



HAL
open science

Étude de nouveaux media granulaires et non tissés pour la filtration du vin

Marie Blackford

► **To cite this version:**

Marie Blackford. Étude de nouveaux media granulaires et non tissés pour la filtration du vin. Ingénierie des aliments. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT: 2017BORD0792 . tel-02918018

HAL Id: tel-02918018

<https://theses.hal.science/tel-02918018>

Submitted on 20 Aug 2020

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 PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTE

SPÉCIALITÉ : ŒNOLOGIE

Par Marie BLACKFORD

**ETUDE DE NOUVEAUX MEDIA GRANULAIRES ET
NON-TISSES POUR LA FILTRATION DU VIN**

Sous la direction du Pr. Martine MIETTON-PEUCHOT

Soutenue le 1^{er} décembre 2017

Membres du jury :

Mme CAUSSERAND, C., Professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse	Rapporteur
M. SZYMCZYK, A., Professeur à l'Université de Rennes 1	Président du Jury
Mme MIETTON-PEUCHOT, M., Professeur à l'Université de Bordeaux - ISVV	Directrice de thèse
Mme BELLEVILLE M.-P., Maître de conférences à l'Université de Montpellier	Examineur
M. EL RAYESS, Y., Professeur assistant à l'Université Saint-Esprit de Kaslik	Examineur
M. GHIDOSSI, R., Maître de conférences à l'Université de Bordeaux - ISVV	Examineur
M. AUDENAERT M., Arkema	Invité

ETUDE DE NOUVEAUX MEDIA GRANULAIRES ET NON TISSES POUR LA FILTRATION DU VIN

Les membranes et les adjuvants de filtration sont très utilisés pour la filtration des vins.

Les adjuvants de filtration forment un dépôt filtrant assurant l'efficacité du filtre. Cependant ces particules ne sont pas régénérables. L'objectif de ces travaux est de proposer un media filtrant régénérable et disponible en plusieurs granulométries, afin d'être utilisé lors des différentes étapes de l'élaboration des vins. Les Rilsan® en polyamide 11 biosourcé sont étudiés et caractérisés en tant qu'alternative aux diatomites. Les résultats montrent qu'avec la gamme de Rilsan® existante il est possible d'obtenir les différents grades nécessaires pour la filtration du vin. Les distributions de tailles de particules, la formation des dépôts ainsi que les efficacités de filtration ont été déterminées. Lors de la filtration sur précouche de Rilsan® les mécanismes de rétention suivent une loi de colmatage intermédiaire des pores. Du fait de la structure non poreuse du matériau par rapport aux diatomites, leur régénération est possible et a été étudiée par hydrocyclonage.

Les non-tissés ont l'avantage d'avoir de très fortes porosités ; ce qui est un atout pour obtenir des débits de filtration importants. De nouveaux media en polyamide 11 fabriqués par Electrospinning sont testés comme une alternative aux membranes actuelles, de plus faible porosité. Les diamètres de pores obtenus de l'ordre de 1,5 µm sont encore trop élevés pour envisager une stabilisation microbiologique du vin. La faible résistance mécanique des media est un frein à leur développement pour la filtration des liquides. Les perméabilités sont peu dépendantes de la dimension des pores dans la gamme testée et dépendent principalement de l'épaisseur du matériau et d'autres paramètres de fabrication.

Mots clés : Filtration, Media filtrant, Granulaire, Non tissé, Vin

STUDY OF NEW GRANULAR AND NON WOVEN FILTER MEDIA FOR WINE FILTRATION

Membranes and filter aids are classically used filter media throughout the wine making process.

During filtration, filter aids form a precoat inducing the retention efficiency of the filter. However, these particles are not regenerable. The aim of this study is to find a cleanable and reusable alternative to existing filter aids, available in various grain-size distributions, in order to perform the different types of wine filtration. The Rilsan® powder, made of biobased polyamide 11, are characterized and studied as an alternative to diatomaceous earth mainly used for enology applications. Results showed that the range of Rilsan® allowed performing both rough and clarifying filtration. The particle size distribution, the granular bed deposition and the filtration efficiency were determined. During filtration using Rilsan® precoat, the fouling mechanisms follow an intermediate pore blocking law. According to their non-porous structure compared to diatomite, these particles are cleanable. Hydrocyclone process is studied in order to achieve this regeneration.

Nonwovens have important porosities which is an asset to have high filtration flow rates. New filter media made by electrospinning process of polyamide 11 are tested as an alternative to currently used filtration membranes. The pore diameters measured of 1.5 µm are still too large to be used for wine microbiological stabilization. Their mechanical weakness is a brake to their use in liquid filtration applications. Water permeability is little influenced by the pore size, in the range of media tested, and depends mainly on the thickness of the media and other fabrication processes.

Keywords: Filtration, Filter media, Filter aid, nonwoven, wine

À Martine,

À mes parents et à Tountoun,

Remerciements

Tout d'abord je tiens à sincèrement remercier Martine MIETTON-PEUCHOT, Professeur responsable de l'Equipe Génie des Procédés et Environnement pour son encadrement tout au long de ces trois années et pour l'aide qu'elle m'a apportée durant mes travaux. Je tiens à la remercier pour son soutien, sa gentillesse et sa vigilance. Ses compétences et sa volonté de transmettre son savoir faire m'ont beaucoup apportées et c'est une fierté pour moi d'avoir pu partager ces trois années avec elle.

Je remercie également Remy Ghidossi, Maître de Conférences dans le même laboratoire, pour son aide dans mes travaux et pour avoir examiné mon manuscrit.

Mes remerciements vont également aux membres du jury :

- A Mme Christel Causserand Professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse et M. Anthony Szymczyk, Professeur à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes / Université de Rennes 1 qui ont accepté d'être rapporteurs de mes travaux.
- A Mme. Marie-Pierre Belleville Maître de Conférences à l'Université de Montpellier - Institut Européen des Membranes et M. Youssef EL RAYESS, Professeur assistant à Université Saint Esprit de Kaslik, je vous remercie d'avoir examiné mon travail.

Je tiens à remercier les supports financiers de la thèse : BPI France, le Conseil Régional d'Aquitaine.

Mes remerciements vont également aux partenaires du projet CLARIFIL : l'entreprise ARKEMA, et particulièrement M. Marc Audenaert et M. Jean-Yves Loze, toujours très disponibles pour faire avancer mes travaux ; l'entreprise BUCHER VASLIN, l'entreprise Béarnais Filtration, le CETI, l'ICPEES, et plus particulièrement à Domitille Mailley à qui je souhaite de la réussite pour la fin de sa thèse et ses projets ; l'IFTS, de m'avoir prêté le pilote de filtration sur précouche et également toutes les personnes qui m'ont permis d'être comme chez moi dans leur laboratoire et qui m'ont permis de faire avancer ma thèse ; l'entreprise MORTELECQUE et l'entreprise PROTECHNIC.

Je tiens également à remercier M. Etienne Gontier et Mme Isabelle Svahn ainsi que toute l'équipe du BIC, pour leur disponibilité et leur aide dans mes travaux. Merci aussi à Soizic Lacampagne, Ingénieur de Recherche à l'unité de recherche œnologie, sans qui nous n'aurions pas pu observer les précouches de filtration. Je la remercie pour sa détermination et son optimisme.

Merci à l'équipe de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes qui m'a accueilli pour réaliser les mesures de potentiel zéta.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes de l'ISVV qui m'ont aidées de près ou de loin dans mes travaux et que j'ai pris plaisir à côtoyer pendant ces trois années. Merci également à

toutes les petites mains qui ont participées à la réalisation de ce projet. Merci à tous pour votre aide et pour le soin que vous avez apporté à vos expérimentations. Ce fut un plaisir de travailler avec vous Hélène, Léa, Cassandra, Cristina, Camille, Chloé, Chloé, Candice, Stéline, Julie et Romane.

Enfin, un peu moins formellement je tiens à remercier amicalement ces personnes qui ont rendu ces trois années plus agréables :

Arnaud et Fabrice, vous avez toujours été là pour me détendre et me faire découvrir des choses improbables au cours des légendaires repas de labo. Vous avez permis le développement de ma culture générale au-delà des connaissances en œnologie et pour cela je vous remercie. Merci à vous, Claudia et Liming pour votre gentillesse, votre soutien et vos cours de prononciation italiano-chinoise. Sandra, je te remercie de m'avoir soutenue et encouragée tout au long de ces trois ans. Merci également à tous les doctorants avec qui j'ai partagé ces trois années, notamment Alice, Margaux, Marta, Blandine, Nicolas, et tous les autres avec qui j'ai partagé de bons moments et qui ont rendu la vie au labo plus sympa.

Merci à toi Pauline, enfin merci à cette thèse « où c'est que c'est » que je t'ai rencontré. Sans toi, sans nos fous rires, nos délires, nos soirées à refaire le monde, cette dernière année de thèse n'aurait pas été aussi bonne ! Je te souhaite du courage pour ta thèse maintenant, chacun son tour !

Rémy, merci d'avoir été là et de m'avoir soutenue, dans les bons comme dans les mauvais jours. Merci de m'avoir supportée dans ce bureau pendant trois ans, de m'avoir appris énormément de choses. Merci pour nos innombrables pauses-café accompagnées du dictionnaire. Cette thèse n'aurait pas été la même si tu n'avais pas été là.

Enfin merci à tous les personnes qui sont extérieures à l'ISVV et qui m'ont soutenue tout au long de cette thèse :

Merci à Lucile et Robin, « Toche que vous avez », pour ces week-ends de détente, ces fous rires, ces bons repas et ces après-midi plage ... merci de m'avoir soutenue et encouragée.

Merci à vous, Charlotte et Marine, qui avez suivi les choses de loin et qui m'avez changé les idées pendant nos weekends parisiens ou bordelais. Vous n'avez jamais cessé de croire en moi et je vous en remercie.

Merci à toi, Victor, pour ton soutien dans les bons comme dans les moments difficiles, merci d'avoir cru en moi tout le long de cette thèse. Merci pour ta patience et ta compréhension. Ça y est c'est fini, maintenant à nous la vie à deux !

Et enfin merci à mes parents et ma famille pour m'avoir soutenue et aidée pendant toutes ces longues années. Merci pour votre réconfort, pour votre optimisme et votre amour.

VALORISATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Publications issues des travaux de thèse et autres publications

Blackford M., Mailley D., Ghidossi R., Hebraud A., Schlatter G. et Mietton-Peuchot M., Nonwoven filter media applied to liquid microfiltration: A review (article en cours de soumission)

Brevet sur l'utilisation des Rilsan® en cours de dépôt par Arkema

Communications orales au cours de congrès internationaux

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., Development of a new sustainable filtering media for wine and beer clarification and sterilisation, 12th Word Filtration Congress, Avril 2016, Taipei (Taiwan)

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., Development of a new sustainable filtering media for wine and beer clarification, 17^{ème} Journée Scientifique de L'École Doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé de l'Université de Bordeaux, Avril 2017, Bordeaux (France)

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., Development of a new sustainable filtering media for wine and beer clarification, 1st Conference Innovations in Food Science and Technology, Mai 2017, Munich (Allemagne)

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., Utilisation de media filtrants en electrospinning : application à la filtration du vin, 1^{er} Francolfilt, Août 2017, Bordeaux (France)

Communications posters au cours de congrès nationaux et internationaux

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., The clarifil project: New sustainable filtering media for wine and beer filtration, 38^{ème} Congrès de la Vigne et du Vin, Juillet 2015, Mayence (Allemagne)

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., Development of a new sustainable filtering media for wine and beer clarification and sterilisation, Macrowine 2016, Juin 2016, Nyon (Suisse)

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., Le projet clarifil : nouveaux media filtrants à usage durable pour la clarification du vin et de la bière, 16ème Journée Scientifique de L'École Doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé de l'Université de Bordeaux, Avril 2016, Arcachon (France)

Blackford M., Ghidossi R. et Mietton-Peuchot M., Characterization and development of new filter aids - application for wine or beer filtration, 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Juillet 2017, Nancy (France)

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PARTIE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE..... 5

1	La filtration.....	7
1.1	Principe de la filtration	7
1.2	Mécanismes de colmatage.....	9
1.3	Les media filtrants.....	13
2	Les media de filtration granulaires.....	14
2.1	Les adjuvants de filtration.....	14
2.1.1	Adjuvants de filtration classiques	14
2.1.2	Nouveaux adjuvants de filtration.....	15
2.2	Caractéristiques des media filtrants granulaires	17
2.2.1	La perméabilité	17
2.2.2	La porosité d'un mélange binaire.....	23
2.2.3	La tortuosité	26
2.2.4	Le potentiel zêta	28
3	Membranes et non-tissés.....	31
3.1	Les membranes	31
3.2	Les non-tissés.....	32
3.2.1	Media obtenus par procédé Spunbond	32
3.2.2	Media obtenus par procédé Meltblown	33
3.2.3	Media non-tissés obtenus par procédés spinning.....	35
4	La filtration du vin	44
4.1	Les constituants du vin	44
4.1.1	Les différentes filtrations en œnologie.....	46
4.2	Problématiques actuelle de filtration.....	47
4.2.1	Problèmes liés à l'utilisation des diatomites	47
4.2.2	Problèmes liés à l'utilisation des membranes de filtration	48
5	Le procédé de séparation par hydrocyclone	48
5.1	Principe de fonctionnement	49
5.1.1	Forces appliquées à la particule	49
5.1.2	Écoulement dans un hydrocyclone.....	50

5.1.3	Efficacité et grandeurs caractéristiques des hydrocyclones	50
5.2	Dimensionnement de l'hydrocyclone.....	52
5.3	Avantages et inconvénients du procédé.....	53
PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES.....		55
I.	CARACTERISATION DES NOUVEAUX MEDIA FILTRANTS	57
1	Media filtrants granulaires.....	57
1.1	Media étudiés	57
1.1.1	Les diatomites.....	57
1.1.2	Les Rilsan®.....	57
1.1.3	Les Orgasol®.....	58
1.2	Caractérisation des particules.....	58
1.2.1	Masse volumique.....	58
1.2.2	Granulométrie.....	59
1.2.3	Facteurs de forme	60
1.3	Caractérisation des dépôts.....	60
1.3.1	Perméabilité B	60
1.3.2	Porosité.....	61
1.3.3	Tortuosité	62
1.3.4	Potentiel zêta.....	64
1.3.5	Observation de la précouche	65
2	Media filtrants non-tissés.....	68
2.1	Media filtrants étudiés.....	68
2.1.1	Membranes commerciales.....	68
2.1.2	Non-tissés commerciaux.....	68
2.1.3	Non-tissés Meltblown.....	69
2.1.4	Non-tissés Electrospinning	70
2.2	Techniques de caractérisation.....	70
2.2.1	Angle de contact	70
2.2.2	Perméabilité à l'eau	71
2.2.3	Porométrie	72
2.2.4	Observations MEB.....	73
2.3	Technique de régénération.....	73
II.	INSTALLATIONS EXPERIMENTALES DE FILTRATION	74
1	Installations de filtration media granulaires.....	74
1.1	Échelle laboratoire : bombe Dicalite.....	74
1.2	Échelle laboratoire : module de filtration	75
1.3	Échelle pilote : pilote de filtration.....	76
1.4	Échelle industrielle : Béarnais filtration	77

2	Filtration sur media filtrants plans	78
2.1	Filtration frontale et dynamique	78
2.2	Perméabilité des non-tissés très perméables	78
III.	ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES	79
1	Mesures physiques.....	79
1.1	Turbidité	79
1.2	Masse volumique	79
1.3	Test de filtrabilité.....	79
1.4	Teneur en matières en suspension	80
1.5	Teneur en matières sèches	81
1.6	Viscosité	81
IV.	SOLUTIONS UTILISEES	81
V.	REGENERATION DES MEDIA	84
1	Régénération chimique.....	84
2	Régénération physique par hydrocyclonage	85
2.1	Travail de pré-simulation	85
2.1.1	Protocole expérimental	85
2.1.2	HYDROCYCLONE DESIGN.....	88
2.2	Utilisation du logiciel de simulation FLUENT	88
2.2.1	Géométrie	88
2.2.2	Maillage	89
2.2.3	Configuration des calculs	90
PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS		93
CHAPITRE 1 CARACTERISATION DES PARTICULES ET DES DEPÔTS ..		97
1	Masse volumique.....	97
1.1	Diamètre médian d_{50} et mode.....	98
1.2	Distribution granulométrique et étendue.....	100
2	Facteur de forme.....	105
3	Surface spécifique.....	109
4	Formation des dépôts.....	109
5	Porosité.....	112
5.1	Porosité des dépôts monoparticules.....	112
5.2	Influence des mélanges sur la porosité.....	114
5.2.1	Cas où $d_1/d_2 < 0,2$ et $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$	114
5.2.2	Cas ou $d_1/d_2 \geq 0,2$ et $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$	116
6	Perméabilité.....	118

6.1	Perméabilité des poudres seules.....	118
6.1.1	Influence de la recirculation.....	119
6.2	Perméabilité des mélanges.....	119
6.2.1	Influence du mode de dépôt.....	119
6.2.2	Influence de la proportion en « petites particules ».....	120
7	Tortuosité.....	126
7.1	Influence du mélange considéré.....	126
7.1.1	Tortuosité sans recirculation.....	126
7.1.2	Tortuosité avec recirculation.....	128
7.2	Influence de la proportion en petites particules.....	129
8	Potentiel zêta.....	130
8.1	Potentiel zêta des poudres seules.....	130
8.2	Potentiel zêta des mélanges.....	132
9	Conclusions du chapitre.....	134
CHAPITRE 2 UTILISATION DES RILSAN® COMME ADJUVANTS		137
1	Impact des particules sur les caractéristiques du vin.....	137
2	Influence de la toile reps sur la filtration.....	140
2.1	Influence de la toile reps sur les cinétiques de colmatage.....	140
2.2	Influence de la toile reps sur la turbidité.....	143
2.3	Influence de la toile reps sur la rétention en levures.....	144
3	Influence des mélanges sur la résistance de filtration.....	145
4	Influence des mélanges de particules sur la rétention microbiologique.....	146
4.1	Influence du type de mélange sur la rétention microbiologique.....	146
4.1.1	Influence du mélange considéré.....	146
4.1.2	Influence de la population initiale de levures.....	147
4.1.3	Discussion.....	148
4.2	Impact de la proportion en petites particules sur la rétention microbiologique.....	148
4.2.1	Résultats.....	149
4.2.2	Discussion.....	149
5	Essai industriel de filtration sur précouche de Rilsan®.....	151
5.1	Analyse du débit et du colmatage.....	151
5.1.1	Filtration sur précouche de Diatomyl® P2.....	151
5.1.2	Filtration sur précouche de Rilsan® D30 + D80.....	152
5.2	Analyse de la rétention microbiologique.....	154
5.3	Influence sur la filtrabilité du vin.....	156
5.4	Influence sur la composition du vin.....	157
5.4.1	Influence sur la couleur du vin et la teneur en composés phénoliques.....	157
5.4.2	Influence sur la teneur en protéines.....	158

5.4.3	Influence sur la teneur en polysaccharides	160
5.5	Influence sur les qualités sensorielles du vin	160
6	Conclusions du chapitre	162
CHAPITRE 3 REGENERATION DES RILSAN®		165
1	Analyse des éléments retenus lors de la filtration	165
2	Régénération chimique	167
2.1	Régénération par acide/base	167
2.1.1	Régénération des Diatomy [®] P4	167
2.1.2	Régénération des Rilsan [®] D60	167
2.1.3	Influence du nettoyage sur la granulométrie et le potentiel zêta	168
2.1.4	Discussion	169
3	Régénération mécanique	170
3.1	Travail de pré-simulation	170
3.1.1	Essais expérimentaux de séparation	170
3.1.2	Modélisation HYDROCYCLONE DESIGN	173
3.1.3	Comparaison de l'hydrocyclone du TEST 6 et de DESIGN MODELER	174
3.2	La simulation par FLUENT	175
3.2.1	Le maillage	175
3.2.2	Modélisation de l'écoulement d'eau pure	175
3.2.3	Modélisation de la séparation de particules (Impuretés et Rilsan [®])	179
CHAPITRE 4 ETUDE DE NOUVEAUX MEDIA FILTRANTS NON-TISSES		185
1	Étude de nouveaux media Meltblown	185
1.1	Meltblown classique	185
1.1.1	Influence de la masse surfacique	186
1.1.2	Influence du type d'empilement	188
1.1.3	Influence de la vitesse de l'air	188
1.2	Nano-Meltblown	190
2	Nouveaux media formés par électrospinning	192
2.1	Analyse préliminaire du « support Spunbond »	193
2.2	Influence du diamètre des fibres	194
2.3	Influence du traitement thermique	196
2.3.1	Influence de la température du traitement thermique	197
2.3.2	Influence du temps de traitement thermique	198
2.3.3	Influence de la force appliquée au cours du traitement thermique	199
2.4	Comparaison avec les media non-tissés commerciaux	201
2.4.1	Caractéristiques commerciales	201
2.4.2	Analyse de la structure par observation MEB	201
2.4.3	Mesure d'hydrophobicité	208

2.4.4	Mesure de la dimension des pores	210
2.4.5	Perméabilité à l'eau	212
3	Filtration et régénération	215
3.1	Étude de la filtration	215
3.1.1	Mesures de perméabilité.....	215
3.1.2	Étude du colmatage	216
3.1.3	Analyse de la turbidité du vin après filtration.....	218
3.2	Régénération des non-tissés	218
4	Conclusions du chapitre	220
CONCLUSION GENERALE.....		223
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		229
ANNEXES.....		251

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviations

CA	Acétate de cellulose
CETI	Centre Européen des Textiles Innovants
DCD	Distance entre la filière et le collecteur
DMF	N, N-Diméthylformamide
ICPEES	Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé
IFTS	Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives
MEB	Microscope optique à balayage
MRS	Man, Rogosa, Sharpe
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone
NTU	Unité de turbidité néphélométrique
O.C.T	Solution d'inclusion pour coupes au cryostat
PAN	Polyacrylonitrile
PDA	Polydopamine
PE	Polyéthylène
PEG	Polyéthylène glycol
PES	Polyéthersulfone
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PLA	Acide polylactique
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PSU	Polysulfone
PU	Polyuréthane
PVA	Polyacétate de vinyle
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
YPD	Yeast extract, Peptone, Dextrose

Symbole	Unité	Définition
a_{sv}	m^{-1}	Surface spécifique des particules
a_{sv1}	m^{-1}	Surface spécifique des petites particules
a_{sv2}	m^{-1}	Surface spécifique des grosses particules
u_m	$m.s^{-1}$	Vitesse du fluide
a	m	Rayon du pore
A_p	m^2	Aire surfacique du pore
B	m^2	Perméabilité d'un empilement de particules
B_1	m^2	Perméabilité d'un empilement de petites particules
B_2	m^2	Perméabilité d'un empilement de grosses particules
c	$kg.m^{-3}$	Concentration en particules
D	m	Diamètre de la colonne

D	m	Diamètre de l'hydrocyclone
d_1	m	Diamètre des petites particules
d_2	m	Diamètre des grosses particules
D_i	m	Diamètre d'entrée (alimentation) de l'hydrocyclone
D_o	m	Diamètre de surverse
d_p	m	Diamètre moyen des particules
D_u	m	Diamètre de souverse
E		Rapport $E = \frac{B-B_1}{B_2-B_1}$
Eu		Nombre d'Euler
f		Coefficient de frottement
f_{paroi}		Coefficient de frottement proche de la paroi
G	kg	Masse de solide sec déposé au temps t
g	$m.s^{-2}$	Accélération de la pesanteur
G_s	S	Conductance de surface
H	m	Épaisseur du media
h_k		Constante de Kozeny
i	A	Intensité du courant
J	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$ ou $m.s^{-1}$	Vitesse de perméation par unité de surface
J_0	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$	Vitesse de perméation par unité de surface à t=0
K	$mm^2.s^2$	Constante de la colonne du viscosimètre
l	m	Longueur de la conduite cylindrique
L	m	Distance réellement parcourue par le liquide lors de son écoulement dans un milieu poreux
L	m	Longueur de l'hydrocyclone
l	m	Longueur du vortex finder de l'hydrocyclone
L_p	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$	Perméabilité d'une membrane à un solvant pur
MES	$g.L^{-1}$	Matières en suspension
$M_{\text{échantillon}}$	kg	Masse échantillon inséré dans le pycnomètre
M_{cellule}	kg	Masse pycnomètre
MS	$g.L^{-1}$	Matières sèches
N_1		Nombre de petites particules
N_2		Nombre de grosses particules
p_1	Pa	Pression à l'entrée du filtre
p_2	Pa	Pression à la sortie du filtre
PTM	Pa	Pression transmembranaire
Q_v	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique
R	m^{-1}	Résistance hydraulique
r	m	Rayon de la conduite cylindrique
R	$\Omega.m$	Résistivité électrique de la cellule
r	m	Coordonnées cylindriques
Re		Nombre de Reynolds
R_f	$\Omega.m$	Résistivité électrique du milieu poreux
R_m	m^{-1}	Résistance hydraulique de la membrane
R_{pore}	m	Rayon du pore
R_{plug}	$\Omega.m$	Résistance électrique du bouchon poreux
R_{plug}^h	$\Omega.m$	Résistance électrique du bouchon poreux à forte concentration

S	m ²	Surface efficace
S ₀	m ²	Surface efficace de filtration au temps t=0
S _e	m ²	Section du canal d'écoulement
Stk		Nombre de Stokes
t	s	Temps
U ₀	m.s ⁻¹	Vitesse superficielle du fluide
V	m ³	Volume filtré
\bar{V}_2	m ³	Volume apparent partiel en grosses particules
\bar{V}_1	m ³	Volume apparent des petites particules
\bar{V}'_1	m ³	Volume apparent partiel en petites particules
\bar{V}_2	m ³	Volume apparent des grosses particules
\bar{V}	m ³	Volume « granulaire » ou volume apparent
V _{échantillon}	m ³	Volume de l'échantillon inséré dans le pycnomètre
V _c	m.s ⁻¹	Vitesse centrifuge
V _{cellule}	m ³	Volume pycnomètre
V _{eau versée}	m ³	Volume d'eau versé dans le pycnomètre
V _g	m.s ⁻¹	Vitesse due à la gravité
V _{tot}	m ³	Volume total de l'empilement
w ₁	m ³	Volume d'une petite particule
w ₂	m ³	Volume d'une grosse particule
X ₁		Titre granulaire en petites particules
Y ₁		Titre volumique en petites particules

