDa filtration of a GPR [137]). However, when  $M_{10\text{kDa}}$  was used, White and Red Extracts had lower average permeate fluxes than cross-flow filtration data from the literature (flux of 2 and  $30\text{ L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$  were reported during the filtration of GPR on 20 kDa and 10kDa membranes, respectively [137,146]).

As for GPR filtration using  $M_{0.1\mu\text{m}}$ , results concerning the pore blocking indexes ( $n$ ) showed that  $M_{100\text{kDa}}$  and  $M_{10\text{kDa}}$  fouling were not due to a single fouling mechanism. Table III – 4 presents the  $n$  values and related  $R^2$  of the predominant mechanisms identified during GPR filtrations on  $M_{10\text{kDa}}$  (i.e. considered as being the fouling mechanisms due to particles larger than 10 kDa) and  $M_{100\text{kDa}}$  (i.e. considered as being the fouling mechanisms due to particles larger than 100 kDa). For the three GPR, particles larger than 100 kDa were mainly involved, in cake filtration fouling mechanism, as the SIS. Concerning particles larger than 10 kDa, the identified fouling mechanisms differed depending on the GPR. For White Extract, particles larger than 10 kDa were also involved in cake filtration. However, for Red Extract and Seed Extract, it seems that these particles were involved in pore constriction and intermediate pore blocking (described as being intermediate between internal and external fouling), respectively.

#### **A size-cartographies of GPR foulant particles: towards guidelines to prevent membrane fouling**

The main outcome of this work is a cartography of foulant particles for each GPR, which provides information about the size-classes of particles that govern the membrane fouling phenomenon. The

involvement of different size-classes of particles on membrane fouling was evaluated through their contribution to the total fouling resistance  $R_{tot}$  (corresponding to the resistance measured using the membrane characterized by the lowest cut-off threshold, i.e.  $M_{10kDa}$ ). For this purpose and to simplify the approach of this work, the interactions between the different size-classes of particles were supposed to have negligible impact on  $R_{tot}$ . So, according to the resistance-in-series concept, a specific fouling resistance ( $R_{[d_1-d_2]}$ ) was calculated for each size-class as follows (equation III – 10):

$$R_{[d_1-d_2]} = R_{> d_1} - R_{> d_2} \quad (\text{III} - 10)$$

With  $R_{[d_1-d_2]}$  the specific fouling resistance due to particles ranging from  $d_1$  to  $d_2$

$R_{> d_1}$  the fouling resistance due to particles larger than  $d_1$  (calculated from the average permeate flux obtained during GPR filtration on  $M_{d_1}$ )

$R_{> d_2}$  the fouling resistance due to particles larger than  $d_2$  (calculated from the average permeate flux obtained during GPR filtration on  $M_{d_2}$ )

The contribution of each size-class to  $R_{tot}$  was then expressed through a fouling coefficient ( $C_{F [d_1-d_2]}$ , %) calculated according to equation III – 11:

$$C_{F [d_1-d_2]} = \frac{R_{[d_1-d_2]}}{R_{tot}} \cdot 100 \quad (\text{III} - 11)$$

Figure III – 5 presents the size-cartographies obtained for White (a), Red (b) and Seed Extracts (c), respectively. Each chart displays the fouling coefficients associated to particles from 10 kDa to 100 kDa, particles from 100 kDa to 0.1  $\mu\text{m}$  and particles larger than 0.1  $\mu\text{m}$  (SIS).

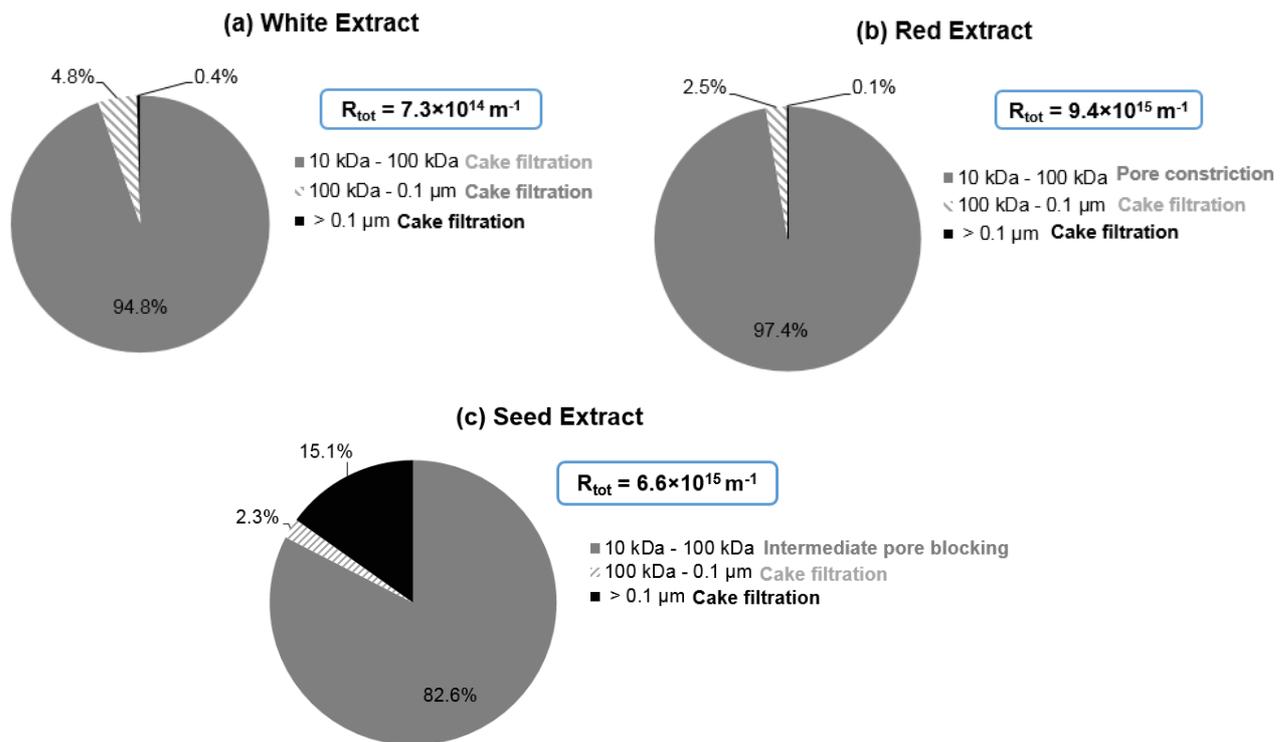


Figure III – 5: Fouling coefficient associated to particles larger than 0.1  $\mu\text{m}$ , particles from 100 kDa to 0.1  $\mu\text{m}$  and particles from 10 kDa to 100 kDa for White (a), Red (b) and Seed Extracts (c).

For all GPR, particles from 10 kDa to 100 kDa were the main foulant particles. This size-class could match with grape tannins. Indeed, this particular group of phenolic compounds presents molecular weight around 10 kDa and it is well known for its important fouling potential [71,152]. These particles might be responsible for the internal fouling highlighted above for particles larger than 10 kDa in Red and Seed Extracts. This could explain the significant fouling resistances associated to these particles ( $R_{[10kDa-100kDa]} = 9 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$  for Red Extract and  $R_{[10kDa-100kDa]} = 6 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$  for Seed Extract, greatest resistances). This internal fouling may be due to the adsorption of particles from 10 kDa to 100 kDa (i.e. tannins) in the membrane material. Indeed, a recent study confirmed the adsorption of polysaccharides and phenolic particles on PES membranes [76]. This observation highlights the presence of particles with molecular weights close to the membrane MWCO (10 kDa) in Red and Seed Extracts. Concerning particles ranging from 100 kDa to 0.1  $\mu\text{m}$ , their impact on membrane fouling was less important for all GPR. According to the literature, these particles could match with grape and yeast polysaccharides that are also reported to play a role in membrane fouling [71]. Regarding particles constituting the SIS fraction (> 0.1  $\mu\text{m}$ ), it appears that their deposition on the membrane material induced a fouling resistance negligible comparing to  $R_{tot}$  for White and Red Extracts. However, their impact on membrane fouling during Seed Extract filtration was more significant with 15 % of contribution to  $R_{tot}$ . As stated before, this phenomenon may be linked to a specific biochemical composition of Seed Extract SIS and/or to the high polydispersity of its particles size.

Based on the information brought by the extensive analysis of GPR fouling potential, various suggestions can be made to improve the performance of the filtration operation.

As stated before, particles constituting the SIS fraction of Seed Extract (predominance of large particles) were more involved in membrane fouling than that of Red and White Extracts. If filtration involves  $M_{0.1\mu\text{m}}$  membrane, the fouling potential of Seed Extract might be easily reduced by the elimination prior to filtration of its large particles (pre-treatment such as settling) or their remove from membrane wall (cross-flow mode). However, in the case of Red and White Extracts, these treatments might not be the most appropriate to reduce  $M_{0.1\mu\text{m}}$  membrane fouling. Indeed, the SIS of these two GPR were mainly constituted of small particles that are not easy to isolate by a simple pre-treatment or to remove from membrane wall (substantial cross-flow velocities) [153]. Considering that the implication of these particles in membrane fouling is not significant, it might be thought that dead-end filtration could be an adequate filtration mode to valorize this type of GPR.

When  $M_{100\text{kDa}}$  membrane was used, the dead-end filtration of White and Red Extracts allowed obtaining permeate fluxes in the same range of cross-flow filtration data. Based on this observation and considering the high energy consumption of cross-flow filtration mode, it might be interesting to consider the feasibility of dead-end filtration mode to valorize this type of GPR. Contrariwise, results concerning the filtration of Seed Extract using  $M_{100\text{kDa}}$  and of the three GPR using  $M_{10\text{kDa}}$  highlighted very low permeate fluxes in comparison with the literature data. In these cases, the use of cross-flow mode (very high cross-flow velocities to remove small particles) or GPR pre-treatments prior to filtration (e.g. enzymatic treatments) might be useful to reduce membrane fouling. However, further experiments concerning smaller particles (10 kDa – 0.1  $\mu\text{m}$ ) will be of a great interest to confirm these suggestions, as this work focused only on the extensive study of SIS fouling potential in relation with their physicochemical characteristics.

#### **1.1.4. Conclusions**

The aim of this work was to investigate, at lab-scale, the fouling behavior of three important grape processing residues (GPR). The innovative characterization of their SIS provided key information to understand their involvement in membrane fouling. Thanks to the developed experimental strategy, the main foulant particles of the studied GPR were identified and their fouling mechanisms were determined. The obtained results showed that it was possible to use size-cartography as a simple and cost-effective tool to characterize GPR fouling propensity. This methodology could be of a great interest to provide key information to control membrane fouling during GPR valorization using membrane

technologies. The final goal of this work was to provide guidelines to choose the appropriate filtration conditions for the development of a cost-effective pilot-scale filtration process.

Based on the Red and White Extracts results, it might be thought that immersed hollow fiber membrane process (which allows working in conditions similar to that of dead-end filtration) could be interestingly used as an alternative separation technique to valorize these types of GPR. In these conditions (very low cross-flow velocities), lower energy consumption is required and the intrinsic properties of GPR could be more preserved. Indeed, it has been showed that the use of high shear stresses might increase the fouling propensity of the sheared suspension due to large particles fractionation [83]. Thus, further studies could be interesting to evaluate the feasibility of using immersed hollow fiber membranes for GPR valorization by micro- and/or ultrafiltration.

---

La stratégie proposée précédemment a permis de caractériser l'empreinte physicochimique des coproduits étudiés ainsi que leur potentiel colmatant dans une cellule de filtration frontale.

L'utilisation d'outils de compréhension et de description du colmatage associés à une stratégie innovante de caractérisation des classes de taille de particules des coproduits a permis de différencier deux types de comportements colmatants, associés à deux grandes empreintes physicochimiques :

- (i) Les SIS des extraits de marcs rouges et de marcs blancs présentent une charge plus importante en petites particules et impactent le colmatage selon un mécanisme de filtration sur gâteau. Leur potentiel colmatant est cependant relativement faible et la mise en œuvre de conditions opératoires imposant un cisaillement fort à la surface membranaire pourrait ne pas se justifier.
- (ii) Les SIS de l'extrait de pépins de raisins présentent une charge plus importante en grosses particules et sont impliqués dans le colmatage selon un mécanisme de filtration sur gâteau. Leur potentiel colmatant est ici plus élevé et l'application d'un cisaillement à la surface membranaire semblerait pouvoir être favorable à une meilleure gestion du colmatage.

La caractérisation proposée offre des pistes de compréhension du comportement que pourraient adopter des suspensions lors de leur filtration par membranes immergées, au cours de laquelle la filtration s'opère sous un mode de cisaillement très faible se rapprochant du mode frontal. La partie suivante va présenter des travaux préliminaires d'essais de filtration par membranes immergées des coproduits vinicoles, en se focalisant sur l'extrait de marcs rouges et l'extrait de pépins de raisins, associés chacun à une empreinte physicochimique et à un comportement colmatant singuliers.

Ces travaux préliminaires ont fait l'objet d'une publication dans la Revue des Œnologues, revue destinée aux professionnels du secteur vitivinicole français. Dans l'optique de proposer une stratégie rapide et simple à mettre en œuvre, la publication suivante présentera la stratégie de caractérisation des classes de tailles de particules (granulométrie/turbidité) comme outil de caractérisation préalable des suspensions à filtrer (en présentant des diamètres de coupures entre les classes de particules arrondis à 4 µm pour toutes les suspensions). Puis, des essais de filtration en mode immergé seront présentés pour les deux coproduits dans l'idée de fournir des résultats de performances de filtration pour des suspensions aux caractéristiques définies.

---

## **1.2. Filtration de coproduits des industries vinicoles par membranes fibres creuses immergées : Faisabilité et performances**

---

*Revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques* (2018. 167 : p.44-46)

**Mots-clefs:** Filtration de coproduits – Industrie vinicole – Membranes fibres creuses immergées – Pépins de raisin – Marc rouge – Colmatage.

### **1.2.1. Introduction**

L'industrie vinicole mondiale génère chaque année 12 millions de tonnes de résidus divers (e.g. marcs de raisin, lies de vin, bourbes), regroupés sous le terme de « coproduits vinicoles ». Longtemps utilisés pour l'alimentation animale et l'épandage, ces coproduits sont de plus en plus valorisés pour leur richesse en composés phénoliques. Ces composés, naturellement présents dans le raisin, présentent en effet un large éventail d'activités biologiques [121,122]. Ainsi, leur extraction à partir de coproduits vinicoles fait l'objet d'un intérêt croissant, pour des applications aussi bien alimentaires que pharmaceutiques ou cosmétiques.

Les opérations de fractionnement/concentration constituent des étapes clefs du procédé d'extraction, pour lesquelles les techniques membranaires sont largement employées de par leurs nombreux avantages (procédé athermique, forte sélectivité, peu ou pas d'utilisation de solvant, consommation énergétique relativement faible). La micro- et l'ultrafiltration sont ainsi de plus en plus utilisées comme étapes de prétraitement des coproduits vinicoles [123,154,155]. Elles permettent de produire un perméat exempt de matières en suspension, riche en composés phénoliques, pouvant être valorisé facilement par la suite [134,136,139].

En industrie agroalimentaire, la micro- et l'ultrafiltration sont généralement conduites à l'aide de membranes tubulaires, en mode tangentiel. Ce mode de filtration interne-externe, sous pression, repose sur une mise en circulation de la suspension dans la lumière de la membrane à des vitesses élevées, ce

qui permet de limiter le colmatage de la membrane. En effet, les conditions de cisaillement (générées par la circulation intense) y sont telles que les grosses particules de la suspension sont éloignées de la surface de la membrane, limitant ainsi la formation d'un dépôt colmatant. Cependant, ce mode de travail présente des inconvénients, notamment la forte consommation énergétique associée à la mise en circulation de la suspension. De plus, comme démontré dans d'autres domaines d'application (e.g. traitement des eaux usées), sur d'autres milieux (e.g. boues activées), il n'est pas exclu que les contraintes de cisaillement auxquelles la suspension est soumise puissent engendrer des modifications granulométriques entraînant une modification de la suspension (potentiel colmatant, répartition des composés d'intérêt, etc.) [153,156].

Pour contourner ces inconvénients, des systèmes à membranes immergées ont ainsi été développés depuis quelques années, notamment dans le domaine du traitement de l'eau [157,158]. Dans ces systèmes, les membranes (planes ou fibres creuses) sont plongées dans la suspension, qui est filtrée par aspiration (filtration externe-interne) sous faible pression transmembranaire et en mode quasi frontal. Outre le faible encombrement associé à ces systèmes, le mode de travail adopté favorise des conditions opératoires plus douces (faible consommation énergétique, respect des caractéristiques granulométriques de la suspension) [159,160].

L'objectif de ce travail est ainsi d'étudier la faisabilité d'un système à membranes immergées pour la microfiltration de coproduits vinicoles. La présente étude s'est focalisée sur deux coproduits vinicoles connus pour leur richesse en composés phénoliques : un extrait de marc rouge et un extrait de pépins de raisin.

Le travail s'est porté dans un premier temps sur une caractérisation détaillée des deux coproduits et particulièrement de leurs particules en suspension, connues pour être fortement impliquées dans le colmatage membranaire et dont l'élimination est ciblée par la microfiltration. La deuxième étape du travail s'est axée sur l'étude des performances, en termes de productivité, d'un système à membranes immergées pour la filtration des deux coproduits. **Cette étude a permis de fournir, pour des suspensions ayant des caractéristiques définies, une idée des performances de filtration possibles avec une configuration à membranes immergées.**

### **1.2.2. Caractérisation des extraits : focus sur les particules en suspension**

Les caractéristiques physicochimiques principales des deux coproduits (pH, °Brix, titre alcoométrique volumique (TAV), extrait sec total (EST), turbidité, particules en suspension, viscosité ( $\mu_s$ )) sont présentées dans le tableau III – 5.

**Tableau III – 5 :** Caractéristiques physicochimiques des extraits de marc rouge et de pépins de raisin.

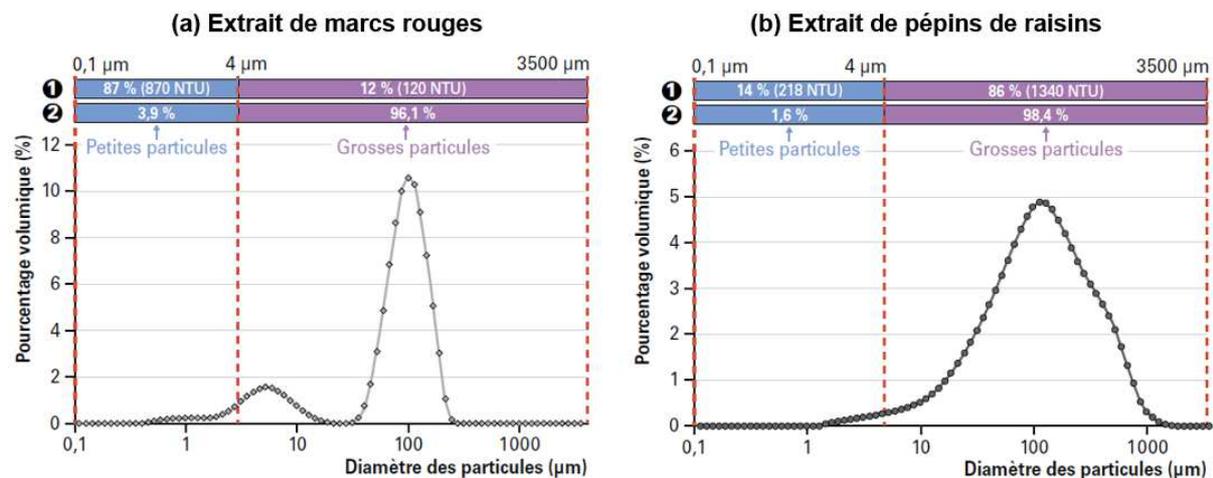
	Extrait de marc rouge	Extrait de pépins de raisin
pH	3.6	4.3
°Brix (g/100 g)	3.6	3.1
TAV (% vol.)	6.3	0.3
EST (g.L <sup>-1</sup> )	35	23
Turbidité (NTU)	1000	1560
Particules en suspension (g.L <sup>-1</sup> )	1.6	1.5
$\mu_s$ (mPa.s)	1.42	1.45

Les protocoles utilisés sont détaillés par Rouquié et al. (2017)

Les deux coproduits présentent des teneurs en particules en suspension et des viscosités relativement proches. En revanche, leurs TAV, pH, degrés Brix, EST et turbidité diffèrent.

L'analyse des particules en suspension des deux coproduits a porté sur une analyse granulométrique associée à une mesure de turbidité.

La distribution volumique en taille des particules en suspension a été déterminée par diffraction laser (figure III – 6).



**Figure III – 6 :** Distribution volumique en taille des particules en suspension des (a) extraits de marc rouge et de pépins de raisin (b).

Les particules en suspension de l'extrait de marc rouge se concentrent en volume autour de deux diamètres de 8 µm et de 100 µm, alors que pour l'extrait de pépins de raisin une large étendue de taille de particules est observée (avec une forte concentration autour de 100 µm). Malgré cette différence, il ressort que pour les deux extraits, la majorité du pourcentage volumique des particules en suspension est occupé par les grosses particules (> 4 µm), avec 96 % et 98 % pour les extraits de marc rouge et de pépins de raisin, respectivement.

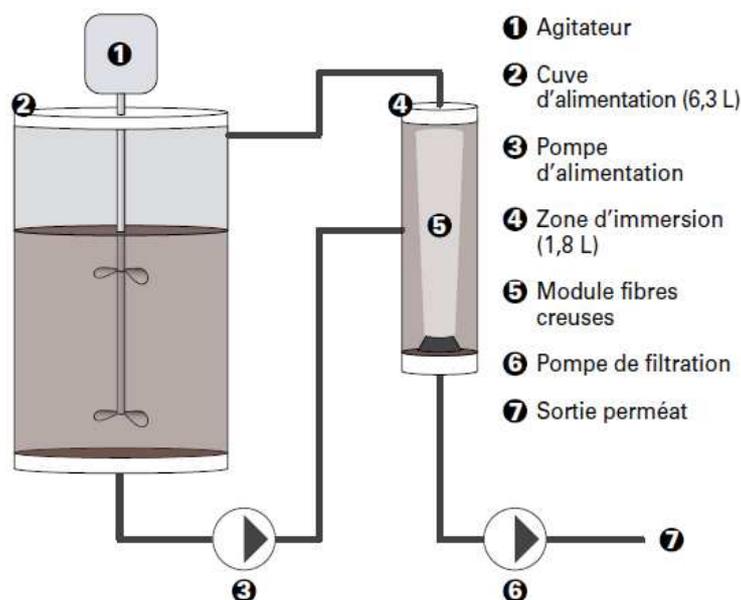
Pour compléter la caractérisation des particules en suspension, les turbidités relatives à ces grosses particules (> 4 µm) ainsi qu'aux plus petites (< 4 µm) ont été déterminées [161]. Les turbidités relatives obtenues sont également présentées dans la figure III – 6. Pour l'extrait de pépins de raisin, les grosses particules, majoritaires en volume, sont également responsables de la majorité de la turbidité (86 %).

Au contraire pour l'extrait de marc rouge, les petites particules, bien que minoritaires en volume (4 %), s'avèrent être responsables de la majorité de la turbidité (87 %).

Ces analyses complémentaires soulignent le fait que malgré une concentration identique en particules en suspension, les deux coproduits se distinguent par une répartition différente de ces particules : l'extrait de marc rouge est fortement concentré en nombre (concentration supposée corrélée à la turbidité) en petites particules minoritaires en volume ( $< 4 \mu\text{m}$ ), contrairement à l'extrait de pépins de raisin dans lequel les grosses particules ( $> 4 \mu\text{m}$ ) sont majoritaires, en nombre et en volume.

### **1.2.3. Filtration des coproduits par un système à membranes immergées**

Dans un deuxième temps, les productivités associées à la filtration par membranes immergées ont été évaluées pour les deux coproduits. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un pilote de filtration développé pour cette étude et présenté dans la figure III – 7.



**Figure III – 7 : Schéma du pilote de filtration à membranes immergées.**

Ce pilote est composé d'une cuve d'alimentation, reliée à une unité de filtration externe dans laquelle est immergé un module membranes fibres creuses (matériau : polyethersulfone, diamètre de pore :  $0.1 \mu\text{m}$ , surface membranaire :  $0.18 \text{ m}^2$ ). Deux pompes volumétriques permettent le fonctionnement du dispositif : une première met en circulation la suspension entre la cuve d'alimentation et l'unité de filtration (circulation douce), et une seconde assure son aspiration à travers la membrane (flux constant de perméat). Un capteur de pression situé en amont de la pompe de filtration permet d'évaluer la pression transmembranaire durant l'opération.

Afin de définir le domaine de productivité associé à chaque coproduit, une méthodologie basée sur la réalisation de paliers de flux a été adoptée [107]. Il s'agit d'imposer 7 paliers de flux de perméat (de 2

$L.h^{-1}.m^{-2}$  à  $120 L.h^{-1}.m^{-2}$ ) de 10 minutes chacun (avec retour du filtrat dans la cuve d'alimentation) et de suivre l'évolution de la pression au cours de chaque palier afin d'évaluer le colmatage.

Trois différentes zones de fonctionnement, caractérisées par des intensités de colmatage plus ou moins importantes, peuvent être identifiées (figure III – 8): (i) **colmatage négligeable**, caractérisé par une résistance à la perméation constante quelle que soit le flux imposé, (ii) **colmatage faible**, caractérisé par une résistance légèrement croissante évaluée au travers d'une montée modérée de la pression, (iii) **colmatage critique**, caractérisé par une résistance qui augmente subitement (augmentation brusque de la pression).

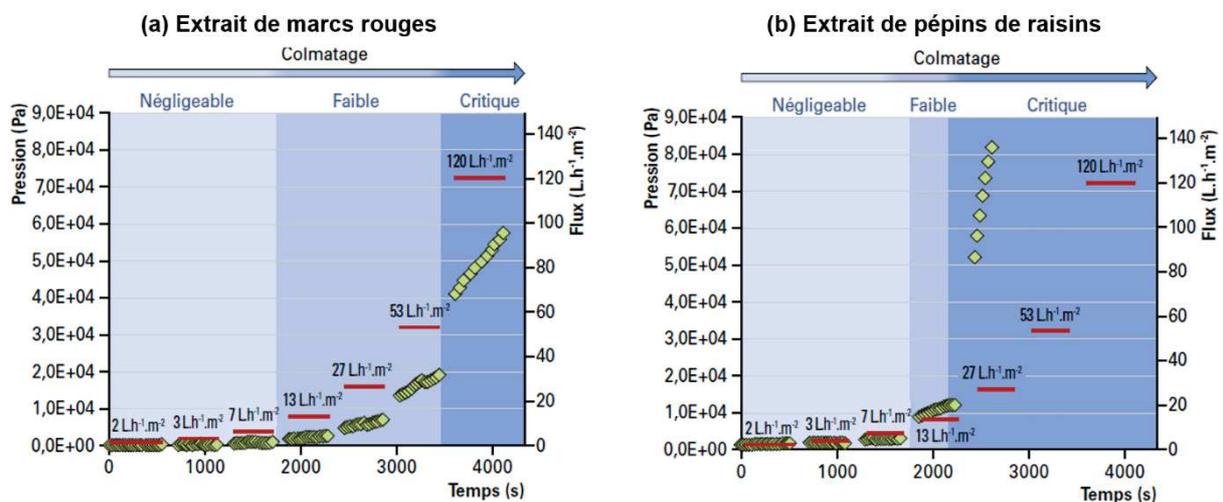


Figure III – 8 : Evolution de la pression au cours du temps pour chaque palier de flux ( $2, 3, 7, 13, 27, 53, 120 L.h^{-1}.m^{-2}$ ) lors de filtrations des extraits de marc rouge (a) et de pépins de raisin (b).

Malgré les caractéristiques distinctes de leurs particules en suspension, le domaine de colmatage négligeable est le même (entre 2 et 7  $L.h^{-1}.m^{-2}$ ) pour les deux coproduits. En revanche, dès que ce domaine est dépassé, les propriétés propres à chaque coproduit commencent à s'exprimer au travers de l'évolution de la pression. Ainsi, l'extrait de marc rouge présente un domaine intermédiaire beaucoup plus étendu (de 7 à 53  $L.h^{-1}.m^{-2}$ ) que l'extrait de pépins de raisin (de 7 à 13  $L.h^{-1}.m^{-2}$ ). De la même façon, la zone de colmatage critique est atteinte beaucoup plus tôt et de façon plus brutale pour l'extrait de pépins de raisin (dès 27  $L.h^{-1}.m^{-2}$ ) que pour l'extrait de marc rouge (à partir de 120  $L.h^{-1}.m^{-2}$ ). Il a d'ailleurs été impossible expérimentalement d'atteindre les paliers supérieurs à 27  $L.h^{-1}.m^{-2}$  pour l'extrait de pépins de raisin.

Du point de vue physicochimique, la présence importante de grosses particules, dont le dépôt n'est pas limité en condition de filtration quasi-frontale (caractéristique des systèmes à membranes immergées), peut expliquer le potentiel colmatant plus important de l'extrait de pépins de raisin dans ces conditions de travail. De même, la large étendue de tailles de particules observée pour ce coproduit peut entraîner

un arrangement compact de ces dernières sur la surface membranaire et promouvoir un colmatage plus fort. Ainsi, une suspension ayant des caractéristiques proches de celles de l'extrait de pépins de raisin (grosses particules majoritaires en concentration et en volume, large étendue granulométrique) pourrait être concentrée/fractionnée à l'aide d'un système à membranes immergées, mais avec un domaine de productivité restreint. Notons cependant que les productivités estimées pour ce coproduit ( $< 27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) sont proches de celles reportées dans la littérature ( $18 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  en filtration frontale [135]).

Pour l'extrait de marc rouge, la forte présence de petites particules ne semble pas lui conférer un potentiel colmatant important. Pour ce type de coproduit (chargé en petites particules), les conditions opératoires douces liées au système de filtration à membranes immergées s'avèrent suffisantes pour assurer un domaine de productivité très intéressant. Le flux maximal atteignable dans le domaine du colmatage faible pour ce coproduit ( $53 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) est très satisfaisant au vu des flux obtenus en mode tangentiel ( $35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  [121,139]). Il s'avère ainsi qu'un système à membranes immergées, moins énergivore mais tout aussi performant, puisse être une alternative intéressante au système de filtration en mode tangentiel pour ce type de suspension.

#### **1.2.4. Conclusion**

Ce travail s'est intéressé à l'utilisation d'un système de filtration à membranes immergées pour la microfiltration de deux coproduits vinicoles. La productivité de ce système, verrou technologique principal du fait des conditions opératoires douces liées à son mode de travail, a été particulièrement étudiée.

Une stratégie expérimentale a été adoptée afin de définir différents domaines de productivité (**colmatage négligeable, colmatage faible, et colmatage critique**) pour les deux coproduits qui présentent des caractéristiques physicochimiques différentes. Ces différences se sont exprimées uniquement dans les domaines de colmatage faible et critique. L'extrait de pépins de raisin s'est caractérisé par un domaine de productivité plus restreint ( $< 27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) que l'extrait de marc rouge, pour lequel les conditions opératoires douces se sont avérées suffisantes pour atteindre une productivité intéressante ( $< 53 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ). Au vu de ces résultats, la faisabilité d'un système à membranes immergées pour filtrer des suspensions ayant des caractéristiques proches de celles des coproduits étudiés a été démontrée.