Symboles grecs

θ	°	Angle de contact (pour un media filtrant)
ε		Porosité du milieu poreux
ε_1		Porosité d'un empilement formé de petites particules
ε_2		Porosité d'un empilement formé de grosses particules
λ_0	S.m ⁻¹	Conductivité de la solution
λ^h	S.m ⁻¹	Conductivité de la solution à forte concentration
λ_{pore}	S.m ⁻¹	Conductivité du pore
λ^h_{pore}	S.m ⁻¹	Conductivité du pore à forte concentration
ρ_1	kg.m ⁻³	Masse volumique du fluide
ρ_p	kg.m ⁻³	Masse volumique de la particule
μ	Pa.s	Viscosité dynamique
ε_0	A ² .s ⁴ .kg ⁻¹ .m ⁻³	permittivité du vide
ε_r		constante diélectrique
I _c	A	Courant de conduction
I _s	A	Courant d'écoulement
ΔI_s	A	Différence de courant
ΔP	Pa	Différence de pression
ΔV_s	V	Différence de potentiel
ζ	V	Potentiel zéta
θ	°	Angle de l'hydrocyclone
γ		Tension interfaciale
ω	rad.s ⁻¹	Vitesse de rotation

v	m.s^{-1}	Vitesse caractéristique de l'hydrocyclone
α	m^{-1}	Résistance spécifique du gâteau
γ	-	Facteur de forme, $\gamma = 1$ pour des pores cylindriques
ν	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Viscosité cinématique
ρ	kg.m^{-3}	Masse volumique
τ	-	Tortuosité
ψ	-	Coefficient de sphéricité

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Les différents partenaires du projet CLARIFIL	3
Figure 2 Résumé des mécanismes de rétention durant la filtration tangentielle.....	13
Figure 3 Perméabilité d'un mélange binaire de sphères (pour $B_2/B_1 = 25$), mélange en ségrégation maximale	22
Figure 4 Variation de la perméabilité d'un mélange binaire de sphères en fonction de sa composition et du rapport des surfaces spécifiques.....	23
Figure 5 Cas où $V1'$ est nul	24
Figure 6 Cas où $V2' = w2$	24
Figure 7 Variation du volume apparent en fonction du titre « granulaire » dans le cas d'un mélange binaire de grains sphériques (extrait de Ben Aïm & Le Goff, 1968)	25
Figure 8 Représentation de la tortuosité.....	27
Figure 9 Procédé de fabrication de non-tissés Spunbond	33
Figure 10 Procédé de fabrication de non-tissés Meltblown	34
Figure 11 Nombre de brevets recensés par Google Patent (accédé en Novembre, 2016)	35
Figure 12 Procédé de fabrication de non-tissés par électrospinning.....	37
Figure 13 Écoulement dans un hydrocyclone	50
Figure 14 Nombres caractéristiques des hydrocyclones	51
Figure 15 Courbe de partage des particules	51
Figure 16 Schéma de montage utilisé pour mesurer la tortuosité des milieux poreux granulaires.....	63
Figure 17 Mode de mesure du potentiel d'écoulement	64
Figure 18 Matériel utilisé pour les observations de la précouche	66

Figure 19 Observation à la loupe binoculaire d'un échantillon de précouche incluse dans l'agar et taillée	67
Figure 20 Coupe de tranche fine de précouche.....	68
Figure 21 Exemple d'image obtenue par le scanneur de lame (mélange D30+D80).....	68
Figure 22 Méthode de mesure de l'hydrophilicité/hydrophobicité (Causserand, 2006) .	71
Figure 23 Représentation graphique $J=f(PTM)$	71
Figure 24 Poromètre IFTS	72
Figure 25 Principe de mesure porométrie.....	72
Figure 26 Type de résultats extrait de « Le Poromètre Fluide – Fluide : L'appareil capable de caractériser les pores des membranes jusqu'aux plus petits à 2 nm » (Sirvain, 2015).....	73
Figure 27 Schéma de fonctionnement de la Bombe Dicalite	74
Figure 28 Schéma de fonctionnement du module de filtration.....	75
Figure 29 Pilote de filtration sur précouche	76
Figure 30 Schéma fonctionnel du filtre à précouche.....	76
Figure 31 Filtre Béarnais Filtration	77
Figure 32 Installation de filtration pour mesurer la perméabilité des non-tissés très perméables.....	78
Figure 33 Variabilité de la quantité initiale de levures en solution modèle	83
Figure 34 : Diagramme de régénération	84
Figure 35 : Composants permettant l'assemblage de l'hydrocyclone	86
Figure 36 Installation du pilote d'hydrocyclonage	87
Figure 37 Schéma de l'hydrocyclone utilisé pour la modélisation	89
Figure 38 Maillage de la partie supérieure de l'hydrocyclone.....	90

Figure 39 Masse volumique des particules	97
Figure 40 Diamètres médians (d_{50}) des particules testées	98
Figure 41 Comparaison diamètre médian (d_{50}) et mode des particules testées	99
Figure 42 Distributions granulométriques de mélanges de Rilsan [®] D30 et D80.....	100
Figure 43 Distributions granulométriques des différents grades de DiatomyI [®]	100
Figure 44 Distributions granulométriques des différents Rilsan [®]	101
Figure 45 Distributions granulométriques des différents Orgasol [®]	102
Figure 46 Observation de la fraction de particules Orgasol 2 de diamètre 1 – 2 μm ...	102
Figure 47 Comparaison des différentes distributions granulométriques	103
Figure 48 Etendue des distributions de dimension de particules en fonction du matériau	104
Figure 49 Etendue suivant les différents grades de particules.....	104
Figure 50 Formes caractéristiques des DiatomyI [®] P2.....	105
Figure 51 Forme des particules de Rilsan [®] (D80, x70).....	106
Figure 52 Forme des particules d'Orgasol [®] (Microscope optique, x100)	106
Figure 53 Analyse du facteur de sphéricité (ex. Rilsan T).....	107
Figure 54 Comparaison des distributions granulométriques des D20 et des P2.....	110
Figure 55 Comparaison des distributions granulométriques de D20 et D60	111
Figure 56 Comparaison des distributions granulométriques de ES et D30 avec D60 ..	112
Figure 57 Corrélation entre sphéricité et porosité des dépôts de particules.....	113
Figure 58 Porosité du mélange Org1 +D80 en fonction de la proportion en Org1	115
Figure 59 Porosité du mélange D50+D80 en fonction de la proportion en D50	116
Figure 60 Porosité du mélange de Rilsan D30+D80 en fonction de la proportion en D30	116

Figure 61 Résultats de perméabilité pour les différentes particules testées	118
Figure 62 Influence de la recirculation sur la perméabilité	119
Figure 63 Influence du mode de dépôt sur la perméabilité	120
Figure 64 Evolution de la perméabilité en fonction de la proportion en petites particules (Rilsan® D30, Rilsan® D50 et Orgasol® 1) par rapport aux grosses particules Rilsan D80	121
Figure 65 Application des modèles en ségrégation maximale aux mélanges	122
Figure 66 Application du modèle en ségrégation minimale aux mélanges	123
Figure 67 Observation au microscope optique de l'empilement de 10% D50 + 90% D80	124
Figure 68 Observation au microscope optique de l'empilement de 70% D50 + 30% D80	124
Figure 69 Observation au microscope optique de l'empilement des mélanges D30+D80	125
Figure 70 Observation au MEB de l'empilement du mélange $Y_1=0,5$ de Org1+D80 ..	125
Figure 71 Variation de $\Delta P/h$ en fonction de U_0 pour différents mélanges de particules	126
Figure 72 Relation entre tortuosité et porosité pour divers types de particules	128
Figure 73 Influence de la recirculation sur les valeurs de tortuosité	129
Figure 74 Influence de la fraction en petites particules sur la tortuosité	130
Figure 75 Potentiel zéta des différents grades de Diatomyl® testées.....	131
Figure 76 Potentiel zéta des différents grades de Rilsan® et Orgasol®	131
Figure 77 Variation du potentiel zéta au pH du vin pour les Rilsan® et Orgasol®	132
Figure 78 Potentiel zéta des mélanges de Rilsan®	133
Figure 79 Potentiel zéta du mélange Orgasol® et Rilsan®	133

Figure 80 Impact de la mise en contact des particules sur les propriétés chimiques du vin	137
Figure 81 Impact de la mise en contact des particules sur les propriétés chromatiques du vin (IPT = indice des polyphénols totaux, IC = intensité colorante et IC' = intensité colorante modifiée)	138
Figure 82 Evolution de la vitesse de filtration du vin en fonction du temps de filtration	141
Figure 83 Analyse du colmatage au cours de la filtration sur précouche de Rilsan® en fonction du reps A - Blocage complet, B – Blocage intermédiaire, C – Blocage standard et D – Filtration sur gâteau.....	142
Figure 84 Représentation graphique de $d^2t/dV^2=f(dt/dV)$ selon la toile reps.....	143
Figure 85 Influence de la taille des pores de la toile reps sur la réduction de turbidité (Turbidité initiale = 100 NTU)	144
Figure 86 Influence de la taille des pores de la toile reps sur la réduction.....	144
Figure 87 Représentation des résistances hydrauliques ($R_{colmatage}$) en fonction de la fraction volumique en particules D30.....	145
Figure 88 Rétention en levures en fonction du type de mélange d'adjuvants (Population initiale en levures 6 log UFC/mL)	146
Figure 89 Abattements de levures en fonction de la population initiale	147
Figure 90 Influence de la proportion en petites particules sur la rétention en levures.	149
Figure 91 Corrélation entre les propriétés structurales de la précouche et l'efficacité de rétention en levures.....	150
Figure 92 Relation entre la perméabilité et la rétention en levures	150
Figure 93 Relation entre la tortuosité et la rétention en levures	150
Figure 94 Analyse du colmatage lors de la filtration sur précouche de Diatomyl® P2 (1,05 ± 0,1 Da)	152
Figure 95 Comparaison des courbes granulométriques des Rilsan propres et après filtration	153

Figure 96 Analyse du débit lors de la filtration sur précouche de Rilsan® D30 + D80	154
Figure 97 Influence de la filtration sur la population en levures (A) et bactéries acétiques (B)	155
Figure 98 Influence de la filtration sur la filtrabilité du vin.....	156
Figure 99 Influence de la filtration sur la turbidité du vin	157
Figure 100 Evolution de l'intensité colorante modifiée (A), de l'indice des polyphénols totaux (B) et des tanins (C)	158
Figure 101 Influence de la filtration sur la quantité en protéines	159
Figure 102 Influence de la filtration sur la quantité de polysaccharides	160
Figure 103 Evolution de la couleur des Rilsan® au cours de l'extraction	165
Figure 104 Distributions granulométriques des poudres avant et après filtration	166
Figure 105 Distributions granulométriques des poudres sales et des résidus extraits ..	167
Figure 106 Distribution granulométrique (A) et potentiel zêta (B) des Rilsan® D80 avant et après régénération chimique	168
Figure 107 Efficacité des différentes configurations de l'hydrocyclone.....	171
Figure 108 Efficacité de l'hydrocyclone en fonction de différentes pressions	172
Figure 109 Distributions granulométriques des particules récupérées dans les différentes fractions de l'hydrocyclone.....	173
Figure 110 Convergence des résidus au cours des itérations	176
Figure 111 Profil de pression dans l'hydrocyclone.....	177
Figure 112 Profil de vitesses axiales au sein de l'hydrocyclone	178
Figure 113 Vitesses tangentielles (m/s) en fonction des lignes de l'hydrocyclone étudié et de la position radiale.....	179
Figure 114 Représentation de la séparation des particules en fonction de leur diamètre	180

Figure 115 Trajectoires des particules de Rilsan®	181
Figure 116 Influence de la vitesse de l'air sur le diamètre moyen des fibres pour différents débits de polymère (Extrait de Haynes, 1991)	190
Figure 117 Observation du support Spunbond.....	193
Figure 118 Observation MEB des media D100 (A) et D500 (B)	194
Figure 119 Echantillons de media électrospinnés D100 après analyse de dimension de pores	194
Figure 120 Echantillons de media électrospinnés D500 après analyse de dimension de pores	194
Figure 121 Mesure de porométrie des media D500 formés par électrospinning.....	195
Figure 122 Influence du diamètre des fibres d'électrospinning sur le diamètre des pores (Wang et al., 2012)	195
Figure 123 Influence de la température du traitement thermique sur la dimension des pores des media D500.....	197
Figure 124 Influence de la durée du traitement thermique sur la perméabilité des media D500	199
Figure 125 Influence de la force appliquée sur le media au cours du traitement thermique sur la dimension des pores (A) et sur les perméabilités (B) pour les media D500	200
Figure 126 Diamètre des fibres des media Spurtex® mesurés par observation MEB....	203
Figure 127 Analyse de la structure des media FINETEX par observation MEB	207
Figure 128 Observation du voile d'électrospinning des media FINETEX.....	208
Figure 129 Angle de contact des différents media commerciaux formés par électrospinning	208
Figure 130 Courbes de porométrie pour les media FINETEX	211
Figure 131 Perméabilité à l'eau de media formés par électrospinning	212
Figure 132 Relation entre la dimension de pores et le diamètre de fibres.....	213

Figure 133 Relation entre la dimension de pores et le diamètre de fibres (Zoom sur les dimensions de pores entre 0 et 2 μm)	214
Figure 134 Comparaison des valeurs de perméabilité à l'eau des media Finetex et de membranes en acétate de cellulose.....	215
Figure 135 Flux de perméation au cours du temps pour les différents media testés....	216
Figure 136 Détermination du coefficient n des lois de colmatage	217
Figure 137 Réduction de la turbidité au cours de la filtration.....	218
Figure 138 Perméabilité à l'eau des media après 2 cycles filtration/régénération	219

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I Catégories de filtration	7
Tableau II Mode de filtration	8
Tableau III Les différentes formes des lois de la filtration (ΔP constante)	12
Tableau IV Les différents filtres utilisés en œnologie.....	13
Tableau V Caractéristiques de Crosspure®	17
Tableau VI Membranes formés par électrospinning commercialisées pour la filtration des liquides	43
Tableau VII Composition moyenne des vins en particules et macromolécules (Extrait des Techniques de l'Ingénieur (2000)).....	45
Tableau VIII Correspondance entre appréciation visuelle et mesure de la turbidité (NTU) (Romat et al., 1986)	46
Tableau IX Avantages et inconvénients de l'utilisation des hydrocyclones	54
Tableau X Données commerciales de caractérisation des Diatomyl®	57
Tableau XI Données commerciales de caractérisation des Rilsan®	58
Tableau XII Correspondance Rilsan® colorés	65
Tableau XIII Références et caractéristiques commerciales des membranes de filtration	68
Tableau XIV Références commerciales et caractéristiques de media non-tissés testés...	69
Tableau XV Paramètres opératoires étudiés pour la production de non-tissés Meltblown	69
Tableau XVI Paramètres opératoires étudiés pour la production de non-tissés électrospinning	70
Tableau XVII Protocole de nettoyage des media filtrants plans.....	73
Tableau XVIII Composition de la solution hydroalcoolique	82

Tableau XIX Plan d'essais pour tester les conditions de fonctionnement de l'hydrocyclone	86
Tableau XX Proportions idéales pour un hydrocyclone	88
Tableau XXI Caractéristiques de l'alimentation	92
Tableau XXII Résultats d'analyse des courbes de distribution granulométrique.....	103
Tableau XXIII Sphéricité des particules étudiées.....	108
Tableau XXIV Surface spécifique des particules	108
Tableau XXV Porosité des dépôts monoparticules	112
Tableau XXVI Schématisation de l'organisation des particules Org1 +D80	115
Tableau XXVII Schématisation de l'organisation des particules D50+D80	117
Tableau XXVIII Tortuosité des empilements granulaires en fonction du mélange de particules	127
Tableau XXIX Propriétés physiques des particules	139
Tableau XXX Coefficients de corrélation des lois de colmatage en fonction de la toile reps.....	141
Tableau XXXI Relation entre la réduction en levures et la perméabilité des adjuvants testés	148
Tableau XXXII Résultats des analyses sensorielles.....	161
Tableau XXXIII Caractéristiques des résidus extraits des Rilsan® sales.....	165
Tableau XXXIV Étude des débits pour différentes configurations d'hydrocyclones....	170
Tableau XXXV Analyse statistique de l'influence des paramètres de l'hydrocyclone sur l'efficacité de séparation	171
Tableau XXXVI Configuration de l'hydrocyclone du Test 6.....	171
Tableau XXXVII Étude des débits pour différentes pressions de fonctionnement	172
Tableau XXXVIII Paramètres d'entrée du logiciel HYDROCYCLONE DESIGN.....	174

Tableau XXXIX Configuration optimale théorique obtenue par HYDROCYCLONE DESIGN	174
Tableau XL Caractéristiques du maillage utilisé pour la modélisation	175
Tableau XLI Spectre du facteur de distorsion.....	175
Tableau XLII Valeurs de résidus de la modélisation par eau pure	176
Tableau XLIII Comparaison des résultats obtenus par la Simulation à ceux du logiciel Hydrocyclone design.....	177
Tableau XLIV Séparation des Rilsan® et des impuretés par l'hydrocyclone.....	180
Tableau XLV Résultats de caractérisation des media Meltblown.....	186
Tableau XLVI Résultats de caractérisation des Nano-Meltblown	191
Tableau XLVII Influence de la durée du traitement thermique sur le diamètre des pores (D500) à une température de 150°C	198
Tableau XLVIII Caractéristiques commerciales des media Spur et Finetex formés par électrospinning	201
Tableau XLIX Épaisseurs mesurées par imagerie MEB des media Spurtex®.....	202
Tableau L Observation MEB des coupes transversales des media Spurtex®.....	203
Tableau LI Observation de la couche filtrante formés par électrospinning des media Spurtex®	205
Tableau LII Épaisseurs mesurées par imagerie MEB des media FINETEX	206
Tableau LIII Diamètres des fibres des différentes couches des media FINETEX	206
Tableau LIV Dimensions de pores moyenne et maximale des media Spurtex®.....	210
Tableau LV Dimensions de pores moyenne et maximale des media FINETEX	211
Tableau LVI Dimensions de pore des membranes en acétate de cellulose	215
Tableau LVII Coefficients de corrélation des différents modèles de colmatage.....	217

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Pour le consommateur, un vin de qualité est un vin brillant et limpide. L'obtention d'un tel vin se fait généralement par filtration. Différents types de filtration sont utilisés : la filtration dégrossissante permet d'éliminer des particules de taille supérieure à plusieurs dizaines de microns, la filtration clarifiante permettant de retenir des particules allant d'une dizaine à quelque microns et enfin la filtration stérilisante qui stabilise le vin microbiologiquement et élimine les petites particules. Pour effectuer ces filtrations, différentes techniques sont disponibles et le choix est laissé au viticulteur. Parmi ces techniques, deux sont majoritairement utilisées : la filtration sur précouche pour des filtrations grossières ou clarifiantes et la microfiltration tangentielle pour la stabilisation microbiologique.

La filtration sur précouche avec alluvionnage est la technique la plus utilisée pour les étapes de clarification. Ce procédé nécessite l'utilisation d'adjuvants de filtration pour la formation de la précouche qui servent de media filtrant. Au cours de la filtration, les adjuvants sont également apportés en continu au liquide à filtrer afin de ralentir le colmatage. Parmi les adjuvants de filtration utilisés en œnologie, il y a les perlites, les celluloses et majoritairement les diatomites. Ces particules constituées de silice sont issues de roches provenant de la fossilisation des diatomées. Elles sont poreuses et permettent de réaliser des filtrations dégrossissantes des moûts et des lies, clarifiantes des vins bruts et quasi-stérilisante des vins avant mise en bouteille, selon le grade utilisé. Par conséquent, la quantité de diatomées utilisée en France pour la filtration des vins est importante et a été estimée à 10 000 tonnes par an.

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée en œnologie. Avec des diamètres de pores moyens de 0,2 μm , la microfiltration tangentielle peut intervenir aux différents stades de l'élaboration et de stabilisation des vins : pour le mutage des vins doux ou liquoreux par élimination des levures, pour la stabilisation microbiologique précoce des vins où le risque de développement de microorganismes indésirables (*Brettanomyces*) est important. D'autre part, la filtration membranaire est de plus en plus utilisée avant embouteillage en alternative à la succession de 2 filtrations : la filtration par alluvionnage suivit une filtration finale sur plaques ou cartouches. C'est d'ailleurs cette application qui est la plus courante. La faible porosité des membranes disponibles limite aujourd'hui les rendements des installations industrielles. De plus, les membranes en polymères utilisées ne sont pas disponibles en matériaux biosourcés.

La question environnementale est de plus en plus présente dans la filière œnologique, car lors de l'élaboration des vins, de nombreux déchets sont formés (pesticides, effluents vinicoles, déchets solides (résidus de vinification, de filtration, etc.)). Des solutions pour la diminution des déchets et leur valorisation sont déjà proposées. Ainsi, la réduction des quantités de pesticides passe par des suivis d'évolution des maladies, notamment par l'utilisation de drones (Griffiths et al., 2017) ou d'outils internet comme Optidose® (IFV, 2010) pour ne traiter que lorsque cela est vraiment nécessaire; ou encore l'utilisation d'alternatives comme les phéromones, entraînant la saturation artificielle de l'atmosphère du vignoble en phéromones femelles, ce qui va empêcher les mâles de localiser les femelles et limiter les pontes ou encore des répulsifs de ponte (INRA, 2017). Pour les résidus de vinification tels que les marcs, les bourbes ou les lies, des voies de valorisation existent pour l'industrie cosmétologique, pharmaceutique, agroalimentaire. Les déchets de filtration (précouche, plaques) ne sont pas valorisables et les demandes énergétiques de la filtration ne sont pas négligeables. De plus, des questions de santé humaine sont également soulevées avec l'utilisation des adjuvants de filtration siliceux.

En effet, la structure cristalline des diatomites, associée à leur nature pulvérulente, engendre des risques écotoxicologiques lors de leur utilisation. Depuis 2002, les résidus de filtration contaminés ne sont plus acceptés en décharge et la régénération de ces matériaux n'est pas réalisable, car leur distribution de taille de particules et leur perméabilité sont modifiées, ce qui empêche leur possibilité de réutilisation (Loi juillet 1992 N° 646-92). Aujourd'hui, le traitement, la récupération et le rejet sont devenus des problèmes de plus en plus importants.

Ce travail a pour objectif de proposer un matériau alternatif aux diatomites, engendrant moins de pollution, puisque biosourcé et régénérable, disponible en différentes granulométries afin de pouvoir réaliser les différents types de filtration, compatible avec les procédés et les infrastructures déjà existantes et qui soit utilisable pour la filtration des vins.

Pour cela les Rilsan®, constitués de Polyamide 11, un polyamide biosourcé issu de l'huile de ricin, sont testés comme candidats. Les Rilsan® sont aujourd'hui proposés en différentes distributions de tailles de particules qui seraient compatibles avec les filtrations souhaitées dans le cas du vin. Les Rilsan® pris seuls et en mélanges binaires sont caractérisés en termes de formes, de caractéristiques granulométriques, etc. Ces particules sont ensuite utilisées pour former des dépôts qui sont analysés en termes d'empilement, perméabilités, porosités, charges de surface, etc. Enfin, leur efficacité en tant qu'adjuvant est évaluée lors de la filtration sur précouche. Différentes échelles sont considérées, de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. Après utilisation, différentes

techniques de nettoyage chimique et physique (hydrocyclonage) sont testées afin de permettre leur réutilisation.

Dans le cas de la microfiltration tangentielle, une augmentation des débits est recherchée afin de diminuer le nombre de cycles de nettoyage et la taille des installations. Le développement actuel de filaments sub-microniques notamment par les techniques de non-tissés ouvre des possibilités intéressantes pour la filtration des liquides. Ces structures, initialement développées pour la filtration de l'air, sont des voiles de fibres présentant de nombreux avantages comme une forte perméabilité, une forte porosité, une structure de pores interconnectés et une large surface spécifique (Nayak et al., 2012; Ward, 2005). Différentes techniques de fabrication de non-tissés voies fondues Meltblown et Nano-Meltblown sont étudiées afin de fabriquer des media pour la microfiltration du vin avec une porosité supérieure à 60 %. Le développement de tels media permettrait d'augmenter le rendement des installations de 30 à 70 % et/ou de diminuer les pressions utilisées pour un rendement similaire afin de limiter le colmatage. Une autre technique émergente, l'électrospinning, est également étudiée pour former des fibres d'un diamètre d'une centaine de nanomètres avec pour but d'obtenir des dimensions de pores de 0,2 à 0,8 μm . L'utilisation du polyamide 11 biosourcé est étudié pour la fabrication de ces nouveaux media. Tous ces nouveaux media sont testés pour la filtration du vin.

Le travail présenté s'inscrit dans le cadre du projet FUI CLARIFIL porté par la société ARKEMA, regroupant 9 partenaires (Figure 1).

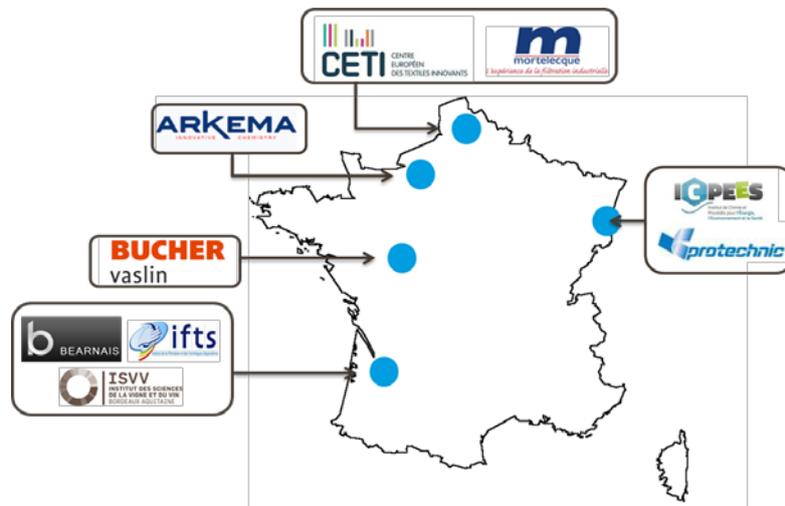


Figure 1 Les différents partenaires du projet CLARIFIL

Ce projet a pour objectifs le développement de solutions en remplacement aux diatomites et aux membranes de microfiltration afin de proposer une filtration des

liquides plus durable (économiquement, socialement et écologiquement) par le développement de deux nouveaux media filtrants : les Rilsan® et les media non-tissés.

PARTIE 1 : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1 La filtration

1.1 Principe de la filtration

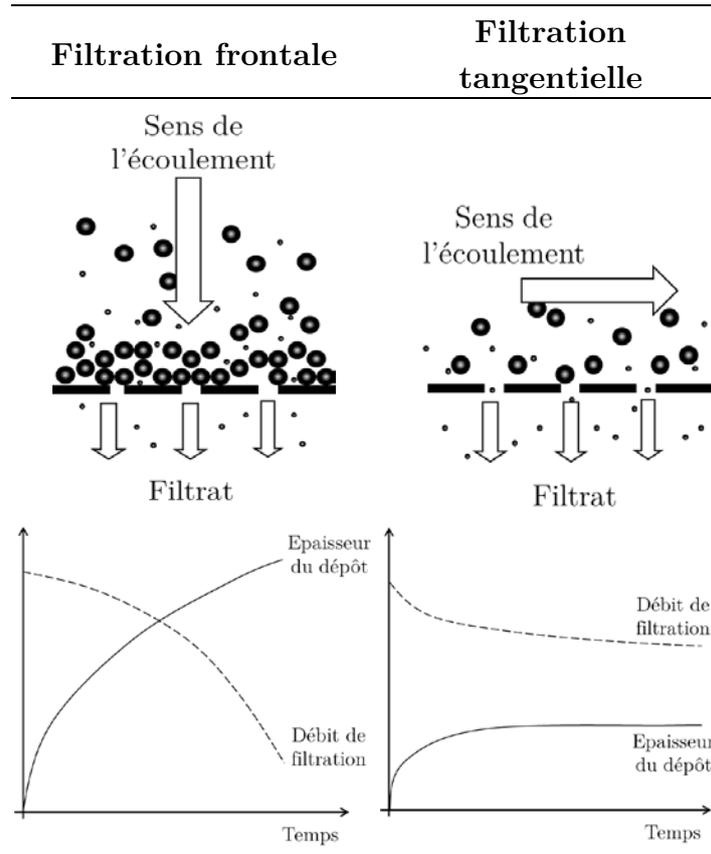
La filtration est un procédé de séparation solide-liquide, les particules contenues dans une suspension sont retirées grâce à un media filtrant. Suivant la taille des particules retenues, il est possible de définir le seuil de coupure du media filtrant (Tableau I).

Tableau I Catégories de filtration

Taille (μm)	>10	1	0,1
Éléments retenus	Levures Algues Pollens Particules	Bactéries	Molécules
Type de filtration			

Les procédés de filtration se distinguent également suivant le mode de fonctionnement : frontal ou tangentiel (Tableau II). Dans le premier cas, le liquide à filtrer est amené perpendiculairement à la surface de filtration, on parle de filtration frontale. Dans ce type de filtration, les particules à éliminer s'accumulent sur et/ou dans le filtre causant une diminution du débit de filtration au cours du temps. Dans le second cas, le liquide à filtrer circule parallèlement au media filtrant, on parle de filtration tangentielle. Le cisaillement provoqué par l'écoulement tangentiel permet de prévenir l'accumulation de matière à la surface de la membrane pour obtenir des débits plus constants dans le temps (Aimar et al., 2010). Les conditions opératoires influencent la filtration. Par exemple, la pression peut affecter la taille et la forme des particules (déformation des bactéries lors de filtration sous l'action de la pression (Lebleu et al., 2009; Marty et al., 2014) ; la concentration en particules peut modifier les interactions entre particules ou entre particules et media filtrant (Peri et al., 1991).

Tableau II Mode de filtration



Quel que soit le type de filtration, l'écoulement au sein du media est considéré comme laminaire. Les media filtrants sont caractérisés par leur perméabilité, B exprimée en m^2 , c'est-à-dire leur capacité à laisser passer plus ou moins facilement un solvant. Elle dépend de la structure du media (dimension des pores, tortuosité, épaisseur du matériau, etc.) et est calculée à partir de la loi de Darcy (1).

$$J = \frac{B \Delta P}{\mu H} \quad (1)$$

Avec J , le flux volumique ($m \cdot s^{-1}$ ou $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), μ , la viscosité du fluide s'écoulant à travers le filtre (filtrat) (Pa.s), ΔP , la différence de pression appliquée de part et d'autre du media filtrant (Pa) et H , l'épaisseur du media (m).

Dans le cas des média filtrant membranaire, la perméabilité est notée L_p et désigne un débit par surface de membrane et par unité de pression appliquée. Elle est généralement exprimée en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ (équation 2). Cela permet d'évaluer rapidement la performance de la membrane.

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (2)$$

1.2 Mécanismes de colmatage

Au cours de la filtration, différents mécanismes de rétention interviennent généralement simultanément et entraînent l'accumulation de matière à la surface du filtre. Si cette accumulation est temporaire et disparaît par simple relâchement de la pression de filtration ou un rétrolavage, on parle de polarisation de concentration ou colmatage réversible. Si un nettoyage mécanique ou chimique est nécessaire pour retrouver les propriétés filtrantes, on parle de colmatage irréversible (Daufin et al., 1998). Le colmatage peut être externe (sur le media filtrant) ou interne (dans l'épaisseur du filtre) (Belfort et al., 1994; Daufin et al., 1998). De nombreux travaux ont étudié le colmatage permettant la mise en évidence de différents modèles. Hermans et Bredée dès 1936 ont proposé des lois de filtration qui ont été souvent reprises par les chercheurs et sont à la base des lois de la filtration classique encore très utilisées (El Rayess et al., 2012; Overton et al., 2017; Yang et al., 2017). Le colmatage peut être décrit selon quatre lois. Les particules sont retenues soit à la surface du media filtrant (loi de blocage complet et loi de blocage intermédiaire), soit à l'intérieur des pores (loi standard), soit forment un dépôt sur la surface (loi de filtration sur gâteau) (Tableau III).

Dans le cas où les particules sont retenues en surface, la concentration en particules à retenir est considérée comme faible, n'entraînant pas la formation d'un gâteau à la surface du filtre. La résistance à l'écoulement du filtre est alors considérée constante ; en revanche, le colmatage est modélisé par la diminution de la surface efficace du filtre et par l'équation :

$$S = S_0 - f(V) \quad (3)$$

Avec, S_0 la surface efficace au temps $t=0$ et $f(V)$ la perte de surface, proportionnelle au volume filtré. Ainsi, pour :

- le **blocage complet des pores** : toutes les particules arrivant dans la solution à filtrer sont arrêtées par le filtre et participent au blocage des pores. La surface colmatée est proportionnelle au volume de liquide filtré.

$$J = J_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (4)$$

avec J_0 le flux initial et k_1 en s^{-1} .

- le blocage intermédiaire des pores : chaque particule qui se dépose ne réduit pas forcément la surface filtrante effective, mais on s'intéresse ici à la probabilité pour qu'une particule obture un pore.

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_2 t \quad (5)$$

avec k_2 en m^{-1} .

Dans le cas du **blocage standard** ou **blocage progressif des pores** : les particules se déposent sur la paroi interne des pores. Au fur et à mesure de la filtration, le diamètre effectif du pore diminue proportionnellement au volume filtré.

$$J = \frac{J_0}{(1 + k_3 t)^2} \quad (6)$$

avec k_3 en s^{-1} .

En **filtration sur gâteau**, les propriétés structurales du filtre ne varient pas, mais on considère la formation d'un dépôt à la surface de ce dernier, proportionnel au volume filtré, induisant une résistance à l'écoulement. La résistance à l'écoulement devient alors :

$$R = R_m + f(V) \quad (7)$$

Avec R_m la résistance induite par le media filtrant et $f(V)$ la fonction modélisant l'augmentation de résistance liée au dépôt.

En introduisant la notion de résistance spécifique du gâteau, notée α , et correspondant à la résistance induite par unité de masse de gâteau sec déposé sur une surface unitaire et si G représente la masse de solides secs déposés au temps t , on peut écrire :

$$f(V) = \frac{\alpha G}{S} \quad (8)$$

En remplaçant dans l'équation (7), on obtient :

$$R = R_m + \frac{\alpha G}{S} \quad (9)$$

Il est possible de relier G au volume V filtré en considérant c la concentration en particules :

$$G = cV \quad (10)$$

En combinant les équations (7), (9) et (10), et comme par définition $Q=dV/dt$, la relation suivante peut être établie :

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{S\Delta P}{\mu(R_m + kV)} \quad (11)$$

Avec

$$k = \frac{\alpha c}{S} \quad (12)$$

En prenant l'inverse de l'équation (11):

$$S \frac{dt}{dV} = \frac{\mu R_m}{\Delta P} + \frac{\mu k V}{\Delta P} \quad (13)$$

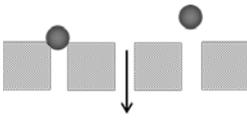
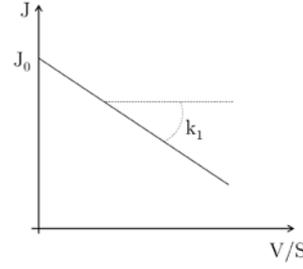
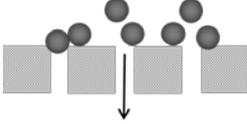
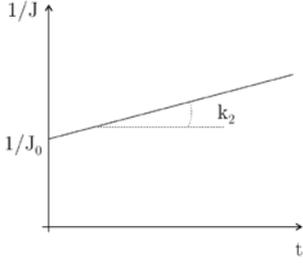
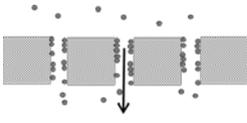
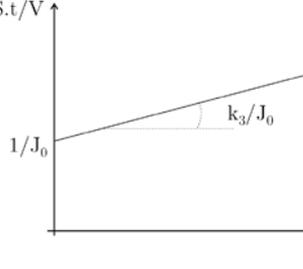
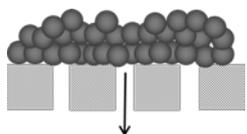
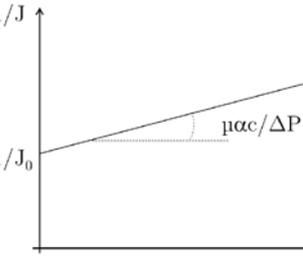
Qui peut également s'écrire :

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + \frac{\mu \alpha c V}{\Delta P S} \quad (14)$$

Au cours de la filtration, il est classique de constater que la filtration suit d'abord une loi standard puis une loi de filtration sur gâteau dû à l'accumulation de particules au niveau du filtre. Il est important de rappeler que ces lois ont été établies dans le cas d'une filtration frontale, même si elles sont appliquées dans certains cas pratiques à la filtration tangentielle (El Rayess et al., 2012; Yazdanshenas et al., 2010).

Dans le cas de la filtration tangentielle, une accumulation de macromolécules a lieu au niveau de la membrane et conduit à la formation d'une surconcentration, appelée polarisation de concentration. Si la concentration en espèces retenues atteint une concentration critique, il peut avoir un changement de phase et la couche passe de l'état liquide à l'état solide (limite de solubilité du composé). Une couche de gel se forme à la surface de la membrane peu perméable à tous les solutés (Aimar et al., 2010; Loulergue, 2012).

Tableau III Les différentes formes des lois de la filtration (ΔP constante)

	Représentation	Fonction	Représentation graphique
Loi blocage complet des pores		$J = J_0 - k_1 \frac{V}{S}$	
Loi blocage intermédiaire des pores		$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_2 t$	
Loi blocage standard		$\frac{t}{V} S = \frac{1}{J_0} + \frac{k_3}{J_0} t$	
Loi filtration sur gâteau		$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + \frac{\mu \alpha c V}{\Delta P S}$	

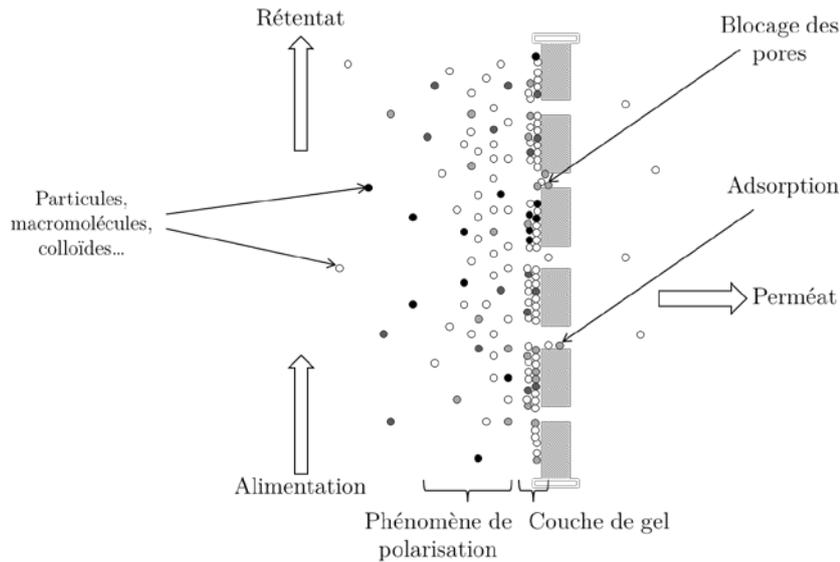


Figure 2 Résumé des mécanismes de rétention durant la filtration tangentielle

Ainsi, les différents phénomènes de rétention peuvent être résumés par : l'adsorption, le colmatage interne par des particules, le dépôt de particules à la surface ou la formation de gâteau et la polarisation de concentration.

La filtration est une opération unitaire très utilisée dans l'industrie alimentaire que ce soit dans l'industrie laitière ou l'industrie des boissons : eau, jus de fruits, vin, bière, etc (Soro, 2012; Venturini Filho et al., 2003). Les procédés de filtration étudiés dans cette thèse ont été appliqués à la filtration du vin. Seuls les media filtrants assurant de la microfiltration seront ensuite développés.

1.3 Les media filtrants

Tableau IV Les différents filtres utilisés en œnologie

	Type de filtre	Media filtrants utilisés
Filtres à adjuvants de filtration	Filtre à alluvionnage continu	Adjuvants de filtration
	Filtre-presse	
	Filtre rotatif sous vide	
	Filtre à plaques	
	Filtre lenticulaire	Plaques ou lentilles de filtration (Cellulose + adjuvants de filtration)
Filtre avec autres media filtrants	Filtre à cartouches	Cartouches de filtration milieu épais ou membranes
	Filtre tangentiel	Membranes organiques, Membranes inorganiques

Différents filtres peuvent être utilisés afin de réaliser les étapes de filtration. Ces filtres peuvent être séparés en deux catégories : ceux utilisant des adjuvants de filtration et les autres media filtrants. Le Tableau IV présente les différents filtres ainsi que le type de media filtrant utilisé.

2 Les media de filtration granulaires

2.1 Les adjuvants de filtration

Dans le cas de la filtration sur précouche, la première étape est la formation de la précouche. Les reps ou bougies pour les filtres à précouche, ou toile dans le cas des filtres-presses et rotatif sous vide servent de support à la formation de cette dernière. Elle est composée d'adjuvants de filtration et est idéalement réalisée avec de l'eau. Une fois la précouche déposée sur le support, la filtration peut commencer. Afin d'éviter un colmatage trop brusque et rapide du media filtrant, des adjuvants de filtration sont ajoutés tout au long du cycle de filtration, on parle d'alluvionnage continu. Cela permet de renouveler en permanence la couche superficielle du media filtrant, permettant de favoriser le colmatage en profondeur et ainsi de prolonger le cycle de filtration (Ribéreau-Gayon et al., 2012). La quantité d'adjuvants ajoutée pour l'alluvionnage est de l'ordre de 20 à 200 g/hL et dépend du liquide à filtrer. La pression, faible au départ, augmente progressivement en fonction de l'alluvionnage. Ce dernier doit être contrôlé : un alluvionnage trop faible entraîne un colmatage rapide, une pression qui augmente rapidement et de façon trop brusque et un cycle de filtration fortement raccourci ; à l'inverse, un alluvionnage trop important permet une faible élévation de la pression, mais le cycle de filtration est souvent raccourci, car la chambre de filtration est remplie plus rapidement par les adjuvants (Ribéreau-Gayon et al., 2012).

2.1.1 Adjuvants de filtration classiques

Pour être considérées comme de bons adjuvants de filtration, les particules doivent : avoir une surface spécifique faible (forme et dimension des particules) ; être incompressibles (rigidité du matériau) ; être inertes chimiquement (polyvalence des applications) (Rivet, 1981).

Les diatomites

Les diatomites sont des roches sédimentaires siliceuses formées par l'accumulation de carapaces d'algues microscopiques fossilisées : les diatomées. Après extraction de la roche, celle-ci subit différents traitements afin d'obtenir une poudre siliceuse. Suivant

les traitements effectués, différents grades de diatomites sont déterminés (Boittelle, 2005; Ribéreau-Gayon et al., 2012; Rivet, 1981) :

- **Les diatomites naturelles**, de couleur grise, sont broyées puis séchées. Ces poudres ont une granulométrie très faible, donnant des filtrations très serrées. De plus, elles peuvent contenir une petite quantité de matière organique résiduelle. Elles ne sont quasiment plus utilisées aujourd'hui.
- **Les diatomites calcinées**, de couleur rose ou rouge brique, sont traitées à haute température (1000 °C). Ce traitement permet d'éliminer les résidus de matière organique. Après broyage et tri, ces poudres permettent de faire de la filtration fine.
- **Les diatomites frittées** sont des diatomites activées par calcination (1100 / 1200 °C) avec un « fondant » (chlorure ou carbonate de calcium). Après broyage et séchage, les poudres obtenues ont une granulométrie lâche, permettant de les utiliser pour des filtrations plus grossières.

Les diatomites sont les adjuvants de filtration les plus utilisés pour la clarification des boissons. 50% de la diatomite extraite est utilisée pour la filtration (bière, vin, cidre) (Boittelle, 2005).

Les perlites

Les perlites sont composées d'un silicate d'aluminium, provenant de roches volcaniques constituées d'éléments sphériques. Ces roches contiennent 2 à 5 % d'eau ainsi que des gaz dissous lui permettant de s'expanser lors d'un traitement à forte température (1000°C). Le volume de la roche est alors multiplié par 10 ou par 20 selon le traitement, et leur densité diminuée. Suite à ce traitement, les roches sont broyées et triées. Les poudres obtenues sont de couleur blanche et sont disponibles avec des granulométries variables selon la filtration à effectuer.

2.1.2 Nouveaux adjuvants de filtration

Afin de faire face à de nouveaux enjeux environnementaux et santé décrits plus en détail dans la partie 4.2.1, et également d'optimiser la filtration à précouche, de nouveaux adjuvants de filtration voient le jour. Les innovations présentées ici s'appliquent soit à la filtration de la bière, soit à celle du vin.

Les fibres de celluloses

Ces fibres sont issues des végétaux et sont proposées sous forme de poudres. Plusieurs fournisseurs proposent ce type d'adjuvants en guise d'alternative aux perlites et diatomites, à l'image des poudres Diacel[®] de CFF GmbH and Co. KG (CFF GmbH Co. KG, s. d.), Vitacel[®] ou Arbocel[®] de J. Rettenmaier & Söhne GmbH and Co. KG (JRS, s. d.) ou encore Becocel[®] (EATON, s. d.). Ces poudres permettent de faire différents types de filtration, de la filtration lâche à la filtration fine (Boittelle, 2005). Ces fibres ont une taille comprise entre 35 et 2000 μm de long. Elles sont peu denses, non abrasives et microporeuses. Rarement utilisées seules, elles permettent d'améliorer la stabilité des précouches formées de diatomites ou de perlites. De plus, comme elles sont chargées négativement, elles développent une importante capacité d'adsorption, pouvant être un inconvénient pour certaines applications.

Les polymères synthétiques

Plusieurs alternatives en polymères synthétiques ont été proposées ces dernières années principalement pour la filtration de la bière.

La société Meura spécialisée dans la filtration sur filtres-presses a développé une alternative aux adjuvants de filtration à base d'un mélange de polymère synthétique ou de fibres spéciales de cellulose et de microbilles. Le mélange combine les propriétés mécaniques des microbilles et la stabilité des fibres (Fillaudeau & Yazdanshenas, 2010). Les propriétés de filtration de ces adjuvants sont annoncées comme étant égales à celles offertes par les diatomées. Une autre alternative est proposée par la cellule de transfert Sopartec de l'Institut Meurice et l'Université catholique de Louvain (UCL, Belgique). Ces adjuvants sont composés d'UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) (Daoust et al., 2009; Sopartec, 2009). Utilisés seuls ils n'offrent pas une filtration assez fine pour obtenir une diminution assez importante du trouble. Leur utilisation est souvent combinée à l'utilisation de Brewtan[®] un agent de floculation qui permet d'améliorer la qualité de la filtration. Cet adjuvant peut être régénéré 4 fois dans une solution de détergent à 2% (60 °C, 1h, $c=150 \text{ g.L}^{-1}$) (Fillaudeau et al., 2011). Le nouvel adjuvant Crosspure[®] de BASF est composé de Polystyrène et de PVPP. Il existe en deux granulométries différentes. Les caractéristiques de ces particules sont précisées dans le Tableau V. L'efficacité de filtration annoncée par le fabricant est égale à celle des diatomites classiques. Ces poudres ont l'avantage d'être régénérables quasiment à l'infini avec un pourcentage de perte autour de 1% par nettoyage. Le protocole de nettoyage compte 7 étapes, dont un nettoyage caustique (2% NaOH, 85°C) et une étape de traitement enzymatique (40-50°C, pH=4.5) (Fillaudeau et al., 2011). Un mélange des deux grades de Crosspure[®] peut être utilisé pour la filtration.

Tableau V Caractéristiques de Crosspure®

Paramètres	Crosspure F	Crosspure XF
Masse volumique humide (kg.m ⁻³)	470	570
Volume de gonflement (L.kg ⁻¹)	< 3,5	< 3,5
Perméabilité (Darcy)	0,2 – 0,5	0,06 – 0,12
Adsorption de la catéchine (%)	> 20	> 20

A la fin des années 1990, un nouvel adjuvant de filtration a été développé par la société Inbev (anciennement Interbrew) en collaboration avec l'UCL, en Belgique. Cet adjuvant composé de polyamide 11 est fourni par la société Arkema sous le nom de Rilsan®. Pour la filtration de la bière, la combinaison avec du PVPP permet de réaliser une filtration de stabilisation avec d'importants débits. Cette technologie a été brevetée en 1996 par Inbev (Interbrew, 1996). L'utilisation de ces adjuvants pour la filtration du vin a également été étudiée par Boittelle (2005). Les résultats de cette étude ont montré que les Rilsan® pourraient être une alternative intéressante pour la filtration du vin, mais la gamme peu étendue de Rilsan® limitait l'utilisation à l'échelle industrielle. Ces Rilsan® sont des polyamides 11 biosourcés issus de l'huile de ricin. Ils sont aujourd'hui disponibles en différentes granulométries. Les caractéristiques de ces nouveaux adjuvants seront étudiées plus en détail dans cette thèse.

2.2 Caractéristiques des media filtrants granulaires

Les milieux filtrants granulaires sont caractérisés par leur perméabilité qui dépend de différents paramètres. Différents modèles permettent de comprendre l'organisation des particules dans un empilement et apportent des informations permettant d'expliquer les mécanismes de rétention observés lors de l'utilisation en tant qu'adjuvants de filtration. Notre étude concernant des mélanges binaires d'adjuvants de filtration, les modèles de caractérisation existants sont développés ici.

2.2.1 La perméabilité

Modèles d'écoulement dans les milieux poreux

La loi de Poiseuille permet de décrire l'écoulement d'un fluide newtonien dans une conduite cylindrique. Elle est définie par l'équation :

$$Q_v = \frac{\pi r^4}{8\mu l} (p_1 - p_2) \quad (15)$$

Avec Q_v , le débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), r , le rayon de la conduite (m), μ , la viscosité dynamique du fluide (Pa.s), L , la longueur de la conduite (m), et p_1 et p_2 les pressions à l'entrée et à la sortie de la conduite (Pa).

La loi de Carman-Kozeny, dérivée de la loi de Poiseuille, considère un milieu poreux composé d'un faisceau de conduites cylindriques (pores). Les pertes de charge au sein du media sont modélisées par l'équation :

$$\frac{\Delta P}{H} = h_k \mu u_m a_{sv}^2 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (16)$$

Avec ΔP , la différence de pression à travers le milieu poreux (Pa), H , épaisseur du milieu poreux (m), h_k , la constante de Kozeny, u_m , la vitesse du fluide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), μ , la viscosité dynamique du fluide (Pa.s), ε , la porosité du milieu poreux, a_{sv} , la surface spécifique des particules composant le lit (m^{-1}).

Le modèle d'Ergun est plus général, car il s'applique à tous les types d'écoulement.

Ergun considère que le gradient de pression qui apparaît lors du passage d'un fluide dans un lit de particules de diamètre d_p et de longueur H est du à deux éléments :

- Les forces de frottement
- La perte d'énergie cinétique

La variation de pression, selon le modèle d'Ergun s'écrit donc :

$$\frac{\Delta P}{H} = \underbrace{150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{d_p^2} U_0}_{\text{Terme lié aux forces de frottement}} + \underbrace{1,75 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho}{d_p} U_0^2}_{\text{Terme lié aux changements de direction du fluide}} \quad (17)$$

Avec ε la porosité du milieu poreux, U_0 la vitesse du fluide, ρ et μ la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide. Ce modèle a été établi pour un empilement non consolidé de particules sphériques.

Pour des particules non sphériques, MacDonald et al. (1979) proposent un modèle généralisé en introduisant les coefficients A et B tels que :

$$\frac{\Delta P}{H} = A \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu}{d_p^2} U_0 + B \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho}{d_p} U_0^2 \quad (18)$$

Le coefficient B est dépendant de la forme et de la rugosité des particules : A=180 et B varie entre 1,8 et 4,0. Pour des particules non sphériques, le diamètre des particules est calculé par l'équation (19).

$$d_p = \frac{6}{a_{sv}} \quad (19)$$

Avec a_{sv} la surface spécifique de la particule égale au rapport entre la surface et le volume de la particule.

Le modèle de Comiti (1987) intègre au modèle de MacDonald un facteur de forme et la tortuosité, notés respectivement γ et τ . L'équation s'écrit alors :

$$\frac{\Delta P}{H} = 2\gamma\tau^2 a_{sv}^2 \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} U_0 + \frac{f}{2} \tau^3 a_{sv} \rho \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} U_0^2 \quad (20)$$

Avec f un facteur de frottement, f=0,1936. Cette équation se simplifie en :

$$\frac{\Delta P}{HU_0} = MU_0 + N \quad (21)$$

Avec $M = \frac{f}{2} \tau^3 a_{sv} \rho \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}$ et $N = 2\gamma\tau^2 a_{sv}^2 \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$

En 1989, Comiti et Renaud améliorent le modèle précédent en intégrant les effets de bords. La surface réelle qui contribue aux forces de frottement est $S^* = S + \pi DH$, avec D le diamètre de la colonne dans laquelle est faite le dépôt. La surface spécifique corrigée est $a_{sv}^* = \frac{S+\pi DH}{V(1-\varepsilon)} = a_{sv} \left(1 + \frac{4}{a_{sv} D(1-\varepsilon)}\right)$. Le terme lié aux pertes d'énergie cinétique est également modifié. Le coefficient de frottement f diffère suivant que l'on considère l'écoulement au niveau du lit de particules (f=0,1936) ou au niveau des parois ($f_{paroi}=0,0826$) (Comiti & Renaud, 1989).

L'équation devient alors

$$\frac{\Delta P}{HU_0} = M^* U_0 + N^* \quad (22)$$

Avec $M^* = \left[\left(1 - \frac{f_{paroi}}{2} \left(1 - \frac{d_p}{D}\right)^2\right) + \frac{f}{2} \left(1 - \frac{d_p}{D}\right)^2 \right] \tau^3 \rho a_{sv} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}$

Et $N^* = 2\mu\tau^2 a_{sv}^2 \left(1 + \frac{4}{a_{sv} D(1-\varepsilon)}\right)^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$

Ce modèle conduit à une loi de variation très générale de la perte de charge au travers du milieu filtrant en fonction de la vitesse de la filtration.