**Pour conclure, ce travail a permis de souligner pour la première fois la possibilité d'utiliser un système de filtration à membranes immergées pour la concentration/fractionnement de coproduits vinicoles.** Des travaux en cours visent à valider la faisabilité du procédé pour ces applications au travers de l'étude de la sélectivité de la filtration vis-à-vis des composés d'intérêt. De plus, d'autres paramètres, connus pour être à l'avantage des membranes immergées (consommation énergétique, encombrement et coût des membranes réduits, respect des caractéristiques

granulométriques du produit), sont également en cours d'étude. Ces études pourraient apporter de nouvelles perspectives à ce système, comme son utilisation pour la clarification du vin, étape pour laquelle la micro- et l'ultrafiltration sont de plus en plus utilisées.

---

### **1.3. Bilan intermédiaire et nouvelles stratégies**

Les travaux exposés précédemment soulignent l'impact des caractéristiques physicochimiques des suspensions sur leurs comportements colmatants et offrent un premier aperçu des performances possibles de la filtration par membranes immergées.

La stratégie développée laisse entrevoir un lien entre la caractérisation laboratoire de la filtrabilité et le comportement colmatant en filtration par membranes immergées. L'empreinte physicochimique propre à chaque coproduit étudié souligne une différence de répartition en taille de particules qui pourrait constituer un élément explicatif majeur de leurs différents comportements colmatants lors de leur filtration en mode immergé. Cependant, cette différence de potentiel colmatant peut être modulée par d'autres paramètres intrinsèques. En effet, ces suspensions présentent des caractéristiques physicochimiques et biochimiques distinctes qui jouent aussi certainement très fortement sur leur potentiels colmatants.

Concernant l'étude des performances de filtration, différentes zones de fonctionnement ont été identifiées en analysant les évolutions des pressions transmembranaires ; elles ont été associées à des intensités de colmatage plus ou moins importantes. Cette approche simple souligne l'importance de travailler à un flux de perméation adéquat aux conditions hydrodynamiques fixées (conditions peu favorables aux turbulences et au cisaillement à la surface membranaire), afin de maintenir un colmatage acceptable, et introduit la notion de conditions critiques, concept fondamental en filtration par membranes immergées. Au vu des nombreux concepts existants autour de la notion de conditions critiques (voir partie 3.2.2.), ces zones de fonctionnement entre colmatage « négligeable et faible » et colmatage « faible et critique » peuvent être rattachées à différents concepts comme le flux critique, le flux seuil (« threshold flux ») ou encore le flux durable (« sustainable flux »). L'identification de ces valeurs seuils est associée à une réalité physique ou économique qui nécessite une étude plus approfondie.

Au vu de ce qui précède et toujours dans l'optique de caractériser le comportement colmatant de suspensions à base de fruits pendant leur filtration par membranes immergées, une nouvelle stratégie a été développée. Elle est également basée sur le couplage de caractérisations physicochimiques poussées et du suivi du colmatage à l'échelle pilote. Elle focalise sur un autre type de suspension à

base de fruits : le jus de pomélos. La microfiltration de ce jus de fruits permet d'en assurer la clarification et la stabilisation athermique, et peut également être utilisée comme technique de fractionnement et de concentration de certains composés d'intérêt comme les caroténoïdes.

La piste amenée par les travaux présentés en partie III – 1 concernant l'impact possible de la taille des composés sur la filtrabilité des suspensions a été approfondie, avec une approche légèrement différente. Cette fois-ci, le lien entre la répartition en taille des composés et le comportement colmatant de la suspension a été analysé à l'aide d'une méthodologie associant fractionnement de la suspension et tests de filtrabilité en cellule de filtration frontale (échelle laboratoire). Cette méthodologie visait à étudier l'impact de la présence de certaines classes de taille de particules sur le colmatage. L'impact de paramètres opératoires (pression transmembranaire, matériau membranaire) susceptibles d'influencer le comportement colmatant du jus lors de sa filtration en mode immergé a également été évalué à l'échelle laboratoire.

Puis, des essais de filtration en mode immergé ont été réalisés sur le jus de pomélos préalablement caractérisé. Des essais de microfiltration tangentielle ont été conduits en parallèle, afin de comparer le potentiel et le comportement colmatant du jus de pomélos dans les deux configurations (en conditions sous et sur-critiques).

## **2. Comportement colmatant du jus de pomelos et potentialité à être microfiltré par membranes immergées**

Le travail effectué dans le cadre ci-dessus décrit est présenté sous la forme d'un article soumis à *Journal of Food Engineering* (mai 2018).

---

### ***New prospects for immersed hollow-fiber membranes in fruit juices microfiltration: Case of grapefruit juice***

---

**Keywords:** Immersed hollow-fiber membranes, Side-stream membranes, Membrane fouling, Microfiltration, Grapefruit juice.

**Highlights:**

- Key role of small particles on grapefruit juice fouling propensity
- Immersed configuration conditions suitable for grapefruit juice filtration
- Sub-critical conditions needed when using immersed configuration
- Fouling differed in immersed and side-stream configurations

**List of abbreviations and variables:**

<b>A</b>	Filtration area (m <sup>2</sup> )
<b>°Brix</b>	Brix degree (g/100g)
<b>D[3,2]</b>	Sauter mean diameter (m)
<b>DM</b>	Dry matter (g.L <sup>-1</sup> )
<b>d<sub>p</sub></b>	Particle diameter (m)
<b>g</b>	Gravitational acceleration (m.s <sup>-2</sup> )
<b>J</b>	Permeate flux (m.s <sup>-1</sup> or L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
<b>J<sub>avg</sub></b>	Arithmetic mean of all fluxes recording during each pressure-step (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
<b>j<sub>raw</sub></b>	Grapefruit juice
<b>j<sub>&lt;15μm</sub></b>	Centrifuged grapefruit juice (i.e. without particles > 15 μm)
<b>k</b>	Hermia fouling mechanisms constant
<b>K<sub>0</sub></b>	Shape coefficient (/)
<b>m</b>	Permeate mass (kg)
<b>n</b>	Hermia pore blocking index (/)
<b>PES</b>	Polyethersulfone
<b>R<sub>f</sub></b>	Hydraulic resistance due to fouling (m <sup>-1</sup> )
<b>R<sub>m</sub></b>	Intrinsic membrane resistance (m <sup>-1</sup> )
<b>SIS</b>	Suspended insoluble solids content (g.L <sup>-1</sup> )
<b>t</b>	Time (s)
<b>T</b>	Cake tortuosity (/)
<b>TA</b>	Total acidity (g citric acid.L <sup>-1</sup> )
<b>TMP</b>	Transmembrane pressure (Pa or bar)
<b>V</b>	Volume of permeate (m <sup>3</sup> )
<b>VRR</b>	Volume reduction ratio (/)
<b>α</b>	Specific cake resistance (m.kg <sup>-1</sup> )
<b>α<sub>&lt;15 μm</sub></b>	Specific cake resistance due to particles smaller than 15 μm ( <b>j<sub>&lt;15μm</sub></b> ) (m.kg <sup>-1</sup> )
<b>α<sub>raw</sub></b>	Specific cake resistance due to all juice particles ( <b>j<sub>raw</sub></b> ) (m.kg <sup>-1</sup> )
<b>ε</b>	Cake porosity (/)
<b>μ<sub>j</sub></b>	Dynamic viscosity of grapefruit juice (mPa.s)
<b>μ<sub>p</sub></b>	Dynamic viscosity of permeate (Pa.s)
<b>ρ<sub>p</sub></b>	Permeate density (kg.m <sup>-3</sup> )
<b>ρ<sub>s</sub></b>	Solid particle density (kg.m <sup>-3</sup> )

### **2.1.1. Introduction**

During the last decades, pressure-driven membrane processes have been increasingly used in fruit juices industries. In addition to being cost-efficient and eco-friendly, these separation technics allow the production of high-quality products thanks to their high selectivity and low operating temperatures. Membrane technologies offer various applications all along fruit juices processing chain, from macroscopic separation (e.g. concentration, clarification, fractionation) to specific isolation and purification operations (e.g. aroma recovery, sugar content regulation, bioactive compounds purification) [5]. Clarification and concentration operations are key steps during fruit juices processing, for which microfiltration is widely used as it allows producing at once two valuable fractions: a clarified permeate free of spoilage micro-organisms and a concentrated pulpy retentate [22,32,36,84]. Depending on the fruit, both fractions can be used as natural flavoring or coloring additives in food industries, remixed after pasteurization of the retentate (to obtain a standardized reconstituted juice) or valorized through additional isolation steps of their bioactive compounds.

To date, many filtration configurations have been studied for fruit juices microfiltration such as cross-flow filtration using plane [31,32] hollow-fiber [11,23] or tubular membranes [20–22,34–37,162] or high-shear membrane filtration [93]. All these configurations are based on the use of high shear rates to avoid/limit membrane fouling. Among all configurations, cross-flow filtration using side-stream tubular inorganic membranes remains the most used filtration configuration for fruit juices microfiltration [20,21,34–37]. In this configuration, the suspension flows through the lumen of the membrane due to high cross-flow velocities (1 to 7 m.s<sup>-1</sup>) [102] and the permeate passes through the membrane porosity under constant transmembrane pressure (in-to-out filtration). In such conditions of shear forces, the back-transport mechanisms of largest particles are enhanced, limiting material deposit on the membrane surface and hence reducing membrane fouling.

However, this working mode presents some well-known drawbacks, in particular the significant energy consumption due to the intensive pumping required to circulate the suspension in the membrane lumen. Moreover, the important shear forces in the tubular membrane have been reported to induce particles breakage, leading to an increase of the suspension fouling propensity [153,156]. In the case of delicate products such as fruit juices, the modification of the granulometric distribution induced by particles breakage could also have consequences on its organoleptic characteristics, as well as on the repartition of some of its bioactive compounds.

Immersed membranes configurations using organic plane or hollow-fiber membranes have been developed [157,158] to overcome those disadvantages. In this configuration, the membrane is immersed in the suspension, and mass transfer is ensured by permeate suction at constant flux (out-to-in filtration), in conditions closed to that of dead-end filtration. This configuration offers not only a great packing density but allows also working in softer operating conditions (low transmembrane pressure, low energy consumption, respect of the intrinsic properties of the suspension) [159,160]. Thanks to these various advantages, immersed membranes filtration systems have been increasingly used, notably in water treatment (e.g. drinking water production) and for the treatment of more heterogeneous suspension (e.g. microalgae suspensions [163–165], activated sludge [166–169]). However, as far as the authors are aware, out-to-in filtration configuration has not yet been studied for food applications as fruit juices processing.

In the light of this, the aim of this work was to study the possibility of using an immersed membranes filtration system for the microfiltration of fruit juices. This study focused on a grapefruit juice, among the most popular citrus fruits worldwide [55,56]. Considering the many differences between conventionally used side-stream configuration (associated with inorganic membrane, cross-flow filtration, high transmembrane pressure) and immersed configuration (associated with organic membrane, dead-end filtration, low transmembrane pressure), the first part of this work focused on a lab-scale characterization of the juice fouling propensity, according to various operating conditions. Secondly, the possibility of using immersed membranes configuration for grapefruit juice

microfiltration was investigated at pilot-scale. To this aim, the evolution of membrane fouling was investigated during out-to-in filtration of grapefruit juice in an immersed membranes system and compared with conventional cross-flow filtration using side-stream tubular membranes.

### **2.1.2. Material and methods**

#### **Grapefruit selection and characterization**

The grapefruit juice (named  $j_{raw}$ ) was produced by squeezing Star Ruby grapefruit (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) (Spain) in a semi-industrial extractor (Automatic orange juicer, model 32, SANTOS, Vaulx-en-Velin, France) and pre-filtered through a stainless steel sieve (1 mm mesh size). The juice was stored at  $-20$  °C and defrosted before use. The main physicochemical and chemical characteristics of the juice were determined at room temperature ( $25 \pm 2$  °C) and are reported in table III – 6 (protocols and methods described by [60,161]).

**Table III – 6: Physicochemical characteristics of grapefruit juice.**

<b>DM</b> (g.L <sup>-1</sup> )	105.2 ± 0.2
<b>Turbidity</b> (NTU)	3720 ± 230
<b>SIS</b> (g.L <sup>-1</sup> )	1.5 ± 0.1
<b>pH</b>	3.1 ± 0.1
<b>TA</b> (g citric acid.L <sup>-1</sup> )	3.3 ± 0.1
<b>°Brix</b> (g/100 g)	9.9 ± 0.1
<b><math>\mu_j</math></b> (mPa.s)	1.7 ± 0.1

*All assays were performed at  $25 \pm 2$  °C and values provided are the average of three replicates.*

#### **Experimental strategy**

The developed experimental strategy was based on a two-step approach. Firstly, a lab-scale characterization of  $j_{raw}$  fouling propensity was carried out. Secondly, the evolution of membrane fouling was investigated at pilot-scale during filtration of  $j_{raw}$  using immersed membranes and side-stream membranes microfiltration units.

Lab-scale filterability tests were performed using a dead-end filtration module in order to characterize the juice fouling behavior in specific operating conditions, i.e. two different membrane materials and two different transmembrane pressures. A specific methodology was carried out to estimate the impact of the largest particles of  $j_{raw}$  on its fouling propensity. The evaluation of the fouling potential of these large particles could provide useful information to understand  $j_{raw}$  fouling behavior during pilot-scale filtration experiments performed in the second part of this work.

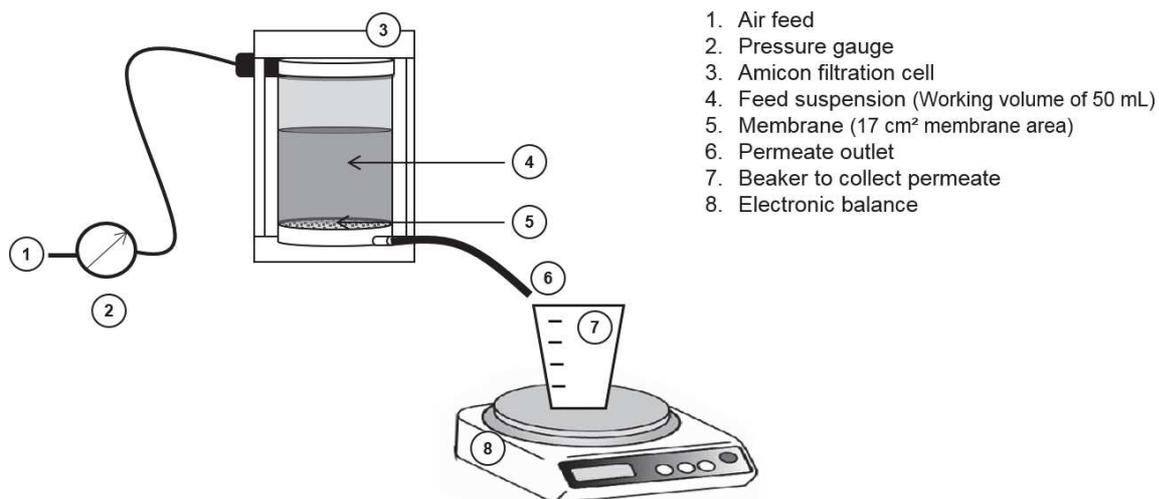
Pilot-scale filtration experiments were performed on  $j_{raw}$  using both immersed and side-stream membranes configurations under total recycle mode (permeate and retentate were systematically

returned to the feed tank). The operating domain of each system was investigated thanks to flux-stepping experiments (i.e. variable transmembrane pressure) for immersed membranes configuration and pressure-stepping experiments (i.e. variable permeate flux) for side-stream membranes configuration. These conventional experiments are necessary to identify the optimal operating (pressure/flux) conditions below which fouling remains acceptable in order to ensure a long-term productivity. This identification is crucial for a relevant comparison of the two filtration systems.

### **Lab-scale characterization of the fouling behavior**

#### **Lab-scale filterability tests**

Lab-scale filterability tests were carried out in an Amicon filtration unit (model 8050, Millipore Corporation, Massachusetts, USA). This unit consists of a pressurized dead-end filtration cell with a working volume of 50 mL and an effective membrane area of 17 cm<sup>2</sup>. A schematic illustration of the experimental set up is presented in figure III – 9.



**Figure III – 9:** Schematic illustration of the lab-scale filtration unit.

All the trials were conducted at constant temperature ( $25 \pm 2$  °C), in a dead-end mode, without stirring and under constant pressure. The impact of the working pressure on  $j_{raw}$  fouling behavior was studied using constant pressures of 0.5 and 1.5 bar. Experiments were performed using plane membranes with an average pore diameter of 0.1  $\mu\text{m}$ . The impact of membrane material on membrane fouling was investigated using polyethersulfone (PES) and Alumina membranes. New membranes were used for each experiments. The main characteristics of these membranes are given in table III – 7.

Table III – 7: Main characteristics of the used membranes.

<b>Lab-scale</b>			
<b>Configuration</b>	Plane	Plane	
<b>Material</b>	Alumina	PES	
<b>Average pore size (µm)</b>	0.1	0.1	
<b>Intrinsic membrane resistance <math>R_m^*</math> (m<sup>-1</sup>)</b>	3.1×10 <sup>11</sup>	1.8×10 <sup>11</sup>	
<b>Water permeability* (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>)</b>	1160	2000	
<b>Manufacturer</b>	GE Healthcare	Sartorius	
<b>Filtration area (m<sup>2</sup>)</b>	1.7×10 <sup>-3</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>	
<b>Pilot-scale</b>			
<b>Configuration</b>	Tubular	Hollow-fiber	
<b>Material</b>	Alumina	PES	
<b>Average pore size (µm)</b>	0.1	0.1	
<b>Intrinsic membrane resistance <math>R_m^*</math> (m<sup>-1</sup>)</b>	1.6×10 <sup>12</sup>	2.9×10 <sup>11</sup>	
<b>Water permeability* (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>)</b>	225	1240	
<b>Manufacturer</b>	Pall	Polymem	
<b>Filtration area (m<sup>2</sup>)</b>	5.5×10 <sup>-3</sup>	1.8×10 <sup>-1</sup>	

\* Experimental measurement at 25°C

The filterability of  $j_{raw}$  was evaluated for each membrane material and working pressure condition. During each filtration, the evolution of permeate mass ( $m$ ) was continually measured by collecting the permeate in a beaker placed on an electronic balance (model XL1200C, Precisa, Switzerland).

To analyze the impact of the largest particles of the juice on the previous filterability response, a size-based fractionation of the juice was proposed. The fractionation was performed by centrifugation of the juice at 500 g for 2 min (Eppendorf Model 5810 R centrifuge (Hamburg, Germany)). The cut-off diameter, around 15 µm, was initially approximated according to Stokes' law, as described by [83,161], and was subsequently tested by means of particles-size measurements (laser diffraction) performed on the supernatant  $j_{<15\mu m}$  ( $D[3,2]$  (Sauter mean diameter) of 84 µm and 5 µm for  $j_{raw}$  and  $j_{<15\mu m}$ , respectively). The filterability of  $j_{<15\mu m}$  was also evaluated for each membrane material and working pressure condition.

All the experiments were performed at least twice to ensure the reliability of the results.

### Data analysis strategy

The permeate flux ( $J$ , m.s<sup>-1</sup>) was calculated according to equation III – 12:

$$J = \frac{dm}{d\rho_p} \times \frac{1}{A \times dt} \quad (\text{III} - 12)$$

With  $A$  the filtration area (m<sup>2</sup>)

$m$  (kg) and  $\rho_p$  (kg.m<sup>-3</sup>) the mass and the density of permeate collected at a given time  $t$  (s), respectively.

The hydraulic resistance due to fouling ( $R_f$ ,  $m^{-1}$ ) was chosen as filterability response to study the impact of membrane material, working pressure and presence of large particles on membrane fouling. In this work,  $R_f$  included different hydraulic resistances that could contribute to permeate flux evolution: the resistance due to adsorption of particles on or in the membrane layer ( $R_{ads}$ ,  $m^{-1}$ ), the resistance due to the concentration polarization ( $R_{cp}$ ,  $m^{-1}$ ) and the resistance due to the growth of a cake layer formed by the deposit of particles on or in the membrane ( $R_{cake}$ ,  $m^{-1}$ ) [93].  $R_f$  was calculated through generalized Darcy's law, based on the resistance-in-series model (equation III – 13):

$$R_f = R_{ads} + R_{cp} + R_{cake} = \frac{TMP}{\mu_p J} - R_m \quad (\text{III} - 13)$$

With  $TMP$  the transmembrane pressure (Pa)

$\mu_p$  the permeate dynamic viscosity (Pa.s)

$R_m$  the intrinsic membrane resistance, evaluated through water permeability experiments (see table III – 7).

The values of fouling resistance presented in this paper are average fouling resistances calculated from a volume reduction ratio (VRR, defined as the ratio between the initial feed volume and the permeate volume) of 2 to the end of the filtration [83].

## **Pilot-scale filtration experiments**

### **Immersed membranes configuration (out-to-in filtration)**

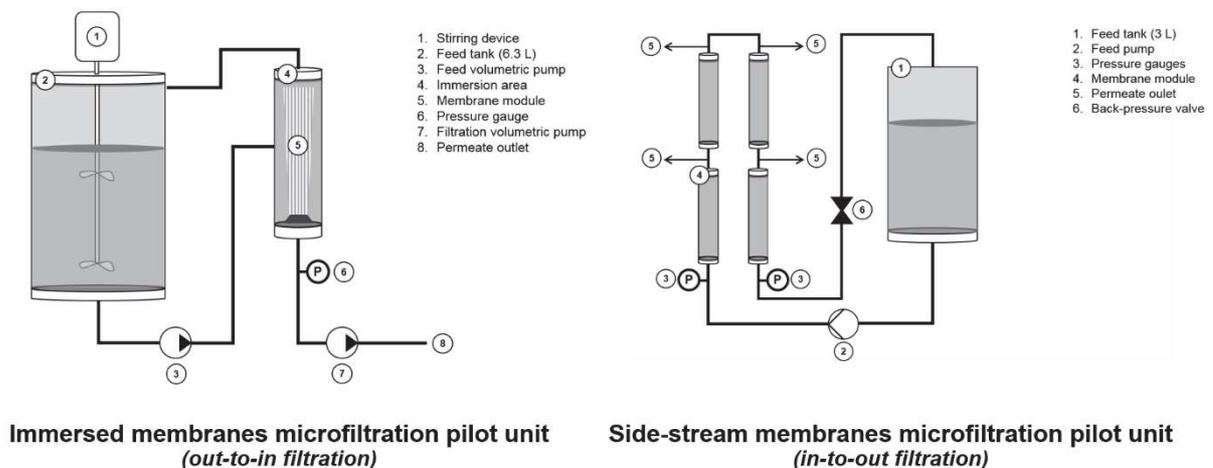
A schematic illustration of the experimental equipment is presented in figure III – 10. It consisted of a 6.3 L stirred stainless steel feed tank, linked to a 1.8 L external filtration unit containing immersed hollow-fiber membranes (main characteristics given in table III – 7). A low flow-rate pump (item 3 on figure III – 10, 621F/RE IP55 peristaltic pump, Watson-Marlow, Massachusetts, USA) allows the juice flowing through the filtration unit (flow velocity of  $3.5 \times 10^{-2}$   $m \cdot s^{-1}$ , corresponding to a  $3$   $s^{-1}$  shear rate and to Reynolds number of around 500 in the external filtration unit with hollow-fiber membranes). A cryostat, placed on the recycling loop, maintained the system at a constant temperature of  $25 \pm 2$  °C. The out-to-in permeation flow was ensured by pump suction (item 7 on figure III – 10, 520S IP31 peristaltic pump, Watson-Marlow, Massachusetts, USA) at constant flux.

The filtration was initially operated at a constant permeate flux of  $2$   $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  for 10 minutes. After 10 minutes, the flux was increased to  $5.0$   $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ , and the filtration was operated for another 10 minutes. Like so, flux was gradually increased (6 flux-step of 2, 5, 10, 13, 17 and  $20$   $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) at 10-minutes intervals. The evolution of the TMP was registered throughout the filtration operation by an Almemo 2690-8 computer-controlled device (Ahlborn GmbH, Germany) connected to a pressure sensor.

### Side-stream membranes configuration (in-to-out filtration)

A schematic illustration of the experimental set up (TIA, Bollene, France) is presented in figure III – 10. The equipment consists of a 3 L stainless steel tank, linked to an external filtration unit containing four identical ceramic mono-tubular membranes in series, with main characteristics given in table III – 7. The cross-flow circulation of the juice in the membranes was ensured by an eccentric rotor displacement pump (PCM Moineau, France). The cross-flow velocity in each membrane and in the loop tubes (with diameter close to the membrane one) was around  $5 \text{ m.s}^{-1}$ , corresponding to a Reynolds number and a membrane shear rate of 7 300 and  $22\,000 \text{ s}^{-1}$ , respectively (turbulent flow) ([81]). A heat exchanger, placed on the recycling loop, maintains the system at a constant temperature of  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . The in-to-out permeate flow was ensured by constant TMP adjusted with a back-pressure valve (item 6 on figure III – 10) and verified with a pressure gauge (item 5 on figure III – 10).

The TMP was firstly set at 1 bar for 10 minutes. The TMP was then raised by 0.5 bar increments every 10 minutes until a TMP of 3 bar was reached (5 pressure-step of 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 bar). The evolution of permeate mass was monitored in the same way as for the lab-scale filterability tests and the real-time permeate flux was calculated according to Eq. III - 12.



**Figure III – 10:** Schematic illustration of both pilot microfiltration units.

All the experiments (side-stream and immersed membranes configurations) were performed at least twice to ensure the reliability of the results. Membranes were cleaned after each experiments by chemical cleaning based on successive filtrations of alkali and acidic solutions (conditions and solutions presented in table III – 8). Membranes were carefully rinsed with water between each cleaning step to reach a neutral pH. To verify the effectiveness of the cleaning procedure, water permeability tests (at  $25^\circ\text{C}$ ) were performed. Cleaning was repeated until reaching the initial water permeability values.

Table III – 8: Membranes cleaning procedure

	Tubular ceramic membranes	Hollow-fiber PES membranes
Alkali cleaning step	2% NaOH solution at 80°C 20 minutes without pressure 20 minutes under 1.5 bar	Mixture of 0.4 % NaOH and 0.15 % sodium hypochlorite solutions at 50°C 20 minutes out-to-in filtration 10 minutes in-to-out filtration
Acid cleaning step	2% nitric acid solution at 50°C 20 minutes under 1.5 bar	0.4 % oxalic acid solution at 50°C 20 minutes out-to-in filtration 10 minutes in-to-out filtration

### 2.1.3. Results and discussion

#### Lab-scale characterization of the fouling behavior

Figure III – 11 presents the fouling resistances related to each operating conditions during lab-scale filtrations.

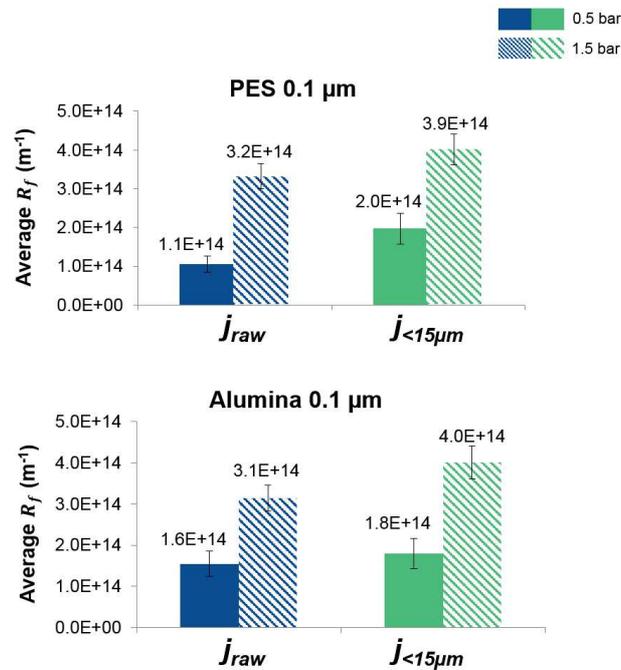


Figure III – 11: Average fouling resistances ( $R_f$ ) calculated from lab-scale filtration experiments.

Concerning lab-scale filtration experiments of  $j_{raw}$ , the fouling resistances have the same trend and range whether PES or alumina membranes were used. Differences of fouling mechanisms between inorganic and organic membranes are reported in literature [170]. Indeed, the hydrophobicity and the rough and fibrous nature of PES are known to favor the adsorption of non-polar solutes, hydrophobic particles and microorganisms on membrane surface. Contrariwise, the smoother surface of inorganic membranes such as alumina, is reported to mitigate the adsorption phenomena, even if these membranes can be subjected to inorganic salts fouling [73]. Considering the same range of values of resistances obtained for PES and alumina membranes (figure III – 11), it can be said that the membrane material had no significant impact

on the juice fouling propensity. This result suggests that adsorption mechanisms could be negligible during  $j_{raw}$  filtration experiments.

To go further in the comprehension of  $j_{raw}$  fouling behavior, the general blocking equation (equation III – 14) was used to determine the predominant fouling mechanism involved during  $j_{raw}$  filtration under the different tested conditions (pressure, membrane material):

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad (\text{III} - 14)$$

With  $t$  the filtration time (s)

$V$  the volume of permeate ( $\text{m}^3$ )

$k$  a constant depending on the fouling mechanism ( $/$ )

$n$  the pore blocking index ( $/$ ). Values of  $n$  equal to 0, 1, 1.5 and 2 refer to cake filtration, intermediate pore blocking, pore constriction and complete pore blocking, respectively.

The quantification of  $n$  by plotting the data curves  $\log(d^2t/dV^2)$  versus  $\log(dt/dV)$  (figure III – 12) allowed identifying cake filtration as being the main fouling mechanism during the early stages of  $j_{raw}$  filtration in the lab-scale filtration cell ( $n$  close to 0,  $R^2 > 0.95$ ). This observation is in accordance with dead-end filtration mode where the main fouling mechanism is generally the deposition of particles on the membrane surface, leading to a progressive build-up of a filtration cake.

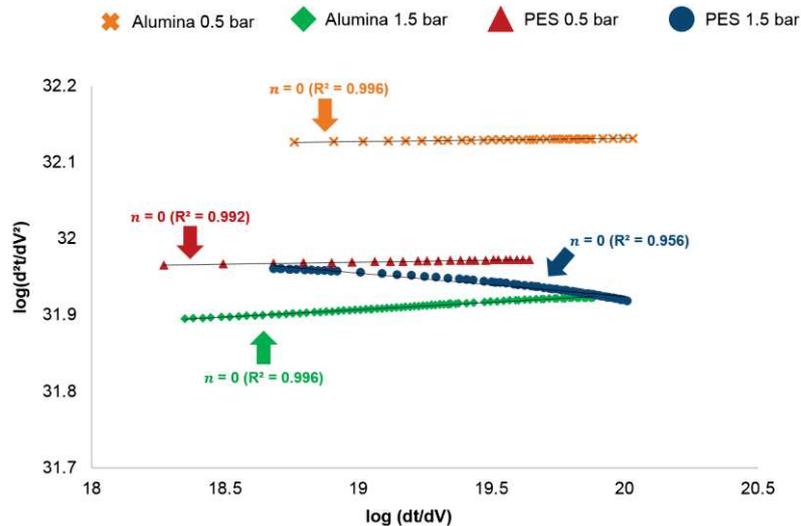


Figure III – 12: Identification of the main fouling mechanisms during  $j_{raw}$  lab-scale filtration using general blocking equation

In the light of the above, the filtration data were investigated by plotting the ratio  $t/V$  versus  $V$  (curves not showed in this paper) in order to calculate the specific cake resistances ( $\alpha$ ,  $\text{m.kg}^{-1}$ ) for each operating conditions [148,171]. The specific cake resistances are presented in table III – 9. They were within the

same order of magnitude for PES and alumina experiments, which confirmed the insignificant impact of the membrane material.