Cas des mélanges binaires

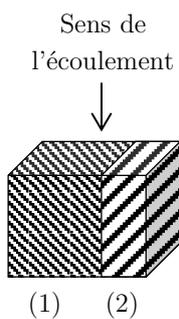
Afin d'étudier la perméabilité dans un mélange binaire, Ben Aïm & al. (1971) définissent deux cas de figure : le mélange à ségrégation maximale et le mélange à ségrégation minimale.

Au sein du mélange, les petites particules sont notées 1, avec B_1 , leur perméabilité, a_1 leur surface spécifique et les grosses particules sont notées 2, avec B_2 leur perméabilité et a_2 leur surface spécifique. Le titre granulaire en petites particules est noté X_1 et correspond à $X_1 = N_1/(N_1+N_2)$, avec N_1 le nombre de particules 1 et N_2 le nombre de particules 2. Y_1 correspond au titre volumique et est calculé par $Y_1 = N_1w_1/(N_1w_1+N_2w_2)$, avec w_1 le volume d'une particule 1 et w_2 , celui d'une particule 2.

Mélange à ségrégation maximale

Ce mélange est composé d'agrégats distincts de grosses particules et d'agrégats de petites particules. Selon l'organisation de ces groupements de particules les uns par rapport aux autres, différentes modélisations de la perméabilité ont été établies basées sur l'analogie avec les résistances électriques et la loi d'Ohm.

(a) Disposition en parallèle

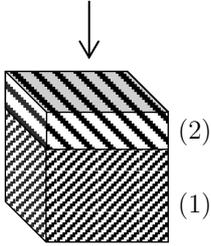


Dans ce modèle tous les agrégats de particules 1 sont regroupés d'un côté de l'empilement et tous les agrégats de particules 2 sont de l'autre. La perméabilité est exprimée selon

$$B = Y_1B_1 + (1 - Y_1)B_2 \quad (23)$$

(b) Disposition en série

Sens de
l'écoulement



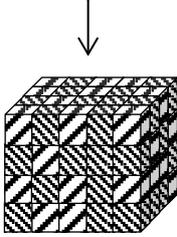
Les particules sont déposées en deux couches l'une sur l'autre. La perméabilité est exprimée selon

$$\frac{1}{B} = \frac{Y_1}{B_1} + \frac{(1 - Y_1)}{B_2} \quad (24)$$

Chacun de ces deux modèles correspond à des cas limites

(c) Le modèle mélange réel

Sens de
l'écoulement



Dans ce modèle, les agrégats de particules 1 et 2 sont disposés aléatoirement dans l'empilement. La modélisation de ce type d'organisation conduit à l'équation suivante

$$B = Y_1^2 B_1 + 4Y_1(1 - Y_1) \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} + (1 - Y_1) B_2 \quad (25)$$

(d) Le modèle de Kozeny-Carman

Avec l'équation de Kozeny-Carman

$$B = \frac{1}{h_k} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2 a_{sv}^2} \quad (26)$$

Pour un empilement de grains convexes de dimension quelconque de forme sphéroïdale, le coefficient h_k peut être considéré comme égal à 4,5. Par ailleurs la porosité est considérée comme constante à une valeur de 0,36 et avec $a_{sv} = Y_1 a_{sv1} + (1 - Y_1) a_{sv2}$, l'équation de Kozeny peut s'écrire :

$$B = \frac{1}{\frac{Y_1^2}{B_1} + \frac{2}{\sqrt{B_1 B_2}} Y_1(1 - Y_1) + \frac{(1 - Y_1)^2}{B_2}} \quad (27)$$

Il est possible de représenter ces différentes équations en utilisant le paramètre E calculé tel que

$$E = \frac{B - B_1}{B_2 - B_1} \quad (28)$$

E varie de 0 à 1 quand Y_1 varie de 1 à 0.

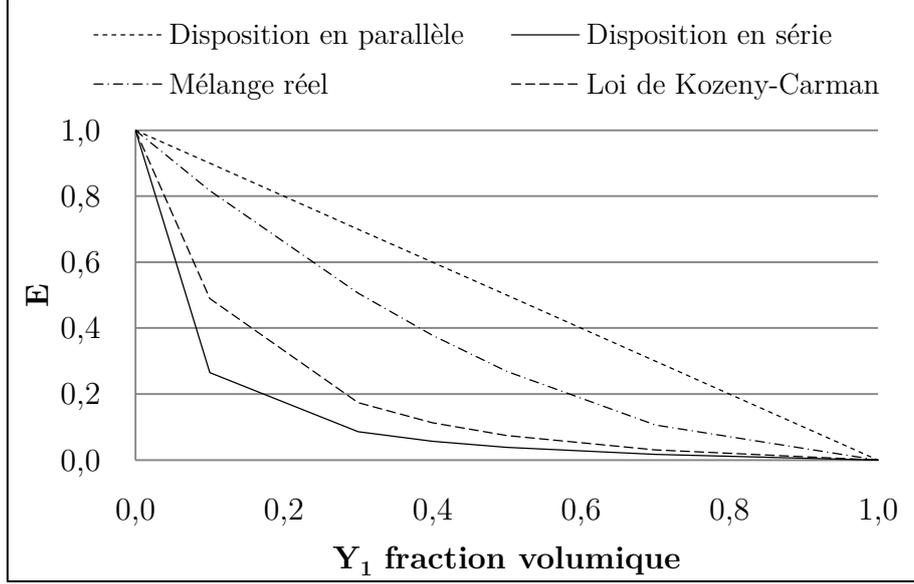


Figure 3 Perméabilité d'un mélange binaire de sphères (pour $B_2/B_1 = 25$), mélange en ségrégation maximale

Mélange à ségrégation minimale

Dans ce type de configuration, chaque grosse particule est diluée dans un milieu continu de petites particules. Il n'est plus possible de considérer les deux types de particules indépendamment. L'équation de Kozeny est alors utilisée en prenant la porosité mesurée à chaque proportion, Y_1 , du mélange.

$$B = \frac{1}{h_k} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2 (Y_1 a_{sv1} + (1 - Y_1) a_{sv2})^2} \quad (29)$$

Les résultats sont présentés sous forme de graphique avec en ordonnée le rapport B/B_1 et en abscisse le titre volumique. L'allure de la courbe dépend principalement du rapport a_1/a_2 . Les résultats expérimentaux sont comparés à la courbe obtenue avec l'équation de Kozeny pour une porosité constante à 0,36.

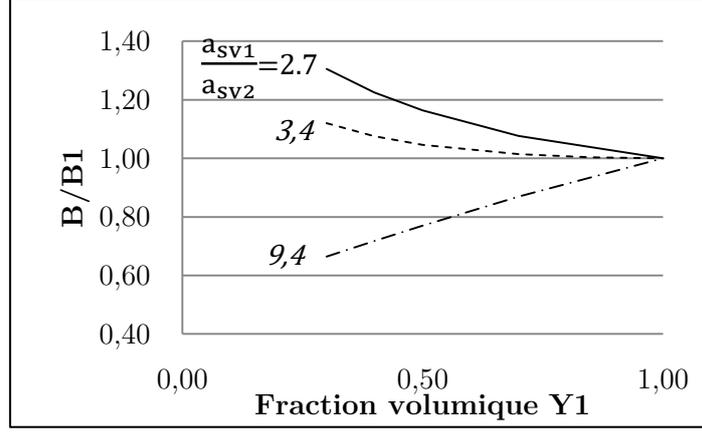


Figure 4 Variation de la perméabilité d'un mélange binaire de sphères en fonction de sa composition et du rapport des surfaces spécifiques

2.2.2 La porosité d'un mélange binaire

Afin d'étudier la porosité d'un mélange binaire, l'analogie avec la thermodynamique des solutions a été proposée par Ben Aïm et Le Goff (1968).

\bar{V} est défini comme étant le volume « granulaire » ou volume apparent. Ce paramètre est le rapport du volume total de l'empilement sur le nombre total de particules

$$\bar{V} = \frac{V_{tot}}{(N_1 + N_2)} \quad (30)$$

Cette grandeur prend respectivement les valeurs \bar{V}_1 et \bar{V}_2 lorsque l'empilement est constitué uniquement de particules 1 ou de particules 2. Dans un mélange idéal, le volume apparent varierait linéairement entre \bar{V}_1 et \bar{V}_2 en fonction du titre volumique X_i . En réalité, il existe une diminution du volume lors du mélange et la tangente à la courbe coupe les axes en deux points d'ordonnées \bar{V}'_1 et \bar{V}'_2 , appelés volumes apparents partiels. Le volume apparent devient alors :

$$\bar{V} = X_1 \bar{V}'_1 + (1 - X_1) \bar{V}'_2 \quad (31)$$

avec

$$\bar{V}'_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1} \right)_{N_2} \text{ et } \bar{V}'_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{N_1} \quad (32)$$

Lorsque le mélange est uniquement constitué de particules 2, le volume réellement occupé par la matière est $w_2 = \bar{V}_2(1 - \varepsilon_0)$. Il en est de même lorsque le mélange est uniquement constitué de particules 1 : $w_1 = \bar{V}_1(1 - \varepsilon_0)$.

Le volume de la matière, noté w , dans un mélange de porosité ε est donc une combinaison linéaire de ces grandeurs. Elle est représentée par la droite $[w_2; w_1]$ sur la Figure 7

$$w = w_1 X_1 + w_2 (1 - X_1) \quad (33)$$

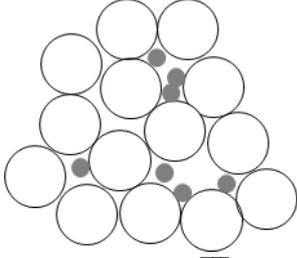


Figure 5 Cas où \bar{V}'_1 est nul

Dans le cas où l'on ajoute quelques petits grains dans un empilement de grosses particules ; ces petits grains vont se placer dans les espaces laissés vides entre les particules et par conséquent ne vont pas modifier le volume total de l'empilement. Leur volume apparent partiel \bar{V}'_1 est alors nul. On a alors :

$$\bar{V} = (1 - X_1)\bar{V}_2 \quad (34)$$

Il s'agit de l'équation de la droite $[\bar{V}_2; 0_1]$ sur la Figure 7 ; seule a un sens physique la portion de droite correspondant à un nombre de petites particules assez petit pour que les grosses particules restent en contact.

Dans le cas contraire où les grosses particules sont isolées dans un empilement de petites particules, en faisant la supposition que les gros grains n'apportent que leur volume propre, on a :

$$\bar{V}'_2 = w_2 = (1 - \varepsilon_0)\bar{V}_2 \quad (35)$$

D'où

$$\bar{V} = \bar{V}_1 X_1 + w_2 (1 - X_1) \quad (36)$$

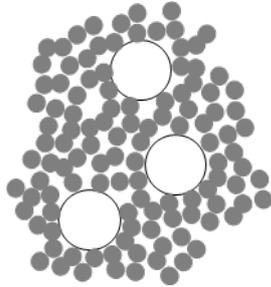


Figure 6 Cas où $\bar{V}'_2 = w_2$

Il s'agit de l'équation de la droite $[w_2; \bar{V}_1]$ sur la Figure 7 ; seule a un sens physique la portion de droite correspondant à un nombre de grosses particules suffisamment petit pour que les grosses particules restent isolées.

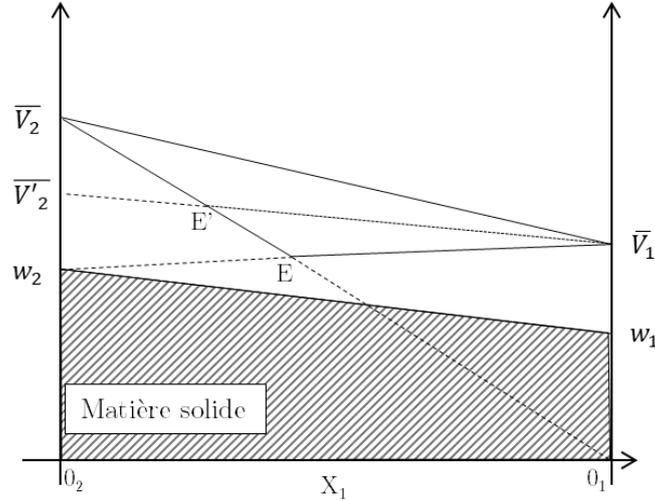


Figure 7 Variation du volume apparent en fonction du titre « granulaire » dans le cas d'un mélange binaire de grains sphériques (extrait de Ben Aïm & Le Goff, 1968)

Les droites $[\bar{V}_2; 0_1]$ et $[w_2; \bar{V}_1]$ se coupent en un point noté E. Toutes les courbes $\bar{V} = f(X_1)$ sont nécessairement comprises dans le triangle $[\bar{V}_2, E, \bar{V}_1]$.

Cas où $\frac{d_1}{d_2} < 0,2$ et $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$

Pour un rapport $\frac{d_1}{d_2}$ donné inférieur à 0,2, la courbe $\bar{V} = f(X_1)$ n'est pratiquement composée que de deux segments de droites $[\bar{V}_2; E']$ et $[E'; \bar{V}_1]$. Le point E' s'éloigne d'autant plus de E que $\frac{d_1}{d_2}$ est grand.

La portion de droite $[\bar{V}_2; E']$ correspond au remplissage du vide entre les grosses particules par les petites particules. La valeur limite $\frac{d_1}{d_2} < 0,2$ est très proche de la valeur $d_1 = 0,22 d_2$, qui correspond au diamètre maximal de la petite sphère pouvant se loger entre les grosses sphères

La droite $[E'; \bar{V}_1]$ a pour équation :

$$\bar{V} = \bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 (1 - X_1) \quad (37)$$

Et son ordonnée à l'origine représente le volume apparent partiel d'une grosse sphère isolée dans un lit de petites sphères.

En faisant l'approximation que :

$$\frac{\bar{V}'_2}{w_2} \cong 1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2} \quad (38)$$

La porosité du mélange binaire, notée $\bar{\varepsilon}$, en fonction du titre volumique Y_1 , peut être estimée par :

$$\begin{array}{l} \text{Droite} \\ [\bar{V}_2; E'] \end{array} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0 - Y_1}{1 - Y_1} \quad Y_1 < \frac{1 - (1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2})(1 - \varepsilon_0)}{2 - (1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2})(1 - \varepsilon_0)} \quad (39)$$

$$\begin{array}{l} \text{Droite} \\ [E'; \bar{V}_1] \end{array} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} - 0,9 \frac{d_1}{d_2}\right) Y_1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2}}{\left(\frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} - 0,9 \frac{d_1}{d_2}\right) Y_1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2} + 1} \quad Y_1 > \frac{1 - (1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2})(1 - \varepsilon_0)}{2 - (1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2})(1 - \varepsilon_0)} \quad (40)$$

Cas général où $\frac{d_1}{d_2} \geq 0,2$ et $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$

Lorsque $\frac{d_1}{d_2} > 0,2$ ou que les deux composantes du mélange n'ont pas la même porosité initiale les formules générales pour estimer la porosité sont :

$$\begin{array}{l} \text{Droite} \\ [\bar{V}_2; E'] \end{array} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\left(\frac{\bar{V}'_1}{w_1} - \frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_2}\right) y_1 + \frac{\bar{\varepsilon}_2}{1 - \bar{\varepsilon}_2}}{\left(\frac{\bar{V}'_1}{w_1} - \frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_2}\right) y_1 + \frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_2}} \quad (41)$$

$$\begin{array}{l} \text{Droite} \\ [E'; \bar{V}_1] \end{array} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\left(\frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_1} - \frac{\bar{V}'_2}{w_2}\right) y_1 + \frac{\bar{V}'_2}{w_2} - 1}{\left(\frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_1} - \frac{\bar{V}'_2}{w_2}\right) y_1 + \frac{\bar{V}'_2}{w_2}} \quad (42)$$

2.2.3 La tortuosité

L'équation de Comiti fait intervenir le facteur de tortuosité τ égal au rapport de la longueur L réellement parcourue par le fluide dans le milieu poreux et la hauteur H du lit de particules (Figure 8). Cette valeur est forcément supérieure à 1.

$$\tau = \frac{L}{H}$$

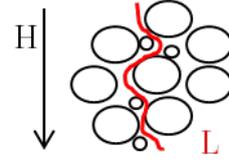


Figure 8 Représentation de la tortuosité

Il n'existe pas de méthode permettant de mesurer directement la tortuosité. Les valeurs peuvent être déterminées par mesures soit électrique, soit hydraulique.

Méthode électrique (Berger, 2004; Ghanbarian et al., 2013)

Dans le cas d'un matériau non conducteur, en connaissant la porosité du media filtrant, il est possible de relier la tortuosité à la résistivité électrique du media. Pour un milieu poreux d'épaisseur H et de surface S , saturé avec une solution d'électrolyte de conductivité σ , soumis à une différence de potentiel ΔV_s , le courant i traversant le media est exprimé par :

$$i = \frac{\lambda_0}{\tau} S \varepsilon \frac{\Delta V_s}{H} \text{ avec } R_f = \frac{\tau H}{\varepsilon \lambda_0 S} \quad (43)$$

R_f étant la résistivité électrique du milieu poreux.

Et sans le media filtrant, l'intensité est exprimée par

$$i = \lambda_0 S \frac{\Delta V_s}{H} \text{ avec } R = \frac{H}{\lambda_0 S} \quad (44)$$

R étant la résistivité électrique de la cellule.

En connaissant ε , la tortuosité peut être calculée à l'aide de l'équation suivante

$$\tau = \varepsilon \frac{R}{R_f} \quad (45)$$

Méthode hydraulique (Comiti & Renaud, 1989; Ghanbarian et al., 2013)

La tortuosité peut également être déterminée en mesurant les pertes de charge ΔP en fonction de la vitesse d'écoulement du liquide à l'intérieur du media filtrant. En traçant $\Delta P=f(U_o)$ et en connaissant l'épaisseur du milieu poreux, il est possible de calculer la tortuosité à l'aide des coefficients de la régression linéaire (U_o étant la vitesse moyenne d'écoulement à l'intérieur du pore en $m.s^{-1}$).

$$\frac{\Delta P}{HU_0} = M^*U_0 + N^* \quad (46)$$

En traçant $\Delta P/(HU_0) = f(U_0)$, il est possible de connaître N^* et de calculer la tortuosité avec l'équation

$$\tau = \sqrt{\frac{N^* \varepsilon^3}{2\mu a_{sv}^2 \left(1 + \frac{4}{a_{sv} D(1-\varepsilon)}\right)^2 (1-\varepsilon)^2}} \quad (47)$$

Modélisation

L'accès à la tortuosité n'est possible que par expérimentation. Depuis l'établissement des modèles précédents, de nombreuses formules ont été proposées pour relier la tortuosité à la porosité (Sobieski & Lipiński, 2017). Ces modèles sont généralement établis pour un type de particules (sédiments marins, particules cubiques, lit de sphères, mélange de sphères et de particules cubiques, cylindres...). Ces auteurs ont utilisé 21 modèles pour calculer la tortuosité en fonction de la porosité pour un lit de billes de verre de diamètre 6 mm et de porosité $\varepsilon=0,41$. Suivant les modèles, les valeurs de τ obtenues vont de 0,9 à 1,7. Ces différences seraient liées à la fois à la distribution de taille de particules et aux différentes hypothèses des modèles (Sobieski & Lipiński, 2017). L'avantage du modèle de Comiti et Renaud est qu'il est applicable à un milieu non consolidé de particules de formes aléatoires, comme l'est une précouche de filtration.

2.2.4 Le potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta permet d'étudier l'interface solide/liquide et les charges mises en jeu pouvant intervenir dans les interactions entre le matériau filtrant et les matières contenues dans le fluide (Causserand et al., 1994; Lawrence et al., 2006). Elle s'applique aussi bien à des particules qu'à des matériaux plus massifs (Szymczyk et al., 2002). Pour pouvoir calculer le potentiel zêta, il est nécessaire de mesurer soit un potentiel d'écoulement, soit un courant d'écoulement. Les variations du potentiel ou du courant d'écoulement, notées respectivement ΔV_s et ΔI_s , sont linéaires avec la pression lorsque la concentration en électrolyte est constante. La mesure du potentiel zêta dépend du pH. Il est donc important de mesurer cette valeur au pH auquel va être effectuée la filtration.

Le potentiel zêta se réalise en créant un écoulement soit à la surface, soit au travers d'un media poreux. C'est le cas de mesures qui sont détaillées dans cette partie.

Le pore dans lequel se fait l'écoulement est considéré comme cylindrique, l'écoulement dans le pore est considéré comme laminaire, ce qui permet d'appliquer la loi de Poiseuille

$$J = \frac{R_{pore}^2 - r^2}{4\mu l} \Delta P \quad (48)$$

Avec R , le rayon du pore (m), r , les coordonnées cylindriques (m), μ , la viscosité de la solution (Pa.s), l , la longueur du pore (m) et ΔP , la différence de pression entre l'entrée et la sortie du pore (Pa)

En considérant que les canaux d'écoulement sont grands par rapport à la longueur de Debye (épaisseur de la double couche électrique), le courant d'écoulement est proportionnel au potentiel zêta, ζ

$$I_s = -\frac{S_e \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu l} \Delta P \quad (49)$$

Avec ε_0 , permittivité du vide ($A^2.s^4.kg^{-1}.m^{-3}$), ε_r , constante diélectrique ($A^2.s^4.kg^{-1}.m^{-3}$) et S_e , section du canal d'écoulement (m^2)

S_e est difficile à déterminer dans le cas d'un lit de particules ; il est alors très difficile de relier I_s et ζ .

Lorsque le potentiel d'écoulement est mesuré, à l'état stationnaire, la résultante de l'intensité du courant est nulle.

$$I = I_s + I_c = 0 \quad (50)$$

Avec I_c , courant de conduction généré par le champ électrique.

$$I_c = \frac{\pi R^2 \lambda_0}{l} \Delta V_s + \frac{2\pi R G_s}{l} \Delta V_s \quad (51)$$

Conduction volumique

Conduction de surface

Avec λ_0 la conductivité électrique de la solution ($S.m^{-1}$) et G_s , conductance de surface (S)

D'après les équations de Poiseuille et de Poisson, il est possible de relier le potentiel d'écoulement et le potentiel zêta.

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta P_{I=0}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu(\lambda_0 + \frac{2G_s}{a})} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu \lambda_{pore}} \quad (52)$$

λ_{pore} , la conductivité électrique dans le pore ($S.m^{-1}$) et a , le rayon du pore (m)

Dans la plupart des cas, le potentiel zêta est calculé par la relation de Smoluchowski, issue de l'équation (52), en prenant comme hypothèse que la surface du pore ne contribue pas aux phénomènes de conduction à l'intérieur du pore :

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta P_{I=0}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu \lambda_0} \quad (53)$$

Cependant, dans le cas où la charge du pore n'est pas négligeable, la théorie de Smoluchowski n'est pas applicable, il faut alors revenir à la formule générale et alors calculer le coefficient $\frac{2G_s}{a}$. Pour cela, il est nécessaire de mesurer la résistance électrique du media qui dépend de la conductivité du pore :

$$R_{plug} = \frac{l}{\lambda_{pore} A_p} \quad (54)$$

Avec A_p , l'aire surfacique du pore,

Le rapport $\frac{l}{A_p}$ est constant puisqu'il est lié à la structure du pore et ne dépend pas de la conductivité de la solution. La détermination de λ_{pore} pour une concentration donnée est obtenue en mesurant la résistance électrique du media à la concentration de mesure et à forte concentration :

$$R_{plug}^h = \frac{l}{\lambda_{pore}^h A_p} \quad (55)$$

Avec R_{plug}^h et λ_{pore}^h la résistance du media et la conductivité dans le pore à forte concentration.

En faisant l'hypothèse qu'à forte concentration, la conductivité du pore est égale à celle de la solution, on peut écrire :

$$\lambda_{pore} = \frac{\lambda^h R_{plug}^h}{R_{plug}} \quad (56)$$

Où λ^h est la conductivité de la solution à forte concentration.

Il est ainsi possible de calculer le potentiel zêta à partir de l'équation (52).

3 Membranes et non-tissés

3.1 Les membranes

Dans le domaine des boissons, l'utilisation des membranes poreuses, en filtration frontale ou en filtration tangentielle, prend de plus en plus d'importance. Elles sont soit symétriques si composées d'un même matériau avec une porosité uniforme sur toute l'épaisseur du media, soit asymétriques si la porosité varie en fonction de l'épaisseur. Les membranes asymétriques peuvent être constituées d'un seul matériau à gradient de pores ou de plusieurs matériaux constituant le support et la couche active (responsable de la filtration). Ces membranes peuvent être organiques ou inorganiques selon le matériau qui les compose. Les membranes inorganiques ou minérales ont une place importante dans l'industrie agroalimentaire, car elles supportent mieux les traitements de nettoyage et de stérilisation (Daufin et al., 1998). Les membranes minérales généralement tubulaires sont constituées de couches de céramiques poreuses. Les matériaux constituant la couche filtrante et du support peuvent être de même nature ou de nature différente : oxydes métalliques (alumine, titane, zircone) ou carbone aggloméré pour la couche filtrante.

Les membranes organiques, très utilisées en œnologie sous forme capillaire, sont formées à partir de polymères synthétiques ou naturels très variés. Ce type de membrane représente 80% des membranes produites et utilisées en filtration liquide.

De très nombreuses recherches sont effectuées sur les matériaux membranaires afin de les rendre moins colmatants, de permettre des séparations sélectives et d'obtenir des perméabilités élevées (Afkham et al., 2016; Azari et al., 2013; Carpintero-Tepole et al., 2017). Les méthodes de modification de la peau membranaire en microfiltration sont nombreuses : traitement chimique (Azari et al., 2013; Stengaard, 1988), polymérisation greffage induite par l'ozone ou par plasma (Afkham et al., 2016; Liu et al., 2006), irradiation UV. La société Arkema a recherché et développé de nouvelles membranes hydrophiles. Ces membranes en Kynar® PVDF sont composées d'un copolymère qui les rend hydrophiles entraînant des flux de perméation plus importants (20%) et une réduction de la pression transmembranaire. Les dimensions de pores annoncées sont de 0,01 μm ; taille limite pour l'œnologie.

Très souvent, les modifications de surface ont un objectif d'application précis : par exemple la filtration de l'eau ou l'utilisation pour les biotechnologies. Ces membranes

ne sont pas adaptées à tous les types d'applications. Aujourd'hui, en microfiltration, les membranes en matériaux classiques restent les plus utilisées même si certains media ont été modifiés souvent pour les rendre plus hydrophiles ou hydrophobes. Les limitations de la microfiltration concernent toujours le problème du colmatage et des perméabilités relativement faibles. Ces perméabilités sont en partie dues à la porosité des membranes polymériques comprise entre 40 et 70% suivant les matériaux et le procédé de fabrication. Une amélioration de la porosité permettrait d'améliorer les performances des installations.

3.2 Les non-tissés

Initialement développés pour la filtration des gaz, les non-tissés deviennent une sérieuse alternative aux media filtrants non fibreux. En effet, les filtres en non-tissés ont un faible grammage, une forte perméabilité, une forte porosité, une structure de pores interconnectés, de petites tailles de pores et offrent une large surface spécifique (Nayak et al., 2012; Ward, 2005). Différentes techniques de fabrication permettent d'obtenir des media filtrants comme les techniques par voie sèche (Dry-laid), les techniques par voie humide (Wet-laid), les techniques voies fondues (Meltblown et Spunbond) et les techniques de spinning (electrospinning, forcesspinning etc.).

Les techniques voie sèche et voie humide ne permettent pas de former des fibres, il s'agit simplement de deux techniques différentes d'assemblage afin d'obtenir des voiles non-tissés (Hutten et al., 2007). Ces media sont principalement utilisés pour réaliser des filtrations grossières et ces techniques ne seront pas détaillées ici. Les ANNEXE 1 et 2 rassemblent les principaux media filtrants utilisés pour la filtration des liquides obtenus par voie sèche ou voie humide.

Une attention particulière est faite sur les procédés par voie fondue et les techniques de spinning.

3.2.1 Media obtenus par procédé Spunbond

Le procédé Spunbond est un procédé fabrication de non-tissés par filage de polymères thermoplastiques (Lim, 2010). Ce procédé est bien industrialisé (ANNEXE 3). Au cours de la fabrication, le polymère est extrudé au travers de la filière à débit constant et ce pour produire des fibres continues. Les fibres sont refroidies par un souffle d'air froid. Elles s'enchevêtrent de la sortie de la filière à leur dépôt sur le collecteur, de façon à ce qu'après leur dépôt, elles forment un voile non-tissé. Le dépôt des fibres peut être favorisé par l'application d'un vide au niveau du collecteur (Figure 9).

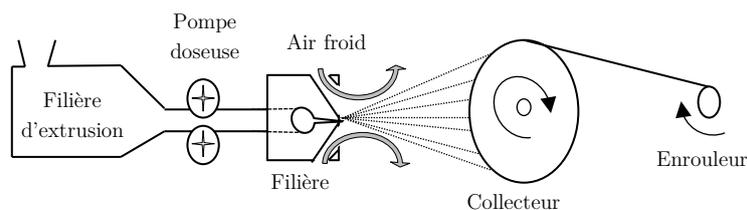


Figure 9 Procédé de fabrication de non-tissés Spunbond

Les membranes Spunbond sont résistantes mécaniquement grâce aux fibres qui les constituent dont le diamètre est compris entre 10 et 30 μm . Ces diamètres importants induisent des tailles de pores souvent supérieures à 10 μm , ce qui est très lâche pour de la microfiltration. Par exemple, le media filtrant Viledon[®] Cooltexx est recommandé pour la filtration de particules comprises entre 30 et 100 μm (Freudenberg Filter, 2015). Par conséquent, les filtres Spunbond sont généralement utilisés en tant que filtres autosupportés pour la filtration des liquides de refroidissement et des lubrifiants. Lorsqu'une filtration plus fine est nécessaire, les media Spunbond peuvent être calandrés afin de réduire la taille des pores, entraînant une diminution de la porosité et de l'épaisseur. Lors de cette étape, la réduction de la taille des pores peut être contrôlée en ajustant la température ainsi que la pression des rouleaux de calandrage. En conséquence, le seuil de coupure est réduit ainsi que la perméabilité. La fabrication de fibres ayant une section spécifique est un autre levier permettant d'améliorer les propriétés de filtration. Certains de ces non-tissés ont été développés et commercialisés industriellement, mais ne s'appliquent pas spécifiquement à la filtration des liquides ; comme les membranes REEMAY[®] de Fiberweb. Les fibres trilobées augmentent la surface spécifique, ce qui a pour effet d'augmenter la capacité d'adsorption et de piégeage des particules lors de la filtration. Lorsque les particules à filtrer sont plus petites que le seuil de coupure annoncé du media Spunbond, ce media peut être utilisé en tant que support à une membrane filtrante plus sélective, il améliore la résistance mécanique (Desai et al., 2009). De nombreuses membranes commercialisées incluent une couche de Spunbond dans leur structure.

3.2.2 Media obtenus par procédé Meltblown

Le procédé Meltblown est également un procédé direct de fabrication de media non-tissés à partir de polymères thermoplastiques (Dutton, 2008; Ellison et al., 2007). Plus précisément, le polymère fondu sort de la filière d'extrusion à un débit constant, et passe ensuite par la filière. A la sortie de celle-ci, le filament obtenu est étiré par un soufflage à l'air chaud avant d'être refroidi et récupéré sur le collecteur (Figure 10). Ce procédé permet de former des fibres fines et des media relativement homogènes avec un faible grammage. Habituellement, le diamètre des fibres est compris entre 2 et 7 μm

(Hutten et al., 2007). Certains media peuvent avoir une gamme de diamètres de fibres plus large comme par exemple les media filtrants DelPore® de la marque *DelStar* qui ont des fibres comprises entre 0,5 µm et 10 µm. Les media Meltblown sont largement produits industriellement et sont utilisés pour différentes applications de filtration liquide (solution aqueuses, bière, vin, boissons, vinaigre, huiles, lubrifiants, etc.). Les media NANOWEB® fabriqués par *Hollingsworth and Vose* peuvent être pris en exemple, leurs grades composés de Meltblown sont recommandés pour des applications nécessitant des dimensions de pores compris entre 1 et 15 µm et sont conseillés, entre autres, pour la filtration des carburants, de l'eau et de l'urée.

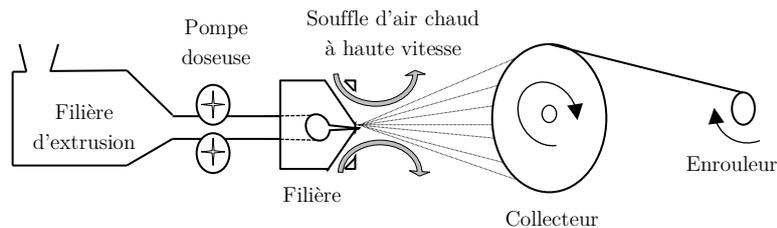


Figure 10 Procédé de fabrication de non-tissés Meltblown

Ce procédé de fabrication de non-tissés est le plus utilisé pour la fabrication de media filtrants en filtration liquide en raison de la simplicité de fabrication, de la possibilité d'utiliser une large gamme de polymères différents et du diamètre des fibres produites (ANNEXE 4).

Des axes de recherche sont explorés afin d'optimiser le développement de media Meltblown pour la filtration des liquides. L'empilement de plusieurs couches peut être utilisé pour augmenter la capacité de filtration d'un media Meltblown (PALL, 2006). Cela a pour effet d'augmenter sa résistance mécanique et sa durée de vie grâce à l'augmentation de son épaisseur et de sa surface spécifique. Certains media mettent en avant les propriétés citées précédemment, à l'image des media présentant un gradient de densité de fibres. Les premières couches, à la périphérie, sont composées de grosses fibres et plus on se rapproche du cœur du filtre, plus les fibres sont petites. Ainsi, les grosses particules sont arrêtées par les premières couches du filtre et les plus petites pénètrent dans le filtre et sont arrêtées par le réseau de petites fibres. Ce principe est notamment retrouvé dans les cartouches de filtration Peach® brevetées par l'entreprise Peco® Facet (PECO Facet, 2007). Ce type de structure utilise les mécanismes de filtration en profondeur et retarde la formation d'un gâteau de filtration à la surface du filtre (tamisage). Un autre exemple d'empilement est celui des structures SMS (Spunbond-Meltblown-Spunbond). Les deux premières couches Spunbond-Meltblown forment un gradient de densité de fibres et la deuxième couche de Spunbond sert de support et augmente la résistance mécanique (Kimberly-Clark, s. d.). D'autres axes de recherche sont envisagés comme la fabrication de filières spéciales, permettant de faire

du « nano-meltblown ». La fabrication de ces media consiste en un dépôt d'une couche de fibres de plus petits diamètres, obtenues par l'utilisation d'une filière modifiée de Meltblown déposée sur un non-tissé Meltblown classique. Dans la littérature les diamètres moyens de fibres obtenus par ce type de filière modifiée sont de 0,5 à 1,3 μm (Zhuang et al., 2013). La diminution du diamètre des fibres permettrait d'obtenir des dimensions de pores plus faibles. Enfin une autre technique inspirée du procédé Meltblown est également développée. Il s'agit du procédé « air-blowing ». Les fibres ne sont pas formées à partir d'une solution de polymère fondu, mais à partir d'une solution de polymère en suspension dans un solvant volatil. Diverses fibres de polymères naturels et synthétiques ont déjà été produites par cette technique (PMMA, PS, PLA, PAN et cellulose) dont les diamètres sont inférieurs au micron (0,4 à 2 μm selon le matériau). Zhuang et al. (2013) ont étudié l'utilisation de ce type de media fibreux en PVDF pour la microfiltration liquide. Les media obtenus présentent une taille moyenne de fibres de 0,16 μm , mais les dimensions de pores, mesurées par porométrie sont encore élevées : 3,30 μm en moyenne avec des dimensions maximales à $\approx 7 \mu\text{m}$.

3.2.3 Media non-tissés obtenus par procédés spinning

Le principal problème des techniques de fabrication classique de media filtrants non-tissés est la difficulté de diminuer les dimensions de pores. Or, les membranes de filtration pour la microfiltration liquide les plus couramment utilisées ont des diamètres de pores compris entre 0,1 et 0,6 μm . Il est donc nécessaire de s'intéresser à de nouveaux procédés de fabrication de non-tissés comme les procédés de spinning.

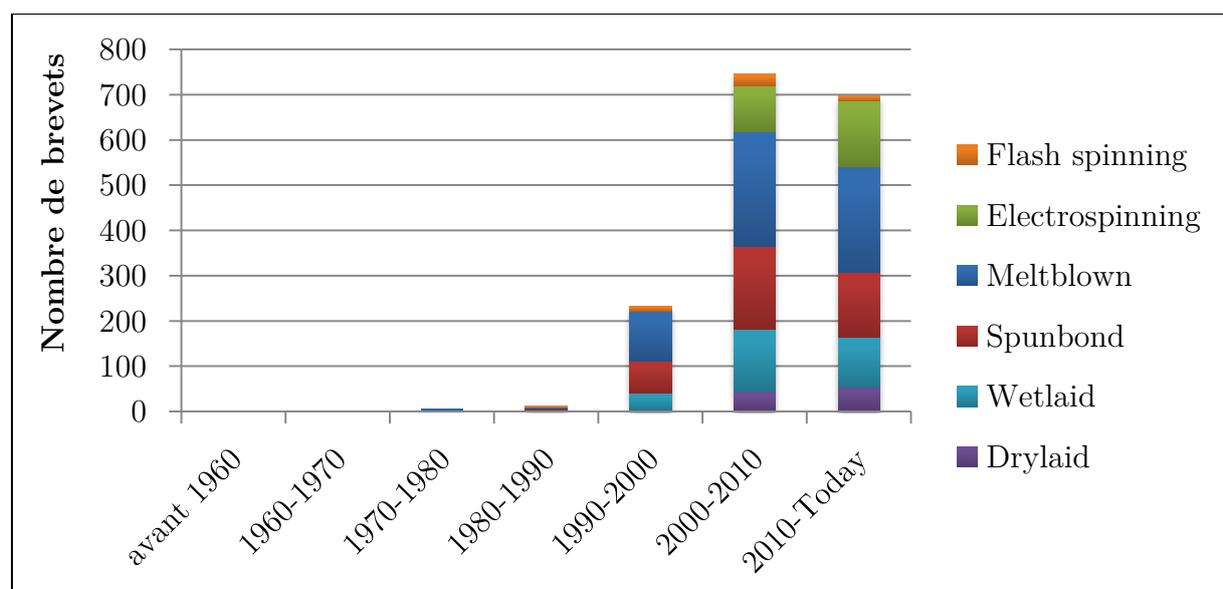


Figure 11 Nombre de brevets recensés par Google Patent (accédé en Novembre, 2016)

La Figure 11 présente le nombre de brevets pour les six grandes techniques de fabrication de non-tissés appliquées à la filtration des liquides (dry-laid, wet-laid, Spunbond, meltblown, electrospinning, flash-spinning) (Nayak et al., 2012; Ward, 2005; Zhou & Gong, 2008), au cours des dernières décennies. Le procédé le plus cité à la fois en termes de brevets et en termes de recherches académiques est le procédé d'électrospinning. D'autres techniques de spinning comme le Flash-spinning ou le Forcespinning seront succinctement évoquées.

Procédé d'électrospinning

Le procédé d'électrospinning d'une solution de polymère permet la production de non-tissés avec des fibres continues dont le diamètre peut varier de l'ordre du micromètre à celle du nanomètre (Greiner & Wendorff, 2008). A l'origine du procédé, la solution de polymère est amenée à la pointe d'une aiguille ou d'une filière au niveau de laquelle un champ électrique à forte tension est appliqué. Ce champ électrique a pour effet de déformer la goutte de solution à l'extrémité de l'aiguille en un cône de Taylor. Lorsque les forces répulsives électrostatiques dépassent la tension de surface, un jet de fluide chargé est éjecté en direction du collecteur, qui est placé à une distance entre 10 et 20 cm de l'aiguille et connecté à une masse. Le jet de fluide est très fortement étiré grâce aux instabilités et aux mouvements de fouet du filament. Ces mouvements favorisent l'évaporation du solvant. Le filament sec de polymère est ainsi récupéré sur le collecteur pour former un voile d'électrospinning (Figure 12). En fonction des conditions de mise en œuvre, les fibres électrospinnées ont un diamètre allant de 50 nm à 1 μm (Huang et al., 2006; Hutten et al., 2007; Tijing et al., 2014). Certains paramètres comme le diamètre des fibres ou la longueur des fibres constituant le voile de non-tissé sont très dépendants des conditions de fabrication, notamment de la solution électrospinnée, des paramètres de fabrication ou encore des conditions de l'environnement de dépôt. En ce qui concerne la solution, les paramètres pouvant influencer les fibres sont la concentration, la viscosité, la masse moléculaire, la conductivité et la tension de surface. Les paramètres liés au procédé de fabrication sont le voltage appliqué, la distance entre l'aiguille et le collecteur, le débit de solution, le type de collecteur ainsi que le diamètre de l'aiguille. Enfin, l'humidité et la température sont les deux paramètres ambiants ayant une influence sur les caractéristiques des fibres (Shahabadi et al., 2016). Pour des raisons de productivité et d'efficacité du procédé, l'aiguille seule peut être remplacée par un émetteur multi jets, permettant la formation de plusieurs filaments simultanément (Dosunmu et al., 2006) et rendant possible l'utilisation du procédé à des applications industrielles (Guo et al., 2010; Li et al., 2010; Yu et al., 2017).

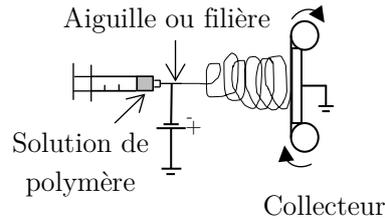


Figure 12 Procédé de fabrication de non-tissés par électrospinning

L'intérêt pour ces filtres formés électrospinning est grandissant en raison de la forte demande pour des media filtrants à forts débits de filtration et à faible seuil de coupure, ce qui peut être atteint grâce aux faibles diamètres de fibres et à la forte porosité du media. Par exemple, les grades de NANOWEB® de *Hollingsworth and Vose* produits par électrospinning pour la filtration des liquides sont recommandés pour des filtrations à $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$. Ils présentent un diamètre de pores moyen de $0,55 \mu\text{m}$, un diamètre maximum de $2,55 \mu\text{m}$ et une épaisseur de $0,38 \text{ mm}$ (grade CTR8015S1). Le procédé d'électrospinning apparaît comme le plus prometteur pour répondre à cette demande. Plusieurs axes de recherche sont étudiés afin de développer des filtres avec de forts débits, un seuil de coupure bas et ayant de bonnes propriétés mécaniques et de surface (variable selon les applications).

Amélioration de l'efficacité de filtration

L'amélioration de l'efficacité de filtration peut être atteinte par différentes stratégies.

La diminution de la taille des pores

La relation entre la taille des pores et le diamètre de fibres a été étudiée par (Wang et al., 2012). Des mesures de dimension de pores ont été réalisées, avec un poromètre à écoulement capillaire, sur des media formés par électrospinning ayant la même épaisseur ($100 \pm 10 \mu\text{m}$), mais avec des diamètres moyens de fibres différents. Une diminution du diamètre moyen des fibres de 450 nm à 100 nm entraîne une réduction de la taille maximale des pores de $4,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ à $0,62 \pm 0,05 \mu\text{m}$ avec un diamètre de pore moyen passant de $1,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$ à $0,22 \pm 0,01 \mu\text{m}$. La réduction du diamètre de fibres réduit non seulement le diamètre moyen des pores, mais aussi le diamètre maximal, resserrant ainsi la distribution de taille des pores. Wang *et al.* ont aussi montré qu'une augmentation de l'épaisseur du media permet également de réduire la taille des pores. Toutefois, l'augmentation de l'épaisseur entraîne aussi une augmentation des pertes de charge ; ce qui n'est pas favorable dans de nombreuses applications. L'avantage majeur de réduire le diamètre moyen des fibres afin d'avoir des pores plus petits est que la porosité reste inchangée ou est augmentée. Une autre

stratégie étudiée pour réduire la taille des pores est l'orientation des fibres (Li et al., 2014). Ces chercheurs ont étudié un électrospinning de fibres PP de quelques microns de diamètre. Les résultats ont montré qu'avec une orientation des fibres, le diamètre moyen des pores était de 18,96 μm contre 27,29 μm lorsque les fibres étaient déposées aléatoirement. Pour leurs expérimentations, ils ont empilé plusieurs couches de fibres orientées avec des angles différents et ont obtenu pour un empilement de 4 couches, un taux de rejet pour les particules de 0,5 μm de 98,5 % contre 70% pour les fibres déposées aléatoirement. Cette technique présente cependant un inconvénient. Elle provoque des perméabilités à l'eau plus faibles, sûrement liées à une diminution de la porosité.

Le recours à un traitement thermique est également une technique utilisée pour réduire le diamètre moyen des pores. Il peut prendre la forme soit d'un pressage à chaud (Zhou et al., 2016; Zhuang et al., 2013), soit d'un recuit thermique (Li et al., 2013; Ma et al., 2012). Au cours du traitement thermique, les fibres fusionnent et s'épaississent. Cela entraîne une réduction de la surface de la membrane, de son épaisseur et la réduction de la dimension des pores. Cette dernière est encore plus réduite si un pressage à chaud est effectué. En plus de la réduction du seuil de coupure, le traitement thermique augmente la résistance mécanique du media filtrant. L'inconvénient majeur est la diminution de la porosité et de la perméabilité à l'eau. Par exemple, après pressage à chaud, Zhou *et al.* (2016) ont mesuré une diminution de la porosité de 90% à 65 % sur des media filtrants formés par électrospinning d'acétate de cellulose.

L'addition de particules au sein du réseau d'électrospinning est un dernier moyen de réduire la taille de pores. Ma *et al.* (2012) ont mis en évidence le lien entre l'ajout de nanoparticules dans le voile d'électrospinning et la taille des pores. Ils ont étudié l'impact de l'ajout et la fixation par chauffage de « nanowhiskers » de cellulose sur les fibres d'électrospinning. Les « nanowhiskers » sont décrites comme étant des fibres ultra-fines synthétisées (diamètre 5–10 nm) dérivées de la cellulose. Cet ajout a pour effet de réduire la dimension moyenne des pores ainsi que l'étendue de sa distribution. Les membranes sans nanowhiskers ont une taille moyenne de pores de 0,38 μm et un seuil de rétention de particules de 0,2 μm de diamètre de 13,8 %. Celles avec nanowhiskers ont une dimension moyenne de pores de 0,22 μm et offrent une capacité de rétention des particules de 0,2 μm à 97,7%. Dans ce cas, l'addition de nanowhiskers a également eu pour effet de renforcer mécaniquement le media et d'augmenter la négativité de la membrane, améliorant sa capacité à adsorber des particules chargées positivement. Il est important de garder à l'esprit que toutes les propriétés de filtration sont interdépendantes et que suivant l'application, les paramètres optimaux de fabrication peuvent varier.

L'amélioration des propriétés mécaniques

Augmenter la résistance mécanique du media d'électrospinning est un point clé pour leur utilisation en filtration des liquides. Deux stratégies peuvent être utilisées afin de renforcer le media : soit en renforçant le voile déposé d'électrospinning, soit en utilisant une couche support sur laquelle le voile d'électrospinning est déposé. Si une couche support est utilisée, il est important de regarder l'adhésion entre les deux couches.

Renforcer le voile d'électrospinning peut être effectué par un post-traitement comme un traitement thermique (Homaeigohar et al., 2012), une exposition à une vapeur de solvant (Huang et al., 2013) ou une polymérisation à la surface des fibres suivie d'une réticulation (Ma et al., 2014). Ces trois types de post-traitement induisent la création de points de jonction entre les fibres par fusion à leurs intersections. Par exemple, Homaeigohar et al. (2012) ont étudié des membranes en polyéthersulfone (PES) chauffées puis lentement refroidies. Les media d'électrospinning ayant subi un traitement thermique sont plus rigides, avec un module élastique plus élevé et un allongement à la rupture plus faible en raison des points de fusion ; sans traitement thermique les fibres peuvent glisser librement les unes par rapport aux autres ; ce qui induit un module élastique plus faible, mais un plus long allongement à la rupture.

Lorsque la résistance mécanique du voile d'électrospinning n'est pas suffisante, malgré les stratégies précédentes, les couches support peuvent être une solution intéressante, à condition d'avoir une bonne adhésion entre les différentes couches. Tang *et al.* (2009) ont travaillé en particulier sur l'adhésion entre les fibres et entre les couches d'électrospinning. Ils ont électrospinné du PES directement sur une couche de non-tissé en PET et ont observé un manque d'adhésion entre la couche de PES et le non-tissé mais aussi entre les nanofibres de PES au sein de la couche d'électrospinning. Cela résulte en une faible résistance mécanique du media et d'importants phénomènes de délamination. Ils ont ensuite produit des « fibres mouillées » en ajoutant du NMP, un solvant avec une faible pression de vapeur au DMF, qui a pour effet de réduire le taux d'évaporation, et en jouant sur le débit de solution. La présence de « fibres mouillées » permet aux fibres de se lier entre elles ainsi qu'au support. Une première couche d'électrospinning de « fibres mouillées » est déposée sur la couche de support polytéréphtalate d'éthylène (PET). Ensuite une seconde couche d'électrospinning « sec » est déposée sur celle d'électrospinning avec « fibres mouillées ». Cette couche intermédiaire permet de garantir une bonne adhésion entre le support et la couche filtrante.

Il est important de souligner que certaines techniques qui permettent le renforcement mécanique du media filtrant, comme le pressage à chaud ou le dépôt d'une couche de

revêtement ont des effets secondaires. D'un côté, cela améliore les propriétés mécaniques, ce qui permet de les utiliser avec des pressions de filtration plus grandes, mais de l'autre cela réduit la dimension des pores et diminue les débits de filtration. C'est d'ailleurs ce qu'a observé l'équipe de recherche de Huang *et al.* (2014) avec des fibres en polyacrylonitrile (PAN) revêtues ou non de polydopamine (PDA). Au cours de tests de filtration, ils ont remarqué que les media formés de fibres avec revêtement présentaient des débits légèrement plus faibles que ceux avec des fibres sans revêtement. Ils ont attribué cette diminution de débit au revêtement, qui a pour effet de réduire la dimension des pores et le volume du pore ; ce qui a pour effet de réduire la perméabilité du media. Ils ont aussi remarqué une relation intéressante entre la perméabilité à l'eau et la pression appliquée. En effet, plus la pression augmente (sur media avec ou sans revêtement) et plus la perméabilité à l'eau décroît. Les non-tissés formés par électrospinning sont compressibles pour des pressions supérieures à 0,34 bar. Ils expliquent que cette compression bloque la connectivité entre les pores et réduit le volume du pore, diminuant ainsi la dimension des pores. Choong *et al.* (2014) eux aussi ont remarqué ces phénomènes de compression sur des membranes formées par électrospinning en polysulfone (PSU). Dans ce cas, la perméabilité est réduite de 60% entre 0,05 et 0,140 bar.

L'amélioration de la perméabilité

L'amélioration de la perméabilité peut être obtenue en augmentant la porosité, qui est généralement assez haute, autour de 80% (De Vrieze et al., 2009; Hussain et al., 2010; Liu et al., 2013; Yoon et al., 2006), dans le cas des non-tissés fabriqués formés par électrospinning. Hussain *et al.* (2010) ont mesuré une porosité de 85 ± 2 % quel que soit le diamètre de fibres. Des valeurs similaires ont été trouvées par Yoon *et al.* (2006) en produisant un media formés par électrospinning ayant une porosité de 73 %. Comme la porosité a un impact important sur les débits de filtration, les filtres formés par électrospinning offrent des débits plus importants pour une même dimension de pores que les membranes de filtration non fibreuses (porosité entre 40% et 70%).

L'hydrophilicité peut être modulée en ajoutant une petite quantité de polymère hydrophile au niveau de la solution d'électrospinning (Asmatulu et al., 2013; Cooper et al., 2013; Kaur et al., 2012a). Kaur *et al.* (2012a) ont souligné la relation entre l'utilisation de polymère hydrophile et la perméabilité en mélangeant dans leur solution d'électrospinning du PVDF et des macromolécules à base de Polyuréthane (PU) hydrophile, contenant du poly(éthylène glycol) (PEG). Ces macromolécules permettent de modifier la surface des fibres en les rendant plus hydrophiles. L'utilisation d'un tel mélange améliore d'environ 20 % la perméabilité à l'eau du media, par rapport à un

media de PVDF pur. Asmatulu *et al.* ont amélioré l'hydrophilicité d'un non-tissé en PVC en ajoutant du polyvinylpyrrolidone (PVP) dans la solution d'électrospinning (Asmatulu et al., 2013). Ils ont remarqué que les débits de filtration sont beaucoup plus importants lors de l'ajout de PVP dans les fibres de polychlorure de vinyle (PVC). L'influence de la quantité de polymère hydrophile ajoutée a été étudiée et l'hydrophobicité mesurée par angle de contact. Les résultats montrent que plus du PVP est ajouté au PVC et plus le media est hydrophile ; l'angle de contact est de $135,7^\circ$ pour un media PVC pur et est réduit à $16,12^\circ$ pour un media PVC avec 5% en masse de PVP.