**Table III – 9:** Specific cake resistances calculated from lab-scale filtration experiments.

$\alpha$ ( $10^{15} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	TMP (bar)	Alumina	PES
$j_{raw}$	0.5	$2.3 \pm 0.2^a$	$1.7 \pm 0.2^a$
	1.5	$4.9 \pm 0.1^b$	$5.3 \pm 0.7^b$
$j_{<15\mu\text{m}}$	0.5	$9.0 \pm 1.4^c$	$10.0 \pm 0.3^c$
	1.5	$19.0 \pm 0.1^d$	$21.1 \pm 0.3^d$

Levels not connected by same letters are significantly different

Lab-scale filtration experiments of  $j_{<15\mu\text{m}}$  were also carried out to focus on the role of large and small particles on the juice fouling propensity. As for  $j_{raw}$ , it seemed that membrane material did not have any significant influence on the fouling behavior of particles smaller than  $<15 \mu\text{m}$  (figure III – 11). The general blocking equation was also applied to data of  $j_{<15\mu\text{m}}$  filtration experiments and showed that fouling due to particles smaller than  $15 \mu\text{m}$  was mainly associated to a progressive cake deposit ( $n$  close to 0,  $R^2 > 0.95$ ). Thus, the specific cake resistances ( $\alpha$ ,  $\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) were also calculated for  $j_{<15\mu\text{m}}$  experiments ( $t/V$  versus  $V$ ). As shown in table III – 9, the specific cake resistances due to small particles ( $j_{<15\mu\text{m}}$ ) were more than 4 times greater than the ones due to all juice particles ( $j_{raw}$ ). This observation is in line with the literature, since several authors showed that the removal of large particles could have a negative impact on the filtration efficiency. Indeed, Mota *et al.* (2002) reported that the removal of large particles from the membrane wall (by cross-flow velocities) leads to thinner cakes of small particles with higher hydraulic resistances [82]. Similarly, Dahdouh *et al.* (2015) observed that removing particles larger than  $1 \mu\text{m}$  may have a negative impact on membrane fouling during fruit juice microfiltration [81].

The difference of specific cake resistances between cakes  $j_{raw}$  and  $j_{<15\mu\text{m}}$  could be explained by their different structures. From a physical point of view, filtration cake can be considered as a porous medium with a specific cake resistance depending on several structural parameters, as described by Kozeny-Carman model (equation III – 15):

$$\alpha = \frac{36K_0}{\rho_s d_p} \frac{T^2(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (\text{III} - 15)$$

With  $K_0$  a shape coefficient (depending on a cross-section capillary pore shape and assumed as  $K_0 = 2.0$  for a cylindrical pore) [82]

$T$  the cake tortuosity (/)

$\varepsilon$  the cake porosity (/)

$\rho_s$  the solid particle density ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$d_p$  the particle diameter (m) considered equal to  $D[3,2]$  in this study

As mentioned by several works [82,172,173], the evaluation of the cake tortuosity and porosity through Eq.(III - 15) can be difficult and is not always relevant. In order to estimate the impact of the cakes structures on their specific cake resistances, ratios  $\frac{\alpha_{<15\mu m}}{\alpha_{raw}}$  were investigated. For a given working pressure and a given membrane material, ratio  $\frac{\alpha_{<15\mu m}}{\alpha_{raw}}$  can be written as (Eq. III – 15):

$$\frac{\alpha_{<15\mu m}}{\alpha_{raw}} = \frac{T_{<15\mu m}^2 \times (1 - \varepsilon_{<15\mu m}) \times D[3,2]_{raw} \times \varepsilon_{raw}^3}{T_{raw}^2 \times (1 - \varepsilon_{raw}) \times D[3,2]_{<15\mu m} \times \varepsilon_{<15\mu m}^3}$$

If the cakes built during  $j_{raw}$  and  $j_{<15\mu m}$  filtrations had the same porosity and tortuosity,  $\frac{\alpha_{<15\mu m}}{\alpha_{raw}}$  could be written as follows:

$$\frac{\alpha_{<15\mu m}}{\alpha_{raw}} = \frac{D[3,2]_{raw}}{D[3,2]_{<15\mu m}} = \frac{84}{5} = 17$$

Based on this assumption, specific cake resistances would be only depending on the diameter of the cakes particles. In this case, particles smaller than 15  $\mu m$  would lead to cakes presenting specific cake resistances 17 folds higher than all juice particles. However, according to results presented in table III – 9,  $\frac{\alpha_{<15\mu m}}{\alpha_{raw}}$  ratios ranged between 4 and 6. These values of  $\frac{\alpha_{<15\mu m}}{\alpha_{raw}}$  ratio are significantly lower than 17, showing that the cakes built during  $j_{raw}$  and  $j_{<15\mu m}$  filtrations did not have the same porosity and tortuosity. Since  $\alpha_{<15\mu m}$  is only 4 to 6 times higher than  $\alpha_{raw}$ , it could be said that the porosity of  $j_{<15\mu m}$  cake was greater than the one of  $j_{raw}$  cake and/or  $j_{<15\mu m}$  cake tortuosity was smaller than the one for  $j_{raw}$  cake (Eq. III – 15).

Concerning the impact of pressure on  $j_{raw}$  and  $j_{<15\mu m}$  fouling behaviors, the specific cake resistances obtained under 1.5 bar were significantly higher than the ones obtained under 0.5 bar: the pressure increase resulted in an increase of the specific cake resistances. For a given product with a defined  $D[3,2]$ , a pressure increase could decrease the cake porosity and/or increase its tortuosity (Eq. III - 15). This result highlights the compressibility of the cake formed by juice particles, regardless of their sizes, which is a relevant observation since juice particles are organic and deformable materials.

To sum up, membrane material did not have any impact on the fouling propensity of  $j_{raw}$  and  $j_{<15\mu m}$  particles. Particles smaller than 15  $\mu m$  appeared to be strongly involved in membrane fouling due to the build-up of a filtration cake highly compressible (high specific cakes resistances). Particles larger than 15  $\mu m$  seemed to be also involved in cake filtration and subjected to compressibility, but presented a lower fouling potential.

In the light of the above, it seems that the presence of large particles in the suspension and performing the filtration at low pressure using organic membranes could not have any negative impact on the filtration performances. Results also underlined the important fouling potential of particles smaller than

15  $\mu\text{m}$ , highlighting that the removal of these particles from the membrane layer could be favorable to decrease membrane fouling.

### Pilot-scale filtration experiments

#### Immersed membranes configuration (out-to-in filtration)

Figure III – 13 shows the TMP evolution as function of time during the flux-stepping experiments performed on  $j_{raw}$  using immersed membranes configuration. These experiments are conventionally performed to identify the critical flux associated to immersed membranes configurations. From a theoretical point of view, the critical flux is defined as being the flux below which the TMP scales linearly with the permeate flux, meaning that the hydraulic resistance due to fouling remains constant (Eq. III - 13). In these subcritical conditions, repulsive forces (Brownian diffusion, shear-induced diffusion, flowing cake, inertial lift) can act to remove foulant particles as they reach the membrane surface due to permeate flow. On this opposite, above the critical flux, the aforementioned foulant removal mechanisms cannot overcome the inexorable flow of foulant towards the membrane surface, leading to an accumulation of foulant particles on and/or in the membrane, which results in a fouling resistance increase on the macroscopic level (flux starts to deviate from linearity).

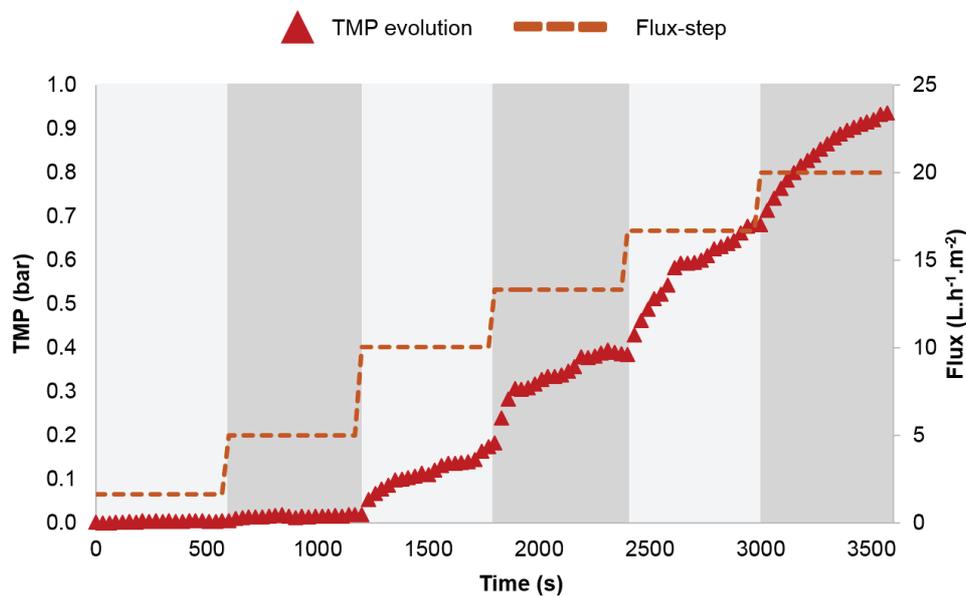
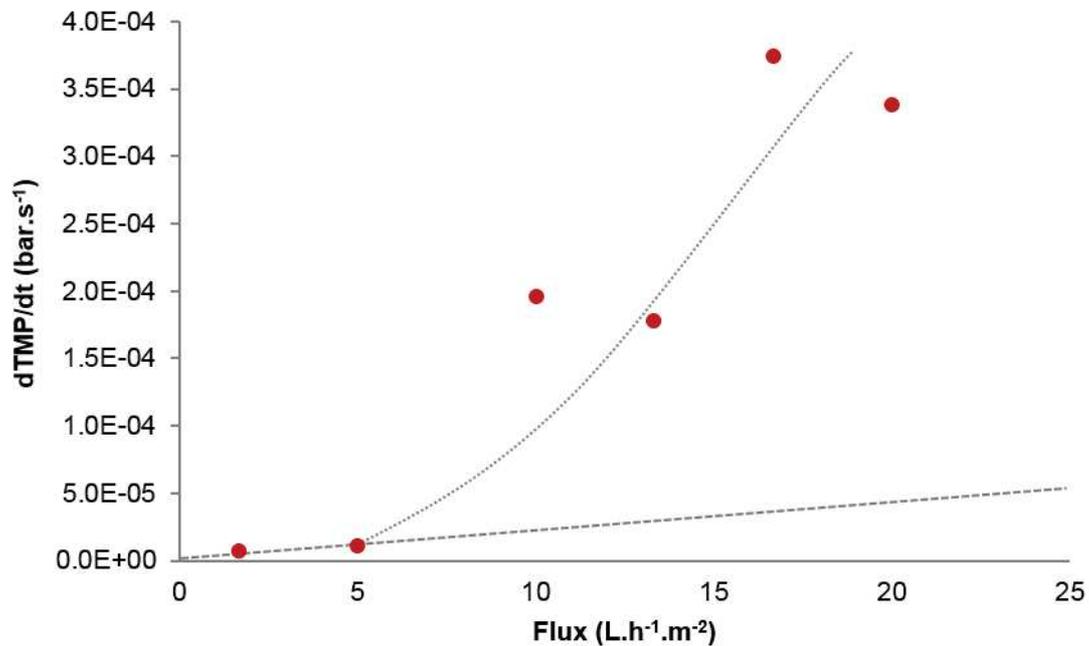


Figure III – 13: TMP versus time during flux-stepping experiments of grapefruit juice ( $j_{raw}$ ) using immersed membranes configuration (0.1  $\mu\text{m}$  PES hollow-fiber membranes).

In this study, a time-invariant fouling resistance was not achieved, even at low fluxes (TMP raised of 60 % (from 0.002 to 0.005 bar) during the last 5 minutes of the 2 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> flux-step). This behavior has been observed by many authors, especially when dealing with flux-stepping experiments [106,107]. In the light of this, the authors have chosen to focus in this work on the concept of threshold flux, defined

as being the flux above which the rate of fouling significantly increases. The significance of the fouling rate increase was evaluated through the determination of  $dTMP/dt$  values during the last 5 minutes for each constant flux-step (figure III – 14).



**Figure III – 14:**  $dTMP/dt$  versus flux during flux-stepping experiments of grapefruit juice ( $j_{raw}$ ) using immersed membranes configuration (0.1  $\mu\text{m}$  PES hollow-fiber membranes). Lines drawn to guide the eye.

In the studied operating conditions, a significant increase of the fouling rate can be observed starting 10  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  flux with a TMP increase of more than 30 % in 10 minutes. So, the threshold flux of this system during  $j_{raw}$  microfiltration is around 5  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , corresponding to a  $dTMP/dt$  of  $10 \times 10^{-6} \text{ bar.s}^{-1}$ . As far as the authors are aware, this filtration configuration has never been studied so far for fruit juices. However, these values are in line with the threshold values reported during immersed membranes filtration of other products such as milk protein concentrate solutions (flux 5  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ,  $dTMP/dt$   $5 \times 10^{-6} \text{ bar.s}^{-1}$  [98]), activated sludge (flux 10  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ,  $dTMP/dt$   $2 \times 10^{-6} \text{ bar.s}^{-1}$  [105]), or alginate, yeast and bentonite solutions (flux 10  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ,  $dTMP/dt$   $5 \times 10^{-6} \text{ bar.s}^{-1}$  [174]).

#### Side-stream membranes configuration (in-to-out filtration)

Figure III – 15 shows the flux evolution as function of time during the pressure-stepping experiments performed on  $j_{raw}$  using side-stream membranes configuration. For each pressure-step, a small flux decay was initially observed, rapidly followed by a flux stabilization. Based on this observation, an average permeate flux  $J_{avg}$ , calculated as the arithmetic means of fluxes recorded during the last 5 minutes of each pressure-step, was estimated for each step.

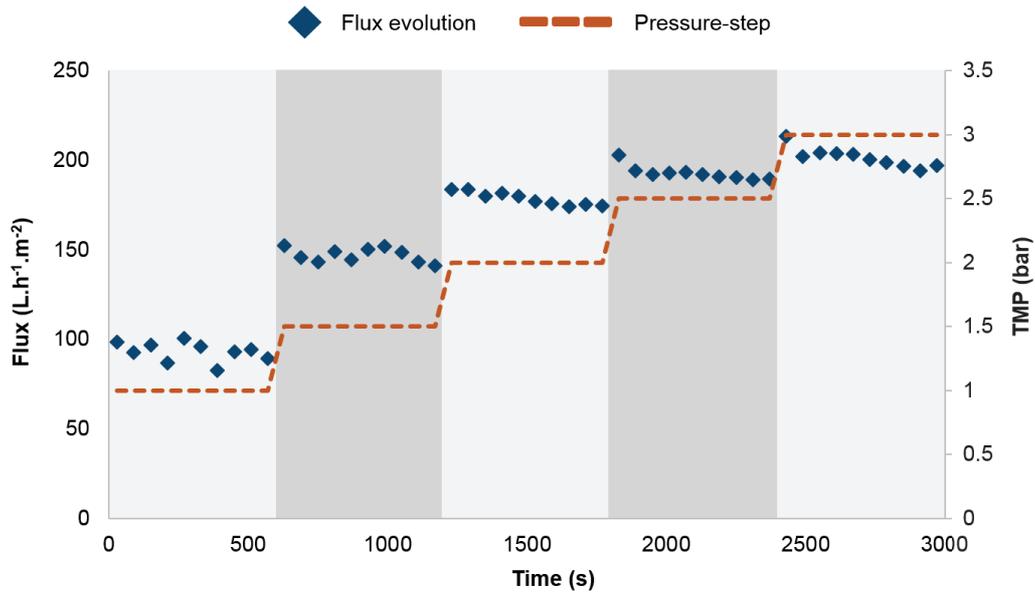


Figure III – 15: Flux versus time during pressure-stepping experiments of grapefruit juice ( $j_{raw}$ ) using side-stream membranes configuration ( $0.1 \mu\text{m}$  alumina tubular membranes).

The average permeate fluxes  $J_{avg}$  were plotted as a function of the working TMP (figure III – 16). This representation is frequently used to identify the critical pressure, which marks the loss of linearity between  $J$  and  $TMP$  indicating a change in fouling resistance (Eq. III - 13). In theory, this critical pressure marks the transition from an equilibrium state without material deposit to a state where the permeation forces become greater than the back-transport forces leading to an accumulation of foulant particles on the membrane. This critical pressure can be also associated to a potential increase of the deposit resistance due to its compressibility. When this pressure is reached, the increase of pressure no longer results in a proportional increase of the flux.

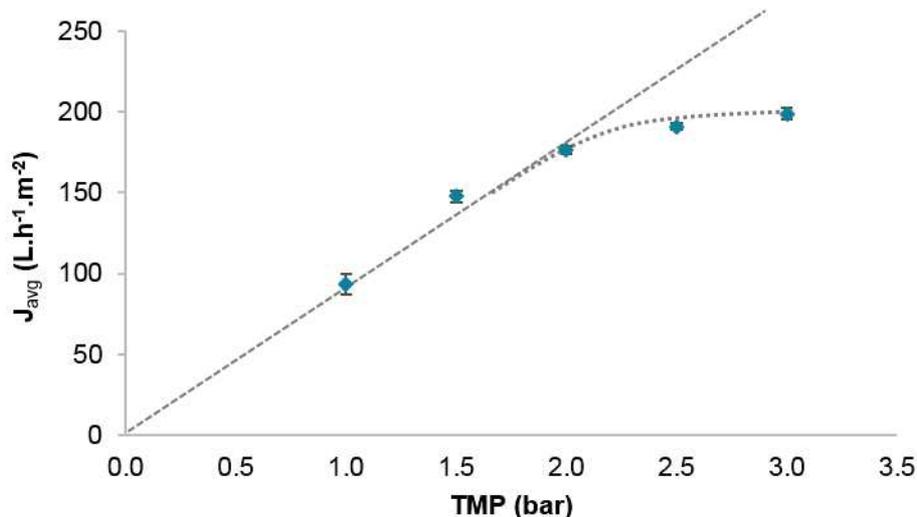
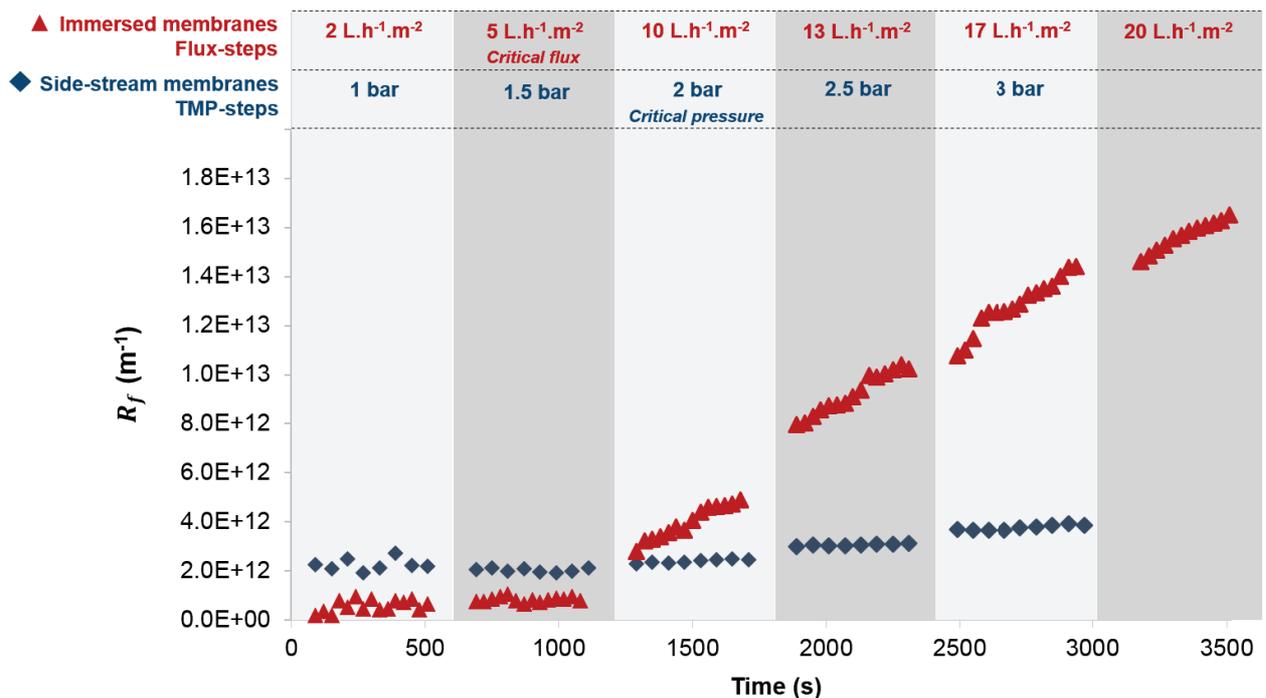


Figure III – 16:  $J_{avg}$  versus  $TMP$  during flux-stepping experiments of grapefruit juice ( $j_{raw}$ ) using side-stream membranes configuration ( $0.1 \mu\text{m}$  alumina tubular membranes). Lines drawn to guide the eye.

In the studied operating conditions, the loss of linearity occurred at a pressure of 2 bar, corresponding to a flux of 170 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. As far as the authors are aware, there are no studies dealing with the microfiltration of grapefruit juice or with the determination of critical pressure during fruit juices microfiltration. However, the flux corresponding to the identified critical pressure is in accordance with fluxes reported in literature for cross-flow filtration of various fruit juices using tubular ceramic membranes (orange juice: 60-80 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> [81], banana, pineapple and blackberry: 30–200 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> [20], black currant : 14–29 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> [175], passion fruit : 18 – 42 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> [84], etc.).

### Comparison of the fouling behaviors of $j_{raw}$ in immersed and side-stream membranes configurations

To go further and with a view to comparing the evolution of  $j_{raw}$  fouling behavior in both configurations, a special attention was given to the evolution of the fouling resistances ( $R_f$ ) below and above the identified critical pressure and threshold flux (figure III – 17).



**Figure III – 17:** Evolution of fouling resistance below and above critical conditions during grapefruit juice ( $j_{raw}$ ) filtration using immersed and side-stream membranes configurations.

As expected, fouling progressed weakly below threshold flux (5 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) and critical pressure (2 bar) with stable  $R_f$  ranging between  $0.5 \times 10^{12}$  and  $0.9 \times 10^{12}$  m<sup>-1</sup> and between  $2.6 \times 10^{12}$  and  $2.8 \times 10^{12}$  m<sup>-1</sup> for immersed and side-stream membranes configurations, respectively. In these sub-critical conditions, filtration runs were conducted under favorable hydrodynamic conditions in both configurations, where back-transport forces (shear rates) counterbalanced convective forces (permeate flow). In these

hydrodynamic conditions,  $R_f$  values obtained during  $j_{raw}$  filtrations were slightly lower when using immersed membranes system (low fluxes, low shear rates) than when using side-stream membranes system (higher fluxes, higher shear rates). This observation is consistent, since less foulant particles are flowing through the membrane due to the low fluxes specific to immersed membranes configuration.

Once the critical conditions were exceeded, the equilibrium between convective and repulsive forces was broken for both configurations, as back-transport forces remained similar while permeate flow increased. In these supercritical conditions, the  $R_f$  evolved differently between both configurations. Concerning immersed membranes configuration, a fast and drastic fouling occurred above the threshold flux, with a substantial increase of the fouling resistances (from  $2.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  at the beginning of  $10 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  flux-step to  $1.7 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$  at the end of  $20 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  flux-step). Even if the flow of foulant particles was quite low compared to side-stream membranes configuration, the low shear rates specific to immersed membranes configuration did not allow to remove enough particles from the membrane wall. Moreover, several authors have reported that, during flux-stepping experiments, the sustainable applied permeation flux leads to a continuous accumulation of foulant particles on the membrane layer [107,176,177]. Thus, the fouling layer grew all along the filtration operation, leading to a substantial increase of membrane fouling.

Concerning side-stream membranes configuration, fouling increased slowly once critical pressure was exceeded but stayed low with a slight increase of  $R_f$  (from  $3.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  at the beginning of 2.5 bar pressure-step to  $3.9 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  at the end of 3 bar pressure-step). In this case, the important cross-flow velocities specific to side-stream membranes configuration seemed to be able to re-suspend  $j_{raw}$  particles in the bulk, despite the high flow of foulant particles flowing to the membrane. Moreover, it has been reported that during pressure-stepping experiments, contrary to flux-stepping experiments, the system counterbalances the pressure increase of the pressure by a flux decrease, which reduces the flow of particles toward the membrane surface, limiting the increase of the fouling resistance [107,176,177].

To complete this study, decreasing flux and pressure-stepping experiments were performed for each configuration, right after the previous increasing flux and pressure experiments. The average fouling resistances obtained during increasing and decreasing steps are compared for immersed and side-stream membranes configuration experiments in tables III – 10 and 11, respectively.

**Table III – 10:** Comparison of fouling resistances obtained during increasing and decreasing flux-stepping experiments with immersed membranes configuration.

Flux-step		2	5	10	13	16	20
Fouling resistance ( $10^{12} \cdot \text{m}^{-1}$ )	Increasing flux (from 2 to $20 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	0.7	0.9	4.4	9.5	13.1	15.6
	Decreasing flux (from 20 to $2 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	14.0	17.2	18.3	18.3	19.2	

During decreasing flux-stepping experiments using immersed membranes configuration, the fouling resistances were significantly greater than the corresponding values obtained during the increasing steps. This observation can be explained by the fact that the filtration cake built-up during the increasing steps remained mostly on the membrane surface during decreasing steps. Moreover, the fouling resistances of decreasing flux-steps were significantly higher than the maximum fouling resistance observed during increasing flux-steps. This result confirms that cake built-up during the increasing steps continued to grow during decreasing steps. Indeed, the lack of consequent back-transport forces (e.g. high shear rate) in this system did not make it possible neither to eliminate the particles previously deposited on the membrane nor to avoid their further deposition.

**Table III – 11:** Comparison of fouling resistances obtained during increasing and decreasing pressure-stepping experiments with side-stream membranes configuration.

Pressure-step		1	1.5	2	2.5	3
Fouling resistance ( $10^{12} \cdot \text{m}^{-1}$ )	Increasing pressure (from 1 to 3 bar)	2.3	2.0	2.4	3.1	3.8
	Decreasing pressure (from 3 to 1 bar)	3.7	3.7	3.4	3.5	

Concerning side-stream membranes configuration, the average fouling resistances obtained during decreasing pressure-stepping experiments were higher than the corresponding resistances obtained during the increasing steps. Those observations highlight that the fouling occurring during the increasing pressure-step was irreversible. Beyond the critical pressure, the permeation forces became greater than the back-transport forces leading to the formation of a deposit containing mainly small particles (hardly removed by the cross-flow velocities), which is in accordance with the lab-scale results showing that the small particles presented a high fouling potential. Moreover, the fouling resistances remained constant and equal to the maximum fouling resistance of increasing pressure-steps showing that cross-flow velocities were sufficient to prevent the deposition of further particles but not to re-suspend the foulant particles already deposited (irreversible cake).

#### **2.1.4. Industrial relevance**

During pressure-stepping experiments (total recycle mode) of grapefruit juice using side-stream membranes configuration, the identified critical pressure corresponded to flux of  $170 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ . In batch concentration mode, flux values are generally ranging between  $20$  and  $80 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  when dealing with microfiltration of citrus fruit juices such as orange [81] or mosambi juices [178]. These fluxes are much higher than the critical flux identified in this study using immersed membranes configuration ( $5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

<sup>2</sup>). However, this critical flux is in accordance with the productivity generally reported in other fields where immersed membranes configurations have been widely and successfully used (e.g water treatment) [179,180]. Indeed, permeate productivity related to immersed membranes configuration can be easily improved by an increase of the filtration surface, made possible by the great packing density and low cost of organic plane and hollow fiber membranes, and the low energy consumption associated to out-to-in immersed membranes filtration. With the objective of proposing an overall comparison of the two configurations, table III – 12 gives an overview of the packing density, the membranes cost and the energy consumption related to the configurations and operating conditions used in this study.

**Table III – 12:** Comparison of energy consumption, packing density and membrane cost related to immersed and side-stream membranes configurations used in this study

	<b>Energy consumption*</b> (kWh per m <sup>3</sup> of permeate)	<b>Packing density</b> (m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> , ratio between membrane surface and its occupied volume)	<b>Membrane cost</b> (€ per m <sup>3</sup> of membrane)
<b>Immersed PES hollow fiber membranes</b>	58	728	50 – 100
<b>Side-stream ceramic tubular membranes</b>	118	280	1000 – 2000

\* Measured in real-time using Advisen outlet (model 103353, Chambray-lès-Tours, France)

These parameters highlight the potential of immersed membranes configuration. However, complementary investigations would be needed (characterization of membrane selectivity, optimization of the operating conditions, etc.) before proposing immersed membranes configuration as an alternative to side-stream membranes configuration for microfiltration of fruit juices.

### **2.1.5. Conclusions**

The aim of this work was to study the possibility of using immersed membranes filtration for fruit juices microfiltration, with grapefruit juice as example. To this end, an original experimental strategy based on a two-step approach was adopted. Firstly, a lab-scale characterization was carried out to investigate the impact of working pressure, membrane material and the role of the large particles on the juice fouling potential. Secondly, the evolution of membrane fouling during the juice microfiltration was investigated at pilot-scale during flux-stepping experiments using immersed hollow fiber membranes in order to determine its optimal operating conditions. Results were compared to cross-flow microfiltration pressure-stepping results using side-stream tubular membranes.

Lab-scale characterization results provided useful information suggesting that the operating conditions of immersed configuration (low pressure, organic membrane, low shear rate) could be suitable to

perform grapefruit juice microfiltration. Pilot-scale experiments allowed comparing the juice fouling behavior below and above the critical conditions specific to each configuration. In subcritical conditions, membrane fouling evolved weakly with low and quasi-steady fouling resistances for both configurations. In these optimal conditions, the productivity of immersed membranes configuration ( $5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) was in accordance with productivities reported in other fields and generally improved by increasing membrane surfaces with low cost. In supercritical conditions, two very different fouling behaviors were observed. Concerning immersed membranes configuration, a fast and drastic fouling occurred above the threshold flux, with a substantial increase in the fouling resistances. Concerning side-stream membranes configuration, fouling increased slowly once critical pressure was exceeded and a slight increase in the fouling resistances was observed. These results underlined the need of working in sub-critical conditions when using immersed membranes configuration.

All these findings offer new prospects for immersed membranes configuration applied to fruit juices microfiltration, namely for small production units, dealing with small volume of fruit juices and limited investment capacity. Moreover, the soft operating conditions of immersed configuration (low pressure, low cross-flow velocity) could be useful when dealing with the clarification and/or concentration of delicate products. Further investigations would be of great interest to optimize the operating conditions of immersed membranes configuration, and characterize the membrane selectivity (e.g. retention of specific compounds) and the evolution of intrinsic properties of fruit juices (e.g. juice particle size) during filtration. These ongoing results will be helpful to validate the possibility of using immersed membranes filtration as an alternative to conventional cross-flow filtration using side-stream tubular membranes.

---

### **3. Bilan global**

Le chapitre précédent s'est focalisé sur l'évaluation et la caractérisation du comportement colmatant de suspensions à base de fruits, au regard de leur potentialité à être microfiltrées par membranes immergées.

Pour les coproduits vinicoles comme pour le jus de pomélos, elle s'est accompagnée d'une caractérisation poussée de l'empreinte physicochimique de chaque suspension, avec une attention particulière portée à la répartition en taille des particules des suspensions. Les travaux portant sur les coproduits vinicoles ont permis de souligner le possible impact de cette répartition en taille des particules sur la filtrabilité de la suspension. Puis, l'approche développée lors de la caractérisation du jus de pomélos a permis de valider l'existence d'un lien fort entre la taille des particules impliquées dans le colmatage et le comportement colmatant de la suspension. Ces derniers travaux soulignent par ailleurs

un résultat intéressant montrant que les petites particules de ce jus ( $< 15 \mu\text{m}$ ) sont à l'origine d'un colmatage intense dès lors que les grosses particules ( $> 15 \mu\text{m}$ ) sont absentes de la suspension. Ce phénomène a déjà fait l'objet de discussion dans la littérature [80,82], et semble s'expliquer par le fait que la présence des grosses particules conduit à la formation d'une première membrane dynamique piégeant des particules plus petites potentiellement capables de former sur la surface membranaire, si elles ne sont pas gênées, un gâteau de filtration plus compact présentant une résistance spécifique élevée. Le rôle de la distribution en taille des particules paraît ainsi majeur et le choix pertinent des conditions hydrodynamiques capital pour une bonne gestion du colmatage.