L'amélioration de la filtration par fonctionnalisation des fibres

Dans certaines applications, les fibres du media filtrant peuvent être fonctionnalisées. Cela a pour effet soit d'améliorer l'affinité de certaines particules pour le filtre et d'augmenter ainsi leur rétention, soit d'apporter de nouvelles propriétés aux fibres. Plusieurs techniques peuvent être utilisées afin de fonctionnaliser les fibres : ajouter les particules dans la solution à électrospinner ou greffer des particules directement sur le tapis de fibres (Huang et al., 2014). Bjorge *et al.* (2009,2010) ont ajouté des nanoparticules d'argent aux fibres en polyamide pour leurs activités antimicrobiennes. Dans d'autres travaux, c'est du chitosan qui est ajouté à la solution d'électrospinning afin d'augmenter la capacité de rétention des ions métalliques et d'améliorer l'activité antibactérienne (Cooper et al., 2013; Desai et al., 2009; Li et al., 2016). Enfin des post-traitements chimiques peuvent également être utilisés pour fonctionnaliser les fibres. Mahanta *et al.* (2011) ont modifié les groupements hydroxyles de nanofibres en polyacétate de vinyle (PVA) avec des amines et des thiols afin d'augmenter l'adsorption de nanoparticules d'or ou d'argent sur les media filtrants lors de la filtration (Mahanta & Valiyaveetil, 2011).

Etude des mécanismes de colmatage

La durée de vie d'un filtre est en partie dépendante des mécanismes de colmatage (Aussawasathien et al., 2008; Gopal et al., 2007, 2006; Homaeigohar et al., 2010) qui sont eux-mêmes déterminés par les propriétés structurales du media filtrant. En effet, chaque membrane, selon sa structure, se comporte différemment lors de la filtration de particules avec une taille, une forme et une composition définie. Par exemple, Gopal *et al.* (2007) ont illustré différents mécanismes de colmatage d'une même membrane formée par électrospinning en fonction de la taille de particules de polystyrène (PS) à retenir (1, 5, 10 μm). La membrane étudiée a un diamètre de fibres de 380 ± 106 nm, une épaisseur de 300 μm et des pores compris entre 4 et 10,6 μm . Pour les particules de PS de 10 μm , la rétention atteint 96 %, le colmatage est réversible et le débit après

décolmatage n'est pas diminué. L'agitation au sein de la cellule est suffisante pour ne pas avoir la formation d'un gâteau de filtration à la surface du media filtrant. Pour les particules de 5 μm , la rétention atteint 91 %. À cause de la plus petite taille des particules, certaines d'entre elles ont été observées à la surface de la membrane malgré l'agitation. Après le décolmatage, la perméabilité n'est pas significativement affectée. En ce qui concerne la filtration des particules de 1 μm , une forte diminution du débit de filtration est observée, la membrane est colmatée et par conséquent la rétention est très élevée (98%). Gopal *et al.* (2007) expliquent que les particules de 1 μm sont étroitement groupées à la surface de la membrane et servent de couche filtrante. Le gâteau de filtration, composé de particules de PS étroitement groupées, doit être responsable de la très bonne efficacité de rétention. Les propriétés structurales du media filtrant doivent impérativement être choisies en fonction de l'application.

Pour conclure sur le procédé d'électrospinning, cette technique offre de nombreuses possibilités en termes de fabrication de non-tissés pour la filtration des liquides. Beaucoup d'axes de développement différents peuvent être envisagés afin d'améliorer les propriétés de filtration des media filtrants. Pour chaque application, les bonnes propriétés de structure et de résistance mécanique et chimique doivent être prises en compte et adaptées. Malgré les fortes possibilités de développement, ce procédé rencontre de nombreuses limites au niveau de l'industrialisation (Ahmed *et al.*, 2015). Cela explique en partie pourquoi il n'existe pas à l'heure actuelle beaucoup de membranes de filtration liquide formées par électrospinning. Les non-tissés sont très peu résistants mécaniquement et nécessitent une couche support. De plus, la productivité d'un tel procédé est extrêmement basse. Un fort voltage est nécessaire et un traitement spécial des vapeurs de solvant doit être mis en place lors de l'utilisation de solvants toxiques dans la solution d'électrospinning (Persano *et al.*, 2013). Toutefois, en mettant de côté ces inconvénients, les media filtrants formés par électrospinning sont proposés dans diverses applications comme l'agroalimentaire (Fuenmayor *et al.*, 2014), la bioraffinerie (Gautam *et al.*, 2014), l'adsorption d'ions métalliques (Li *et al.*, 2016), l'utilisation de membranes d'affinité (Ma *et al.*, 2005), la filtration de l'eau (Homaeigohar & Elbahri, 2014; Kim *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2011; Ramakrishna *et al.*, 2010; Zularisam *et al.*, 2006), l'utilisation de filtres antibactériens (Cooper *et al.*, 2013; Daels *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2014), la séparation eau/huile (Khamforoush *et al.*, 2015; W. Ma *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016) et comme préfiltre (Aussawasathien *et al.*, 2008; Gopal *et al.*, 2007).

Tableau VI Membranes formés par électrospinning commercialisées pour la filtration des liquides

Fabricant	Produit	Matériau	Épaisseur (μm)	Dimension de pore moyen (μm)	Dimension de pore maximum (μm)	Applications
Finetex Technology Global Ltd.	Technoweb™ Filtrepro	PU, PVDF, Nylon, PES (and others)	112- 117	0,20 – 0,45	0,27 – 0,73	Agroalimentaire, Eaux, Industrie pharmaceutique
Spur	SpurTex®	PU, CA, PVDF	250 – 420	0,3 – 0,5	1,8	Non spécifiée
Hollingsworth and Vose Company	NANOWEB®	PP	66 - 267	0,55 – 10,2	2,5 – 30,1	Eaux

Ces données sont des données commerciales

Media filtrants obtenus par d'autres procédés spinning

Même si l'utilisation du procédé d'électrospinning est de plus en plus étudiée, d'autres procédés de fabrication de fibres fines n'utilisant pas de champ électrique font également l'objet de recherches, tel que le flash-spinning ou le force-spinning

La technologie du flash-spinning a été développée par Blades et White en 1963 et commercialisée par l'entreprise DuPont (Blades & White, 1963). Cette technologie est une version modifiée du procédé de Spunbond. Le polymère dissous est extrudé et passe au travers d'une filière. A la sortie de la filière, le solvant s'évapore rapidement ce qui entraîne une rupture du filament qui se divise alors en structures fortement fibrillées. Ces fibres fines sont ensuite récoltées sur un collecteur pour former le non-tissé (Zhou & Gong, 2008). Les media filtrants fabriqués via ce procédé sont commercialisés par l'entreprise DuPont sous le nom de *Flas-spun HDPE filtration media*. Ce media se compose de fibres aléatoirement orientées et est donné avec un seuil de rétention d'environ 1 μm , même si la dimension moyenne des pores est de 2 μm (DuPont™, 2007; Rose & Hughes, 1999). L'épaisseur de ces media varie entre 127 μm et 279 μm . Aucune information n'a été trouvée concernant des valeurs de perméabilité à l'eau. Cette technique est applicable à de nombreux polymères (Nayak et al., 2012). Les fibres produites ont un diamètre de 100 nm à 1 μm (Blades & White, 1963; Zhou & Gong, 2008).

Cette technique offre de nombreux avantages comparés au procédé d'électrospinning. Le premier est la diminution du temps de production en comparaison avec le procédé d'électrospinning. De plus, le flash-spinning apparaît comme une bonne solution pour les polymères difficiles à dissoudre comme les polyoléfines ou les polymères à haute

masse moléculaire (Nayak et al., 2012). Enfin, les media produits par ce procédé sont assez résistantes mécaniquement pour être auto-supportant et être utilisées en tant que media filtrant, ils ne nécessitent pas forcément de couche support (DuPont™, 2007). Le principal désavantage est l'hétérogénéité des fibres produites. Leur taille peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres avec les mêmes conditions de production (Nayak et al., 2012).

Le procédé Force-spinning™ est une technologie brevetée par Lozano K. et Sakar K. de l'Université du Texas Pan aux États-Unis en 2009, en collaboration avec *FibeRio Technology Corp.*. Par rapport à l'électrospinning, le procédé de Force-spinning™ utilise la force centrifuge à la place du champ électrique pour former les fibres (Sarkar et al., 2010). La solution de polymère dissous ou fondu est poussée à travers les trous ou les aiguilles d'une filière en rotation à très haute vitesse entre 3000 rpm (Sarkar et al., 2010) et 12 000 rpm (Krifa & Yuan, 2016). Les fibres formées par ce procédé ont un diamètre moyen inférieur à 500 nm et sont longues, continues et homogènes (Krifa & Yuan, 2016; Raghavan et al., 2013; Sarkar et al., 2010). Différents paramètres peuvent influencer la taille des fibres : la vitesse de rotation, la distance entre la filière et le collecteur et les caractéristiques de la filière (trou ou aiguille et taille de l'ouverture) (Krifa & Yuan, 2016).

Un des premiers avantages de cette technologie est qu'il ne nécessite pas de champ électrique, le rendant plus économe en énergie et donc moins coûteux. Il permet de former des fibres à partir de polymères sans considération de leur conductivité (Krifa & Yuan, 2016; Sarkar et al., 2010). Avec cette technique, il est possible de produire rapidement une grande quantité de fibres comparée au procédé d'électrospinning.

Toutefois, le Force-spinning™ présente également des limites comme la présence éventuelle de gouttelettes de polymère au sein du voile due à une trop faible viscosité du polymère ou aux caractéristiques de la filière (Hammami et al., 2014). De plus, les tapis de fibres formés par ce procédé ont des pores plus gros que ceux produits par électrospinning.

4 La filtration du vin

4.1 Les constituants du vin

Le vin est une matrice complexe composée de plus d'un millier de constituants (Daufin et al., 1998; Escudier et al., 2012) dont la concentration, la taille, la nature chimique sont variables suivant le composé et au cours du temps. Le Tableau VII présente les

principaux constituants particuliers et macromoléculaires du vin ainsi que leur taille et les proportions dans lesquelles ils sont retrouvés.

La composition du vin varie au cours de la vinification : augmentation des populations de microorganismes durant les fermentations et diminution des lies et bourbes au fur et à mesure de l'approche de la mise en bouteille. Au cours de la vinification, le vinificateur peut avoir recours à des clarifications. Elles peuvent avoir lieu avant les étapes de fermentation, avant l'élevage ou avant la mise en bouteille du vin (stabilisation microbiologique). Leur objectif est d'obtenir un vin limpide et brillant (Ribéreau-Gayon et al., 2012) sans le dépouiller de sa structure en bouche, de sa couleur et de ses arômes, et ce tout au long de sa conservation. Suivant le moment où est effectuée la clarification, le milieu à stabiliser est plus ou moins chargé (du g/L au mg/L) et les éléments à retirer de la phase liquide varient. Le Tableau VIII précise les limpidités des vins et l'acceptation par le consommateur.

Tableau VII Composition moyenne des vins en particules et macromolécules (Extrait des Techniques de l'Ingénieur (2000))

Identification	Caractéristiques	Teneur
Particules participant à des dépôts (vins bruts) :		
- Cristaux de bitartrate de potassium	Taille $\geq 1 \mu\text{m}$	0,1 à 1 % en masse
- Bourbes	...	0,1 à 1 % en masse
- Lies	...	0,1 à 1 % en masse
Suspensions de microorganismes :		
- Levures	Taille de 1 à 5 μm	10 à $10^6/\text{L}$
- Bactéries	Taille $< 1 \mu\text{m}$	10 à $10^8/\text{L}$
Particules colloïdales :		
- Protéines	MM $< 10^5 \text{ Da}$	$< 6 \text{ g/L}$
- Polyosides	$10^4 \text{ Da} < \text{MM} < 10^6$	$< 6 \text{ g/L}$
- Matières colorantes	MM $< 10^5 \text{ Da}$	$< 0,1 \text{ g/L}$
- Casses chimiques	...	indéterminée

MM = masse molaire 1Da=1 g/mol

Tableau VIII Correspondance entre appréciation visuelle et mesure de la turbidité (NTU)
(Romat et al., 1986)

Appréciation visuelle	Blanc	Rosé	Clair	Rouge
Brillant	<1,1	<1,2	<1,7	<2,0
Clair	1,1<<2,2	1,2<<2,4	1,7<<3,4	2,0<<4,0
Voilé	2,2<<4,4	2,2<<4,8	3,5<<6,8	4,0<<8,0
Trouble	>4,4	>4,8	>6,8	>8,0

Le collage, la sédimentation spontanée, la centrifugation et la filtration permettent de clarifier le vin.

4.1.1 Les différentes filtrations en œnologie

En œnologie, la filtration est largement utilisée et est divisée en trois catégories :

- **La filtration dégrossissante**, correspond à une filtration lâche avec comme objectif l'élimination de grosses particules (d'une centaine de micromètres à quelques millimètres).
 - o Dimension de pores : >10 μm
 - o Forts débits : 10 à 15 $\text{hL.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
- **La filtration clarifiante du vin** peut être effectuée par le vinificateur à différents stades au cours de la vinification. Les caractéristiques de ce type de filtration sont :
 - o Dimension de pores : 1-2 μm
 - o Forts débits : 5 à 10 $\text{hL.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
 - o Objectifs : élimination des cristaux d'acide tartrique, élimination des lies, préparation à la filtration avant mise en bouteilles
- **La filtration avant mise en bouteilles** ou filtration fine, finisseuse, est principalement définie par la stabilisation microbiologique du vin. Elle doit garantir une filtration avec un seuil de rétention égal ou inférieur à 0,45 μm afin d'assurer l'élimination des microorganismes (levures et bactéries d'altération) afin d'assurer la stabilité du vin dans le temps. Une mauvaise filtration avant mise en bouteilles peut conduire par exemple à un développement des levures *Brettanomyces* induisant des défauts aromatiques.

Comme tout procédé industriel, il est important à chaque opération de filtration de prendre en compte les coûts et les rendements, notamment en considérant le débit de filtration et le colmatage des surfaces filtrantes (Ribéreau-Gayon et al., 2012).

4.2 Problématiques actuelle de filtration

4.2.1 Problèmes liés à l'utilisation des diatomites

Actuellement, les procédés de filtration très utilisés pour les étapes de clarification sont ceux qui utilisent des adjuvants de filtration (filtre à alluvionnage continu et filtre presse), et plus particulièrement des diatomites.

- *Problème lié aux pertes*

Lors d'une filtration avec diatomites, la quantité de vin perdu a été estimée à 1 à 2 L/kg d'adjuvant (Desenne, 2004). Après la filtration, les déchets récupérés représentent un volume deux à trois fois plus important que la quantité de diatomite introduite dans le filtre initialement (Fillaudeau et al., 2006; Olajire, 2012). Ce gonflement est en partie lié à la nature poreuse des particules. L'utilisation des diatomites représente donc des pertes non négligeables.

- *Problème environnemental*

Après la filtration, les diatomites chargées en impuretés du vin ne sont que partiellement régénérables notamment à cause de leur nature microporeuse. Leur réutilisation n'est pas intéressante (Olajire, 2012). Or depuis 2002, la loi N°92-646 datant de 1992 interdit la mise en décharge de déchets non ultimes. Les diatomites chargées contiennent une fraction de matière organique ($\approx 2,5\%$) (Boittelle, 2005; Olajire, 2012) et ne peuvent donc pas être mis en décharge telles quelles. Si ces adjuvants présentent en plus des ferrocyanures de potassium (auxiliaire utilisé parfois au cours de la vinification), ils sont considérés comme des déchets industriels spéciaux (DIS) et doivent être retraités comme tels. Pour les diatomites chargées après filtration, plusieurs possibilités de valorisation sont envisageables :

L'incinération ; composés majoritairement de silice, l'incinération de ces déchets est très coûteuse en énergie et n'est pas intéressante. Elle est cependant obligatoire pour les adjuvants ayant filtré de vins contenant des ferrocyanures.

L'épandage contrôlé ; il s'agit d'une autre méthode de valorisation. La matière organique contenue dans les déchets de filtration améliore la structure des sols. Cet épandage est cependant contrôlé : une étude préalable des sols doit être effectuée, de plus cette technique est interdite à proximité d'un cours d'eau ou d'une nappe phréatique ou sur les sols dont le pH est inférieur à 6.

Le co-compostage ; cette technique consiste à mélanger les adjuvants de filtration avec d'autres déchets de la vinification afin d'en faire du compost agricole.

De façon générale, l'interdiction du dépôt des déchets de filtration en décharge a entraîné un surcoût non négligeable pour les viticulteurs à cause de l'obligation de retraitement.

- *Problème sanitaire*

Les diatomites sont des particules pulvérulentes de silice cristalline, assez fines pour être inhalées et représentent un risque cancérigène (Fiche INRS 232 / Rapport INRS ED 6032). Ce risque a également été rapporté par le CIRC (Centre international de recherche sur le cancer) (Cogliano et al., 2011). Leur utilisation implique un aménagement des conditions de travail.

4.2.2 Problèmes liés à l'utilisation des membranes de filtration

L'utilisation des membranes de microfiltration apparaît de plus en plus comme une alternative aux procédés de filtrations classiques utilisés en œnologie, car elle permet de faire en une seule étape, la clarification ainsi que la stabilisation microbiologique et est entièrement automatisée. Les membranes sont régénérables, contrairement aux adjuvants de filtration, ce qui leur permet d'avoir une durée de vie de plusieurs années pour la filtration tangentielle.

Cependant, il persiste une large différence entre les débits obtenus par filtration sur précouche ou plaques et la filtration tangentielle. Ceci est expliqué en partie par la grande capacité de piégeage des particules avec une filtration dans la masse et par la faible porosité des membranes (40 % à 70% suivant le matériau).

Pour des pressions de 2-3 bars :

- Filtration sur précouche : 1000 à 3000 l.h⁻¹.m⁻² (2-6 bar)
- Filtration sur plaques stérilisantes: 350 à 420 l.h⁻¹.m⁻² (max 2 bar)
- Microfiltration tangentielle : 30 à 150 l.h⁻¹.m⁻² (2-3 bar)

Les membranes actuelles utilisées en œnologie sont composées de polymères synthétiques (PVDF, PP, PU, PSU). La fabrication de membranes en matériaux biosourcés serait une alternative durable à leur utilisation. Les voies ouvertes par les non-tissés permettraient d'améliorer les débits de filtration par des porosités plus importantes.

5 Le procédé de séparation par hydrocyclone

Actuellement, les diatomites ne sont pas régénérables et doivent être éliminées après filtration du vin. L'intérêt de développer une alternative à ces adjuvants est de

proposer des particules régénérables. Cette régénération ne doit pas engendrer des problèmes environnementaux liés à l'utilisation importante de détergents chimiques. Il est donc nécessaire de s'intéresser à des techniques de régénération physique afin de limiter les intrants chimiques. L'utilisation d'hydrocyclones est envisagée comme alternative propre pour la régénération des Rilsan®.

5.1 Principe de fonctionnement

Les hydrocyclones sont très largement utilisés dans l'industrie. Ils permettent la séparation de différentes particules, selon leur taille ou leur densité. Les applications de ce procédé vont de la clarification des liquides (Ortega-Rivas et al., 1997), au lavage de solides (Svonja, 1997), la séparation de particules de différentes particules (Ibrahim & Selim, 2011) ou encore à la concentration d'échantillons en phase solide dispersée (Pasquier & Cilliers, 2000). La configuration et les conditions d'utilisation sont spécifiques à chaque application.

Le principe de base d'un hydrocyclone repose sur une séparation centrifuge. L'alimentation introduite tangentiellement dans l'enceinte cylindro-conique met l'eau en rotation. Elle va ensuite être accélérée au niveau de la diminution du diamètre induite par le cône. Deux vortex se forment, un ascendant et un descendant. L'alimentation est alors séparée en deux parties, la surverse (overflow) et la sousverse (underflow) (Svarovsky, 1984), comme indiqué sur la Figure 13.

5.1.1 Forces appliquées à la particule

En considérant une particule mise en rotation dans un cyclone à une vitesse de rotation ω et à une distance r de l'axe de rotation, deux forces influencent son mouvement : le poids et la force centrifuge. La particule aura une vitesse due à la gravité notée V_g et une vitesse liée à la force centrifuge notée V_c . Ces deux vitesses sont reliées selon la relation suivante :

$$V_c = \frac{\omega^2 \cdot r}{g} V_g \quad (57)$$

Lorsque la vitesse de rotation est élevée, la force centrifuge devient la composante principale du mouvement de la particule.

En considérant maintenant l'équation complète de la vitesse centrifuge d'une particule de masse volumique ρ_p et de diamètre d_p dans un liquide de masse volumique ρ_l et de viscosité μ , Eq. (6), plusieurs paramètres vont influencer cette vitesse. Et notamment le diamètre des particules et leur masse.

$$V_c = \frac{\omega^2 r (\rho_p - \rho_l)}{18 \mu_l} d_p^2 \quad (58)$$

C'est sur ce phénomène que sera basée la séparation Rilsan[®]/déchets de filtration : les particules grosses et denses (Rilsan[®]) n'auront pas la même trajectoire que les particules plus petites et légères (déchets de filtration).

5.1.2 Écoulement dans un hydrocyclone

Le mélange fluide-particules est injecté tangentiellement dans le corps principal de l'hydrocyclone. Cette injection tangentielle met le fluide en rotation à grande vitesse (Davailles, 2011). Les particules les plus lourdes sont mises en rotation à grande vitesse par le fluide dans le corps de l'hydrocyclone et sont projetées sous l'effet de la force centrifuge sur les parois du cylindre. L'entrée en contact avec la paroi va entraîner une diminution de la vitesse de rotation des particules et leur écoulement le long de celle-ci, pour que celles-ci soient collectées par la sousverse (Figure 13). A l'inverse, le fluide chargé de particules plus légères est aspiré par le vortex finder et est collecté par la surverse. En effet, la partie conique du bas de l'hydrocyclone présentant une restriction progressive de la section solide, provoque une perte de charge importante dans l'écoulement forçant le fluide faiblement chargé en particules à s'échapper par le tube supérieur (Figure 13) (Davailles, 2011).

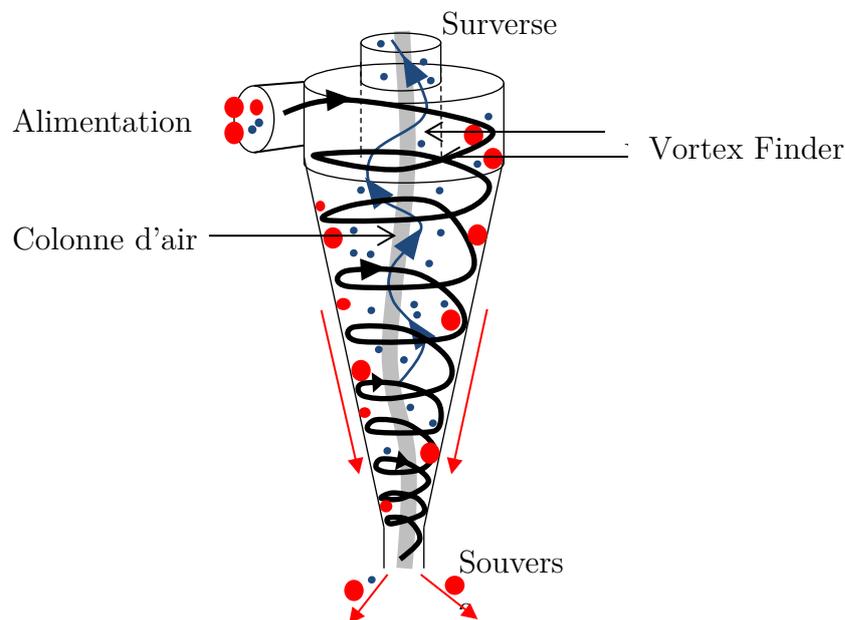


Figure 13 Écoulement dans un hydrocyclone

5.1.3 Efficacité et grandeurs caractéristiques des hydrocyclones

Selon son mode d'utilisation, l'hydrocyclone peut agir comme classificateur ou épaisseur (Svarovsky, 1984). La géométrie de l'hydrocyclone dépend du mode de

fonctionnement souhaité (Bradley, 1965; Svarovsky, 1984). Les grandeurs caractéristiques sont précisées en Figure 14. Pour un hydrocyclone type clarifiant, le vortex central ascendant est traversé par une colonne d'air et la décharge se fait sous forme de « parapluie ». Dans le cas d'un hydrocyclone de type épaisseur, le diamètre de la sousverse est réduit, rendant impossible la formation de la colonne d'air, le déchargement se fait alors sous forme de boudin. Outre le diamètre de la sousverse, deux des paramètres influençant le plus le mode de fonctionnement sont la concentration et le débit de l'alimentation. Dans notre cas, l'hydrocyclone est utilisé en tant que classificateur. Pour cela il est nécessaire de travailler avec des solutions faiblement concentrées en particules (Svarovsky, 1984).

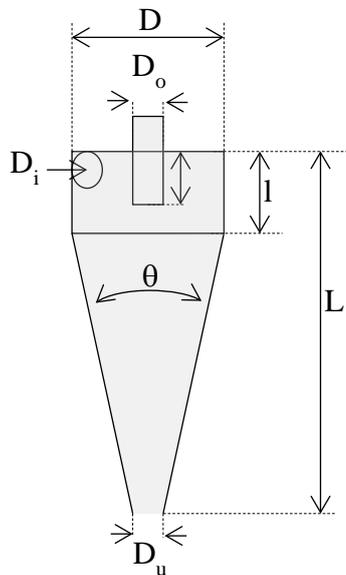


Figure 14 Nombres caractéristiques des hydrocyclones

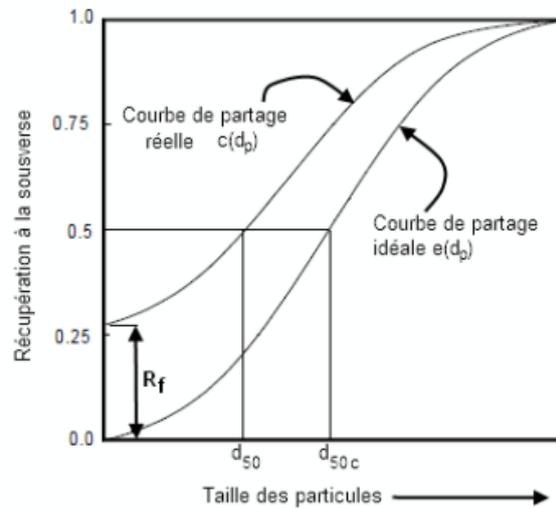


Figure 15 Courbe de partage des particules

L'hydrocyclone est une méthode de classification de particules non idéale. En effet, il ne sépare pas l'ensemble des particules en deux groupes distincts en fonction de leur diamètre et de leur nature. Certaines petites particules sont entraînées avec les plus grosses dans la sousverse et quelques grosses sont entraînées vers la surverse (phénomène moins important), ces phénomènes sont appelés court-circuit. Les courbes de partage sont présentées en Figure 15 et définissent l'efficacité de séparation. La courbe réelle prend en compte les courts-circuits tandis que la courbe idéale est calculée en éliminant les particules qui suivent le fluide et qui sont retrouvées dans la surverse et la sousverse dans les mêmes proportions (Svarovsky, 1984).

Le d_{50} de l'hydrocyclone est une grandeur caractéristique : il représente le diamètre d'une particule qui a 50% de chance de sortir par la surverse et 50% de chance de sortir par la sousverse.

5.2 Dimensionnement de l'hydrocyclone

Le dimensionnement de l'hydrocyclone est basé sur l'utilisation de relations entre 3 nombres adimensionnels : le nombre d'Euler (Eu), le nombre de Reynolds (Re) et le nombre de Stokes (Stk_{50}) (Claxton et al., 1996).