Une fois l'empreinte physicochimique des suspensions caractérisée, le potentiel colmatant de ces mêmes suspensions a été caractérisé lors d'essais de filtration par membranes immergées, à l'échelle pilote. La recherche des flux critiques a permis l'identification des conditions optimales de filtration et ainsi d'identifier les performances de filtration possibles avec une configuration à membranes immergées. Si les conditions optimales identifiées sont dans l'ordre de grandeur de celles reportées dans d'autres domaines au sein desquels la filtration par membranes immergées est largement appliquée, des études supplémentaires sont nécessaires pour étudier l'évolution du colmatage lorsque notamment la suspension se concentre (mode de travail à facteur de réduction volumique croissant) et vérifier que le colmatage reste soutenable au cours du temps. Ces études supplémentaires permettront également de caractériser la sélectivité du procédé de filtration par membranes immergées, qui conditionne la qualité du produit final.

Le chapitre suivant (Chapitre IV) portera ainsi sur la caractérisation des **performances du procédé de filtration à membranes immergées**, en termes de **productivité** et de **sélectivité**. Il se focalisera sur trois des suspensions préalablement caractérisées : le jus de pomélos, l'extrait de marcs rouges et l'extrait de pépins de raisins.

## **Chapitre IV :**

---

### **Performances des membranes fibres creuses pour la microfiltration de suspensions à base de fruits**

Ce chapitre repose sur une publication soumise dans le journal *Separation and Purification Technology* (juillet 2018).

---

## 1. Immersed membranes configuration for the microfiltration of fruit-based suspensions

---

**Keywords:** Fruit-based suspensions; Microfiltration; Immersed membranes; Productivity; Selectivity.

**Highlights:**

- Interest of using immersed membranes microfiltration for fruit-based suspensions
- Productivity in line with what is reported in other domains
- Selectivity goals towards compounds of interest reached
- Interesting alternative to conventional cross-flow filtration for small production units

**List of abbreviations and variables:**

<b>A</b>	Absorbance (/)
<b>C</b>	Total monomeric anthocyanins content, malvidin-3-glucoside equivalent (mg.L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentration of targeted compounds in the initial feed suspension
<b>C<sub>p</sub></b>	Concentration of targeted compounds in the permeate
<b>DF</b>	Dilution factor (/)
<b>DM</b>	Dry Matter (g.L <sup>-1</sup> )
<b>J</b>	Permeate flux (m.s <sup>-1</sup> )
<b>l</b>	Path length (1.0 cm)
<b>MW</b>	Molecular weight of malvidin-3-glucoside (463.3 g.mol <sup>-1</sup> )
<b>NTU<sub>i</sub></b>	Turbidity of the initial feed suspension (NTU)
<b>NTU<sub>p</sub></b>	Turbidity of the permeate (NTU)
<b>PES</b>	Polyethersulfone
<b>R<sub>clarif</sub></b>	Clarification ratio (%)
<b>R<sub>ret</sub></b>	Retention ratio (%)
<b>R<sub>h</sub></b>	Total resistance to permeation (m <sup>-1</sup> )
<b>Red Extract</b>	Red grape pomace extract
<b>Seed Extract</b>	Grape seeds extract
<b>SIS</b>	Insoluble suspended solids
<b>TMP</b>	Transmembrane pressure (Pa)
<b>VRR</b>	Volume reduction ratio

---

<b>ε</b>	Molar extinction coefficient of malvidin-3-glucoside (28 000 L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>μ<sub>p</sub></b>	Permeate dynamic viscosity (Pa.s)
<b>μ<sub>s</sub></b>	Suspension dynamic viscosity (Pa.s)

## **1.1. Introduction**

Microfiltration is widely used to ensure the clarification and the concentration of various fruit-based suspensions such as fruit juices [22,32,36,84], agro-food by-products [123,154,155] or wine [71]. This solid-liquid separation technic allows producing high quality products thanks to its high selectivity and low operating temperatures. However, the performances of membrane filtration remain highly challenged by membrane fouling. Fruit-based suspensions, well known to be heterogeneous suspensions containing colloids and larger suspended insoluble solids (SIS) dispersed in a continuous aqueous phase, are considered as highly-fouling suspensions. During the microfiltration of such complex suspensions, particles deposition is considered as one of the main causes of membrane fouling [5,77]. This type of fouling is mainly governed by the balance between convective forces (permeate flow), leading particles to the membrane, and back-transport forces, removing particles away from the membrane surface [181].

So far, a wide range of filtration configurations have been studied for fruit juices microfiltration, such as cross-flow filtration using organic plane [31,32] or hollow-fiber [11,23] membranes, organic or inorganic tubular membranes [20–22,34–37,162]. In spite of the diversity of membrane shape and material and operating conditions, the use of high shear stress at the membrane surface is always a common feature to enhance the back-transport mechanisms and thus increase the permeate fluxes [93]. However, this intensive working mode is well known to be highly energy consuming due to the intensive pumping required to circulate the suspension at high velocities. Moreover, the use of important shear forces, leading to high turbulences, has been reported to induce particles size modifications [153,156] that could impact the suspension characteristics (fouling propensity, nutritional and sensorial properties).

In the light of this, immersed membranes configuration (out-to-in filtration) could be an interesting alternative for the microfiltration of fruit-based suspensions. In this configuration, the membrane (plane or hollow fiber) is immersed in the suspension and the filtration is generally ensured by permeate suction at constant flux. Thus, the filtration operation is conducted in conditions close to that of dead-end filtration, associated with limited back-transport forces and low permeation fluxes. Despite the low permeation fluxes commonly applied in such conditions, immersed membranes filtration have been widely and successfully used in many fields, notably for water treatment (e.g. drinking water production) and for wastewater treatment for the filtration of more heterogeneous suspensions (e.g. microalgae suspensions [163–165], activated sludge [166–169]). For these applications, the relatively low productivity is generally offset by the great packing density of the membrane, by the low cost of organic membranes and the low energy consumption of the process [159,160].

However, as far as the authors are aware, the performances of this filtration configuration remain little studied for fruit-based suspensions microfiltration. At present time, no studies have yet characterized the productivity and the selectivity of this filtration configuration for such applications. In the light of

this, the aim of this work was to investigate the performances of an immersed membranes configuration for fruit-based suspensions microfiltration, in terms of membrane fouling and selectivity. This study focused on three different agro-food suspensions: a grapefruit juice, a grape pomace extract and a grape seeds extract. Firstly, a specific experimental strategy was conducted in order to define the optimal operating conditions of this system. Secondly, based on the previously identified operating conditions, filtration performances were analyzed in terms of membrane fouling and selectivity (clarification and/or concentration of targeted compounds). Finally, a comparison of immersed membranes configuration performances with conventional side-stream membranes configuration ones (cross-flow filtration) was proposed and discussed.

## **1.2. Material and methods**

### **1.2.1. Fruit-based suspensions**

#### **Selection**

Three agro-food suspensions were studied in this work: a grapefruit juice, a red grape pomace extract and a grape seeds extract.

Grapefruit juice was chosen as it is among the most popular citrus fruits worldwide [55,56]. Moreover, its microfiltration offers several applications in fruit-juices industries as it allows producing a high quality clarified and stabilized juice rich in phenolic compounds (mainly naringin and narirutin [182]) and a concentrated pulpy fraction rich in carotenoids (mainly lycopene and beta-carotene [183]). These products find useful applications in industries (pharmaceutical, cosmetic, food) thanks to their therapeutic, nutritional and sensorial properties.

Red grape pomace and grape seeds extracts were chosen for being among the main by-products (produced by considerable tonnage) by winery industries [161]. Their valorization is a major economic and ecological challenge, for which clarification is a key pre-treatment step. The microfiltration of red grape pomace and grape seed extracts allows producing a clarified permeate rich in phenolic compounds, notably flavonoids like tannins and anthocyanins in the case of red grape pomace extract [121,122]. This permeate can be easily valorized through additional extraction steps.

#### **Procurement, characterization and conservation**

In this study, grapefruit juice was produced by squeezing Star Ruby grapefruit (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) (Spain) in a semi-industrial extractor (Automatic orange juicer, model 32, SANTOS, Vaulx-en-Velin, France) and pre-filtered through a stainless steel sieve (1 mm mesh size). Red grape pomace extract (named Red Extract) and grape seeds extract (Seed Extract) were purchased from a local

distillery located in the South of France. The extracts were obtained by industrial solid-liquid extraction in sulphited water, after grinding of the raw residues generated during winemaking (i.e. red grape pomaces and grape seeds). The three suspensions were stored at - 20 °C and thawed before use. Their main physicochemical and chemical characteristics (dry matter (DM), turbidity (NTU), pH, Brix degree (°Brix), dynamic viscosity ( $\mu_s$ ) and suspended insoluble solids (SIS)) were determined according to the protocols and methods described by [60,161].

### 1.2.2. Immersed membranes filtration experiments

#### Experimental set-up

A schematic illustration of the experimental equipment is presented in figure IV – 1. It consisted of a 6.3 L stirred stainless steel feed tank, linked to a 1.8 L external filtration unit containing immersed organic hollow-fiber membranes (main characteristics given in table IV – 1). A low flow-rate pump (item 3 on figure IV – 1, 520S IP31 peristaltic pump, Watson-Marlow, Massachusetts, USA) allowed the juice flowing through the filtration unit (flow velocity of  $3.5 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ , corresponding to Reynolds number of around 500 in the external filtration unit with hollow-fiber membranes and to a  $3 \text{ s}^{-1}$  shear rate at the membrane surface). A cryostat connected to a water jacket on the recycling loop, maintained the system at a constant temperature of  $25 \pm 2 \text{ °C}$ .

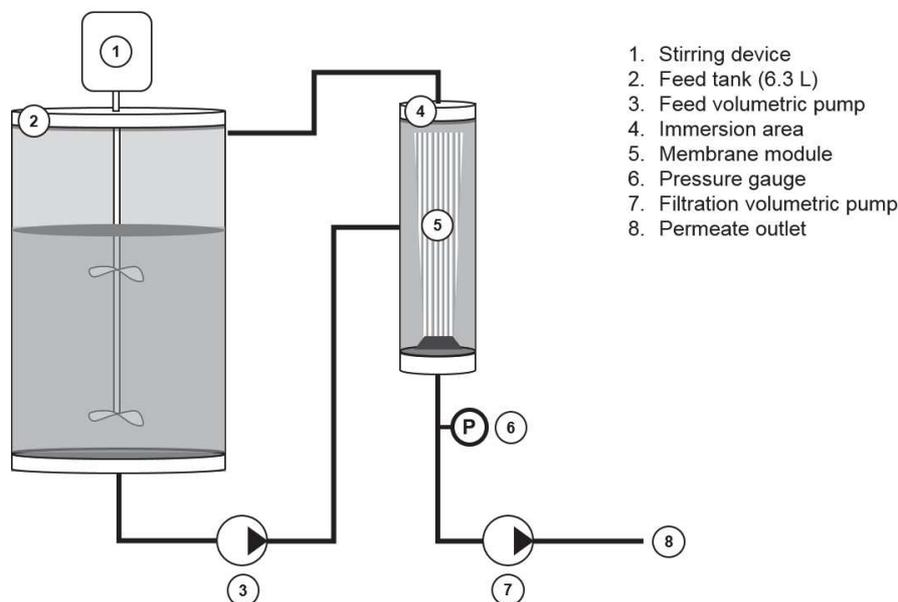


Figure IV – 1: Schematic illustration of the immersed membranes microfiltration pilot unit.

**Table IV – 1: Main characteristics of the immersed membranes.**

<b>Configuration</b>	Hollow-fiber
<b>Material</b>	PES
<b>Average pore size (µm)</b>	0.1
<b>Intrinsic membrane resistance <math>R_m^*</math> (m<sup>-1</sup>)</b>	2.9×10 <sup>11</sup>
<b>Water permeability * (L.h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>.bar<sup>-1</sup>)</b>	1240
<b>Manufacturer</b>	Polymem (France)
<b>Filtration area (m<sup>2</sup>)</b>	1.8×10 <sup>-1</sup>

\* Experimental measurement at 25 °C

The out-to-in permeation flow was ensured by pump suction (item 7 on figure IV – 1, 621F/RE IP55 peristaltic pump, Watson-Marlow, Massachusetts, USA) at constant flux ( $J$ ). The evolution of membrane fouling during the filtration runs was estimated through the monitoring of the transmembrane pressure evolution (TMP) by an Almemo 2690-8 computer-controlled device (Ahlborn GmbH, Germany) connected to a pressure sensor. Indeed, according to Darcy's law (equation IV – 1), in constant flux experiments, an increase of TMP is directly related to an increase of the resistance to permeation:

$$J = \frac{TMP}{\mu_p \cdot R_h} \quad (IV - 1)$$

With  $J$  the permeate flux (m.s<sup>-1</sup>)

$TMP$  the transmembrane pressure (Pa)

$\mu_p$  the permeate dynamic viscosity (Pa.s)

$R_h$  the total resistance to permeation (m<sup>-1</sup>).

### **Definition of the optimal operating filtration conditions: flux-stepping experiments**

Pre-filtration tests were performed to define the optimal operating flux of the immersed membranes filtration system for each suspension. As stated before, membrane fouling is mainly governed by the equilibrium between convective and back-transport forces. Even if important permeate fluxes are generally needed to ensure the process sustainability, excessive fluxes can be counterproductive as they lead to important convective transports of foulant particles toward the membrane surface. Choosing an optimal permeate flux is therefore of crucial interest to control membrane fouling. Among all flux concepts that have been studied to guide permeate flux selection, critical and threshold fluxes concepts are particularly adopted when dealing with immersed membranes filtration [93].

Critical flux is defined as being the flux below which TMP remains strictly constant. According to many studies, critical flux is generally really low and its determination is time consuming [93,106,107], which limits its industrial application. In the light of this, the authors focused on the concept of threshold flux, defined as being the flux at which the rate of fouling increases significantly. This flux concept is more

applicable for industrial applications, as less time is required for its determination and it generally matches with acceptable value of fluxes.

Threshold flux identification was based on progressive increasing flux-steps under total recycle mode (retentate and permeate were systematically returned to the feed tank) and on simultaneous TMP monitoring. In this work, the filtration was initially operated at a constant permeate flux of  $2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  for 10 minutes. After 10 minutes, the flux was increased and the filtration was operated for another 10 minutes. Like so, flux was gradually increased at 10-minutes intervals. The values of flux and flux-steps duration were chosen according to values reported in the literature [98,105,174].

Based on the experimental results, the fouling rate increase was evaluated through the determination of  $d\text{TMP}/dt$  values for each constant flux-step, representing the TMP increase during the last 5 minutes of each flux-step. A threshold value of  $d\text{TMP}/dt = 1.0 \times 10^{-5} \text{ bar.s}^{-1}$  was chosen in accordance with values used in the literature [98,105,174,184]. Thus, when  $d\text{TMP}/dt$  remained lower than  $1.0 \times 10^{-5} \text{ bar.s}^{-1}$ , fouling was considered as being low. On the opposite, fouling increase was considered significant when  $d\text{TMP}/dt$  values were higher than  $1.0 \times 10^{-5} \text{ bar.s}^{-1}$ . Therefore, the threshold flux value was defined as being the highest flux at which  $d\text{TMP}/dt$  remained lower than  $1.0 \times 10^{-5} \text{ bar.s}^{-1}$ .

### **Immersed membrane filtration performances**

Once the threshold flux was identified for each suspension, filtration experiments under batch concentration mode (until Volume Reduction Ratio of 2) were performed at constant flux below or equal to the identified threshold flux (sub-critical conditions).

The performances of immersed membranes configuration in terms of *membrane fouling* were estimated through the monitoring of the TMP during the filtration running.

The performances of immersed membranes configuration in terms of *selectivity* were evaluated by performing sampling on the initial feed suspensions and on the permeates resulting from their filtration under batch concentration mode. Depending on the suspension, various separation objectives were expected from microfiltration experiments (table IV – 2).

**Table IV – 2:** Separation objectives related to the microfiltration of grapefruit juice, Red and Seed Extracts

Suspension	Grapefruit juice	Red Extract	Seed Extract
Separation objectives	<p>Clarified permeate rich in total phenolic compounds</p> <p>Retentate concentrated in carotenoids (<i>lycopene and <math>\beta</math>-carotene</i>)</p>	<p>Clarified permeate rich in total phenolic compounds and anthocyanins</p>	<p>Clarified permeate rich in total phenolic compounds</p>

The ability of immersed membranes filtration to produce a clarified permeate was measured through the analysis of turbidity loss, evaluated through the clarification ratio  $R_{clarif}$  (%), calculated as follows (equation IV - 2):

$$R_{clarif} = 1 - \frac{NTU_p}{NTU_i} \times 100 \quad (\text{IV - 2})$$

The selectivity of the filtration towards valuable compounds was characterized through the retention ratio  $R_{ret}$  (%) representing the percentage of targeted compound retained by the membrane (equation IV - 3):

$$R_{ret} = 1 - \frac{C_p}{C_i} \times 100 \quad (\text{IV - 3})$$

With  $NTU_p$  and  $C_p$  the turbidity and the concentration of targeted compounds in the permeate  
 $NTU_i$  and  $C_i$  the turbidity and the concentration of targeted compounds in the initial feed suspension.

In the light of the above, various physicochemical and biochemical analyses were carried out for each suspension and related permeate.

**Turbidity measurements** were performed on water diluted extracts to fall in the turbidimeter precision domain ranging between 0 and 50 NTU (Hanna LP 2000, Hanna instruments, Szeged, Hungary).

**Total phenolic content** was measured by spectrophotometry, according to a modified Folin Ciocalteu method. Firstly, the suspensions were prepared in an ethanol/distilled water (25:75, v/v) solution. After the addition of 184  $\mu\text{L}$  of distilled water, 24  $\mu\text{L}$  of sample, 12  $\mu\text{L}$  of Folin Ciocalteu reagent and 30  $\mu\text{L}$  of 20 % (w/v)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution in a 96-well microplate (MultiSkan Spectrum, Thermo Scientific), the resulting mixture was incubated at 25 °C in the darkness for 1h. The absorbance was then measured at 765 nm. Gallic acid was used as a standard for calibration. Results were expressed as milligrams gallic acid equivalent (GAE) per liter of sample.

**Total monomeric anthocyanins content** was determined using the pH differential method [114]. The sample absorbance was measured at pH 1.0 and 4.5 at 510 nm (the wavelength of maximum absorbance) and at 700 nm to correct haze. Measurements were performed using a spectrophotometer (UV 2450, Shimadzu, Kyoto, Japan). Total monomeric anthocyanins were expressed as follows, as malvidin-3-glucoside equivalent ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) [185] (equation IV - 4):

$$C = \frac{A \times MW \times DF}{\varepsilon \times l} \times 10^3 \quad (\text{IV - 4})$$

With  $MW$  the molecular weight ( $463.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and  $\varepsilon$  the molar extinction coefficient ( $28\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) of malvidin-3-glucoside, respectively

*DF* the dilution factor

*l* the path length (1.0 cm)

*A* the sample absorbance, calculated as follows (equation IV - 5):

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH4.5} \quad (IV - 5)$$

**Carotenoids (lycopene and  $\beta$ -carotene) content** was evaluated thanks to an extraction step followed by HPLC analysis. Carotenoids were firstly extracted from the samples through two successive extraction steps using ethanol/hexane (4/3 (v/v) containing 0.1% of BHT as antioxidant) as extraction solvent, under stirring [115,116]. At each step, residue was separated from the liquid phase by filtration using an n°2 porosity filter funnel. Ethanol and hexane were successively used to wash the residue. Organic phases were transferred to a separating funnel and successively washed with 10% sodium chloride and distilled water. The aqueous layer was removed and the hexanic extract was collected and dried with a rotary evaporator at 30 °C. The dried carotenoids extracts were then dissolved in 1 mL of dichloromethane/methyl *tert*-butyl ether/methanol solution (50/40/10 (v/v/v)). Secondly, HPLC analysis of carotenoids were conducted as described by Polidori *et al.* (2018) using an Agilent 1100 liquid chromatograph (Massy, France) equipped with a photodiode array detector and a C<sub>30</sub> separation column (250 × 4.6 mm i.d., 5  $\mu$ m YMC, EUROP GmbH, Germany) [116].

## 1.3. Results

### 1.3.1. Feed suspensions characterization

The main physicochemical and chemical characteristics (dry matter (DM), turbidity (NTU), pH, Brix degree (°Brix), dynamic viscosity ( $\mu_s$ ) and suspended insoluble solids (SIS)) of the three fruit-based suspensions are given in table IV – 3.

**Table IV – 3: Physicochemical characteristics of the studied suspensions.**

	<b>Grapefruit juice</b>	<b>Red Extract</b>	<b>Seed Extract</b>
<b>DM (g.L<sup>-1</sup>)</b>	105.2 ± 0.2	34.5 ± 0.2	22.6 ± 0.3
<b>Turbidity (NTU)</b>	3720 ± 230	1000 ± 70	1560 ± 250
<b>pH (I)</b>	3.1 ± 0.1	3.6 ± 0.1	4.3 ± 0.1
<b>°Brix (g/100 g)</b>	9.9 ± 0.1	3.6 ± 0.1	3.1 ± 0.1
<b><math>\mu_s</math> (mPa.s)</b>	1.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1
<b>SIS (g.L<sup>-1</sup>)</b>	1.5 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.1

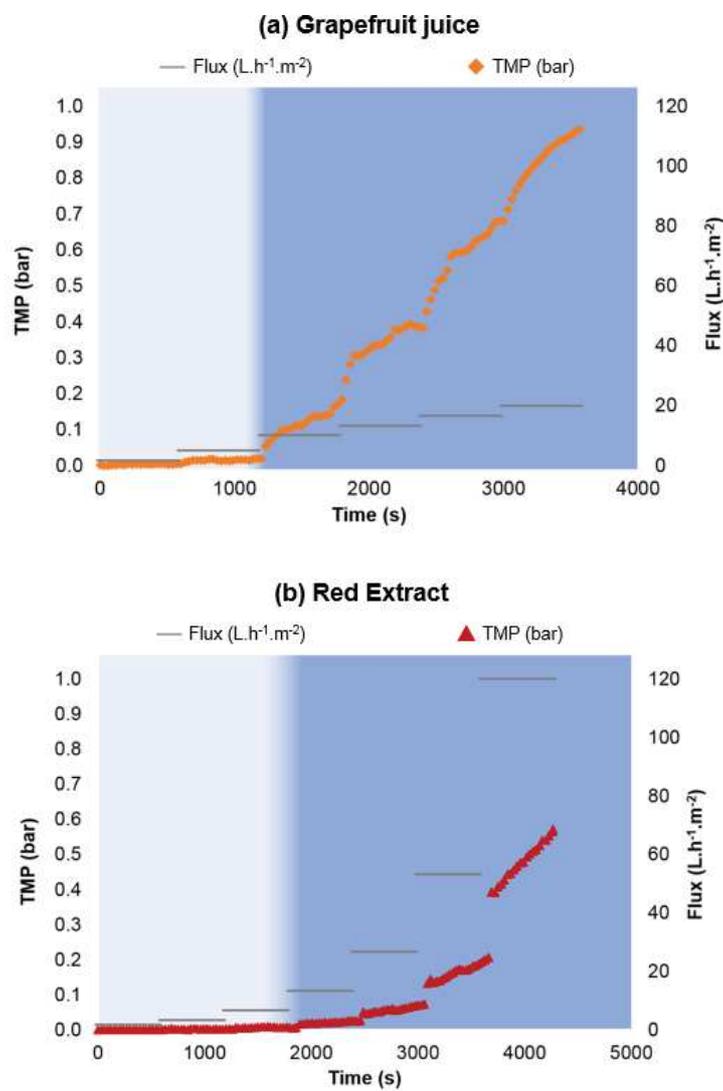
All assays were performed at 25 ± 2 °C and values provided are the average of three replicates.

Among all studied products, grapefruit juice appeared to be the most different suspension with high turbidity, DM and Brix values. The two winery byproducts were quite similar, apart from a slightly

lower DM value for Seed Extract and a higher turbidity value for Red Extract. These observations are consistent with the different raw materials and manufacturing processes related to each suspension. For the three suspensions, the SIS represented a very small part of the total dry matter with low SIS/DM ratios. It is a coherent observation, since a great part of their dry matter consists in sugar, estimated through the °Brix.

### 1.3.2. Definition of the optimal operating domain: flux-stepping experiments

Figure IV – 2 presents the TMP evolution as function of time during flux-stepping experiments performed on grapefruit juice (a), Red (b) and Seed Extracts (c).



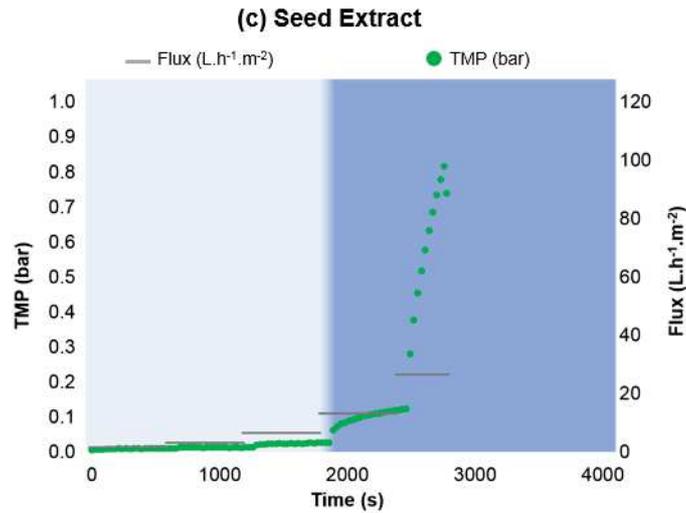


Figure IV – 2: TMP versus time during flux-stepping experiments of grapefruit juice (a), Red Extract (b) and Seed Extract (c) using 0.1  $\mu\text{m}$  PES hollow-fiber membranes.

For the three suspensions, it can be noticed that the TMP progressively increased in greater or lesser degree for each flux-step, showing that fouling evolved differently depending on the imposed operating flux. Based on these experimental results, the increase of the fouling rate was evaluated through the determination of  $d\text{TMP}/dt$  values for each constant flux-step and each suspension (figure IV – 3).

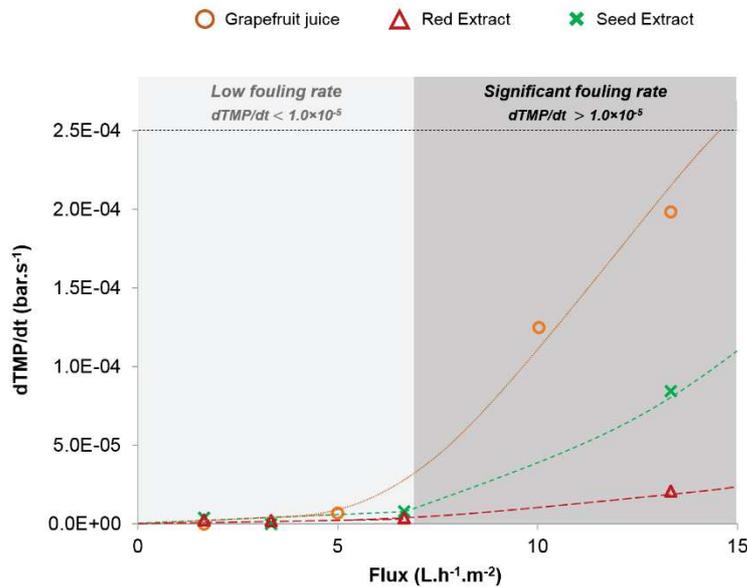


Figure IV – 3:  $d\text{TMP}/dt$  versus flux during flux-stepping experiments of grapefruit juice, Red Extract and Seed Extract using 0.1  $\mu\text{m}$  PES hollow-fiber membranes. Lines drawn to guide the eye.

For low operating fluxes, a similar fouling behavior was observed for the three suspensions with values of  $d\text{TMP}/dt$  lower than the threshold value of  $1.0 \times 10^{-5} \text{ bar.s}^{-1}$  (low fouling rate). Contrariwise, once specific values of fluxes were exceeded, different fouling behaviors were identified. Concerning winery byproducts, a significant increase of the fouling rate was observed between 7 and 13  $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , with

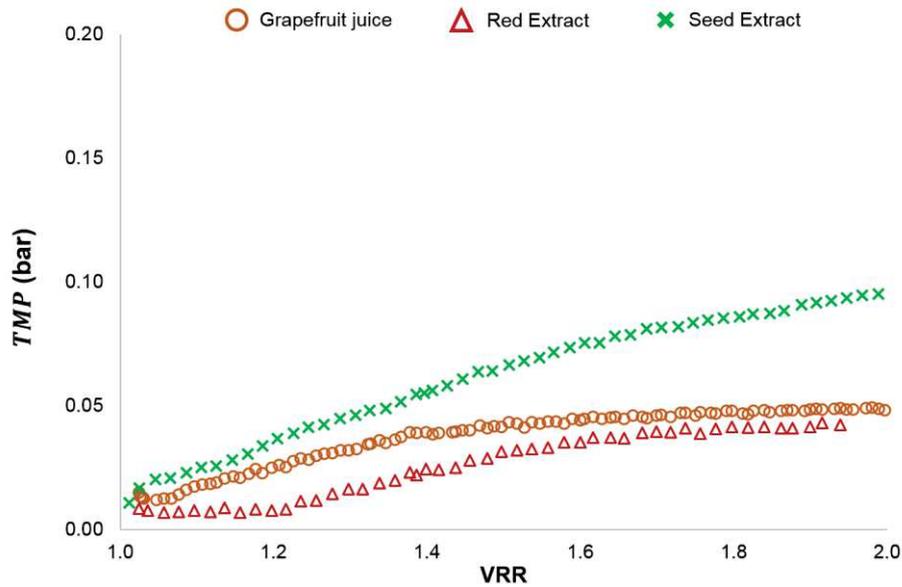
dTMP/dt values reaching  $2.1 \times 10^{-5}$  and  $8.5 \times 10^{-5}$  bar.s<sup>-1</sup> for Red and Seed Extracts, respectively. Therefore, the threshold flux was defined as being around 7 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> for both winery byproducts in the studied operating conditions. Concerning grapefruit juice, the significant increase of the fouling rate was observed between 5 and 10 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> fluxes, with a dTMP/dt increase reaching  $1.3 \times 10^{-4}$  bar.s<sup>-1</sup>. Therefore, a threshold flux of around 5 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> was identified for this suspension.

It can be noticed that the threshold flux related to grapefruit juice seemed slightly lower than the ones identified for Red and Seed Extracts. Moreover, the fouling rate increased differently depending on the suspension. Above threshold flux, dTMP/dt values were substantially higher for grapefruit juice than for Seed Extract or Red Extract. These differences are not surprising since each suspension is characterized by specific biochemical and physicochemical properties. This result highlights the important impact of the suspension characteristics on membrane fouling and fouling mechanisms. However, despite these differences, the threshold fluxes of the three studied suspensions were in line with the threshold values reported for immersed membranes filtration in other fields. Indeed, threshold fluxes ranging between 5 and 10 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> were reported during immersed membranes filtration of milk protein concentrate solutions [98], activated sludge [105], alginate, yeast and bentonite solutions [174].