Le nombre de Reynolds Re pour définir l'écoulement :

$$Re = \frac{v \cdot D \rho_l}{\mu} \quad (59)$$

Le nombre d'Euler, facteur de la variation de pression à l'intérieur du cyclone :

$$Eu = \frac{\Delta p}{\frac{\rho_l v^2}{2}} \quad (60)$$

Stk_{50} , le nombre de Stockes pour la taille de coupure d_{50} est défini par :

$$Stk_{50} = \frac{d_{50}^2 (\rho_s - \rho_l) v}{18\mu} \cdot \frac{v}{D} \quad (61)$$

Avec ρ_s la masse volumique du solide, ρ_l la masse volumique du liquide, μ la viscosité du liquide, D le diamètre de l'hydrocyclone.

Toutes les équations présentées ci-dessus utilisent la vitesse caractéristique définie par

$$v = \frac{4Q}{\pi D^2} \quad (62)$$

Lorsque la concentration en particules (C) est faible ($\approx 1\%$), le ratio $R_f = Q_u / Q_e$ (débit sousverse/débit d'entrée) est considéré comme n'ayant pas d'influence sur le d_{50} . Dans notre cas, il est nécessaire de prendre en compte ce ratio, car la charge en particules à séparer est supérieure à 1%. Les relations précisées ici sont valables pour des concentrations inférieures à 10%.

$$Stk_{50} Eu = 0.047 \left[\ln \left(\frac{1}{R_f} \right) \right]^{0.74} \exp(8.96C) \quad (63)$$

$$Eu = 71(Re)^{-0.116} \left(\frac{D_i}{D}\right)^{-1.3} \exp(-2.12C) \quad (64)$$

$$R_f = 1218 \left(\frac{D_u}{D}\right)^{4.75} (Eu)^{-0.30} \quad (65)$$

Si la concentration en particules C , la densité du fluide et celle du solide, la viscosité du fluide, le $R_f=Q_u/Q_e$ (débit sousverse/débit entré) ainsi que le d_{50} souhaité sont connus il est possible de calculer ces grandeurs caractéristiques de l'hydrocyclone.

L'objectif du dimensionnement de l'appareil consiste donc à maximiser le passage d'adjuvants dans la sousverse et la quantité de déchets dans la surverse. Pour ce faire, plusieurs paramètres peuvent être pris en compte. Ils sont listés ci-dessous (Svarovsky & Thew, 1992):

Pour augmenter la capacité de traitement:

- augmentation du diamètre D
- augmentation du diamètre d'entrée D_i
- augmentation du diamètre de sortie D_o
- augmentation de la longueur de l'hydrocyclone L
- réduction de la taille du vortex Finder l

Pour réduire le diamètre d_{50}

- réduction du diamètre D
- réduction du diamètre d'entrée D_i
- réduction du diamètre de sortie D_o
- réduction de l'angle θ
- réduction de la taille du vortex Finder l
- augmentation de la longueur de l'hydrocyclone L

Le dimensionnement de l'hydrocyclone est donc une étape clé dans la régénération des particules de Rilsan®.

5.3 Avantages et inconvénients du procédé

Le choix de ce procédé de séparation par rapport aux autres existants (sédimentation, filtration, tamisage) a été fait en fonction des avantages qu'il apporte (Svarovsky, 1984). Ces avantages et les inconvénients sont listés dans le Tableau IX.

Tableau IX Avantages et inconvénients de l'utilisation des hydrocyclones

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">- Faible coût de fabrication et d'entretien- Faible consommation énergétique- Séparation mécanique, donc limitation d'intrants	<ul style="list-style-type: none">- Procédé peu flexible, la qualité de séparation est très dépendante de la concentration d'alimentation et de la nature des particules

PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES

PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES

I. CARACTERISATION DES NOUVEAUX MEDIA FILTRANTS

1 Media filtrants granulaires

1.1 Media étudiés

1.1.1 Les diatomites

Les diatomites sont très utilisées pour la filtration du vin, de la bière, du cidre, etc. Les Diatomyl® de la société LAFFORT GENOLOGIE sont prises en tant que référence pour la filtration sur précouche.

Tableau X Données commerciales de caractérisation des Diatomyl®

Grade Diatomyl®	Couleur	Perméabilité (Darcy)	Applications
P00	Blanc	$4,5 \pm 1$	Filtration dégrossissante
P0	Blanc	$3,35 \pm 1$	Filtration vins nouveaux
P2	Blanc	$1,2 \pm 0,25$	Filtration clarifiante
P4	Rose	$0,24 \pm 0,12$	Filtration de finition
P5	Rose	$0,08 \pm 0,03$	Filtration de finition fine
P6	Rose	$0,05 \pm 0,02$	Filtration de finition très fine

1.1.2 Les Rilsan®

Les Rilsan® sont commercialisés par l'entreprise ARKEMA. Précédemment étudiées par Boittelle (2005), ces poudres sont apparues comme étant de possibles alternatives aux diatomites (Boittelle, 2005). Il s'agit de polyamide 11 (nylon 11) biosourcé issu de la graine de Ricin. L'acide ricinoléique extrait de l'huile de ricin, par transestérification et hydrolyse, conduit à l'acide undécylénique, qui par polycondensation et élimination d'eau donne le Rilsan®. Disponible sous plusieurs formes, le Rilsan® est ici utilisé sous forme de poudres. Les différents grades utilisés sont précisés dans le Tableau XI.

Les Rilsan® ont une surface spécifique inférieure à 1 m².g⁻¹, et une température de fusion de 186 °C. Certains des grades possèdent déjà la mention Food Grade (les grades non colorés) et résistent aux acides et aux bases.

Tableau XI Données commerciales de caractérisation des Rilsan®

Grade	Couleur	Taille moyenne des particules (µm)	Commentaire
D20 WHITE	Blanc	20-24	Coloré dans la masse
D30 NAT	Blanc	21-27	
D40 NAT	Blanc	27-31	
D40 WHITE	Blanc	26-33	Coloré dans la masse
D50 NAT	Blanc	40-46	
D60 NAT	Blanc	43-55	
D80 NAT	Blanc	95-105	
ES Bleu 7413 MAC	Bleu	28-36	
T Gris 5161 MAC	Gris	118-125	

1.1.3 Les Orgasol®

Les poudres d'Orgasol® sont également fournies par l'entreprise ARKEMA. Il s'agit de particules sphériques de polyamide 12 non biosourcé. Deux grades sont étudiés, Orgasol® 2001 EXD NAT 1, noté Orgasol 1 pour plus de clarté, et Orgasol® 2002 UD NAT 2, noté Orgasol 2. Le point de fusion du polyamide 12 est de 177 °C et la surface spécifique varie selon le grade (1,5 m².g⁻¹ pour Orgasol® 2001 EXD NAT 1 et 9 m².g⁻¹ pour Orgasol® 2002 UD NAT 2).

1.2 Caractérisation des particules

1.2.1 Masse volumique

Un pycnomètre est utilisé pour mesurer la masse volumique de chaque type de particules.

Le pycnomètre, de masse $M_{cellule}$, est rempli avec de l'eau distillée, permettant ainsi de connaître le volume total de la cellule de mesure, noté $V_{cellule}$. Une masse d'échantillon, notée $M_{échantillon}$, est ensuite introduite dans la cellule préalablement vidée, puis de

l'eau distillée est ajoutée jusqu'à remplir le pycnomètre. Le tout est alors pesé et la masse est notée M_{tot} . Pour les mesures, $M_{échantillon}$ a été fixé à 5g.

$$M_{tot} = M_{eau\ versée} + M_{échantillon} + M_{cellule} \quad (66)$$

En calculant $M_{eau\ versée}$, il est possible de remonter au volume d'eau versé, $V_{eau\ versée}$, avec $\rho_{eau}=1000 \text{ kg.m}^{-3}$, et ainsi au volume occupé par l'échantillon :

$$V_{échantillon} = V_{cellule} - V_{eau\ versée} \quad (67)$$

L'équation (68), permet de calculer la masse volumique de l'échantillon.

$$\rho_{échantillon} = \frac{M_{échantillon}}{V_{échantillon}} \quad (68)$$

1.2.2 Granulométrie

La technique de granulométrie laser a été utilisée pour caractériser la distribution granulométrique des poudres. Elle est basée sur la diffraction des rayons lasers lorsque ceux-ci rencontrent des particules dans l'échantillon à analyser. Les mesures ont été réalisées à l'Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives (IFTS, Agen France) et l'appareil utilisé est un Granulomètre laser (CILAS 1180L). Cet appareil permet d'analyser tout type de particules de dimensions comprises entre 0.04 et 5 000 μm .

Les mesures de granulométrie sur les Diatomy[®] LAFFORT ont été réalisées dans de l'eau. Pour les Rilsan[®] et les Orgasol[®], elles ont été réalisées dans l'éthanol, car en raison de leur hydrophobie, ils ne se mettent pas naturellement en suspension dans l'eau. Avant chaque mesure, le « blanc » permet d'être sûr que les étapes de nettoyage de l'appareil entre chaque analyse ont été suffisantes. Un traitement aux ultrasons de 60 secondes avant chaque mesure permet de séparer les éventuels agrégats de poudre et d'augmenter la dispersion de celle-ci dans le liquide. Les résultats des analyses sont traités par une macro Excel permettant d'obtenir la distribution granulométrique et notamment de connaître différentes valeurs caractéristiques de la distribution d_{10} , d_{30} , d_{50} et d_{90} utilisées pour la caractérisation des poudres. L'analyse de la distribution granulométrique est réalisée à l'aide du logiciel SciDavis.

Les volumes étant exprimés en pourcentages, il est possible de calculer l'étendue $(\frac{d_{90\%}-d_{10\%}}{d_{50\%}})$. Cette dernière permet de comparer les différentes courbes de distribution granulométrique et de mesurer la dispersion relative de la distribution par rapport à la médiane.

1.2.3 Facteurs de forme

Différents paramètres de forme permettent de caractériser la morphologie des particules.

Beaucoup de modèles d'analyses de particules sont basés sur des calculs à partir de particules sphériques. Lorsque les particules sont irrégulières, il est nécessaire de mesurer le facteur de sphéricité des particules, afin d'adapter les modèles en conséquence.

$$\psi = \frac{\textit{surface de la sphère de la même surface que la particule}}{\textit{surface de la particule}} \quad (69)$$

Il est reconnu dans la littérature qu'il est parfois difficile de mesurer la surface spécifique de particules en 3 dimensions (Zheng & Hryciw, 2015). Une définition pratique de la sphéricité a donc été précisée :

$$\psi = \frac{\textit{Aire projetée de la particule}}{\textit{Aire du plus petit cercle circonscrit à la particule}} \quad (70)$$

Les analyses de facteur de forme sont réalisées à partir de clichés obtenus à l'aide d'un microscope optique. Ils sont ensuite analysés à l'aide du logiciel Image J.

1.3 Caractérisation des dépôts

1.3.1 Perméabilité B

Mesure expérimentale

Afin de déterminer la perméabilité des adjuvants de filtration, un perméamètre de la marque CECA a été utilisé. Cette méthode de mesure est normalisée (Norme AFNOR X45-404, 1996).

L'appareil est mis sous pression. Un porte-échantillon est utilisé pour les mesures, son diamètre est de 4 cm. Une quantité d'échantillon, définie selon l'échantillon à tester, est mise en suspension dans 200 mL d'eau distillée et versée dans la cuve de l'appareil. La formation du gâteau de filtration est automatique. La cuve de l'appareil, vidée lors de la formation du gâteau, est ensuite remplie d'eau distillée afin de réaliser la mesure de la perméabilité. La mesure du débit de filtration, à pression constante, à température donnée (mesure effectuée automatiquement dans la cuve de l'appareil) permet d'après

la Loi de Darcy de remonter à la perméabilité. L'épaisseur du gâteau est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse.

$$Lp = \frac{B}{L} \quad \text{d'où} \quad B = \frac{L\mu Q}{S\Delta P} \quad (71)$$

Avec B , la perméabilité de la poudre (m^2), L , l'épaisseur du gâteau de filtration (m), S , la surface de filtration (m^2) et μ , la viscosité de l'eau à la température donnée (Pa.s).

B est généralement exprimée en Darcy, où $1 \text{ Darcy} = 9,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2$.

Afin de faciliter la mise en suspension des poudres de Rilsan[®] et Orgasol[®], un mélange eau/éthanol à 12% est utilisé pour déposer le gâteau de filtration. Les mesures de perméabilité sont ensuite réalisées à l'eau distillée. Dans un second temps, afin de se rapprocher de ce qui se passe réellement lors de la formation de la précouche, une autre série de mesure a été réalisée. Le liquide récupéré lors de la formation du gâteau est réinjecté dans le perméamètre, à deux reprises (2 recirculations), pour permettre aux éventuelles particules qui ne se seraient pas déposées lors du premier passage de se déposer. La mesure de perméabilité est ensuite réalisée normalement.

1.3.2 Porosité

Mesure expérimentale

Après la mesure de perméabilité, le gâteau de filtration, d'une épaisseur H est récupéré et placé dans une coupelle de dessiccation de masse m_{coupelle} . La coupelle contenant les adjuvants est alors placée dans une étuve à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h. La coupelle est ensuite pesée avec les poudres sèches ce qui permet de calculer la masse de poudre contenu dans le gâteau de filtration.

$$m_{\text{adjuvant}} = m_{\text{coupelle+poudres sèches}} - m_{\text{coupelle}} \quad (72)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{total}}} = 1 - \frac{m_{\text{adjuvant}}}{V_{\text{tot}} \rho_{\text{adjuvant}}} \quad (73)$$

Porosité d'une particule non sphérique

Dans la littérature, plusieurs relations ont été établies afin de relier le facteur de forme sphéricité et la porosité ε des particules (Equation (74) (Mota et al., 2003; Yu & Standish, 1993; Yu et al., 1996).

$$\varepsilon(\psi) = \varepsilon_s^{15,521\psi^{3,853} - 14,521\psi^{4,342}} \quad (74)$$

ε_s est pris à 0,38, moyenne entre 0,36 (empilement compact) et 0,40 (empilement lâche) (Yu & Standish, 1993).

1.3.3 Tortuosité

Afin d'étudier la tortuosité, une cellule de filtration a été fabriquée à partir d'un tube en plexiglas et d'une toile reps d'ouverture 120 μm . Pour chaque mesure, 10 g d'échantillon sont placés dans le tube dont le diamètre est de 13 mm. Pour s'assurer que le gâteau est entièrement immergé, les poudres sont mouillées à l'éthanol. Une fois les poudres mouillées, le tube est placé dans le dispositif expérimental représenté en Figure 16.

Les manomètres situés de part et d'autre du tube permettent de connaître la perte de charge de l'empilement formé.

$$\Delta P = P_{\text{entrée}} - P_{\text{sortie}} \quad (75)$$

Avant d'effectuer les mesures, le gâteau de filtration est soumis à une pression de 0,6 bar pendant 10 minutes. La pression est ensuite réduite à 0,2 bar, le débit ainsi que la hauteur de gâteau sont mesurés après 10 minutes de stabilisation. La pression est ensuite augmentée par incrément de 0,1 bar par réglage de la vanne en sortie de pompe. A chaque incrément de pression, les mesures de débit et de hauteur sont effectuées.

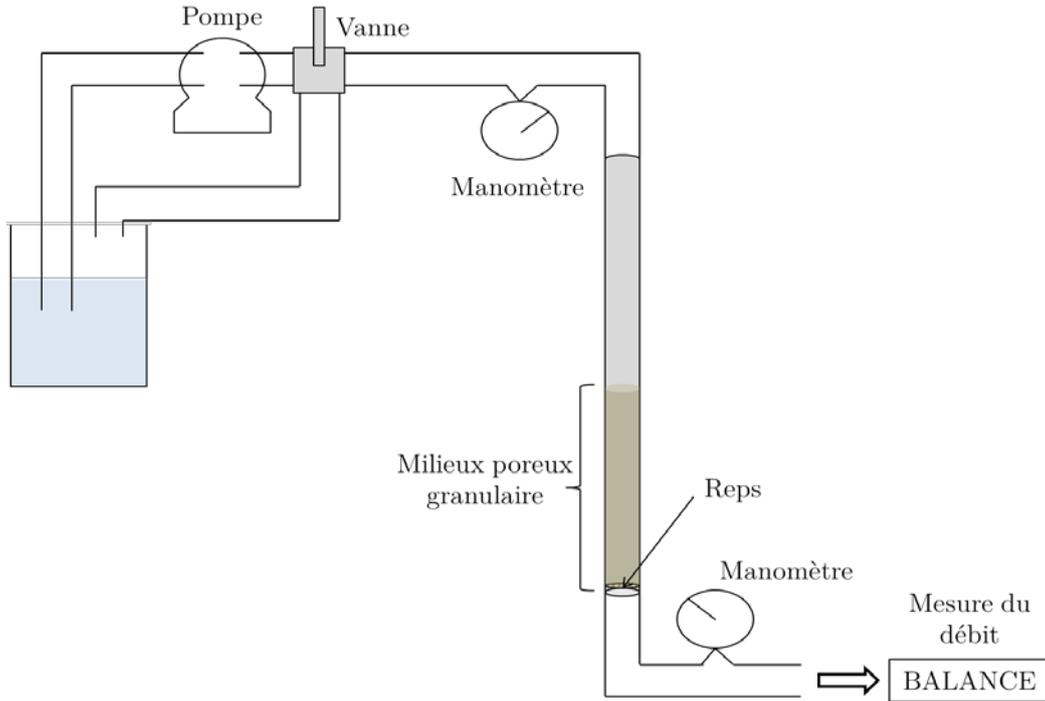


Figure 16 Schéma de montage utilisé pour mesurer la tortuosité des milieux poreux granulaires

La méthode utilisée ici est la méthode de mesure hydraulique, basée sur la mesure des pertes de charge ΔP en fonction de la vitesse d'écoulement du liquide à l'intérieur du media filtrant. En traçant $\Delta P/(h.U_o)=f(U_o)$ et en connaissant l'épaisseur du milieu poreux, il est possible de calculer la tortuosité d'après les modèles de Comiti (Comiti & Renaud, 1989; Jacquet, 1991).

$$\frac{\Delta P}{h.U_o} = AU_o \quad (76)$$

Et

$$\tau = \sqrt{\frac{A.\varepsilon^3}{2\gamma\mu a_{sv}^2(1-\varepsilon)^2}} \quad (77)$$

Avec γ , le facteur de forme du pore ($\gamma = 1$ dans le cas des pores cylindriques), μ , la viscosité dynamique du fluide (Pa.s), a_{sv}^2 , la surface volumique de solide (surface de solide/volume de solide) et ε , la porosité du gâteau.

Pour chaque poudre prise seule, la surface volumique a_{sv} est calculée par l'équation suivante, à partir des distributions granulométriques :

$$a_{sv} = \frac{\text{Surface moyenne des particules solides}}{\text{Volume moyen des particules solides}} \quad (78)$$

1.3.4 Potentiel zêta

Potentiel d'écoulement et courant d'écoulement

Ces mesures ont été réalisées à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes dans le laboratoire de Chimie et Ingénierie des Procédés.

Cette technique permet d'étudier l'interface solide/liquide et les charges mises en jeu à ce niveau. Elle s'applique aussi bien à des particules qu'à des matériaux plus massifs (Szymczyk et al., 2002). Les variations du potentiel ou du courant d'écoulement, noté respectivement ΔV_s et ΔI_s , sont linéaires avec la pression lorsque la concentration en électrolyte est constante. Les électrodes utilisées pour ce type de mesures sont le plus souvent des électrodes d'argent recouvertes d'AgCl. La pression est augmentée progressivement (méthode de rampe) et le potentiel ou le courant d'écoulement sont mesurés à chaque incrément. La méthode de créneaux est privilégiée pour les systèmes complexes. Le mode transversal (Figure 17) est principalement utilisé pour les particules ou les fibres. Un bouchon de particules (bouchon poreux) est formé entre deux membranes très lâches. Une solution de KCl à 10^{-3} mol.L⁻¹ et 12 % d'EtOH passe au travers du bouchon et la différence de potentiel ou de courant est mesurée de part et d'autre du bouchon.

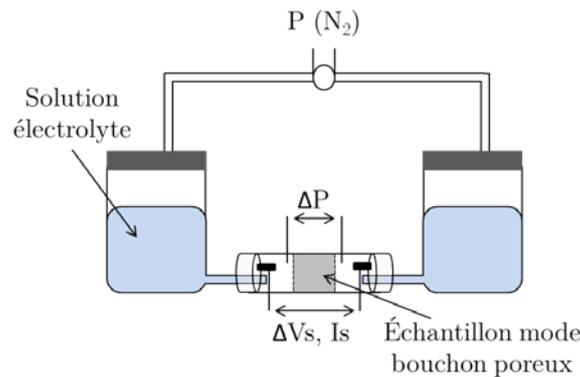


Figure 17 Mode de mesure du potentiel d'écoulement

Calcul du potentiel zêta

Pour calculer le potentiel zêta des bouchons de particules, l'approche de Smoluchowski est utilisée, à partir des mesures du potentiel d'écoulement.

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta P_{I=0}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu \lambda_0} \quad (79)$$

Dans le cas où la charge du pore n'est pas négligeable, la théorie de Smoluchowski n'est pas applicable et la conductivité du pore doit être mesurée comme précisé dans le Chapitre 1 partie 2.2.4. Dans ce cas, une solution de KCl à forte concentration de 10^{-1} mol.L⁻¹ et 12 % d'EtOH est utilisée.

1.3.5 Observation de la précouche

Rilsan[®] utilisés

Afin de comparer l'organisation des particules au sein des mélanges, il a été nécessaire d'utiliser des particules colorées. Les grades utilisés pour la filtration n'étant pas colorés, d'autres grades ont été utilisés. La correspondance des grades est présentée dans le Tableau XII. Dans chaque mélange, l'une des poudres est colorée et l'autre non colorée (NC).

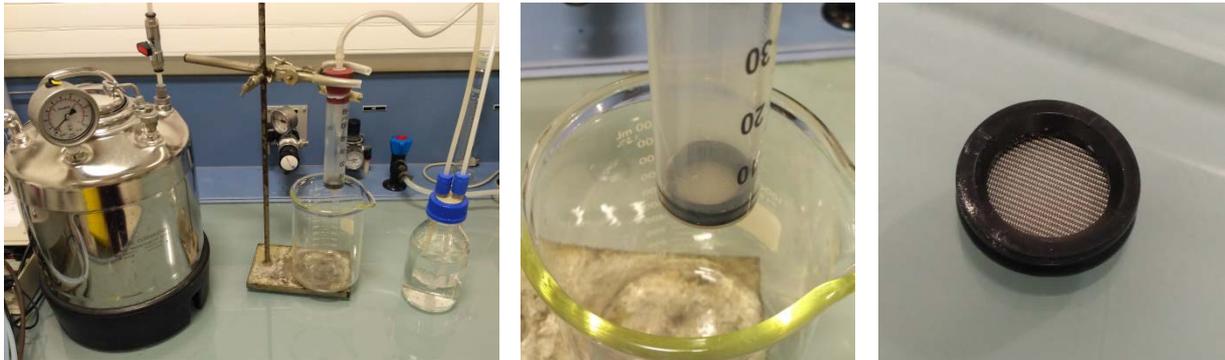
Tableau XII Correspondance Rilsan[®] colorés

Mélange utilisé en filtration			Mélange utilisé pour analyse	
Grade	D50 NAT	D80 NAT	ES Bleu 7413 MAC	D80 NAT (NC)
Diamètre médian (µm)	37,5 ± 0,02	90 ± 0,1	41 ± 0,02	90 ± 0,1
Grade	D30 NAT	D80 NAT	D30 NAT (NC)	T Gris 5161 MAC
Diamètre médian (µm)	26,3 ± 0,04	90 ± 0,1	26,3 ± 0,04	96,5 ± 0,3

Formation et inclusion de la précouche

Afin de pouvoir observer les différentes précouches de filtration, un protocole d'inclusion a été développé. Environ 1 g d'adjuvants mis en suspension dans une solution hydroalcoolique sont versés dans une seringue de 60 mL équipée d'une toile reps, La seringue est ensuite fermée et reliée à un récipient sous pression de 0,5 bar. La vanne entre la seringue et le récipient sous pression est ensuite ouverte pour permettre la formation de la précouche. Une fois le débit nul, la vanne entre la seringue et le récipient sous pression est fermée. Afin de mimer la recirculation des particules comme ce qui se passe lors de la formation de la précouche dans un filtre à

alluvionnage, le perméat est récupéré et remplacé au-dessus de la précouche formée. La vanne est ensuite ré-ouverte pour permettre la filtration et le dépôt des particules. Cette recirculation est effectuée 3 fois. Une fois que toutes les particules se sont déposées, la seringue est récupérée et placée à l'étuve à 60 °C pendant 24h, afin de sécher parfaitement la précouche.



Installation pour le dépôt des particules

Reps installé dans la seringue

Figure 18 Matériel utilisé pour les observations de la précouche

Une solution d'UltraPure™ LMP (Low Melting Point) Agarose à 5 % en masse est réalisée. Après 24h à 60 °C, la solution d'agar est versée sur les précouches de filtration. L'aiguille de la seringue est reliée au vide, afin que l'agar inclue intégralement la précouche, pendant 3h, en s'assurant qu'il reste constamment une couche d'agar sur le gâteau. Une fois l'inclusion terminée, les seringues sont placées à 4 °C afin que l'agar prenne en masse. La précouche est ensuite séparée de la seringue par insertion d'air comprimé au niveau de l'aiguille. Cette dernière est ensuite séparée de la toile reps, découpée et placée à 4 °C pour les observations au MEB ou incluse dans de l'O.C.T et placée à -18 °C pour effectuer des Cryo-coupes et réaliser des observations au microscope optique. L'O.C.T. est un mélange hydrosoluble de glycols et de résines qui solidifie rapidement à partir de -10 °C, permettant de réaliser des coupes au cryostat. L'utilisation d'O.C.T permet également de diminuer la pression appliquée sur le gâteau de filtration lors de la coupe en la répartissant sur un plus grand bloc d'O.C.T.

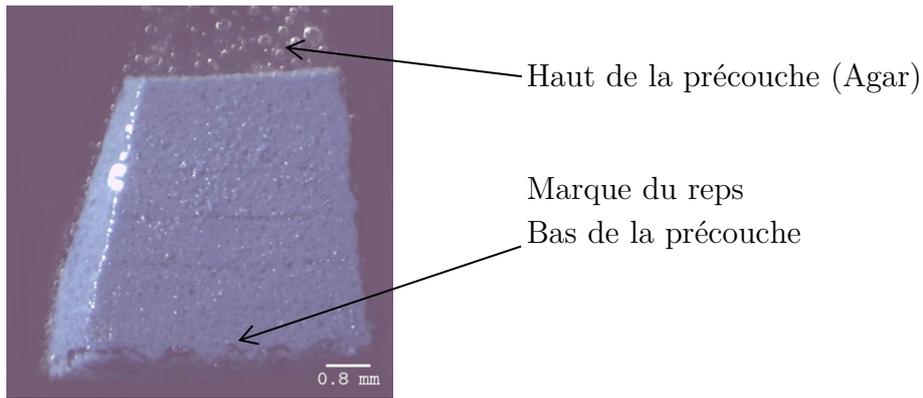


Figure 19 Observation à la loupe binoculaire d'un échantillon de précouche incluse dans l'agar et taillée

MEB

Les clichés d'observation au microscope électronique à balayage ont été réalisés à la plateforme de microscopie de l'Université de Bordeaux, Bordeaux Imaging Center (BIC). Le MEB utilisé est de la marque FEI, modèle QUANTA 200, d'un voltage 200 V à 30 KV.