### **1.3.3. Immersed membrane filtration performances**

#### **Membrane fouling**

For all suspensions, the membrane fouling evolution in immersed membranes configuration was evaluated in sub-critical conditions, sustainable conditions for long-time filtration running. With a view to comparing the fouling behavior of the three suspensions, a same constant flux of 5 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> was chosen as operating flux. Figure IV – 4 presents the evolution of TMP as function of VRR during filtration of grapefruit juice, Red and Seed Extracts.



**Figure IV – 4:** TMP as function of VRR during filtration of grapefruit juice, Red extract and Seed Extract (batch concentration mode)

For the three suspensions, a continuous increase of TMP was observed between VRR 1 and VRR 2, reflecting an increase in membrane fouling.

Different fouling behaviors can be distinguished for the three suspensions. At the beginning of the filtration (between VRR 1 and 1.2), TMP remained almost constant for Red Extract with TMP surrounding  $8.0 \times 10^{-3}$  bar and  $dTMP/dt$  close to zero. Contrariwise, an important and immediate fouling was observed for Seed Extract and grapefruit juice, with TMP increasing from  $1.0 \times 10^{-2}$  to  $3.7 \times 10^{-2}$  bar and from  $1.5 \times 10^{-2}$  to  $2.5 \times 10^{-2}$  bar, respectively. Starting VRR 1.2, fouling increased for Red Extract while it stabilized for grapefruit juice leading to a final TMP of around  $4.0 \times 10^{-2}$  bar at VRR 2 for both suspensions. Concerning Seed Extract filtration, a continuous fouling was observed throughout the remainder of the filtration operation, with TMP reaching around  $1.0 \times 10^{-1}$  bar at VRR 2.

These differences of fouling behavior might be related to the physicochemical characteristics of each suspension (table IV – 3). Indeed, the three suspensions presented different dynamic viscosities, pH, DM, Brix and turbidity and these parameters are known for having a significant impact on membrane fouling [60]. However, considering the complexity of these biological suspensions, these physicochemical properties are not sufficient to explain the different fouling behaviors of the studied suspensions. Indeed, membrane fouling results from complex interactions between the suspension compounds and the membrane and between the suspension compounds themselves [75,79]. These phenomena are governed not only by the operating conditions of the filtration operation and the physicochemical characteristics of the suspension, but also by the biochemical nature of the suspension compounds. Hence, the differences of fouling behavior between the studied suspensions might also be strongly related to the specific biochemical properties of each suspension.

In order to estimate the importance of the fouling rate increase during a running operation,  $dTMP/dt$  were calculated for each suspension. Between VRR 1 and VRR 2,  $dTMP/dt$  values remained lower than the threshold value for the three suspensions, with  $dTMP/dt$  of  $5.3 \times 10^{-6}$ ,  $5.5 \times 10^{-6}$  and  $5.9 \times 10^{-6}$  bar.s<sup>-1</sup> for grapefruit juice, Red and Seed Extracts, respectively. In the light of this, it seems that the fouling rates remained sustainable throughout the filtration operation, in batch concentration mode. This observation supports the interest of using the critical or threshold flux concept as pre-filtration test in order to define the optimal operating conditions prior to effective filtration experiments.

### **Membrane selectivity**

The selectivity of immersed membranes was evaluated through the characterization of turbidity loss (clarification), the retention of total phenolic compounds for the three suspensions, and the retention of carotenoids for grapefruit juice.

Concerning clarification efficiency,  $R_{clarif}$  of 99.9 %, 99.5% and 99.3 % were obtained for grapefruit juice, Red and Seed Extracts, respectively, with permeates turbidities lower than 5 NTU for the three suspensions. These results are in accordance with values reported in the literature during microfiltration of melon and pomegranate juices [31,36]. For the three suspensions, immersed membranes filtration allowed decreasing significantly the initial turbidity of the suspension leading to a clarified permeate.

Concerning phenolic compounds, initial feed suspensions presented very different concentrations of total phenolic compounds, with 145, 4076 and 5517 mg GAE per liter of grapefruit, Red Extract and Seed Extract, respectively. These quantitative differences between grapefruit juice and winery byproducts are consistent since winery byproduct are known for their particular richness in phenolic compounds [121,122]. As mentioned before, these phenolic compounds include, among others, naringin and narirutin for grapefruit juice, tannins for Red and Seed Extracts and anthocyanins for Red Extract. Anthocyanins were also quantified in Red Extract and their concentration was around 560 mg malvidin-3-glucoside.L<sup>-1</sup> which is in the range of what is generally reported in the literature (from 300 to 900 mg malvidin-3-glucoside.L<sup>-1</sup>) [185,186]. These differences concerning at the same time the type and the concentration of bioactive compounds in each suspension could have an impact on the membrane selectivity during the filtration operation. Table IV – 4 presents the  $R_{ret}$  regarding bioactive compounds specific to each studied suspension.

**Table IV – 4:** Retention ratios (%) regarding total phenolic compounds, anthocyanins,  $\beta$ -carotene, lycopene during grapefruit juice, Red and Seed Extracts microfiltration.

	Grapefruit juice	Red Extract	Seed Extract
Total phenolic compounds	8	14	3
Anthocyanins	/	17	/
$\beta$ -carotene	96	/	/
Lycopene	96	/	/

Regardless of the suspension, phenolic compounds (including anthocyanins) were mainly recovered in the permeate with low  $R_{ret}$  ranging between 3 and 17 %. Similar results have been reported during microfiltration of pineapple juice (retention of 7 % of total phenolic content [23]), pomegranate juice (retention of 16.5 % of total polyphenols and 11.7 % of anthocyanins [30]), red raspberry juice (retention of 16% of anthocyanins [34]). This is a consistent observation since most of phenolic compounds are smaller than the membrane pore size (0.1  $\mu\text{m}$ ) with molecular weight generally ranging between 300 and 3000 Da [187], even though some highly polymerized tannins (condensed tannins) have been reported to reach 20,000 Da [188]. However, membrane selectivity to phenolic compounds cannot be discussed only in terms of their nominal molecular weight. Indeed, in the case of winery byproducts, low molecular weight phenolic compounds can interact with each other or with other compounds, leading to the formation of complexes with higher average size (e.g. tannin-anthocyanin, anthocyanin–anthocyanin, tannin-proteins complexes) [71]. Thus, the higher  $R_{ret}$  observed for Red Extract phenolic compounds (14 %) and anthocyanins (17 %) could be explained by complexation phenomena, leading to the formation of compounds larger than the membrane pore size. The partial retention of phenolic compounds and anthocyanins could also be related their adsorption on/in the membrane layer [75].

Concerning carotenoids ( $\beta$ -carotene and lycopene), the concentration of lycopene was higher than that of beta-carotene in grapefruit, with respective concentrations of 1.75 et 0.18  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . These differences of concentrations did not have an influence on  $R_{ret}$  ratios, which were greater than 96 % for both compounds. Despite their relatively low molecular weight (536.87  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), almost all carotenoids were retained by the membrane. This phenomenon has been reported in many studied and is explained by the strong association of carotenoids with the cell fragments membranes (i.e. pulp) due to their hydrophobicity [36]. Therefore, carotenoids are mainly concentrated in the retentate during fruit juice microfiltration [36,116].

In the light of the above, immersed membranes filtration allowed producing (i) a permeate rich in phenolic compounds and clarified for the three suspensions and (ii) a retentate concentrated in carotenoids for grapefruit juice.

#### 1.3.4. Comparison with conventional cross-flow filtration using side-stream membranes

The previous analysis allowed characterizing the performances of immersed membranes configuration in terms of productivity and selectivity. In order to validate the efficiency of immersed membranes configuration for fruit-based suspensions microfiltration, previous productivity and selectivity results were compared with the performances of cross-flow filtration using side-stream tubular membranes. Indeed, this filtration configuration remains the most used for fruit juices microfiltration [20,21,34–37]. Cross-flow filtration experiments were performed under batch mode concentration (until VRR 2), using operating conditions generally used when dealing with fruit-based suspensions microfiltration (0.1  $\mu\text{m}$  inorganic tubular membranes, constant pressure of 1.5 bar [21,35,36,81]).

Steady-state fluxes (flux decay was observed for the three suspensions, followed by a pseudo-equilibrium of the flux) of 80  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , 30  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  and 24  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  were obtained for grapefruit juice, Red and Seed Extracts, respectively. These different flux values are in line with permeate flux values reported during microfiltration of citrus fruit juices (20 – 80  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  [81,178]) and winery byproducts (35  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  [121,139]). However, it is interesting to note that the ranking of the fouling potential obtained during cross-flow filtration experiments was slightly different than the one observed during immersed membranes filtration experiments. While Red Extract presented a low fouling potential close to that of grapefruit juice during immersed membranes filtration experiments, it was one of the most foulant suspension during cross-flow filtration experiments, with low flux (30  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) compared to grapefruit juice. These differences of fouling behavior might be related to the different hydrodynamic conditions of each studied filtration configuration. However, an extensive characterization of the fouling behaviors of these suspensions (fouling mechanisms, involved particles, etc.) while using immersed membranes filtration or cross-flow filtration is necessary to go further on this path.

Concerning productivity, fluxes obtained for the three suspensions during cross-flow filtration were much higher (5 to 16 times greater) than the threshold flux of 5  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  identified during immersed membranes filtration. These differences of order of magnitude are in line with the fluxes generally reported for these two configurations. Xue *et al.* (2015) compared the performances of an immersed membranes system with a side-stream one (cross-flow) during waste leachate treatment and reported fluxes almost 20 times higher when using cross-flow filtration [189]. Indeed, cross-flow filtration is an intensive process that works with high shear rates to ensure a high productivity but requires high energy consumption and investment cost. On the opposite, immersed membranes system can be considered as an extensive process (gentle operating conditions, low fluxes) for which productivity is generally improved by increasing the membrane surface thanks to low investment costs and limited energy consumption [179,180]. Despite its relatively low productivity, immersed membranes configuration could offer interesting applications in fruit juices and agro-food byproducts processing. Indeed, this simple processing system might be a convenient filtration configuration for small agro-food producers

with limited investment capacities or for the valorization byproducts with low added-value. However, further analysis are needed to confirm these suggestions, notably concerning the process selectivity.

In order to compare the selectivity of both configurations,  $R_{clarif}$  and  $R_{ret}$  were calculated for cross-flow filtration experiments, based on analysis performed on the permeates collected at the end of the previous filtration experiments (batch concentration mode) and on the feed suspensions.  $R_{clarif}$  similar to the ones obtained for immersed membranes filtration were observed at the end of cross-flow filtration experiments (99.8 %, 96.4 % and 97.3 % for grapefruit juice, Red and Seed Extracts, respectively). Concerning  $R_{ret}$ , slight differences were observed between immersed membranes filtration and cross-flow filtration (figure IV – 5).

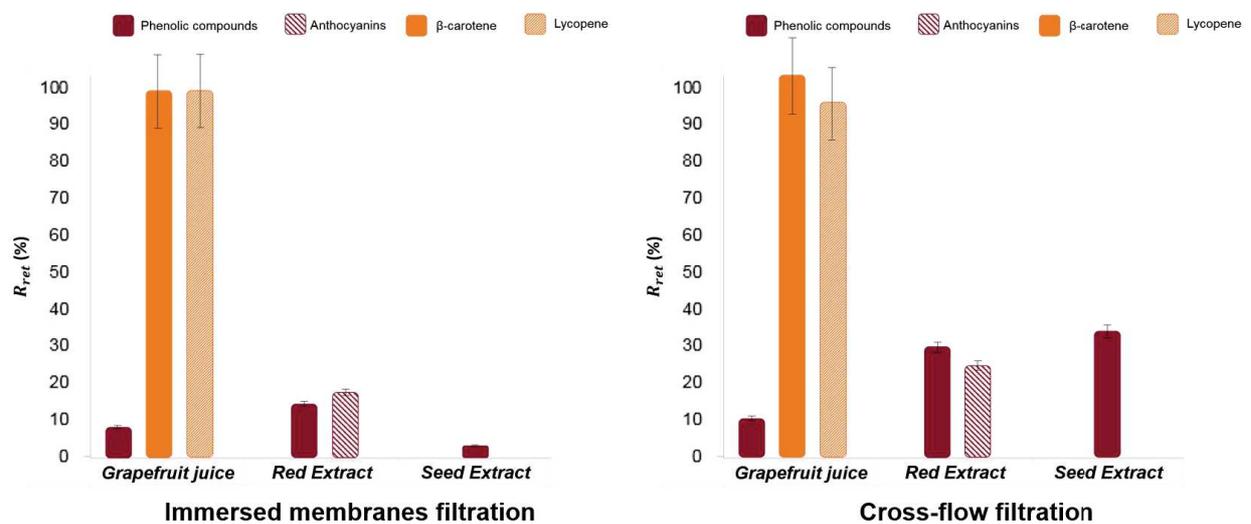


Figure IV – 5: Comparison of immersed membranes filtration and cross-flow filtration selectivity.

Concerning grapefruit juice carotenoids, both configurations presented very close  $R_{ret}$  (93 – 99 %). As during immersed membranes filtration, most of carotenoids were concentrated in the retentate during cross-flow filtration experiments.

When comparing phenolic compounds for the three suspensions and anthocyanins for Red Extract, cross-flow filtration presented higher  $R_{ret}$  (10 – 33 %) than immersed membranes filtration (3 – 17 %). These differences could be explained by adsorption mechanisms occurring on the mineral tubular membrane used for cross-flow filtration experiments, as reported by Vladisavljević *et al.* (2013) [34]. Moreover, the differences of  $R_{ret}$  could also be related to the different hydrodynamic conditions specific to each configuration. Indeed, the high cross-flow velocities and high TMP specific to cross-flow filtration might enhance the interactions between the phenolic compounds and between phenolic compounds and other Red Extract compounds, leading to the formation of complexes larger than the

membrane average pore diameter [76,78]. Considering the many differences between both configurations, it is difficult to state which phenomenon is responsible of  $R_{ret}$  differences.

To sum up, immersed membranes filtration allowed producing retentate and permeate of quality as least as good as the one obtained with conventional cross-flow filtration. Concerning the process productivity, cross-flow filtration was the most interesting filtration configuration in terms of flux values for the three studied suspensions. However, the productivity of immersed membranes configuration could be easily increased by increasing the membrane surface (low cost of the membranes and great packing density) and thanks to the low energy consumption of this system. Moreover, immersed membranes system could find interesting application for small production units thanks to its compactness, easy handling and mobility.

#### **1.4. Conclusion**

The aim of this work was to investigate the possibility of using an immersed membranes configuration for the microfiltration of fruit-based suspensions. The study focused on three different agro-food suspensions, for which microfiltration is widely used for clarification and concentration purpose, a grapefruit juice and two winery byproducts. The performances of a pilot-scale immersed membranes system were characterized in terms of membrane permeability (membrane fouling, permeate flux) and selectivity (clarification, concentration of targeted compounds).

Flux-stepping experiments performed under total recycle mode followed by filtration experiments under batch concentration mode allowed defining and validating the optimal operating domains of the studied system. The optimal permeate flux of immersed membranes configuration was found to be around 5 – 7 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> for the three studied suspensions, which is in line with permeate fluxes reported in other fields where immersed configurations have been widely and successfully used. Selectivity analysis showed that immersed membranes filtration allowed reaching the selectivity goals specific to each suspension by producing (i) a clarified permeate rich in phenolic compounds and (ii) a retentate concentrated in carotenoids for grapefruit juice. Finally, immersed membranes filtration productivity and selectivity results were compared with performances of conventionally used cross-flow filtration with tubular membranes. The main outcomes were that immersed membranes filtration allowed producing retentate and permeate with quality as least as good as the one related to conventional cross-flow filtration. Concerning the process productivity, cross-flow filtration allowed reaching high fluxes compared to immersed membranes filtration. These differences were in line with the respective order of magnitude of fluxes reported for both configurations. However, thanks to its high compactness, easy handling and mobility, low investment and operational costs, immersed membranes configuration could find interesting applications in small production units of fruit juices and industries dealing with the

valorization of byproducts with low added-value. Immersed membranes configuration could be an affordable and simple process to perform the *in situ* clarification/concentration of fruit-based suspensions, limiting loss and wastage due to processing delay.

All these findings offer new prospects for immersed membranes configuration applied to fruit-based suspensions microfiltration. Further investigations would be of great interest to get more insight into the involved fouling mechanisms occurring during immersed membranes filtration of fruit-based suspensions.

---

## **2. Bilan intermédiaire et nouvelles stratégies**

Les travaux exposés dans le chapitre IV ont permis de caractériser les performances du procédé de filtration par membranes immergées pour la microfiltration de suspensions à base de fruits, en termes de productivité et de sélectivité. Les performances de ce système de filtration apparaissent prometteuses, avec des ordres de grandeur de flux identiques à ceux des domaines dans lesquels la filtration par membranes immergées est le procédé majoritairement utilisé. La sélectivité associée à ce procédé a également été évaluée et les résultats montrent qu'il permet d'atteindre les objectifs de séparation fixés.

Si ces résultats sont encourageants, leur extrapolation est pour le moment limitée, particulièrement du point de vue de la productivité. En effet, les travaux se sont limités à l'étude des performances de productivité jusqu'à un facteur de réduction volumique maximal de 2. Si pour des objectifs de séparation tournés uniquement vers la clarification (cas des coproduits vinicoles) le facteur de réduction volumique n'est pas un critère essentiel, il l'est en revanche pour les applications de concentration de jus de fruits pour lesquelles des facteurs de réduction volumique élevés (autour de 10) sont souvent recherchés [190]. Par ailleurs, les conditions critiques identifiées mériteraient d'être validées sur des temps de filtration plus longs. En effet, différents auteurs s'accordent à dire que l'apport de matière constant associé à la filtration à flux constant peut entraîner à un moment une augmentation brutale du colmatage, même en conditions sous-critiques [103].

Les travaux exposés dans le chapitre IV mettent également en évidence des comportements colmatants différents de l'extrait de marcs rouges, de l'extrait de pépins de raisins et du jus de pomélos qu'ils soient filtrés à l'aide de la configuration à membranes immergées ou de la configuration à flux tangentiel. Alors que l'extrait de marcs rouges présente un potentiel colmatant relativement bas (proche de celui du jus de pomélos) lorsqu'il est filtré à l'aide de la configuration à membranes immergées, il présente en

revanche un potentiel colmatant élevé (proche de celui de l'extrait de pépins de raisins) lorsqu'il est filtré dans par filtration tangentielle. Ces différences de comportement colmatant pourraient être expliquées par les conditions hydrodynamiques très différentes qui caractérisent chacune des deux configurations. Les conditions hydrodynamiques mises en œuvre peuvent en effet avoir des impacts différents sur le colmatage en fonction des répartitions en taille de particules des suspensions, comme souligné dans le chapitre III.

La partie suivante va s'attacher à approfondir cette piste en proposant cette fois-ci une approche basée sur les liens entre les forces de rétrotransport imposées par les conditions hydrodynamiques et la taille des particules impliquées dans le colmatage (approche basée sur l'utilisation de modèles d'équilibre décrits dans le chapitre I, partie 2.1.2.).

### **3. Focus sur le rétrotransport des particules dans les deux configurations**

Cette étude a porté sur les trois suspensions préalablement étudiées : extrait de marcs rouges, extrait de pépins de raisins et jus de pomélos. La stratégie expérimentale a reposé sur l'évaluation du potentiel colmatant des trois suspensions dans chaque configuration de filtration. Puis, la taille des particules impliquées dans le colmatage a été estimée au travers de modèles d'équilibre pour chaque suspension et chaque configuration.

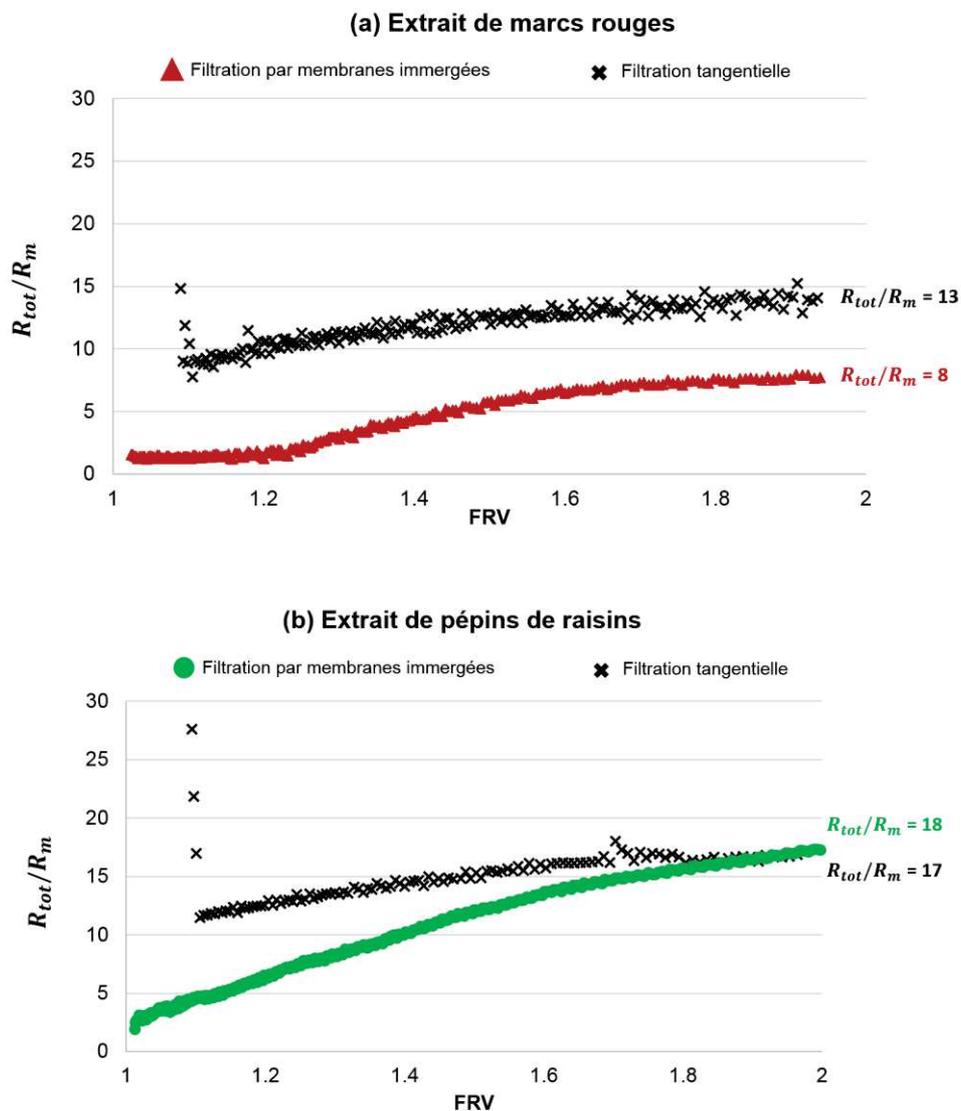
#### **3.1. Comparaison des potentiel et comportement colmatants des suspensions sous différentes conditions de cisaillement**

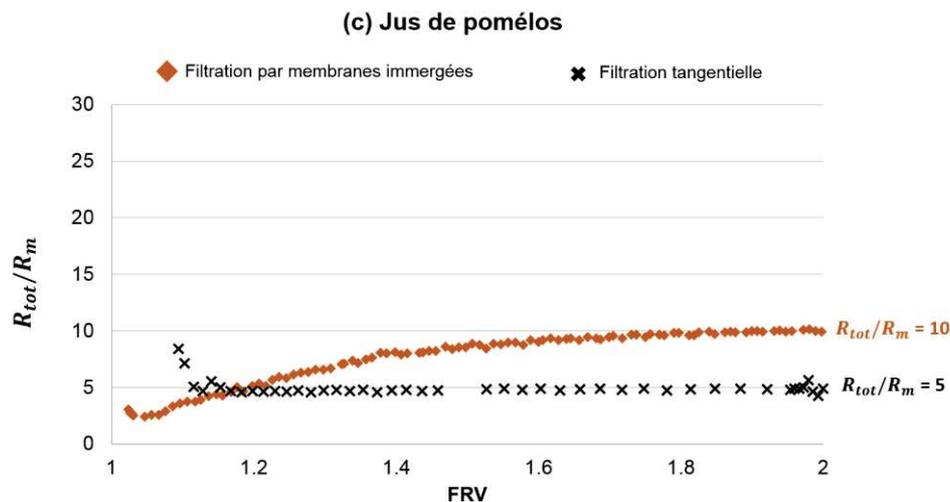
Le potentiel et le comportement colmatants des suspensions ont été évalués à l'aide de filtrations à FRV croissant (jusqu'à FRV 2) réalisées avec le pilote de filtration à membranes immergées (à un flux constant de  $5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) et le pilote de filtration tangentielle (à une pression constante de 1.5 bar). Aux deux configurations membranaires sont associées des conditions hydrodynamiques très différentes :

- Au sein du pilote de filtration à membranes immergées, la suspension circule à une vitesse de  $3.5 \times 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  le long des membranes fibres creuses, le régime d'écoulement est laminaire au sein du module de filtration ( $Re_{fibres}$  aux alentours de 500) et le cisaillement est évalué à  $3 \text{ s}^{-1}$  autour des membranes .
- Dans le pilote de filtration tangentielle, la suspension circule à une vitesse de  $5 \text{ m.s}^{-1}$  dans la lumière des membranes tubulaires, le régime d'écoulement est turbulent ( $Re_{tube}$  aux alentours de 7000) et le cisaillement à la membrane est de l'ordre de  $22\,000 \text{ s}^{-1}$ .

A partir des données expérimentales obtenues, le comportement colmatant des suspensions dans chaque configuration a été comparé par le biais du ratio  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  ( $I$ ), qui représente la résistance totale à la perméation, normalisée par la résistance intrinsèque des membranes. Ce ratio a été choisi afin de s'affranchir des ordres de grandeur différents présentés par les résistances membranaires propres à chaque configuration ( $R_m = 2.9 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$  pour les membranes fibres creuses et  $R_m = 1.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  pour les membranes tubulaires).

La figure IV – 1 présente les ratios  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  obtenus en fonction du FRV pendant la filtration de l'extrait de marcs rouges (a), de l'extrait de pépins de raisins (b) et du jus de pomélos (c) dans le pilote à membranes immergées et dans le pilote de filtration tangentielle. Elle présente également les ratio  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  finaux atteints en fin de filtration (calculés sur les 5 dernières minutes de la filtration).





**Figure IV – 1 :** Evolution du colmatage pendant la filtration de l'extrait de marcs rouges (a), de l'extrait de pépins de raisins (b) du jus de pomélos (c) en pilote de filtration à membranes immergées et en pilote de filtration tangentielle

Chaque suspension présente des évolutions du colmatage et des potentiels colmatants différents en fonction de la configuration utilisée.

Lors de sa filtration par membranes immergées, l'extrait de marcs rouges présente un colmatage initial faible ( $\frac{R_{tot}}{R_m}$  aux alentours de 2) qui augmente ensuite progressivement pendant le reste de l'opération pour atteindre un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 8 à FRV 2. Ce potentiel colmatant reste néanmoins moins élevé que celui observé lors de la filtration tangentielle de l'extrait de marcs rouges, avec des  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  qui évoluent entre 9 et 14 entre le début et la fin de la filtration.

L'extrait de pépins de raisins présente un comportement colmatant similaire à celui de l'extrait de marcs rouges lors de sa filtration par membranes immergées, avec un colmatage initial faible ( $\frac{R_{tot}}{R_m}$  aux alentours de 2) qui augmente progressivement pour atteindre un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 18 à FRV 2. Si un colmatage initial plus important est observé en filtration tangentielle, avec un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  aux alentours de 11, le colmatage progresse ensuite moins rapidement pour atteindre un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 18, proche de celui observé en filtration par membranes immergées.

En filtration par membranes immergées, le jus de pomélos présente un comportement colmatant similaire aux deux autres suspensions, avec un colmatage initial faible ( $\frac{R_{tot}}{R_m}$  aux alentours de 3) qui évolue ensuite progressivement jusqu'à atteindre un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 10. Lors de sa filtration tangentielle, il présente un comportement colmatant différent des deux autres suspensions, avec des ratios  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  qui se maintiennent autour de 5 sur l'ensemble de la filtration. Son potentiel colmatant en filtration tangentielle est par ailleurs moins élevé que celui observé lors de sa filtration par membranes immergées.

Ces différences de potentiels et comportements colmatants pourraient, en partie, être attribuées aux différences physicochimiques entre les trois suspensions, notamment leur répartition en taille des particules. Pour approfondir cette piste, la taille des particules impliquées dans le colmatage a été évaluée à l'aide d'un modèle d'équilibre.

### 3.2. Estimation de la taille des particules impliquées dans le colmatage : Modèle d'équilibre

Deux grandes classes théoriques de modèles d'équilibre peuvent être distinguées : les modèles basés sur la diffusion et les modèles basés sur l'existence d'une force de portance inertielle due au gradient de vitesse à la membrane. L'utilisation des différents modèles est étroitement liée à la taille des particules. Nous supposons dans ce travail, compte tenu du seuil de coupure de la membrane et de la taille des particules potentiellement retenues, que le mécanisme majeur du rétrotransport n'est pas diffusionnel mais basé sur un phénomène de portance inertielle (voir partie 2.1.2.). Selon ce modèle, le flux de rétrotransport est dû à des forces de migration radiale qui tendent à décoller et éloigner les particules de la surface membranaire. L'équilibre est obtenu lorsque le transfert de masse des particules vers l'écoulement équilibre le flux convectif, et le flux à l'équilibre est donné par la relation (équation V – 1) :

$$J_{eq} = 0.036 \times \rho^s \times r^3 \times \frac{\dot{\gamma}^2}{\mu_s} \quad (V - 1)$$

Avec  $\rho_s$  la masse volumique de la suspension ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$r$  le rayon des particules (m)

$\dot{\gamma}$  la vitesse de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ )

$\mu_s$  la viscosité dynamique de la suspension (Pa.s)

Les modèles d'équilibre ont été développés à l'origine pour prédire le flux limite obtenu lors d'expériences de filtration en mode tangentiel à pression constante. Ils ont néanmoins aussi été appliqués pour estimer la taille des particules impliquées dans le colmatage lors de filtration à partir de données de flux expérimentales [81,153].

L'estimation de la taille des particules impliquées dans le colmatage lors de la microfiltration des trois suspensions par filtration tangentielle à l'aide du modèle de portance inertielle est réalisée en considérant que le flux à l'équilibre correspond au flux limite atteint en fin de filtration (moyenne des flux calculée sur les 5 dernières minutes de filtration) [81,153].

Les résultats de cette estimation (tableau IV – 5) indiquent que les conditions de cisaillement à la surface membranaire dans le pilote de filtration tangentielle permettent d'éloigner de la surface membranaire toutes les particules approximativement supérieures à  $2 \mu\text{m}$ .

Tableau IV – 5 : Estimation de la taille des particules impliquées dans le colmatage lors de la filtration tangentielle.

	Jus de pomélos	Extrait de marcs rouges	Extrait de pépins de raisins
<b>Flux limite</b> (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	80	30	24
<b>Masse volumique</b> (kg.m <sup>-3</sup> )	1037	1005	1007
<b>Viscosité dynamique</b> (Pa.s)	1.7×10 <sup>-3</sup>	1.4×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>
<b>Cisaillement à la membrane</b> (s <sup>-1</sup> )	22 000	22 000	22 000
<b>Diamètre</b> (μm)	<b>2.6</b>	<b>1.8</b>	<b>1.7</b>

L'estimation de la taille des particules impliquées dans le colmatage lors de la microfiltration des trois suspensions par *filtration à membranes immergées* repose sur l'hypothèse que les flux seuil définis précédemment (voir chapitre IV – partie 1) correspondent à un régime de quasi-équilibre, avec des taux de colmatage (dTMP/dt) pendant la filtration inférieurs à la valeur seuil de 1.0×10<sup>-5</sup> bar.s<sup>-1</sup> [98,105,174,184].

Les résultats de l'estimation de la taille des particules impliquées pendant la filtration des trois suspensions par membranes immergées (tableau IV – 6) indiquent que les conditions de cisaillement associées à cette configuration permettent d'éloigner toutes les particules approximativement supérieures à 400 μm de la surface membranaire.

Tableau IV – 6 : Estimation de la taille des particules impliquées dans le colmatage lors de la filtration en mode immergé

	Jus de pomélos	Extrait de marcs rouges	Extrait de pépins de raisins
<b>Flux seuil</b> (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	5	5	5
<b>Masse volumique</b> (kg.m <sup>-3</sup> )	1036.9	1004.6	1007.0
<b>Viscosité dynamique</b> (Pa.s)	1.7×10 <sup>-3</sup>	1.4×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-3</sup>
<b>Cisaillement à la membrane</b> (s <sup>-1</sup> )	3	3	3
<b>Diamètre</b> (μm)	<b>395</b>	<b>371</b>	<b>373</b>

En combinant ces résultats avec les différences de potentiels colmatants précédemment soulignées, différentes hypothèses peuvent être proposées.

Lors de sa filtration en conditions immergées, l'*extrait de marcs rouges* présente un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 8, attribuable aux particules inférieures à 400 μm. Lors de sa filtration tangentielle, l'*extrait de marcs rouges* présente un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 14, qui est en théorie le fait des particules inférieures à 2 μm. Ces petites particules semblent présenter un pouvoir colmatant important pendant la filtration tangentielle, et ce malgré leur faible représentation en pourcentage volumique. Le ratio  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final plus élevé observé pendant la filtration tangentielle de l'*extrait de marcs rouges* pourrait ainsi s'expliquer par la formation

d'un dépôt de petites particules (< 2 µm), rendu plus compact par l'absence de particules plus grosses. Ce phénomène a été mis en évidence lors de la caractérisation du potentiel colmatant du jus de pomélos (chapitre III) et a déjà été reporté dans la littérature [82]. Le potentiel colmatant plus élevé de l'extrait de marcs rouges lors de sa filtration tangentielle pourrait également être lié à une déstructuration des particules supérieures à 2 µm causée par le cisaillement intense, pouvant être à l'origine de la libération de particules plus petites présentant un potentiel colmatant plus élevé [79].

Lors de sa filtration en conditions immergées, le jus de pomélos présente un ratio  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 10, attribuable aux particules inférieures à 400 µm. En filtration tangentielle, au cours de laquelle seules les particules inférieures à 2 µm sont supposées participer au dépôt, un ratio  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 5 est observé. La mise en œuvre d'un cisaillement permettant d'éloigner les particules supérieures à 2 µm semble permettre de diminuer le potentiel colmatant du jus de pomélos de façon plus importante que lorsque seules les particules supérieures à 400 µm sont éloignées de la surface membranaire. Il apparaît que les particules du jus de pomélos comprises entre 2 et 400 µm présentent un potentiel colmatant non négligeable.

Lors de sa filtration en conditions immergées, l'extrait de pépins de raisins présente un ratio  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 18, attribuable aux particules inférieures à 400 µm. Lors de sa filtration tangentielle, ce même extrait présente un  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final de 17, qui est en théorie le fait des particules inférieures à 2 µm. La mise en œuvre d'un cisaillement permettant d'éloigner les particules supérieures à 2 µm ne permet pas de diminuer le potentiel colmatant de l'extrait de pépins de raisins de façon plus importante que lorsque seules les particules supérieures à 400 µm sont éloignées de la surface membranaire. Cela signifie un pouvoir colmatant très proche des particules quel que soit leur appartenance à l'une ou l'autre de ces classes de taille.

Cette nouvelle approche permet d'apporter un degré de compréhension complémentaire du comportement colmatant des suspensions, en lien avec les conditions hydrodynamiques propres à chacune des deux configurations étudiées et les tailles des particules impliquées dans le colmatage. Les résultats dégagés suggèrent que l'utilisation de forts cisaillements pourrait ne pas toujours être justifiée, notamment dans le cas de l'extrait de marcs rouges et de l'extrait de pépins de raisins. Néanmoins, le colmatage est un phénomène complexe, influencé non seulement par les caractéristiques physiques de la suspension et les conditions hydrodynamiques à proximité de la membrane, mais aussi par le matériau membranaire couplé aux caractéristiques biochimiques des suspensions. Si les travaux précédents (chapitre III – partie 2) ont souligné que le matériau membranaire ne semblait pas influencer le potentiel colmatant du jus de pomélos, l'état actuel des connaissances ne permet pas d'assurer que les différences de comportement colmatant des coproduits vinicoles entre les deux configurations ne puissent pas être attribuées, du moins en partie, à la différence de matériau membranaire.

## **Chapitre V :**

---

**Vers l'identification de profils physicochimiques de suspensions adaptées à une microfiltration par membranes immergées**

Les travaux exposés précédemment (chapitres III et IV) se sont focalisés sur trois suspensions (jus de pomélos, extrait de marcs rouges et extrait de pépins de raisins) et ont étudié le lien entre les caractéristiques des suspensions et leurs potentiels colmatants en se focalisant particulièrement sur la répartition en taille de particules des suspensions étudiées.

Pour compléter cette approche, et ne pas omettre le poids important que pourraient avoir d'autres paramètres intrinsèques des suspensions sur leur comportement colmatant en cours de la filtration, il pourrait s'avérer pertinent d'intégrer l'ensemble de la variabilité physicochimique des suspensions au travers **d'une analyse statistique explicative** des résultats de caractérisation physicochimique et de potentiels colmatants.

L'objectif de cette dernière partie est ainsi d'étudier si le profil physicochimique de suspensions à base de fruits peut être relié à leur potentiel colmatant lors de (i) leur microfiltration par membranes immergées ou (ii) leur microfiltration tangentielle.

## **1. Stratégie expérimentale : Caractérisation physicochimique des suspensions et de leur potentiel colmatant**

Pour répondre à cet objectif, 4 jus de fruits ont été étudiés en plus des 3 suspensions présentées précédemment : **un jus d'orange, un jus de pastèque, un jus de citron et un jus d'ananas.**

Le profil physicochimique des 7 suspensions a été décrit à l'aide de 11 variables physicochimiques. Parmi elles, 6 variables sont des paramètres classiques pour caractériser la physicochimie des suspensions à base de fruits : taux de matières sèches totales (MST), degré Brix, acidité titrable (TA), pH, taux de SIS et turbidité. A ces variables se rajoutent 3 variables reflétant la répartition en taille des particules des suspensions, à savoir le  $D_{90}$ , le  $D_{50}$  et le  $D_{10}$  obtenus par le biais d'analyses par granulométrie laser. Pour finir, 2 variables représentatives du comportement à l'écoulement et de la filtrabilité des suspensions complètent le profil physicochimique des suspensions : le temps de succion capillaire (CST) et la viscosité limite.

Une fois cette caractérisation à l'échelle laboratoire effectuée, le potentiel colmatant de chaque jus de fruits a été évalué par des essais de filtration tangentielle et par membranes immergées. Pour le pilote de filtration par membranes immergées, des essais préliminaires ont été effectués afin d'identifier le flux de perméation optimal (flux seuil) propre à chaque suspension, selon les protocoles définis dans les chapitres III et IV. Le tableau V – 1 présente les valeurs de flux seuil obtenues pour chaque suspension.

**Tableau V – 1** : Flux seuils obtenus lors de la filtration par membranes immergées des 7 suspensions étudiées.

Suspension	Flux seuil (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
Pastèque	6.7
Orange	5
Citron	5
Ananas	3.4
Pomélos	5
Extraits de marcs rouges	5
Extraits de pépins de raisin	5

Le potentiel colmatant de chaque suspension lors de leur filtration par membranes immergées a ensuite été évalué à l'aide de filtrations à FRV croissant (jusqu'à FRV 2) opérées à flux constant (au flux seuil propre à chaque suspension, tableau V – 1).

Le potentiel colmatant de chaque suspension lors de leur filtration tangentielle a été évalué à l'aide de filtrations à FRV croissant (jusqu'à FRV 2) opérées à une pression constante de 1.5 bar.

A partir des données expérimentales obtenues, le potentiel colmatant des suspensions dans chaque configuration a été évalué à l'aide du ratio  $\frac{R_{tot}}{R_m}$  final (/), calculée sur les derniers instants de la filtration (5 dernières minutes).

## 2. Analyse descriptive des résultats expérimentaux : Analyse en Composantes Principales (ACP)

Avec l'objectif d'identifier des liens possibles entre le profil physicochimique des suspensions et leur comportement colmatant dans chacune des configurations de filtration, une Analyse en Composantes Principales (ACP) a été réalisée sur les données obtenues. L'ACP est une analyse statistique descriptive multidimensionnelle qui consiste à résumer un nombre élevé de variables par un nombre plus faible de facteurs, tout en minimisant le degré de perte d'information. C'est un outil puissant de synthèse de l'information, qui permet de mettre en évidence des similarités ou des oppositions entre variables et de repérer les variables les plus corrélées entre elles.

### 2.1. Principe et premières observations

L'ACP a été réalisée à l'aide du logiciel R (package FactoMine R). Les données, résumées dans le tableau V – 2, confrontent 7 individus (5 jus de fruits et 2 coproduits vinicoles), caractérisés par 11 variables physicochimiques (pH, TA, Brix, turbidité, SIS, CST, MST, D<sub>90</sub>, D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, viscosité limite).

A ces variables quantitatives descriptives de la physicochimie des suspensions sont accolées 2 autres variables quantitatives, nommées variables illustratives car décrivant le comportement colmatant des suspensions dans les deux configurations de filtration :

- le ratio  $\frac{R_t}{R_m}$  (*imm*), représentatif du potentiel colmatant de la suspension filtrée dans le pilote de filtration par membranes immergées,
- et le ratio  $\frac{R_t}{R_m}$  (*tan*), représentatif du potentiel colmatant de la suspension filtrée dans le pilote de filtration tangentielle.

Tableau V – 2 : Données physicochimiques et potentiels colmatants en mode tangentiel et immergé des 7 suspensions étudiées

	pH (/)	Brix (°Brix)	TA (g acide majoritaire.L <sup>-1</sup> )	CST (s)	Turbidité (NTU)	SIS (g.L <sup>-1</sup> )	MST (g.L <sup>-1</sup> )	D <sub>90</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>10</sub> (µm)	Viscosité limite (mPa.s)	$\frac{R_t}{R_m}$ ( <i>imm</i> ) (/)	$\frac{R_t}{R_m}$ ( <i>tan</i> ) (/)
<b>Pastèque</b>	3.9	9.8	0.4	28.1	1407	2.0	10.3	611	278	44	2.1	30	3
<b>Orange</b>	3.5	14.5	1.1	41.3	1467	5.1	15.3	2195	856	110	3.8	173	6
<b>Citron</b>	2.2	8.0	6.3	15.0	1420	0.6	8.2	153	4.8	1	1.3	18	5
<b>Ananas</b>	3.6	11.8	0.5	34.6	2087	2.0	12.3	568	211	95	3.5	14	6
<b>Pomelo</b>	3.1	9.9	3.3	22.6	3572	1.6	8.3	1422	434	51	1.7	10	5
<b>Marc rouges</b>	3.6	6.3	7.7	7.4	1000	1.5	3.5	934	162	6	1.4	8	13
<b>Pépins de raisins</b>	4.3	3.1	2.2	4.4	1560	1.6	2.3	451	120	25	1.5	18	17

Les variables étudiées présentent des ordres de grandeur très différents. Or, l'importance de ces variables dans le calcul des composantes principales est fonction de leur ordre de grandeur : une variable présentant des ordres de grandeur élevés comme la turbidité aura plus de poids qu'une variable présentant des ordres de grandeur faibles comme le taux de SIS. Afin de donner le même poids à chaque variable dans la description du profil physicochimique, les données nécessitent donc d'être centrées-réduites avant l'analyse statistique (tableau V – 3).

Tableau V – 3 : Données physicochimiques et de potentiels colmatants centrées-réduites (Valeurs extrêmes soulignées **en gras**)

	pH	Brix	TA	CST	Turbidité	SIS	MST	D <sub>90</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>10</sub>	Viscosité limite	$\frac{R_t}{R_m}$ ( <i>imm</i> )	$\frac{R_t}{R_m}$ ( <i>tan</i> )
<b>Pastèque</b>	0.69	0.19	-0.93	0.45	-0.45	-0.02	0.37	-0.24	-0.03	-0.09	-0.03	-0.15	-0.98
<b>Orange</b>	0.10	1.47	-0.70	<b>1.41</b>	-0.38	<b>2.14</b>	<b>1.45</b>	<b>1.87</b>	<b>1.98</b>	<b>1.49</b>	<b>1.57</b>	<b>2.25</b>	-0.36
<b>Citron</b>	<b>-1.87</b>	-0.29	1.10	-0.50	-0.43	-1.01	-0.08	-0.86	-0.98	-1.11	-0.78	-0.35	-0.55
<b>Ananas</b>	0.21	0.75	-0.87	0.92	0.35	-0.06	0.80	-0.30	-0.26	1.14	1.25	-0.41	-0.36
<b>Pomelo</b>	-0.60	0.22	0.10	0.05	<b>2.10</b>	-0.35	-0.06	0.84	0.52	0.08	-0.68	-0.48	-0.55
<b>Marc rouges</b>	0.22	-0.73	<b>1.60</b>	-1.06	-0.93	-0.39	-1.11	-0.84	-0.67	-0.98	-0.69	-0.51	1.01
<b>Pépins de raisins</b>	1.25	<b>-1.60</b>	-0.30	-1.27	-0.27	-0.32	-1.37	-0.46	-0.58	-0.53	-0.65	-0.35	<b>1.78</b>

Les données centrées-réduites permettent ainsi de mettre en évidence les individus présentant des valeurs extrêmes pour certaines variables. Parmi les 7 suspensions étudiées, le jus d'orange ressort par son profil physicochimique éloigné des autres. Il est caractérisé par des valeurs élevées de taux de SIS, de matières sèches totales et de viscosité limite. Les diamètres statistiques ( $D_{90}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{10}$ ) associés à ce produit sont également plus élevés que ceux des autres suspensions étudiées. Ce jus semble présenter les caractéristiques d'une suspension chargée et contenant des particules assez grosses en taille. Ses caractéristiques physicochimiques sont associées à un CST et une viscosité particulièrement élevés. Son comportement colmatant quand il est filtré dans le pilote de filtration à membranes immergées est également important en comparaison avec celui des autres suspensions.

## 2.2. Analyses statistiques et principales conclusions

Comme évoqué précédemment, l'ACP permet de résumer l'information par un nombre limité de facteur. Elle classe les facteurs du plus explicatif au moins explicatif en leur attribuant chacun une valeur propre qui traduit la quantité d'informations expliquée par facteur. La première étape du travail d'interprétation des résultats de l'ACP repose donc sur l'identification de facteurs (ou dimensions) qui résument le mieux la variabilité physicochimique entre les suspensions. L'histogramme des valeurs propres (pourcentage d'inertie apporté par chaque axe, figure V – 1) montre que la première dimension est prédominante et explique à elle seule 64.71 % de la variabilité. La deuxième dimension explique elle 14.7 % de la variabilité. Le premier plan, constitué des deux premières dimensions, permet ainsi d'expliquer 79.36 % de l'inertie totale. L'analyse qui suit se limitera au premier plan.

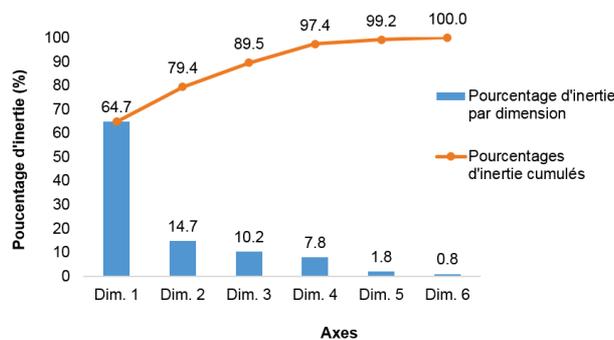


Figure V – 1 : Histogramme des valeurs propres pour chaque facteur

La figure V – 2 présente les nuages des variables et des individus sur le premier plan.

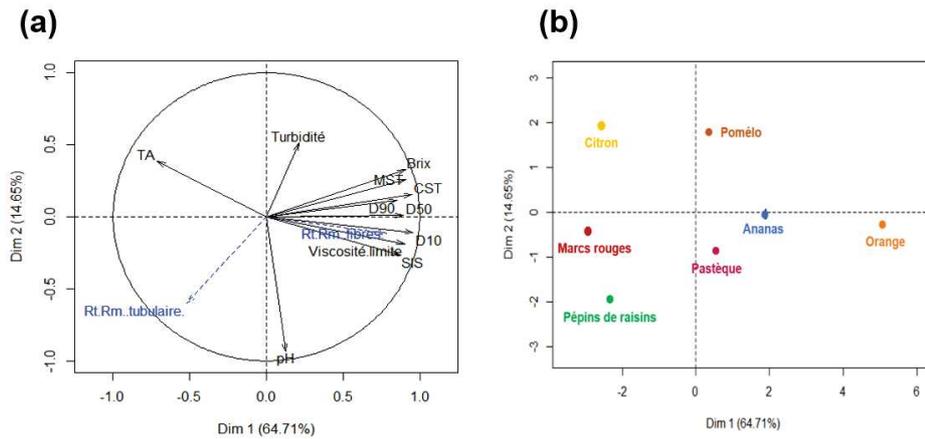


Figure V – 2 : Nuage des variables (a) et nuage des individus (b) sur le premier plan

Le tableau V – 4 présente les pourcentages de corrélations et probabilités critiques associées aux variables corrélées aux dimensions 1 et 2.

Tableau V – 4 : Variables corrélées aux dimensions 1 et 2

Dimension 1	Corrélation	p-value
D <sub>10</sub>	0.9568	0.0007
CST	0.9497	0.0010
MST	0.9083	0.0046
Brix	0.9069	0.0048
Viscosité limite	0.9003	0.0057
D <sub>50</sub>	0.8932	0.0068
SIS	0.8682	0.0113
D <sub>90</sub>	0.8509	0.0152
$\frac{R_{tot}}{R_m} (imm)$	0.7834	0.0372
Dimension 2	Corrélation	p-value
pH	- 0.9350	0.0020

Le premier axe explique très majoritairement la **variabilité physicochimique** observée entre les suspensions. Il est corrélé positivement aux différents diamètres statistiques (D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, D<sub>90</sub>), au taux de matières sèches totales, au degré Brix, au taux de SIS, au CST et à la viscosité limite. Il peut ainsi être décrit comme l'axe qui oppose des suspensions chargées et contenant des particules relativement grosses (jus d'orange et le jus d'ananas dans une moindre mesure, voir figure V – 2 (a)) à des suspensions peu chargées présentant des diamètres de particules relativement petits (l'extrait de marcs rouges, l'extrait de pépins de raisin, le jus de citron).

Le deuxième axe explique 14,65 % de la variabilité physicochimique. Seul le pH explique cet axe auquel il est corrélé négativement ; il oppose ainsi des suspensions présentant des pH très acides (le jus de citron et le jus de pomélos dans une moindre mesure) à des suspensions présentant des pH moins acides (l'extrait de pépin de raisin et le jus de pastèque).

Il est important de noter que l'acidité totale et la turbidité, variables explicatives, ne sont pas corrélées aux deux dimensions retenues et ne permettent pas de décrire et de discriminer différents profils physicochimiques entre les suspensions étudiées :

- Pour la turbidité, ce résultat pourrait être dû à des valeurs de turbidité trop proches entre les suspensions (seule exception le jus de pomélos). Pour mieux comprendre l'impact de cette variable sur le comportement colmatant des suspensions, il pourrait être judicieux d'étudier dans le futur des suspensions présentant des turbidités plus éloignées.
- Concernant l'acidité titrable, les suspensions étudiées présentent des valeurs d'acidité titrable assez éloignées, mais cette variable physicochimique n'est néanmoins pas corrélée aux autres variables étudiées.

Les variables illustratives choisies pour représenter le **potentiel colmatant des suspensions** dans le pilote de filtration par membranes immergées et dans le pilote de filtration tangentielle étaient les ratios

$\frac{R_t}{R_m}$  (*imm*) et  $\frac{R_t}{R_m}$  (*tang*), respectivement.

Concernant la variable  $\frac{R_t}{R_m}$  (*imm*), elle est fortement corrélée positivement à l'axe 1 : plus la suspension présente un degré Brix, un taux de MST, un taux de SIS, un CST, une viscosité limite et des diamètres de particules élevés, plus elle est colmatante dans le système de filtration à membranes immergées. Ces observations sont logiques au vu des faibles cisaillements associés à cette configuration ( $3 \text{ s}^{-1}$ ), qui autorisent plus facilement l'accumulation de particules à la surface membranaire. Dans cette configuration, les suspensions chargées et présentant des diamètres de particules importants s'avèrent particulièrement colmatantes.

La variable  $\frac{R_t}{R_m}$  (*tang*) n'est, elle, pas corrélée aux deux axes décrits précédemment ; l'intensité du colmatage lors de la filtration tangentielle d'une suspension ne peut pas être corrélée au profil physicochimique de la suspension (tel que conduit dans ce travail).

Il semblerait que les fortes vitesses tangentielles associées à un cisaillement important à la membrane ( $22\,000 \text{ s}^{-1}$ ) gommement les différences physicochimiques des suspensions. L'absence de lien entre les caractéristiques physicochimiques étudiées et le potentiel colmatant observé lors de la filtration des suspensions dans la configuration tangentielle pourrait s'expliquer d'une part par un manque de finesse dans la description des particules dont la taille est proche de celle des pores de la membrane et qui semblent pourtant ressortir comme particulièrement colmatantes pour certaines suspensions. Cette limite s'explique en partie par l'utilisation de la granulométrie laser qui en exprimant les particules en pourcentage volumique conduit à minimiser les populations de petites tailles. De plus, des données biochimiques plus précises les concernant plus spécifiquement seraient nécessaires. D'autre part, l'absence de lien entre caractéristiques physicochimiques et potentiel colmatant pourrait également s'expliquer par une modification des propriétés physicochimiques des suspensions lors de leur filtration (déstructuration des particules). De récents travaux menés sur la microfiltration tangentielle de jus

d'orange montrent que cette déstructuration peut être très rapide [79]. Pour aller plus loin dans l'identification de caractéristiques physicochimiques pouvant être reliés au potentiel colmatant des suspensions en filtration tangentielle, il pourrait être intéressant de réaliser les analyses physicochimiques sur une suspension ayant subi cette déstructuration.

## **Conclusion générale**

---

Si la microfiltration est amplement utilisée à l'échelle industrielle comme technique de clarification, stabilisation et concentration des suspensions à base de fruits, ses performances restent limitées par le colmatage membranaire. Des très nombreux travaux se focalisent sur la compréhension de ce phénomène et sur le développement de stratégies visant à mieux le contrôler. La stratégie plus utilisée actuellement est la filtration tangentielle qui, par la mise en œuvre de forts cisaillements, permet de limiter l'accumulation des particules sur la surface membranaire pendant la filtration. Cette stratégie amplement employée présente néanmoins certains inconvénients, notamment des coûts d'investissement et de fonctionnement non négligeables qui limitent son emploi à des grosses unités de production et/ou au traitement de suspensions présentant de fortes valeurs ajoutées.

Au regard de ces limites, ce travail de thèse s'est intéressé à la possibilité d'utiliser une configuration de filtration à membranes immergées pour la microfiltration de suspensions à base de fruits. Cette configuration, amplement utilisée dans d'autres domaines, présente en effet de nombreux avantages soulignés par l'étude bibliographique. Afin de vérifier sa faisabilité pour de telles applications, jusque-là non étudiées, une compréhension fine des potentiels et comportements colmatants de suspensions à base de fruits était néanmoins nécessaire, au regard notamment des conditions de travail (absence ou faible rétrotransport des particules) associées à cette configuration.

Les objectifs de ces travaux de thèse ont ainsi été orientés vers :

- L'évaluation du potentiel colmatant de diverses suspensions à base de fruits lors de leur microfiltration par membranes immergées, en lien avec leurs caractéristiques physicochimiques intrinsèques.
- L'étude des performances d'un système de microfiltration de suspensions à base de fruits en mode immergé, performances en termes de productivité et de sélectivité. L'étude plus spécifique de l'impact du rétrotransport pendant la filtration, en configuration immergée et tangentielle en lien avec la répartition en taille des particules a également été réalisée.
- L'ouverture de pistes de réflexion pour un choix pertinent de conditions de filtration (mode immergé ou tangentiel) par la caractérisation d'un profil physicochimique susceptible d'expliquer les différences de potentiels colmatant entre deux configurations.

Les principales stratégies expérimentales et conclusions permettant de répondre à ces différents objectifs sont synthétisées ci-dessous.

### **Evaluation du potentiel colmatant de diverses suspensions à base de fruits lors de leur microfiltration par membranes immergées, en lien avec leurs caractéristiques physicochimiques intrinsèques et leurs filtrabilités**

La stratégie expérimentale a reposée sur deux échelles d'expérimentation, pour les suspensions étudiées :

## Conclusion générale

- (i) Des tests en cellule de filtration frontale ont été réalisés à l'échelle laboratoire, associés à des outils de compréhension du colmatage (mécanisme, particules impliquées, etc.) et de caractérisations de la physicochimie des suspensions, conventionnelles (SIS, viscosité limite, degré Brix, turbidité, etc.) et moins conventionnelles (répartition granulométrique / turbidité spécifiques).
- (ii) Des essais préliminaires de filtrations (avec recirculation du perméat) des suspensions préalablement caractérisées ont été réalisés à l'échelle pilote en utilisant un pilote de filtration par membranes immergées développé pendant la thèse et un pilote de filtration tangentielle commercial.

La première étude s'est focalisée sur la **caractérisation de la filtrabilité de coproduits vinicoles**, suspensions riches en composés d'intérêt dont la valorisation est un enjeu majeur et pour lesquelles la microfiltration est de plus en plus utilisée comme étape de prétraitement.

L'application d'un outil d'évaluation du colmatage simple et rapide, associée à une stratégie originale de caractérisation de la répartition en taille des solides insolubles en suspension ou SIS a permis de :

- Mettre en évidence les différences entre les suspensions, en termes de potentiel colmatant, de classes de taille de particules impliquées et de mécanismes de colmatage.
- Souligner la présence importante de colloïdes et petits supra-colloïdes dans les extraits de marcs rouges et blancs et de gros supra-colloïdes et particules dans l'extrait de pépins de raisins.
- Identifier deux types de comportement colmatant, associés à deux empreintes physicochimiques, et en dégager des pistes pour la maîtrise du colmatage membranaire à plus grande échelle :
  - Pour les suspensions semblables à l'extrait de pépins de raisins, l'élimination des gros supra-colloïdes et particules en amont de la filtration par prétraitement et/ou leur éloignement de la surface membranaire par filtration tangentielle pourraient s'avérer nécessaires.
  - Au contraire, la plus forte richesse en colloïdes et supra-colloïdes de suspensions comme les extraits de marcs rouges et blancs pourrait ne pas justifier l'emploi de forts cisaillements et motiver leur microfiltration par membranes immergées.

La microfiltration par membranes immergées de l'extrait de marcs rouges et de l'extrait de pépins de raisins effectuée par la réalisation de paliers de flux a permis de :

- Identifier les domaines de productivité potentiels de cette configuration et mettre en évidence différentes intensités de colmatage en lien avec les flux imposés.
- Mettre en évidence un potentiel colmatant plus élevé de l'extrait de pépins de raisins (riche en supra-colloïdes et particules) par comparaison à celui de l'extrait de marcs rouges (riche en colloïdes et supra-colloïdes), en adéquation avec les observations dégagées par la précédente caractérisation laboratoire.

La seconde étude s'est focalisée sur la **caractérisation de la filtrabilité d'un jus de pomélos**, suspension pour laquelle la microfiltration est amplement utilisée pour des objectifs de séparation, clarification et/ou stabilisation.

Une stratégie basée sur des tests de filtrabilité à l'échelle laboratoire associés à un fractionnement du jus de pomélos a permis notamment de :

- Souligner la forte implication des colloïdes et supra-colloïdes ( $< 15 \mu\text{m}$ ) dans le colmatage membranaire.
- Mettre en évidence l'existence d'interactions entre différentes classes de tailles de composés susceptibles de participer au colmatage par dépôt, en montrant que le retrait des particules de la suspension ( $> 15 \mu\text{m}$ ) pouvait aggraver le phénomène de colmatage.

Une stratégie de comparaison du comportement colmatant du jus de pomélos dans des conditions sous-critiques et sur-critiques propres (i) au pilote de filtration par membranes immergées (identifiées par la réalisation de paliers de flux) et (ii) au pilote de filtration tangentielle (identifiées par la réalisation de paliers de pression) a permis de :

- Mettre en évidence différents comportements colmatants du jus de pomélos lors de sa microfiltration, avec :
  - Un colmatage faible en conditions sous-critiques, et qui augmente de façon très marqué dès que les conditions sur-critiques sont atteintes pour la filtration par membranes immergées.
  - Un colmatage initial plus élevé en conditions sous-critiques, qui augmente mais de façon très légère quand les conditions critiques sont dépassées pour la filtration tangentielle.
- Souligner l'importance capitale de travailler dans des conditions sous-critiques lors de la filtration en mode immergé au cours de laquelle l'absence de forts cisaillements peut entraîner une accumulation rapide de composés sur la surface membranaire.

**Etude des performances d'un système de microfiltration de suspensions à base de fruits par membranes immergées : performances en termes de productivité et de sélectivité et comparaison avec un système filtration tangentielle.**

Pour répondre à cet objectif, des essais de filtration par membranes immergées ont été réalisés sur trois des suspensions préalablement caractérisées, cette fois-ci selon un mode de concentration du rétentat.

La première étude a porté sur la caractérisation des performances de la filtration par membranes immergées, en termes de productivité et de sélectivité. Ces performances ont été comparées à celles de la filtration tangentielle (opérée selon des conditions opératoires conventionnelles mises en évidence par l'étude bibliographique). La stratégie développée a permis de :

## Conclusion générale

- Valider les conditions critiques préalablement définies pour les trois suspensions permettant le maintien d'un colmatage soutenable lors de leur filtration par membranes immergées.
- Souligner l'adéquation entre les valeurs de flux identifiées et les ordres de grandeur de ceux reportés dans la littérature lors de la filtration par membranes immergées de produits traités conventionnellement par cette technique.
- Valider la possibilité d'utiliser cette configuration membranaire pour la production (i) d'un perméat clarifié, riche en polyphénols pour les trois suspensions et (ii) d'un rétentat concentré en caroténoïdes pour le jus de pomélos.
- Mettre en évidence de légères différences de rétention vis-à-vis des composés phénoliques entre les deux configurations, qui pourraient être liées à des phénomènes d'absorption des composés phénoliques sur la membrane minérale et/ou à la formation d'un dépôt plus compact et moins poreux lors de la mise en œuvre de forts cisaillements.
- Souligner que l'utilisation de forts cisaillements lors de la filtration tangentielle pouvait avoir un impact différent sur le potentiel colmatant en fonction de la suspension considérée.

Pour approfondir ce dernier point, un modèle d'équilibre (portance inertielle) a été appliqué aux données expérimentales obtenues précédemment.

Cette stratégie a permis d'apporter un nouveau degré de compréhension sur l'implication des différentes classes de taille de particules dans le colmatage membranaire et de compléter les observations issues des travaux de caractérisation à l'échelle laboratoire. Différentes hypothèses ont ainsi pu être posées pour chaque suspension :

- L'extrait de marcs rouges présente une concentration élevée en colloïdes et petits supra-colloïdes ( $< 3 \mu\text{m}$ ). Ces composés présentent un potentiel colmatant élevé, amplifié lorsque les forts cisaillements bloquent le dépôt des composés appartenant à des classes de taille globalement plus élevées ( $> 2 \mu\text{m}$ ). Pour cette suspension, la mise en œuvre de forts cisaillements pourrait ne pas être justifiée, voir avoir un effet néfaste sur la productivité du procédé.
- Les colloïdes et les petits supra-colloïdes du jus de pomélos ( $< 15 \mu\text{m}$ ) sont fortement impliqués dans le colmatage membranaire. La mise en œuvre de forts cisaillements permet de gêner le dépôt de certains d'entre eux (classes de particules comprises entre 2 et  $15 \mu\text{m}$ ), qui ressortent comme particulièrement colmatants et de maîtriser le colmatage. Pour cette suspension, l'emploi du mode de filtration tangentielle semble permettre de limiter efficacement le colmatage membranaire.

Pour ces deux suspensions, les travaux réalisés ont souligné l'implication forte des colloïdes et des supra-colloïdes dans le colmatage membranaire. Ces similarités en termes de taille de particules impliquées ne conduisent néanmoins pas aux mêmes conclusions quant au mode de filtration à adopter pour la microfiltration de ces deux suspensions. Ces observations mettent en évidence l'impact fort de la complexité biochimique propre à chaque suspension sur les interactions entre les différentes classes de composés et le matériau membranaire, et entre les composés eux-mêmes.

## *Conclusion générale*

- L'extrait de pépins de raisins présente une concentration importante en supra-colloïdes et particules ( $> 5 \mu\text{m}$ ) présentant un potentiel colmatant important. Néanmoins, il apparaît que limiter le dépôt sur la surface membranaire des composés supérieurs à  $2 \mu\text{m}$  ne permet pas de diminuer le colmatage de façon plus efficace que lorsque seules les particules supérieures à  $400 \mu\text{m}$  sont re-suspendues. Pour cette suspension, si l'emploi d'un cisaillement est nécessaire pour réduire le colmatage, les forts cisaillements associés à la filtration tangentielle pourraient ne pas être justifiés.

## **Ouverture de pistes de réflexion pour un choix pertinent de conditions de filtration (mode immergé ou tangentiel)**

Dans le cadre d'un dernier objectif visant à offrir de nouvelles pistes de réflexion permettant d'orienter un choix adéquat de conditions de filtration (mode immergé ou tangentiel), une stratégie basée sur la mise en relation de la variabilité physicochimique et du potentiel colmatant des suspensions par une analyse statistique descriptive a été adoptée. Cette stratégie a confronté la variabilité physicochimique de 7 suspensions (2 coproduits vinicoles et 5 jus de fruits) à leur potentiel colmatant lors de leurs filtrations en mode immergé et en mode tangentiel. Ces résultats préliminaires ont :

- Souligné la forte corrélation positive entre le potentiel colmatant des suspensions lors de leur filtration par membranes immergées et leurs viscosité, degré Brix, temps de succion capillaire, taux de matières sèches, taux de SIS et diamètres des particules.
- Mis en évidence l'absence de corrélation entre les variables physicochimiques étudiées et le potentiel colmatant des suspensions lors de leur filtration tangentielle.

Ces résultats semblent indiquer que les forts cisaillements mis en œuvre pendant la filtration tangentielle gommement la variabilité physicochimique des suspensions étudiées. Au contraire, l'accumulation des composés sur la membrane autorisée par les conditions hydrodynamiques douces régnant dans le pilote de filtration par membranes immergées permet de relier distinctement les caractéristiques physicochimiques des suspensions à leur potentiel colmatant.

## **Perspectives envisagées pour la poursuite de ces travaux de thèse**

Il ressort des travaux réalisés, la nécessité de :

- S'intéresser plus spécifiquement aux fractions granulométriques identifiées comme colmatantes, en particulier colloïdales et supra-colloïdales, à deux niveaux de description : (i) d'une part, en mettant en place des méthodes physiques permettant de les caractériser plus spécifiquement, (ii) d'autres part, en développant des méthodes visant à identifier leur nature biochimique et leur possibilité plus ou moins grande d'interaction avec des membranes organiques ou inorganiques.

## *Conclusion générale*

- D'étendre la démarche statistique présentée ci-dessus qui pourrait s'avérer être un outil puissant de compréhension du colmatage en y intégrant (i) de nouvelles suspensions présentant des caractéristiques physicochimiques dans des gammes de variabilité étendues et (ii) d'autres variables basées sur de nouveaux outils de caractérisations physiques et biochimiques ciblant particulièrement les composés colloïdaux et supra-colloïdaux dont le rôle semblent particulièrement important pour certaines suspensions.

Ces travaux supplémentaires pourraient permettre d'affiner la compréhension du colmatage, en lien notamment avec les tailles de particules impliquées et leur nature biochimie, et de mettre en évidence des paramètres pertinents permettant l'identification de suspensions pour lesquelles la filtration par membranes immergées serait suffisamment performante.

De façon plus générale, ce travail de thèse reposait sur l'étude de la pertinence d'utilisation de la filtration par membranes immergées pour la microfiltration de suspensions à base de fruits. Les résultats obtenus permettent, à l'échelle étudiée, de valider la faisabilité de la clarification / concentration de différents jus de fruits et coproduits vinicoles à l'aide de cette configuration. Ces travaux permettent d'offrir de nouvelles applications à la filtration par membranes immergées, notamment auprès de structures de transformation traitant des faibles volumes, des produits à faible valeur ajoutée et possédant des capacités limitées d'investissement. Dans un contexte d'émergence de nouveaux comportements de consommation, tournés vers la consommation locale, le développement de circuits-courts et l'économie circulaire, cette configuration pourrait trouver de nombreuses applications au sein de petites structures de production des jus de fruits et pour la valorisation de coproduits ou sous-produits issus de cette production.

# Références bibliographiques

---

- [1] Union nationale interprofessionnelle des jus de fruits (UNIJUS), La fabrication, Verger Au Verre. (2018). <http://www.unijus.org/1-/459-du-verger-au-verre/524-la-fabrication.aspx> (accessed May 4, 2018).
- [2] T. Urošević, D. Povrenović, P. Vukosavljević, I. Urošević, S. Stevanović, Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices, *Food Bioprod. Process.* 106 (2017) 147–161. doi:10.1016/j.fbp.2017.09.009.
- [3] U.V. Sojitra, S.S. Nadar, V.K. Rathod, A magnetic tri-enzyme nanobiocatalyst for fruit juice clarification, *Food Chem.* 213 (2016) 296–305. doi:10.1016/j.foodchem.2016.06.074.
- [4] A.L. Galant, W.W. Widmer, G.A. Luzio, R.G. Cameron, Characterization of molecular structural changes in pectin during juice cloud destabilization in frozen concentrated orange juice, *Food Hydrocoll.* 41 (2014) 10–18. doi:10.1016/j.foodhyd.2014.03.013.
- [5] C. Bhattacharjee, V.K. Saxena, S. Dutta, Fruit juice processing using membrane technology: A review, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 43 (2017) 136–153. doi:10.1016/j.ifset.2017.08.002.
- [6] A. Cendres, Procédé novateur d'extraction de jus de fruits par micro-onde : viabilité de fabrication et qualité nutritionnelle des jus, Université d'Avignon, 2010.
- [7] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha, Clarification of fruit juice with chitosan, *Process Biochem.* 39 (2004) 2229–2232. doi:10.1016/j.procbio.2003.11.024.
- [8] R.C.C. Domingues, S.B. Faria Junior, R.B. Silva, V.L. Cardoso, M.H.M. Reis, Clarification of passion fruit juice with chitosan: Effects of coagulation process variables and comparison with centrifugation and enzymatic treatments, *Biomass-Deriv. Pentoses.* 47 (2012) 467–471. doi:10.1016/j.procbio.2011.12.002.
- [9] L. Petruzzi, D. Campaniello, B. Speranza, M.R. Corbo, M. Sinigaglia, A. Bevilacqua, Thermal Treatments for Fruit and Vegetable Juices and Beverages: A Literature Overview: Heat treatment for juices and beverages..., *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 16 (2017) 668–691. doi:10.1111/1541-4337.12270.
- [10] G. Rajauria, B.K. Tiwari, eds., *Fruit juices: extraction, composition, quality, and analysis*, Academic Press, London, 2018.
- [11] A. Laorko, Z. Li, S. Tongchitpakdee, W. Youravong, Effect of gas sparging on flux enhancement and phytochemical properties of clarified pineapple juice by microfiltration, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 445–451. doi:10.1016/j.seppur.2011.05.024.
- [12] H.E.G. Akbay, C. Akarsu, H. Kumbur, Treatment of fruit juice concentrate wastewater by electrocoagulation: Optimization of COD removal, (2018) 5.
- [13] W. Cheuk, K.V. Lo, R.M.R. Branion, B. Fraser, Benefits of Sustainable Waste Management in the Vegetable Greenhouse Industry, *J. Environ. Sci. Health Part B.* 38 (2003) 855–863. doi:10.1081/PFC-120025565.
- [14] K. W. Waldron, *Handbook of Waste Management and Co-Product Recovery in Food Processing*, Woodhead publishing limited, 2007.
- [15] A. Cassano, C. Conidi, R. Ruby-Figueroa, R. Castro-Muñoz, Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food By-Products, *Int. J. Mol. Sci.* 19 (2018) 351. doi:10.3390/ijms19020351.
- [16] K. Zeng, J. Zhou, Z. Cui, Y. Zhou, C. Shi, X. Wang, L. Zhou, X. Ding, Z. Wang, E. Drioli, Insight into fouling behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) hollow fiber

- membranes caused by dextran with different pore size distributions, *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 268–277. doi:10.1016/j.cjche.2017.04.008.
- [17] B. Espinasse, Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : Flux critique et colmatage, (2003) 214.
- [18] L. Dahdouh, M. Delalonde, C. Wisniewski, Contribution à la compréhension du colmatage membranaire lors de la microfiltration de jus de fruits : identification de leur potentiel colmatant, Université de Montpellier, 2015.
- [19] M. Yazdanshenas, S.A.R. Tabatabaee-Nezhad, M. Soltanieh, R. Roostaazad, A.B. Khoshfetrat, Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale, *Desalination*. 258 (2010) 194–200. doi:10.1016/j.desal.2010.03.014.
- [20] F. Vaillant, A.M. Pérez, O. Acosta, M. Dornier, Turbidity of pulpy fruit juice: A key factor for predicting cross-flow microfiltration performance, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 404–412. doi:10.1016/j.memsci.2008.08.003.
- [21] W. Youravong, Z. Li, A. Laorko, Influence of gas sparging on clarification of pineapple wine by microfiltration, *J. Food Eng.* 96 (2010) 427–432. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.021.
- [22] L. Carneiro, I. dos Santos Sa, F. dos Santos Gomes, V.M. Matta, L.M.C. Cabral, Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration, *Desalination*. 148 (2002) 93–98. doi:10.1016/S0011-9164(02)00659-8.
- [23] A. Laorko, Z. Li, S. Tongchitpakdee, S. Chantachum, W. Youravong, Effect of membrane property and operating conditions on phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice, *J. Food Eng.* 100 (2010) 514–521. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.04.039.
- [24] A. Cassano, B. Jiao, E. Drioli, Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process, *Food Res. Int.* 37 (2004) 139–148. doi:10.1016/j.foodres.2003.08.009.
- [25] A. Cassano, L. Donato, C. Conidi, E. Drioli, Recovery of bioactive compounds in kiwifruit juice by ultrafiltration, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 9 (2008) 556–562. doi:10.1016/j.ifset.2008.03.004.
- [26] A. Cassano, L. Donato, E. Drioli, Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling, *J. Food Eng.* 79 (2007) 613–621. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.02.020.
- [27] A. Cassano, E. Drioli, Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation, *J. Food Eng.* 79 (2007) 1397–1404. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.04.021.
- [28] I.B. Aguiar, N.G.M. Miranda, F.S. Gomes, M.C.S. Santos, D. de G.C. Freitas, R.V. Tonon, L.M.C. Cabral, Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 16 (2012) 137–142. doi:10.1016/j.ifset.2012.05.003.
- [29] K.-S. Youn, J.-H. Hong, D.-H. Bae, S.-J. Kim, S.-D. Kim, Effective clarifying process of reconstituted apple juice using membrane filtration with filter-aid pretreatment, *J. Membr. Sci.* 228 (2004) 179–186. doi:10.1016/j.memsci.2003.10.006.
- [30] A. Cassano, C. Conidi, E. Drioli, Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum L.*) using membrane processes, *J. Food Eng.* 107 (2011) 366–373. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.07.002.
- [31] H. Mirsaedghazi, Z. Emam-Djomeh, S.M. Mousavi, A. Aroujalian, M. Navidbakhsh, Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes, *Spec. Issue*

- Honour Previous Ed. Miriam Balaban. 264 (2010) 243–248. doi:10.1016/j.desal.2010.03.031.
- [32] A. Cassano, C. Conidi, E. Drioli, Physico-chemical parameters of cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice clarified by microfiltration and ultrafiltration processes, *Desalination*. 250 (2010) 1101–1104. doi:10.1016/j.desal.2009.09.117.
- [33] F.C. Cianci, L.F.M. Silva, L.M.C. Cabral, V.M. Matta, Clarificação e concentração de suco de caju por processos com membranas, *Food Sci. Technol. Camp.* 25 (2005) 579–583.
- [34] G.T. Vladislavljević, P. Vukoslavjević, M.S. Veljović, Clarification of red raspberry juice using microfiltration with gas backwashing: A viable strategy to maximize permeate flux and minimize a loss of anthocyanins, *Food Bioprod. Process.* 91 (2013) 473–480. doi:10.1016/j.fbp.2013.05.004.
- [35] B.-J. Wang, T.-C. Wei, Z.-R. Yu, Effect of operating temperature on component distribution of West Indian cherry juice in a microfiltration system, *LWT - Food Sci. Technol.* 38 (2005) 683–689. doi:10.1016/j.lwt.2004.09.002.
- [36] F. Vaillant, M. Cisse, M. Chaverri, A. Perez, M. Dornier, F. Viquez, C. Dhuique-Mayer, Clarification and concentration of melon juice using membrane processes, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 6 (2005) 213–220. doi:10.1016/j.ifset.2004.11.004.
- [37] F. Vaillant, E. Jeanton, M. Dornier, G. O'Brien, M. Reynes, M. Decloux, Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation, *J. Food Eng.* 47 (2001) 195–202. doi:10.1016/S0260-8774(00)00115-1.
- [38] A. Cassano, M. Marchio, E. Drioli, Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality, *Desalination*. 212 (2007) 15–27. doi:10.1016/j.desal.2006.08.013.
- [39] A. Cassano, F. Tasselli, C. Conidi, E. Drioli, Ultrafiltration of Clementine mandarin juice by hollow fibre membranes, *Third Membr. Sci. Technol. Conf. Visegrad Ctries. PERMEA Part 2*The Third Membr. Sci. Technol. Conf. Visegrad Ctries. PERMEA. 241 (2009) 302–308. doi:10.1016/j.desal.2007.10.102.
- [40] O. Brenna, C. Pompei, C. Ortolani, V. Pravettoni, E.A. Pastorello, L. Farioli, Technological Processes To Decrease the Allergenicity of Peach Juice and Nectar, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 493–497. doi:10.1021/jf9906681.
- [41] C. Conidi, A. Cassano, F. Caiazzo, E. Drioli, Separation and purification of phenolic compounds from pomegranate juice by ultrafiltration and nanofiltration membranes, *J. Food Eng.* 195 (2017) 1–13. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.09.017.
- [42] E. Vera, J. Ruales, M. Dornier, J. Sandeaux, F. Persin, G. Pourcelly, F. Vaillant, M. Reynes, Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice, *J. Food Eng.* 59 (2003) 361–367. doi:10.1016/S0260-8774(02)00495-8.
- [43] S. Pelletier, É. Serre, S. Mikhaylin, L. Bazinet, Optimization of cranberry juice deacidification by electrodialysis with bipolar membrane: Impact of pulsed electric field conditions, *Sep. Purif. Technol.* 186 (2017) 106–116. doi:10.1016/j.seppur.2017.04.054.
- [44] C.C. Pereira, J.R.M. Rufino, A.C. Habert, R. Nobrega, L.M.C. Cabral, C.P. Borges, Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation, *J. Food Eng.* 66 (2005) 77–87. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.02.037.
- [45] C.C. Pereira, J.M. Rufino, A.C. Habert, R. Nobrega, L.M.C. Cabral, C.P. Borges, Membrane for processing tropical fruit juice, *Desalination*. 148 (2002) 57–60. doi:10.1016/S0011-9164(02)00653-7.

- [46] A. Cassano, C. Conidi, L. Giorno, E. Drioli, Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques, *J. Hazard. Mater.* 248–249 (2013) 185–193. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.006.
- [47] E. Garcia-Castello, A. Cassano, A. Criscuoli, C. Conidi, E. Drioli, Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system, *Water Res.* 44 (2010) 3883–3892. doi:10.1016/j.watres.2010.05.005.
- [48] A. Cassano, C. Conidi, R. Ruby-Figueroa, Recovery of Flavonoids from Orange Press Liquor by an Integrated Membrane Process, *Membranes.* 4 (2014) 509–524. doi:10.3390/membranes4030509.
- [49] S. Simone, C. Conidi, C. Ursino, A. Cassano, A. Figoli, Clarification of Orange Press Liquors by PVDF Hollow Fiber Membranes, *Membranes.* 6 (2016) 9. doi:10.3390/membranes6010009.
- [50] Y. Bessiere, Filtration frontale sur membrane: mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005.
- [51] P. Kosiol, B. Hansmann, M. Ulbricht, V. Thom, Determination of pore size distributions of virus filtration membranes using gold nanoparticles and their correlation with virus retention, *J. Membr. Sci.* 533 (2017) 289–301. doi:10.1016/j.memsci.2017.03.043.
- [52] S.T.D. Barrosi, E.S. Mendes, L. Peres, Influence of depectinization in the ultrafiltration of West Indian cherry (*Malpighia glabra* L.) and pineapple (*Ananas comosus* (L.) Meer) juices, *Food Sci. Technol. Camp.* 24 (2004) 194–201.
- [53] C. Conidi, F. Destani, A. Cassano, Performance of Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes in the Clarification of Blood Orange Juice, *Beverages.* 1 (2015). doi:10.3390/beverages1040341.
- [54] V. Singh, P.K. Jain, C. Das, Performance of spiral wound ultrafiltration membrane module for with and without permeate recycle: Experimental and theoretical consideration, *Desalination.* 322 (2013) 94–103. doi:10.1016/j.desal.2013.05.012.
- [55] M.W. Cheong, S.Q. Liu, W. Zhou, P. Curran, B. Yu, Chemical composition and sensory profile of pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) juice, *Food Chem.* 135 (2012) 2505–2513. doi:10.1016/j.foodchem.2012.07.012.
- [56] H. Kelebek, Sugars, organic acids, phenolic compositions and antioxidant activity of Grapefruit (*Citrus paradisi*) cultivars grown in Turkey, *Ind. Crops Prod.* 32 (2010) 269–274. doi:10.1016/j.indcrop.2010.04.023.
- [57] J. Wu, S. Shi, H. Wang, S. Wang, Mechanisms underlying the effect of polysaccharides in the treatment of type 2 diabetes: A review, *Carbohydr. Polym.* 144 (2016) 474–494. doi:10.1016/j.carbpol.2016.02.040.
- [58] H. Salehizadeh, N. Yan, R. Farnood, Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants, *Biotechnol. Adv.* 36 (2018) 92–119. doi:10.1016/j.biotechadv.2017.10.002.
- [59] J. Banerjee, R. Singh, R. Vijayaraghavan, D. MacFarlane, A.F. Patti, A. Arora, Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals, *Food Chem.* 225 (2017) 10–22. doi:10.1016/j.foodchem.2016.12.093.
- [60] L. Dahdouh, C. Wisniewski, A. Kapitan-Gnimdu, A. Servent, M. Dornier, M. Delalonde, Identification of relevant physicochemical characteristics for predicting fruit juices filterability, *Sep. Purif. Technol.* 141 (2015) 59–67. doi:10.1016/j.seppur.2014.11.030.
- [61] H.E. Nordby, S. Nagy, Fatty acid profiles of citrus juice and seed lipids, *Phytochemistry.* 8 (1969) 2027–2038. doi:10.1016/S0031-9422(00)88090-5.

- [62] K. Ghedira, Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique, *Phytotherapie*. 3 (2005) 162–169. doi:10.1007/s10298-005-0096-8.
- [63] T. Li, P. Shen, W. Liu, C. Liu, R. Liang, N. Yan, J. Chen, Major Polyphenolics in Pineapple Peels and their Antioxidant Interactions, *Int. J. Food Prop.* 17 (2014) 1805–1817. doi:10.1080/10942912.2012.732168.
- [64] C.M. Peixoto, M.I. Dias, M.J. Alves, R.C. Calhella, L. Barros, S.P. Pinho, I.C.F.R. Ferreira, Grape pomace as a source of phenolic compounds and diverse bioactive properties, *Food Chem.* 253 (2018) 132–138. doi:10.1016/j.foodchem.2018.01.163.
- [65] L. Sepúlveda, A. Romani, C.N. Aguilar, J. Teixeira, Valorization of pineapple waste for the extraction of bioactive compounds and glycosides using autohydrolysis, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 47 (2018) 38–45. doi:10.1016/j.ifset.2018.01.012.
- [66] H.M.A. Al-Sayed, A.R. Ahmed, Utilization of watermelon rinds and sharlyn melon peels as a natural source of dietary fiber and antioxidants in cake, *Ann. Agric. Sci.* 58 (2013) 83–95. doi:10.1016/j.aoad.2013.01.012.
- [67] M.P. Tarazona-Díaz, J. Viegas, M. Moldao-Martins, E. Aguayo, Bioactive compounds from flesh and by-product of fresh-cut watermelon cultivars, *J. Sci. Food Agric.* 91 (2011) 805–812. doi:10.1002/jsfa.4250.
- [68] S. Kiokias, C. Proestos, T. Varzakas, A Review of the Structure, Biosynthesis, Absorption of Carotenoids-Analysis and Properties of their Common Natural Extracts, *Curr. Res. Nutr. Food Sci. J.* 4 (2016) 25–37. doi:10.12944/CRNFSJ.4.Special-Issue1.03.
- [69] I.F. Strati, V. Oreopoulou, Recovery of carotenoids from tomato processing by-products – a review, *Recovery Util. Valuab. Compd. Food Process. -Prod.* 65, Part C (2014) 311–321. doi:10.1016/j.foodres.2014.09.032.
- [70] CIQUAL, Table de composition nutritionnelle des aliments, Table Compos. Nutr. Aliments. (2018). <https://ciqual.anses.fr/> (accessed July 1, 2018).
- [71] Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Cross-flow microfiltration applied to oenology: A review, *J. Membr. Sci.* 382 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.memsci.2011.08.008.
- [72] A.P. Echavarría, C. Torras, J. Pagán, A. Ibarz, Fruit Juice Processing and Membrane Technology Application, *Food Eng. Rev.* 3 (2011) 136–158. doi:10.1007/s12393-011-9042-8.
- [73] I.-J. Kang, S.-H. Yoon, C.-H. Lee, Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Water Res.* 36 (2002) 1803–1813. doi:10.1016/S0043-1354(01)00388-8.
- [74] Y.E. Rayess, Y. Manon, N. Jitariouk, C. Albasi, M.M. Peuchot, A. Devatine, L. Fillaudeau, Wine clarification with Rotating and Vibrating Filtration (RVF): Investigation of the impact of membrane material, wine composition and operating conditions, *J. Membr. Sci.* 513 (2016) 47–57. doi:10.1016/j.memsci.2016.03.058.
- [75] A. Cassano, G. De Luca, C. Conidi, E. Drioli, Effect of polyphenols-membrane interactions on the performance of membrane-based processes. A review, *Bioinorg. Chem. Eur. Union.* 351 (2017) 45–75. doi:10.1016/j.ccr.2017.06.013.
- [76] M. Ulbricht, W. Ansoerge, I. Danielzik, M. König, O. Schuster, Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 335–342. doi:10.1016/j.seppur.2009.06.004.

- [77] T. Miyoshi, K. Yuasa, T. Ishigami, S. Rajabzadeh, E. Kamio, Y. Ohmukai, D. Saeki, J. Ni, H. Matsuyama, Effect of membrane polymeric materials on relationship between surface pore size and membrane fouling in membrane bioreactors, *Appl. Surf. Sci.* 330 (2015) 351–357. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.018.
- [78] G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 1–58. doi:10.1016/0376-7388(94)00119-7.
- [79] D. Layal, D. Michèle, R. Julien, R. Emilie, W. Christelle, Influence of high shear rate on particles size, rheological behavior and fouling propensity of fruit juices during crossflow microfiltration: Case of orange juice, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* (2018). doi:10.1016/j.ifset.2018.07.006.
- [80] H. Nourbakhsh, A. Alemi, Z. Emam-Djomeh, H. Mirsaedghazi, Effect of processing parameters on fouling resistances during microfiltration of red plum and watermelon juices: a comparative study, *J. Food Sci. Technol.* 51 (2014) 168–172. doi:10.1007/s13197-011-0472-3.
- [81] D. Layal, W. Christelle, R. Julien, K.-G. André, D. Manuel, D. Michèle, Development of an original lab-scale filtration strategy for the prediction of microfiltration performance: Application to orange juice clarification, *Fluid-Part. Sep. Sel. Pap. Present. 2nd Eur. Conf. Fluid-Part. Sep. Held Oct. 15-17 2014 Lyon Fr.* 156, Part 1 (2015) 42–50. doi:10.1016/j.seppur.2015.10.010.
- [82] M. Mota, J.A. Teixeira, A. Yelshin, Influence of cell-shape on the cake resistance in dead-end and cross-flow filtrations, *Sep. Purif. Technol.* 27 (2002) 137–144. doi:10.1016/S1383-5866(01)00202-7.
- [83] L. Dahdouh, M. Delalonde, J. Ricci, A. Servent, M. Dornier, C. Wisniewski, Size-cartography of orange juices foulant particles: Contribution to a better control of fouling during microfiltration, *J. Membr. Sci.* 509 (2016) 164–172. doi:10.1016/j.memsci.2016.01.052.
- [84] R.C. de Oliveira, R.C. Docê, S.T.D. de Barros, Clarification of passion fruit juice by microfiltration: Analyses of operating parameters, study of membrane fouling and juice quality, *J. Food Eng.* 111 (2012) 432–439. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.01.021.
- [85] S.T.D. de Barros, C.M.G. Andrade, E.S. Mendes, L. Peres, Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 215 (2003) 213–224. doi:10.1016/S0376-7388(02)00615-4.
- [86] A. Affandy, *Fundamental Studies of the Sterile Filtration of Large Plasmid DNA*, University College London, 2013.
- [87] D. Bourcier, J.P. Féraud, D. Colson, K. Mandrick, D. Ode, E. Brackx, F. Puel, Influence of particle size and shape properties on cake resistance and compressibility during pressure filtration, *Chem. Eng. Sci.* 144 (2016) 176–187. doi:10.1016/j.ces.2016.01.023.
- [88] A. Romdhane, *Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides: approche expérimentale et modélisation*, Université de Grenoble, 2015.
- [89] W.R. Bowen, F. Jenner, Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 56 (1995) 141–200. doi:10.1016/0001-8686(94)00232-2.
- [90] F.W. Altena, G. Belfort, Lateral migration of spherical particles in porous flow channels: application to membrane filtration, *Chem. Eng. Sci.* 39 (1984) 343–355. doi:10.1016/0009-2509(84)80033-0.

- [91] S.K. Hubadillah, M.H.D. Othman, T. Matsuura, A.F. Ismail, M.A. Rahman, Z. Harun, J. Jaafar, M. Nomura, Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review, *Ceram. Int.* 44 (2018) 4538–4560. doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.215.
- [92] J. Ayyavoo, T.P.N. Nguyen, B.-M. Jun, I.-C. Kim, Y.-N. Kwon, Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 506 (2016) 190–201. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.06.026.
- [93] J. Luo, Z. Zhu, L. Ding, O. Bals, Y. Wan, M.Y. Jaffrin, E. Vorobiev, Flux behavior in clarification of chicory juice by high-shear membrane filtration: Evidence for threshold flux, *J. Membr. Sci.* 435 (2013) 120–129. doi:10.1016/j.memsci.2013.01.057.
- [94] P. Bacchin, Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration, Université Paul Sabatier - Toulouse, 1995.
- [95] H. Bouallagui, Y. Touhami, N. Hanafi, A. Ghariani, M. Hamdi, Performances comparison between three technologies for continuous ethanol production from molasses, *Biomass Bioenergy.* 48 (2013) 25–32. doi:10.1016/j.biombioe.2012.10.018.
- [96] T. Mimitsuka, K. Sawai, K. Kobayashi, T. Tsukada, N. Takeuchi, K. Yamada, H. Ogino, T. Yonehara, Production of d-lactic acid in a continuous membrane integrated fermentation reactor by genetically modified *Saccharomyces cerevisiae*: Enhancement in d-lactic acid carbon yield, *J. Biosci. Bioeng.* 119 (2015) 65–71. doi:10.1016/j.jbiosc.2014.06.002.
- [97] A. Brunetti, P.F. Zito, L. Giorno, E. Drioli, G. Barbieri, Membrane reactors for low temperature applications: An overview, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 124 (2018) 282–307. doi:10.1016/j.cep.2017.05.002.
- [98] M. Chai, Y. Ye, V. Chen, Separation and concentration of milk proteins with a submerged membrane vibrational system, *J. Membr. Sci.* 524 (2017) 305–314. doi:10.1016/j.memsci.2016.11.043.
- [99] B. Seyhi, P. Droguil, G. Buelna, J.-F. Blais, M. Heran, État actuel des connaissances des procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines, *Rev. Sci. Eau.* 24 (2011) 283. doi:10.7202/1006478ar.
- [100] J. Gagnaire, P. Moulin, B. Marrot, Bioréacteur à membranes : un intérêt grandissant, *EAU Ind. Nuis.* (2008) 64–74.
- [101] A. Cimini, M. Moresi, Assessment of the optimal operating conditions for pale lager clarification using novel ceramic hollow-fiber membranes, *J. Food Eng.* 173 (2016) 132–142. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.11.003.
- [102] D.J. Miller, D.R. Paul, B.D. Freeman, A crossflow filtration system for constant permeate flux membrane fouling characterization, *Rev. Sci. Instrum.* 84 (2013) 035003. doi:10.1063/1.4794909.
- [103] S. Ognier, C. Wisniewski, A. Grasmick, Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 171–177. doi:10.1016/j.memsci.2003.10.026.
- [104] R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 259–272. doi:10.1016/0376-7388(94)00265-Z.
- [105] P. Le Clech, B. Jefferson, I.S. Chang, S.J. Judd, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 227 (2003) 81–93. doi:10.1016/j.memsci.2003.07.021.
- [106] R.W. Field, G.K. Pearce, Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, *Membr. Sep. Colloid Sci.* 164 (2011) 38–44. doi:10.1016/j.cis.2010.12.008.

- [107] D.J. Miller, S. Kasemset, D.R. Paul, B.D. Freeman, Comparison of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure conditions, *J. Membr. Sci.* 454 (2014) 505–515. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.027.
- [108] M. Bagheri, S.A. Mirbagheri, Critical review of fouling mitigation strategies in membrane bioreactors treating water and wastewater, *Bioresour. Technol.* 258 (2018) 318–334. doi:10.1016/j.biortech.2018.03.026.
- [109] V. Espina, Fractionnement de protéines du lait par filtration dynamique., Université de Technologie Compiègne, 2009.
- [110] M. Cai, W. Hou, Y. Lv, P. Sun, Behavior and rejection mechanisms of fruit juice phenolic compounds in model solution during nanofiltration, *J. Food Eng.* 195 (2017) 97–104. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.09.024.
- [111] S. Pal, S. Ambastha, T.B. Ghosh, S. De, S. DasGupta, Optical evaluation of deposition thickness and measurement of permeate flux enhancement of simulated fruit juice in presence of turbulence promoters, *J. Membr. Sci.* 315 (2008) 58–66. doi:10.1016/j.memsci.2008.02.029.
- [112] J. Lee, S. Jeong, Y. Ye, V. Chen, S. Vigneswaran, T. Leiknes, Z. Liu, Protein fouling in carbon nanotubes enhanced ultrafiltration membrane: Fouling mechanism as a function of pH and ionic strength, *Sep. Purif. Technol.* 176 (2017) 323–334. doi:10.1016/j.seppur.2016.10.061.
- [113] K. Krishnaswamy, V. Orsat, Y. Gariépy, K. Thangavel, Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Phenolic Antioxidants from Grape Seeds (*Vitis vinifera*), *Food Bioprocess Technol.* 6 (2013) 441–455. doi:10.1007/s11947-012-0800-2.
- [114] J. Lee, R.W. Durst, R.E. Wrolstad, Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study., *J. AOAC Int.* 88 (2005) 1269–1278.
- [115] C. Dhuique-Mayer, M. Tbatou, M. Carail, C. Caris-Veyrat, M. Dornier, M.J. Amiot, Thermal Degradation of Antioxidant Micronutrients in Citrus Juice: Kinetics and Newly Formed Compounds, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 4209–4216. doi:10.1021/jf0700529.
- [116] J. Polidori, C. Dhuique-Mayer, M. Dornier, Crossflow microfiltration coupled with diafiltration to concentrate and purify carotenoids and flavonoids from citrus juices, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 45 (2018) 320–329. doi:10.1016/j.ifset.2017.11.015.
- [117] S. Pollet, Caractérisation du colmatage et de l'hydrodynamique dans les bioréacteurs à membranes : influence de la configuration du module et de l'aération, Université Paul Sabatier - Toulouse, 2009.
- [118] Mr. Salar Tayyib, FAOSTAT 2013 - Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) - Statistics Division (ESS), 2014. <http://faostat.fao.org/beta/en/#data/QC/metadata> (accessed September 11, 2016).
- [119] L.F. Ribeiro, R.H. Ribani, T.M.G. Francisco, A.A. Soares, R. Pontarolo, C.W.I. Haminiuk, Profile of bioactive compounds from grape pomace (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) by spectrophotometric, chromatographic and spectral analyses, *J. Chromatogr. B.* 1007 (2015) 72–80. doi:10.1016/j.jchromb.2015.11.005.
- [120] A.R. Fontana, A. Antonioli, R. Bottini, Grape Pomace as a Sustainable Source of Bioactive Compounds: Extraction, Characterization, and Biotechnological Applications of Phenolics, *J. Agric. Food Chem.* 61 (2013) 8987–9003. doi:10.1021/jf402586f.
- [121] A. Giacobbo, J.M. do Prado, A. Meneguzzi, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents, *Sep. Purif. Technol.* 143 (2015) 12–18. doi:10.1016/j.seppur.2015.01.019.

- [122] N. Balasundram, K. Sundram, S. Samman, Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses, *Food Chem.* 99 (2006) 191–203. doi:10.1016/j.foodchem.2005.07.042.
- [123] R. Castro-Muñoz, J. Yáñez-Fernández, V. Fíla, Phenolic compounds recovered from agro-food by-products using membrane technologies: An overview, *Food Chem.* (2016). doi:10.1016/j.foodchem.2016.07.030.
- [124] L. Wang, C.L. Weller, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 300–312. doi:10.1016/j.tifs.2005.12.004.
- [125] H. Kaur Kala, R. Mehta, R. Tandey, K.K. Sen, V. Mandal, Ten years of research on phenolics (2005–2015): A status report, *Pac. Sci. Rev. Nat. Sci. Eng.* (2016). doi:10.1016/j.psra.2016.07.002.
- [126] M.R. González-Centeno, F. Comas-Serra, A. Femenia, C. Rosselló, S. Simal, Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 506–514. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.05.027.
- [127] C. Da Porto, E. Porretto, D. Decorti, Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 1076–1080. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.12.002.
- [128] J.A. Pérez-Serradilla, M.D. Luque de Castro, Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract, *Food Chem.* 124 (2011) 1652–1659. doi:10.1016/j.foodchem.2010.07.046.
- [129] A. Liazid, R.F. Guerrero, E. Cantos, M. Palma, C.G. Barroso, Microwave assisted extraction of anthocyanins from grape skins, *Food Chem.* 124 (2011) 1238–1243. doi:10.1016/j.foodchem.2010.07.053.
- [130] A.M. Fariás-Campomanes, M.A. Rostagno, M.A.A. Meireles, Production of polyphenol extracts from grape bagasse using supercritical fluids: Yield, extract composition and economic evaluation, *J. Supercrit. Fluids.* 77 (2013) 70–78. doi:10.1016/j.supflu.2013.02.006.
- [131] K. Ghafoor, J. Park, Y.-H. Choi, Optimization of supercritical fluid extraction of bioactive compounds from grape (*Vitis labrusca* B.) peel by using response surface methodology, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11 (2010) 485–490. doi:10.1016/j.ifset.2010.01.013.
- [132] A.C. de Camargo, M.A.B. Regitano-d’Arce, A.C.T. Biasoto, F. Shahidi, Enzyme-assisted extraction of phenolics from winemaking by-products: Antioxidant potential and inhibition of alpha-glucosidase and lipase activities, *Food Chem.* 212 (2016) 395–402. doi:10.1016/j.foodchem.2016.05.047.
- [133] C. Xu, Y. Yagiz, W. Borejsza-Wysocki, J. Lu, L. Gu, M.M. Ramírez-Rodrigues, M.R. Marshall, Enzyme release of phenolics from muscadine grape (*Vitis rotundifolia* Michx.) skins and seeds, *Food Chem.* 157 (2014) 20–29. doi:10.1016/j.foodchem.2014.01.128.
- [134] B. Díaz-Reinoso, A. Moure, H. Domínguez, J.C. Parajó, Ultra- and nanofiltration of aqueous extracts from distilled fermented grape pomace, *J. Food Eng.* 91 (2009) 587–593. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.10.007.
- [135] D. Liu, E. Vorobiev, R. Savoie, J.-L. Lanoisellé, Intensification of polyphenols extraction from grape seeds by high voltage electrical discharges and extract concentration by dead-end ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 81 (2011) 134–140. doi:10.1016/j.seppur.2011.07.012.

- [136] A. Giacobbo, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Nanofiltration for the Recovery of Low Molecular Weight Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 2524–2530. doi:10.1080/01496395.2013.809762.
- [137] C.M. Galanakis, E. Markouli, V. Gekas, Recovery and fractionation of different phenolic classes from winery sludge using ultrafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 107 (2013) 245–251. doi:10.1016/j.seppur.2013.01.034.
- [138] A. Giacobbo, M. Oliveira, E.C.N.F. Duarte, H.M.C. Mira, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Ultrafiltration Based Process for the Recovery of Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents, *Sep. Sci. Technol.* 48 (2013) 438–444. doi:10.1080/01496395.2012.725793.
- [139] A. Giacobbo, A. Meneguzzi, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Pressure-driven membrane processes for the recovery of antioxidant compounds from winery effluents, *J. Clean. Prod.* (2016). doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.033.
- [140] A. Vernhet, D. Cartalade, M. Moutounet, Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 357–370. doi:10.1016/S0376-7388(02)00432-5.
- [141] A. Alhadidi, A.J.. Kemperman, B. Blankert, J.C. Schippers, M. Wessling, W.G.J. van der Meer, Silt Density Index and Modified Fouling Index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance, *Spec. Issue Mark 45th Anniv. Launching Desalination J. Honour Profr. David Hasson His Enormous Support Contrib. Desalination.* 273 (2011) 48–56. doi:10.1016/j.desal.2010.11.031.
- [142] Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Impact of the physico-chemistry of the wine on membrane filtration performance, in: *GPE-EPIC Congr. Venise, 2009.* [https://www.researchgate.net/profile/Patrice\\_Bacchin/publication/27813872\\_Impact\\_of\\_the\\_physico-chemistry\\_of\\_the\\_wine\\_on\\_membrane\\_filtration\\_performance/links/00b49515b44258282e000000.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Patrice_Bacchin/publication/27813872_Impact_of_the_physico-chemistry_of_the_wine_on_membrane_filtration_performance/links/00b49515b44258282e000000.pdf) (accessed June 23, 2016).
- [143] M. Corredig, W. Kerr, L. Wicker, Particle Size Distribution of Orange Juice Cloud after Addition of Sensitized Pectin, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 2523–2526. doi:10.1021/jf001087a.
- [144] OIV, Recueil international des méthodes d'analyses - Reference method for the determination of alcoholic strength by volume of spirit drinks of viti-viniculatural origin, (2009). <http://www.oiv.int/public/medias/2347/oiv-ma-as313-01.pdf>.
- [145] OIV, Recueil international des méthodes d'analyses - Reference method for the determination of alcoholic strength by volume of spirit drinks of viti-viniculatural origin, (2009). <http://www.oiv.int/public/medias/2631/oiv-ma-bs-03.pdf>.
- [146] A. Giacobbo, A.M. Bernardes, M.N. de Pinho, Sequential pressure-driven membrane operations to recover and fractionate polyphenols and polysaccharides from second racking wine lees, *Sep. Purif. Technol.* 173 (2017) 49–54. doi:10.1016/j.seppur.2016.09.007.
- [147] P.H. Hermans, Principles of the mathematical treatment of constant-pressure filtration, *J Soc Chem Ind.* 55 T (1936) 1–4.
- [148] J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws - Application to power-law non-newtonian fluids, *Trans Inst Chem Eng.* V 60 (1982) 183–187.
- [149] K. Dwyer, F. Hosseinian, M. Rod, The Market Potential of Grape Waste Alternatives, *J. Food Res.* Vol 3 No 2 2014. (2014). <http://www.ccsenet.org/journal/index.php/jfr/article/view/33454/19986>.

- [150] D. Liu, E. Vorobiev, R. Savoie, J.-L. Lanoisellé, Comparative study of ultrasound-assisted and conventional stirred dead-end microfiltration of grape pomace extracts, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 708–714. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.10.005.
- [151] E.C. Sousa, A.M.A. UchÃ\’a-Thomaz, J.O.B. Carioca, S.M. de Moraes, A. de Lima, C.G. Martins, C.D. Alexandrino, P.A.T. Ferreira, A.L.M. Rodrigues, S.P. Rodrigues, J. do N. Silva, L.L. Rodrigues, Chemical composition and bioactive compounds of grape pomace (*Vitis vinifera* L.), Benitaka variety, grown in the semiarid region of Northeast Brazil, *Food Sci. Technol. Camp.* 34 (2014) 135–142.
- [152] A. Vernhet, M. Moutounet, Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polyscharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103–122. doi:10.1016/S0376-7388(01)00723-2.
- [153] C. Wisniewski, A. Grasmick, A. Leon Cruz, Critical particle size in membrane bioreactors: Case of a denitrifying bacterial suspension, *J. Membr. Sci.* 178 (2000) 141–150. doi:10.1016/S0376-7388(00)00487-7.
- [154] M.T.C. Machado, S. Trevisan, J.D.R. Pimentel-Souza, G.M. Pastore, M.D. Hubinger, Clarification and concentration of oligosaccharides from artichoke extract by a sequential process with microfiltration and nanofiltration membranes, *J. Food Eng.* 180 (2016) 120–128. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.02.018.
- [155] C.D. dos Santos, R.K. Scherer, A.S. Cassini, L.D.F. Marczak, I.C. Tessaro, Clarification of red beet stalks extract by microfiltration combined with ultrafiltration, *J. Food Eng.* 185 (2016) 35–41. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.03.031.
- [156] J.-S. Kim, C.-H. Lee, I.-S. Chang, Effect of pump shear on the performance of a crossflow membrane bioreactor, *Water Res.* 35 (2001) 2137–2144. doi:10.1016/S0043-1354(00)00495-4.
- [157] J. Tian, Y. Xu, Z. Chen, J. Nan, G. Li, Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water, *Desalination.* 260 (2010) 225–230. doi:10.1016/j.desal.2010.04.026.
- [158] M. Pourbozorg, T. Li, A.W.K. Law, Effect of turbulence on fouling control of submerged hollow fibre membrane filtration, *Water Res.* 99 (2016) 101–111. doi:10.1016/j.watres.2016.04.045.
- [159] X. Li, J. Li, Z. Cui, Y. Yao, Modeling of filtration characteristics during submerged hollow fiber membrane microfiltration of yeast suspension under aeration condition, *J. Membr. Sci.* 510 (2016) 455–465. doi:10.1016/j.memsci.2016.03.003.
- [160] B. Lesjean, E.H. Huisjes, Survey of the European MBR market: trends and perspectives, *Sel. Pap. Present. 4th Int. IWA Conf. Membr. Water Wastewater Treat.* 15-17 May 2007 Harrogate UK Guest Ed. Simon Judd Pap. Present. Int. Workshop Membr. Solid-Liq. Sep. Process. 11 July 2007 INSA Toulouse Fr. Guest Ed. Saravanamuthu Vigneswaran Jaya Kandasamy. 231 (2008) 71–81. doi:10.1016/j.desal.2007.10.022.
- [161] C. Rouquié, L. Dahdouh, M. Delalonde, C. Wisniewski, An innovative lab-scale strategy for the evaluation of Grape Processing Residues (GPR) filterability: Application to GPR valorization by ultrafiltration, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* (2017). doi:10.1016/j.ifset.2017.03.015.
- [162] J. Luo, X. Hang, W. Zhai, B. Qi, W. Song, X. Chen, Y. Wan, Refining sugarcane juice by an integrated membrane process: Filtration behavior of polymeric membrane at high temperature, *J. Membr. Sci.* 509 (2016) 105–115. doi:10.1016/j.memsci.2016.02.053.
- [163] J.-B. Castaing, A. Massé, M. Pontié, V. Séchet, J. Haure, P. Jaouen, Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-

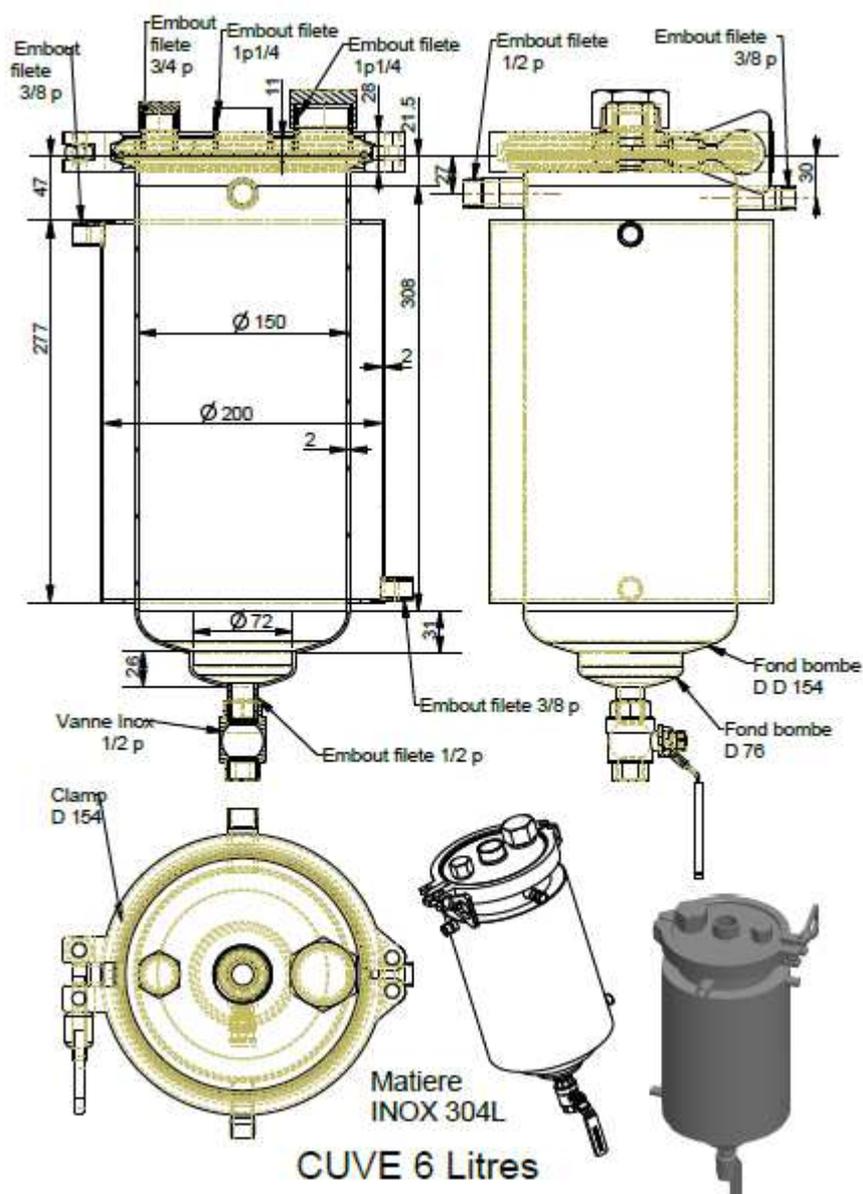
- treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae, *Desalination*. 253 (2010) 71–77. doi:10.1016/j.desal.2009.11.031.
- [164] J.-B. CASTAING, A. MASSE, V. SECHET, N.-E. SABIRI, M. PONTIE, J. HAURE, P. JAOUEN, Immersed hollow fibres microfiltration (MF) for removing undesirable micro-algae and protecting semi-closed aquaculture basins, *Desalination*. 276 (2011) 386–396. doi:10.1016/j.desal.2011.03.081.
- [165] L. Marbelia, M. Mulier, D. Vandamme, K. Muylaert, A. Szymczyk, I.F.J. Vankelecom, Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling, *Algal Res.* 19 (2016) 128–137. doi:10.1016/j.algal.2016.08.004.
- [166] F. Fatone, P. Battistoni, D. Bolzonella, P. Pavan, F. Cecchia, Long-term experience with an automatic process control for nitrogen removal in membrane bioreactors, *Issue 1 First Oxf. Nottm. Water Membr. Res. Event 2–4 July 2006 Oxf. UK*. 227 (2008) 72–84. doi:10.1016/j.desal.2007.05.036.
- [167] L. Clouzot, N. Roche, B. Marrot, Effect of membrane bioreactor configurations on sludge structure and microbial activity, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 975–981. doi:10.1016/j.biortech.2010.09.058.
- [168] R.R. Singhanía, G. Christophe, G. Perchet, J. Troquet, C. Larroche, Immersed membrane bioreactors: An overview with special emphasis on anaerobic bioprocesses, *Membr. Bioreact. MBRs State--Art Future*. 122 (2012) 171–180. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.132.
- [169] P. Côté, H. Buisson, C. Pound, G. Arakaki, Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater, *Workshop Membr. Drink. Water Prod. Tech. Innov. Health Asp.* 113 (1997) 189–196. doi:10.1016/S0011-9164(97)00128-8.
- [170] Y. Zhang, Y. Wan, G. Pan, H. Yan, X. Yao, H. Shi, Y. Tang, X. Wei, Y. Liu, Surface modification of polyamide reverse osmosis membrane with organic-inorganic hybrid material for antifouling, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018) 139–148. doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.043.
- [171] M.W. Chudacek, A.G. Fane, The dynamics of polarisation in unstirred and stirred ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 21 (1984) 145–160. doi:10.1016/S0376-7388(00)81551-3.
- [172] C. Tien, B.V. Ramarao, Can filter cake porosity be estimated based on the Kozeny–Carman equation?, *Powder Technol.* 237 (2013) 233–240. doi:10.1016/j.powtec.2012.09.031.
- [173] P.-K. Park, C.-H. Lee, S. Lee, Determination of cake porosity using image analysis in a coagulation–microfiltration system, *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 66–72. doi:10.1016/j.memsci.2007.01.035.
- [174] A. Kola, Y. Ye, A. Ho, P. Le-Clech, V. Chen, Application of low frequency transverse vibration on fouling limitation in submerged hollow fibre membranes, *J. Membr. Sci.* 409–410 (2012) 54–65. doi:10.1016/j.memsci.2012.03.017.
- [175] Á. Kozák, S. Bánvölgyi, I. Vincze, I. Kiss, E. Békássy-Molnár, G. Vatai, Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate, *Euromembrane 2006*. 47 (2008) 1171–1177. doi:10.1016/j.cep.2007.12.006.
- [176] C.-C. Ho, A.L. Zydney, Transmembrane pressure profiles during constant flux microfiltration of bovine serum albumin, *J. Membr. Sci.* 209 (2002) 363–377. doi:10.1016/S0376-7388(02)00282-X.

- [177] P. Kovalsky, G. Bushell, T.D. Waite, Prediction of transmembrane pressure build-up in constant flux microfiltration of compressible materials in the absence and presence of shear, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 204–210. doi:10.1016/j.memsci.2009.08.005.
- [178] B.K. Nandi, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes, *LWT - Food Sci. Technol.* 44 (2011) 214–223. doi:10.1016/j.lwt.2010.06.026.
- [179] E.J. McAdam, S.J. Judd, Immersed membrane bioreactors for nitrate removal from drinking water: Cost and feasibility, *Sel. Pap. Present. 4th Int. IWA Conf. Membr. Water Wastewater Treat.* 15-17 May 2007 Harrogate UK Guest Ed. Simon Judd Pap. Present. Int. Workshop Membr. Solid-Liq. Sep. Process. 11 July 2007 INSA Toulouse Fr. Guest Ed. Saravanamuthu Vigneswaran Jaya Kandasamy. 231 (2008) 52–60. doi:10.1016/j.desal.2007.11.038.
- [180] L. Qi, H. Liang, Y. Wang, G. Li, Integration of immersed membrane ultrafiltration with the reuse of PAC and alum sludge (RPAS) process for drinking water treatment, *Desalination.* 249 (2009) 440–444. doi:10.1016/j.desal.2009.06.053.
- [181] L. Dahdouh, C. Wisniewski, J. Ricci, L. Vachoud, M. Dornier, M. Delalonde, Rheological study of orange juices for a better knowledge of their suspended solids interactions at low and high concentration, *J. Food Eng.* 174 (2016) 15–20. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.11.008.
- [182] L. Castro-Vazquez, M.E. Alañón, V. Rodríguez-Robledo, M.S. Pérez-Coello, I. Hermosín-Gutierrez, M.C. Díaz-Maroto, J. Jordán, M.F. Galindo, M. del M. Arroyo-Jiménez, Bioactive Flavonoids, Antioxidant Behaviour, and Cytoprotective Effects of Dried Grapefruit Peels (*Citrus paradisi* Macf.), *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2016 (2016) 8915729. doi:10.1155/2016/8915729.
- [183] M.-U.-D. Khan, G. Mackinney, Carotenoids in Grapefruit, *Citrus Paradisi*, *Plant Physiol.* 28 (1953) 550–552.
- [184] M. Dalmau, H. Monclús, S. Gabarrón, I. Rodríguez-Roda, J. Comas, Towards integrated operation of membrane bioreactors: Effects of aeration on biological and filtration performance, *Bioresour. Technol.* 171 (2014) 103–112. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.031.
- [185] A. Bimpilas, M. Panagopoulou, D. Tsimogiannis, V. Oreopoulou, Anthocyanin copigmentation and color of wine: The effect of naturally obtained hydroxycinnamic acids as cofactors, *Food Chem.* 197 (2016) 39–46. doi:10.1016/j.foodchem.2015.10.095.
- [186] M. Kharadze, I. Japaridze, A. Kalandia, M. Vanidze, Anthocyanins and antioxidant activity of red wines made from endemic grape varieties, *Ann. Agrar. Sci.* (2018). doi:10.1016/j.aasci.2018.04.006.
- [187] Bate-Smith, Swain, Flavonoid compounds, *Comp. Biochem. III N. Y. Acad. Press.* (1962) 75–809.
- [188] K. Khanbabaee, Tannins: Classification and Definition, (n.d.) 9.
- [189] Y. Xue, H. Zhao, L. Ge, Z. Chen, Y. Dang, D. Sun, Comparison of the performance of waste leachate treatment in submerged and recirculated membrane bioreactors, *CESE-2014 – Chall. Environ. Sci. Eng. Ser. Conf.* 102 (2015) 73–80. doi:10.1016/j.ibiod.2015.01.005.
- [190] L. Chaparro, C. Dhuique-Mayer, S. Castillo, F. Vaillant, A. Servent, M. Dornier, Concentration and purification of lycopene from watermelon juice by integrated microfiltration-based processes, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 37 (2016) 153–160. doi:10.1016/j.ifset.2016.08.001.

# Annexes

## A. Aperçu des plans de conception du pilote de filtration à membranes immergées

### Cuve d'alimentation

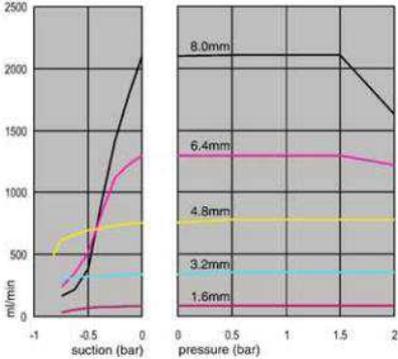




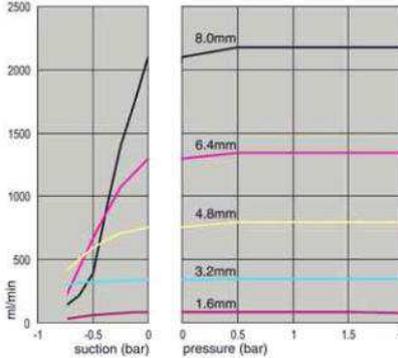
# B. Domaine de fonctionnement de la pompe de filtration (mode immergé)

## Performance curves

Marprene continuous tubing, 1.6mm wall, 200rpm, clockwise rotation



Marprene continuous tubing, 1.6mm wall, 200rpm, counter-clockwise rotation



## C. Procédure de nettoyage du pilote de filtration tangentielle

Le nettoyage du pilote de filtration tangentielle et des membranes tubulaires céramiques après filtration a été réalisé à l'aide d'un lavage acido-basique. Chaque étape de lavage (lavage basique, lavage chimique) a été suivi d'étapes de filtration d'eau pour rincer les membranes, jusqu'à récupération d'un pH neutre. A la fin du cycle de nettoyage, des essais de filtration à l'eau (25 °C) ont été réalisés pour vérifier l'efficacité du lavage. Les différentes étapes, solutions utilisées et conditions opératoires associées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

<b>Étapes</b>	<b>Action</b>
<b>Purge du système</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Récupération du rétentat (cuve d'alimentation + volumes morts)</li><li>• Récupération des volumes morts perméat</li></ul>
<b>Vide sanitaire</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration d'eau chaude (&gt; 50 °C) sans pression pendant 5 minutes</li><li>• Filtration d'eau chaude (&gt; 50 °C) sous pression (1.5 bar) pendant 5 minutes</li></ul>
<b>Lavage alcalin</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration d'une solution de soude (2 %) chaude (80 °C) sans pression pendant 20 minutes (avec recirculation du perméat)</li><li>• Filtration d'une solution de soude (2 %) chaude (80 °C) sous pression (1.5 bar) pendant 20 minutes (avec recirculation du perméat)</li><li>• Purge du circuit</li></ul>
<b>Rinçage à l'eau</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration d'eau chaude (&gt; 50 °C) sans pression pendant 3 minutes</li><li>• Purge du circuit</li><li>• Filtration à l'eau chaude (&gt; 50 °C) sous pression (1.5 bar) pendant 3 minutes, suivie d'une purge du circuit. Cette dernière étape est répétée plusieurs fois (5 à 8 cycles) jusqu'à l'obtention d'un perméat au pH neutre</li></ul>
<b>Lavage acide</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration d'une solution d'acide nitrique (2 %) chaude (50 °C) sous pression (1.5 bar) pendant 20 minutes (avec recirculation du perméat)</li><li>• Purge du circuit</li></ul>
<b>Rinçage à l'eau</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration d'eau (&lt; 50 °C) sous pression (1.5 bar) pendant 3 minutes, suivie d'une purge du circuit. Cette dernière étape est répétée plusieurs fois (5 à 8 cycles) jusqu'à l'obtention d'un perméat au pH neutre</li></ul>
<b>Mesure de la perméabilité membranaire</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration d'eau distillée à 25 °C selon trois paliers de pression constante de 5 minutes (1.5, 2 et 2.5 bar) avec suivi de l'évolution du flux de perméat.</li></ul>

## D. Procédure de nettoyage du pilote de filtration à membranes immergées

Le nettoyage du pilote de filtration par membranes immergées et des membranes fibres creuses organiques après filtration a été réalisé à l'aide d'un lavage acido-basique. Contrairement au protocole de nettoyage du pilote de filtration tangentielle déjà établi, ce présent protocole a été développé pendant la thèse. Une attention particulière a été portée au choix de conditions de lavage permettant de récupérer une perméabilité membranaire correcte, tout en n'étant pas trop agressive pour les membranes organiques utilisées. Les différentes étapes, solutions utilisées et conditions opératoires associées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Étapes	Action
<b>Purge du système</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Récupération du rétentat (cuve d'alimentation + volumes morts)</li><li>• Récupération des volumes morts perméat</li></ul>
<b>Vide sanitaire</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Rinçage <i>ex-situ</i> des membranes fibres creuses à l'eau chaude (50 °C)</li><li>• Rinçage des cuves d'alimentation et du module externe à l'eau chaude (50 °C)</li><li>• Remise en place des membranes fibres creuses dans le module</li><li>• Filtration de 3 L d'eau chaude (50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat</li><li>• Purge du circuit</li><li>• Filtration de 3 L d'eau chaude (50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat</li><li>• Purge du circuit</li></ul>
<b>Lavage alcalin</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration de 4L de solution à 0.4 % NaOH et 0.15 % d'hypochlorite de sodium (50°C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat</li><li>• Filtration de 4L de solution à 0.4 % NaOH et 0.15 % d'hypochlorite de sodium (50°C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode interne-externe, sans recirculation du perméat</li><li>• Purge du circuit</li></ul>
<b>Rinçage à l'eau</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filtration d'eau chaude (50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat, pendant 3 minutes</li><li>• Purge du circuit</li></ul>

---

<b>Lavage acide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtration à l'eau chaude (50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat, suivie d'une purge du circuit. Cette dernière étape est répétée jusqu'à l'obtention d'un perméat au pH neutre.</li> <li>• Filtration de 4 L de solution d'acide oxalique à 0.4 % (50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat</li> <li>• Filtration de 4 L de solution d'acide oxalique à 0.4 % (50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode interne-externe, sans recirculation du perméat</li> <li>• Purge du circuit</li> </ul>
<b>Rinçage à l'eau</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtration d'eau (&lt; 50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat pendant 3 minutes</li> <li>• Purge du circuit</li> <li>• Filtration à l'eau (&lt; 50 °C) à un débit de pompe de filtration de 300 mL.min<sup>-1</sup>, en mode externe-interne, sans recirculation du perméat, suivie d'une purge du circuit. Cette dernière étape est répétée jusqu'à l'obtention d'un perméat au pH neutre.</li> </ul>
<b>Mesure de la perméabilité membranaire</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Filtration d'eau distillée à 25 °C selon trois paliers de flux constant de 5 minutes (70, 210 et 300 mL.min<sup>-1</sup>) avec suivi de l'évolution de la pression transmembranaire.</li> </ul>
<b>Stockage des membranes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stockage des membranes dans une solution de bisulfite à 10 g.L<sup>-1</sup>.</li> </ul>

---