Les précouches incluses dans l'agar sont coupées en tranches de 1-2 mm et placées dans le microscope. Les coupes ne nécessitent pas d'être métallisées avant d'être observées. Les observations sont basées sur le signal en électrons secondaires, en mode « High Vacuum » à 5kV. Des images à différents grossissements sont réalisées (x70, x140, x600).

Observation des coupes au microscope

Pour les observations au microscope optique, il est nécessaire de réaliser des coupes fines. Pour cela, la précouche est coupée en trapèze et incluse dans du gel O.C.T.

Le cryostat utilisé est un LEICA CM 3050 et les coupes ont une épaisseur de 35 μm .

Elles sont ensuite scannées au scanneur de lames de la plateforme de microscopie de l'Université de Bordeaux, Bordeaux Imaging Center (BIC). L'appareil utilisé est un Nanozoomer de la marque Hamamatsu version 2.0HT.

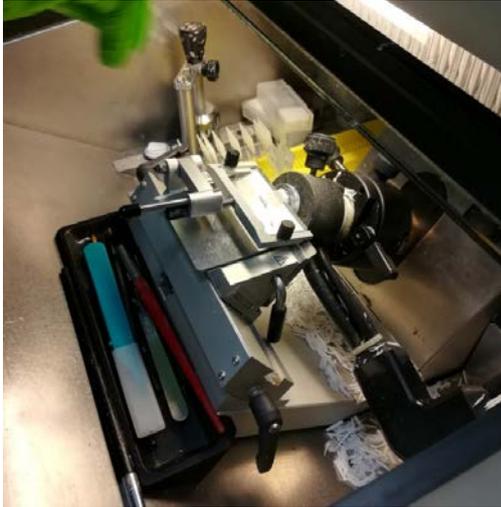


Figure 20 Coupe de tranche fine de précouche

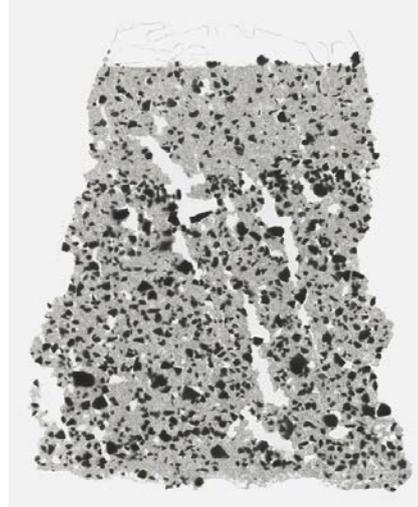


Figure 21 Exemple d'image obtenue par le scanner de lame (mélange D30+D80)

2 Media filtrants non-tissés

2.1 Media filtrants étudiés

2.1.1 Membranes commerciales

Afin de comparer l'efficacité de filtration de ces media filtrants, les filtrations sont également réalisées sur des membranes en acétate de cellulose, de l'entreprise VLADIPOR dont la taille de pores est égale ou proche de la dimension des pores des media formés par électrospinning. Les caractéristiques et les références des media utilisés sont listées dans le Tableau XIII.

Tableau XIII Références et caractéristiques commerciales des membranes de filtration

Échantillon	Matériel	Taille des pores (μm)	
		<i>Moy</i>	<i>Max</i>
M82	Acétate de cellulose	2	3
M83	Acétate de cellulose	3	> 3

2.1.2 Non-tissés commerciaux

Afin de pouvoir comparer les performances des nouveaux media filtrants non-tissés, différents media commerciaux sont testés. Leurs références et caractéristiques sont listées dans le Tableau XIV.

Tableau XIV Références commerciales et caractéristiques de media non-tissés testés

Fournisseur	Références	Matériau	Mode de fabrication	Dimension de pores (μm)	Applications
Spur [®]	Spurtex MF	PVDF + RF*	Electrospinning	0,3	Microfiltration de liquides
		PU + RF*		0,6	
		CA		1,8	
		PVDF		0,3	
		PU		0,35	
Finetex	F50712N	PVDF	Electrospinning	0,7	Microfiltration de liquides
	F51012N	PVDF		1,0	
	F53012N	PVDF		3,0	
Johns	6014040	PE	Meltblown	10	Filtration de liquide
Manville	DW406	PE	Meltblown	7,8	
Dynaweb [®]	DW994	PP	Meltblown	2,5	Filtration de liquide, Food Grade
	6011027	PP	Meltblown	9	
Ahlstrom	Disruptor [®] 5283	Nanoalumine (NA)	Voie humide	1,2	Filtration de l'eau
	Disruptor [®] 5292	NA	Voie humide	8	

*RF = *renforcement*

2.1.3 Non-tissés Meltblown

Un des axes du projet CLARIFIL est de développer des non-tissés Meltblown avec des diamètres de pores dans le domaine de la microfiltration. Pour cela deux techniques ont été étudiées : le procédé Meltblown classique et le procédé Nano-Meltblown. Tous les échantillons de ces deux technologies ont été fournis par le CETI.

Plusieurs axes de développement ont été étudiés et sont listés dans le tableau ci-dessous.

Tableau XV Paramètres opératoires étudiés pour la production de non-tissés Meltblown

Paramètres	Valeurs utilisées
Vitesse de l'air	Variable selon le polymère
Masse surfacique	Entre 4 g/m ² et 80 g/m ²
Empilement	1 à 3 couches

Les échantillons sont reçus sous forme de feuille A4 afin d'être analysés.

2.1.4 Non-tissés Electrospinning

La partie du projet CLARIFIL concernant la fabrication de non-tissés formés par électrospinning a été réalisée par Domitille Mailley, doctorante à l'ICPEES de Strasbourg. L'objectif visé est l'obtention de non-tissés dont la taille des pores est proche de 0,2 - 0,45 μm .

Là aussi, différents paramètres opératoires ont été testés pour fabriquer différents media (Tableau XVI).

Tableau XVI Paramètres opératoires étudiés pour la production de non-tissés électrospinning

Paramètres	Valeurs utilisées
Épaisseur des fibres	100 et 500 nm
Traitement thermique	1, 3 et 6 heures
Température de traitement thermique	130 et 150 °C
Pression au cours du traitement thermique	0,02 et 0,2 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Angle de contact

La nature hydrophile ou hydrophobe du media filtrant est très importante afin d'appréhender les phénomènes ayant lieu au cours de la filtration. Les mesures d'hydrophobicité ont été effectuées avec un DIGIDROP, appareil basé sur la méthode de la goutte pendante.

Une goutte de volume fixé est déposée à l'aide d'une aiguille, sur un échantillon de media à caractériser. Une caméra filme, image par image, le dépôt. En sélectionnant l'image précise où la goutte se détache de l'aiguille, il est possible de mesurer l'angle de contact, à l'aide du logiciel d'analyse d'image ImageJ. La surface est considérée hydrophile si l'angle $\theta=0$, plus ou moins hydrophile si $\theta<\pi/2$ et plus ou moins hydrophobe si $\theta>\pi/2$.

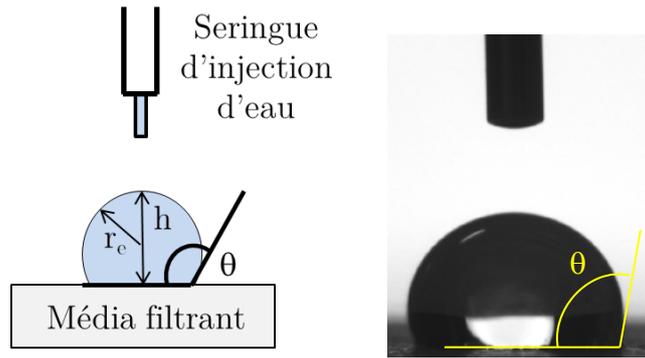


Figure 22 Méthode de mesure de l'hydrophilicité/hydrophobicité (Causserand, 2006)

2.2.2 Perméabilité à l'eau

La mesure de la perméabilité du media (L_p) au solvant pur représente le volume de perméat qui peut traverser le media en fonction de la surface filtrante par unité de temps et de pression. Pour ce faire, la variation du flux de perméat est mesurée à chaque incrément de pression transmembranaire (PTM) appliqué. La courbe du flux J en fonction de la PTM peut ainsi être tracée et la pente de la droite obtenue correspond à la perméabilité (Figure 23).

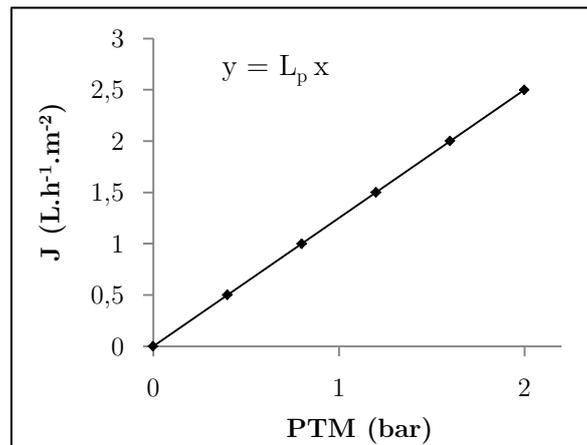


Figure 23 Représentation graphique $J=f(\text{PTM})$

Avant chaque mesure, le media est mouillé à l'éthanol. La mesure est effectuée après une période de filtration d'environ 5-10 minutes (stabilisation). Le débit de filtration est suivi à l'aide d'une balance reliée à un ordinateur, cela permettant d'avoir un débit massique de perméat. Le fait de monter en pression permet de voir si le media est compressible et si cette compression est réversible ou définitive.

2.2.3 Porométrie

Les mesures de la dimension des pores et de distribution de dimension de pores ont été réalisées à l'IFTS à l'aide d'un poromètre (Figure 24).



Figure 24 Poromètre IFTS

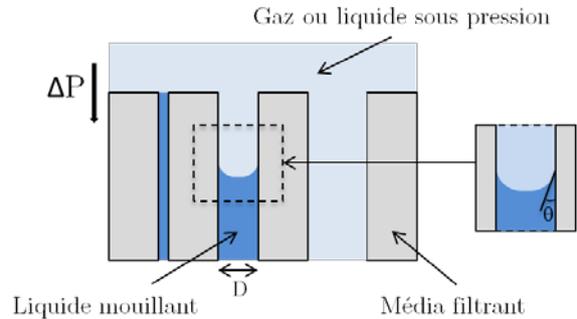


Figure 25 Principe de mesure porométrique

La mesure est basée sur l'utilisation de 2 fluides immiscibles (gaz-liquide ou liquide-liquide). L'interaction entre les fluides et la surface du matériau est caractérisée par deux grandeurs : la tension interfaciale (γ) et l'angle de contact (θ). L'échantillon à analyser est préalablement mouillé avec le fluide remplissant l'intégralité de ses pores. Ce fluide est ensuite chassé plus ou moins facilement par le second fluide moins mouillant. La force nécessaire pour pousser le liquide mouillant dépend de γ , θ et du diamètre des pores (D), elle correspond à la force capillaire. À partir de la loi de Jurin, il est possible de calculer la pression ΔP à appliquer pour chasser le liquide mouillant du pore (Equation (80)).

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos\theta}{D} \quad (80)$$

Pour effectuer la mesure, la pression est augmentée par incrément et le débit est suivi de façon précise. Le débit est nul pour une pression appliquée inférieure à la pression capillaire du plus gros pore. Le point de bulle correspond à la pression à laquelle un débit est détecté, il correspond à la pression d'ouverture des plus gros pores. A chaque incrément de pression, de nouveaux pores de plus en plus petits s'ouvrent. Lorsque le débit est proportionnel à la pression appliquée (Loi de Darcy), tous les pores sont ouverts (vidés du liquide mouillant).

En connaissant le débit et en considérant que les pores sont cylindriques, il est possible de déterminer la distribution de dimension de pores. Le type de courbes obtenues est présenté dans la Figure 26.

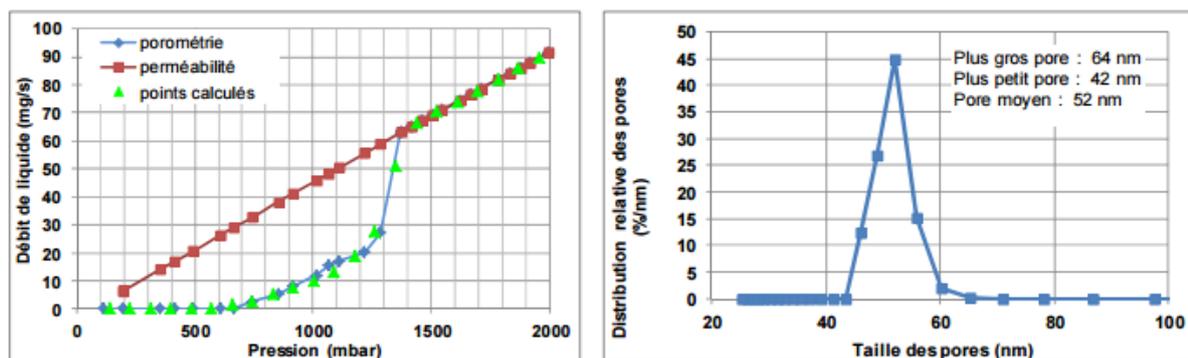


Figure 26 Type de résultats extrait de « Le Poromètre Fluide – Fluide : L'appareil capable de caractériser les pores des membranes jusqu'aux plus petits à 2 nm » (Sirvain, 2015)

2.2.4 Observations MEB

Les observations MEB ont été réalisées soit à l'ICPEES de Strasbourg soit à la plateforme de microscopie de l'Université de Bordeaux, Bordeaux Imaging Center (BIC). Au BIC, le MEB utilisé est de la marque FEI, modèle QUANTA 200, d'un voltage 200 V à 30 KV. Les échantillons de media filtrants sont coupés en morceaux rectangles de 5x7 mm pour les observations transversales et en lamelle de 7x3 mm pour les observations longitudinales (mesures d'épaisseur), et collés sur un support. Les échantillons sont ensuite métallisés à l'or. Les clichés ont été pris dans les deux modes d'observations : électrons secondaires et électrons rétrodiffusés ; en mode « High Vacuum » entre 8 et 11kV. Des images à différents grossissements sont réalisées. A l'ICPEES, le MEB utilisé est Vega-3, de la marque Tescan.

2.3 Technique de régénération

La régénération des media filtrants plans a été réalisée à température ambiante selon le protocole décrit dans le Tableau XVII.

Tableau XVII Protocole de nettoyage des media filtrants plans

No. étape	Temps	Manipulation	Pression appliquée (bar)
Étape 1	10 min	Rinçage à l'eau	0,5
Étape 2	20 min	Nettoyage soude (NaOH 1%)	0,5
Étape 3	10 min	Rinçage à l'eau	0,5
Étape 4	20 min	Nettoyage acide (A. citrique 1%)	0,5
Étape 5	Indéterminé (jusqu'à pH≈7)	Rinçage à l'eau	0,5

II. INSTALLATIONS EXPERIMENTALES DE FILTRATION

1 Installations de filtration media granulaires

1.1 Échelle laboratoire : bombe Dicalite

La bombe Dicalite permet d'évaluer la filtrabilité d'un échantillon (Dubourdiou et al., 1976). Cette technique permet d'effectuer des filtrations sur précouche avec alluvionnage sur de faibles volumes et d'extrapoler les résultats afin d'appréhender la filtration à plus grande échelle. Cet appareil est composé d'un disque support de 4,63 cm², d'une toile reps et d'un bulleur à air qui permet de réaliser un barbotage et par conséquent de maintenir les adjuvants en suspension dans la solution à filtrer. Différentes toiles reps sont testées : 120 µm, 100 µm, 63 µm.

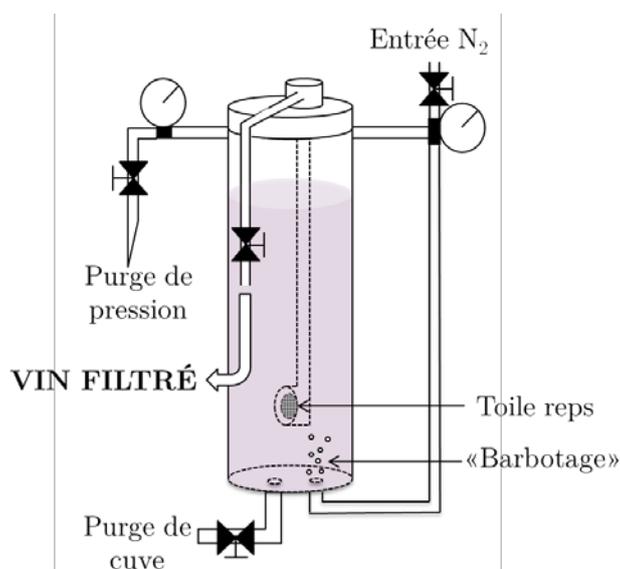


Figure 27 Schéma de fonctionnement de la Bombe Dicalite

La précouche se forme progressivement sur la toile reps, La mise en suspension des adjuvants par le barbotage, permet de reproduire le phénomène d'alluvionnage continu. La filtration est effectuée à pression constante de 0,5 bar. Le débit est mesuré au cours du temps. Le volume à filtrer est de 3 L et la quantité d'adjuvants préconisée est de 6 g.

Les résultats obtenus sont analysés selon les lois de filtration et plus précisément celle de filtration sur gâteau dont la forme linéaire est rappelée ci-dessous (81).

$$\frac{t}{V} = k.V + \frac{1}{Q_0} \quad (81)$$

En œnologie, ce test est utilisé pour prédire le volume total filtré en 8h (durée moyenne d'un cycle de filtration sur précouche). En utilisant l'équation de la droite obtenue, il est possible d'extrapoler le volume total filtré en 21 minutes à 8h ainsi que la vitesse de filtration moyenne (en $L.h^{-1}.m^{-2}$).

1.2 Échelle laboratoire : module de filtration

La méthode de la bombe Dicalite ne permet pas un apport continu de solution à filtrer. Un module de filtration est alors utilisé afin de pouvoir approvisionner le système de manière continue (Figure 28).

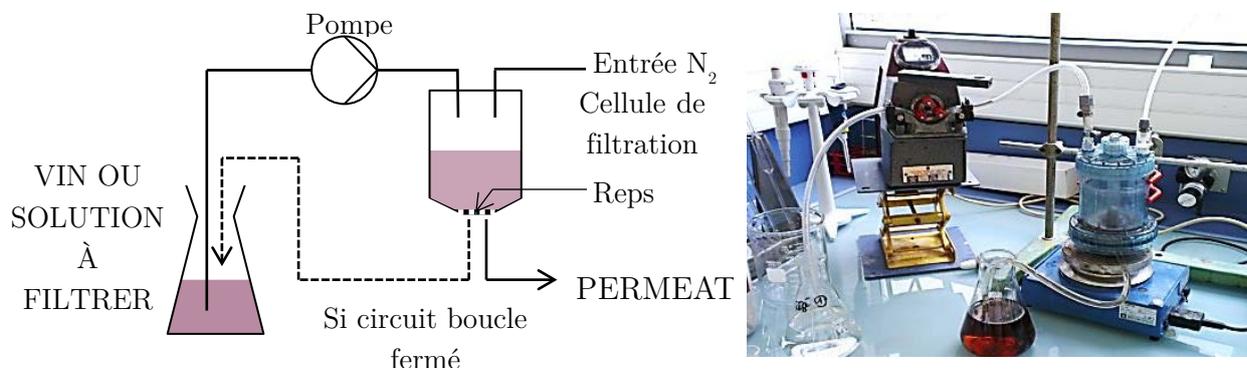


Figure 28 Schéma de fonctionnement du module de filtration

Avant la filtration, la précouche de filtration est formée en faisant passer 2 g d'adjuvant de filtration avec 500 mL de solution hydroalcoolique (12 % d'EtOH) dans le système. La surface filtrante est de $12,5 \text{ cm}^2$ et le dépôt de la précouche s'effectue au niveau du reps d'équivalent taille de pores de $120 \mu\text{m}$. Le système fonctionne en boucle fermée jusqu'à ce que l'eau qui circule devienne claire et sans particules, signe que la totalité des adjuvants s'est déposée sur la précouche. L'eau est alors évacuée du système. Du vin chargé en impuretés est alors passé dans le système pendant 15 minutes, à une pression constante de 0,5 bar, plus ou moins rapidement selon l'adjuvant utilisé. Durant la filtration, le volume filtré est mesuré en fonction du temps toutes les minutes. L'analyse des résultats se fait de la même manière que pour la bombe Dicalite.

1.3 Échelle pilote : pilote de filtration



Figure 29 Pilote de filtration sur précouche

Le pilote de filtration (IFTS) permet de réaliser des filtrations sur précouche à l'échelle du laboratoire (Figure 29). Il s'agit d'un filtre de marque Eurofiltec comportant une cuve d'alluvionnage, une cuve de filtration avec 3 cadres équipés de toiles inox reps (120 μm), de surface filtrante 50 cm^2 et une pompe d'alimentation avec bypass. Le schéma explicatif du filtre est représenté en Figure 30.

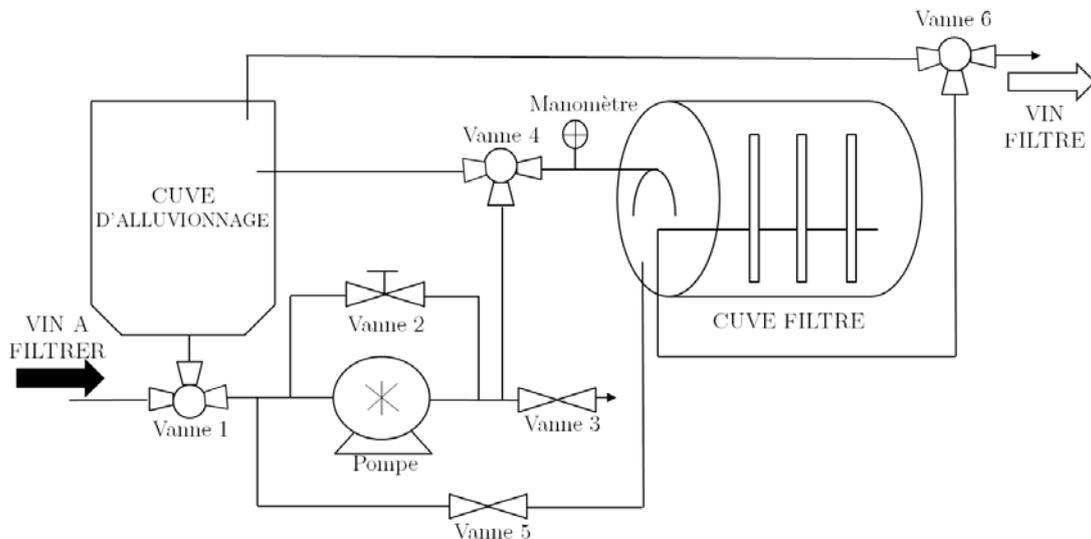


Figure 30 Schéma fonctionnel du filtre à précouche

Comme pour l'utilisation d'un filtre à alluvionnage classique, la première étape consiste à former la précouche. Pour cela, la cuve d'alluvionnage est remplie avec 7,5 litres d'eau. La cuve filtre se remplit par gravité. Toutes les vannes sont alors ouvertes sauf la vanne 6 de sortie. La quantité d'adjuvants souhaitée est placée dans la cuve d'alluvionnage (50g soit 1 kg/m^2). La pompe est mise en fonctionnement. La vanne 4 est dans un premier temps légèrement bridée afin que la cuve finisse de se remplir

(soupape de la cuve ouverte). Quand le filtre est plein, la soupape est fermée et la vanne 4 est complètement fermée. La pression augmente. La vanne du bypass est fermée jusqu'à obtenir une pression de 0,6 bar à l'intérieur du filtre. Le filtre fonctionne pendant 15 minutes afin de permettre le dépôt de la précouche. Une fois celle-ci déposée, la vanne 4 est fermée et la vanne 6 est ouverte.

1.4 Échelle industrielle : Béarnais filtration

Le filtre utilisé pour l'essai industriel appartient à l'entreprise BEARNAIS FILTRATION, partenaire du projet CLARIFIL. Il s'agit d'un filtre à alluvionnage continu de la marque Gasquet, de 10 m² de surface filtrante (Figure 31). La précouche a été réalisée avec 1 kg d'adjuvant par m² de surface filtrante et l'alluvionnage à 100 g.hL⁻¹.

La première étape de la filtration est le dépôt de la précouche. Pour ce faire, la cuve d'alluvionnage est remplie par gravité de vin à filtrer et les adjuvants y sont ajoutés. Le filtre est mis en fonctionnement en boucle fermée, entre la cuve d'alluvionnage et la cuve de filtration. Une fois la précouche déposée, le filtre est basculé en boucle fermée entre la pompe et la cuve de filtration, le temps de re-remplir la cuve d'alluvionnage et d'y ajouter les adjuvants pour l'alluvionnage. Le filtre est alors basculé en mode filtration, et le vin filtré est envoyé dans une cuve inertée, vide et propre.



Figure 31 Filtre Béarnais Filtration

2 Filtration sur media filtrants plans

2.1 Filtration frontale et dynamique

Une cellule AMICON est un module de filtration permettant de faire soit une filtration frontale, soit une filtration dynamique (pseudo-tangentielle) en réalisant une agitation en plaçant une tige plastique munie d'un barreau aimanté proche de la surface de la membrane. La filtration est effectuée à pression constante entre 0,5 à 1 bar. Le module utilisé est le 8200, de surface filtrante 28,7 cm². Ce type de module permet de mesurer la perméabilité des non-tissés induisant une perte de charge supérieure à celle de la cellule de mesure. Pour les media dont la perte de charge est inférieure à celle de la cellule, une cellule spécifique de filtration a été développée.

2.2 Perméabilité des non-tissés très perméables

Pour les non-tissés Meltblown et Spunbond, les pertes de charge induites lors de la filtration sont très faibles. Toutes les cellules « classiques » testées pour mesurer la perméabilité induisaient des pertes de charge non négligeables par rapport à celles engendrées par le media filtrant. Il a donc été nécessaire de développer une cellule de mesure n'induisant pas de pertes de charge. Pour cela un mireur couramment utilisé en œnologie a été adapté en plaçant un maillage en PP à son extrémité (Figure 32). Ce maillage, ayant une taille de maille rectangulaire de 3 x 5 mm, induit des pertes de charge négligeables par rapport à celles des non-tissés. L'échantillon est coincé entre deux joints permettant l'étanchéité de l'installation.

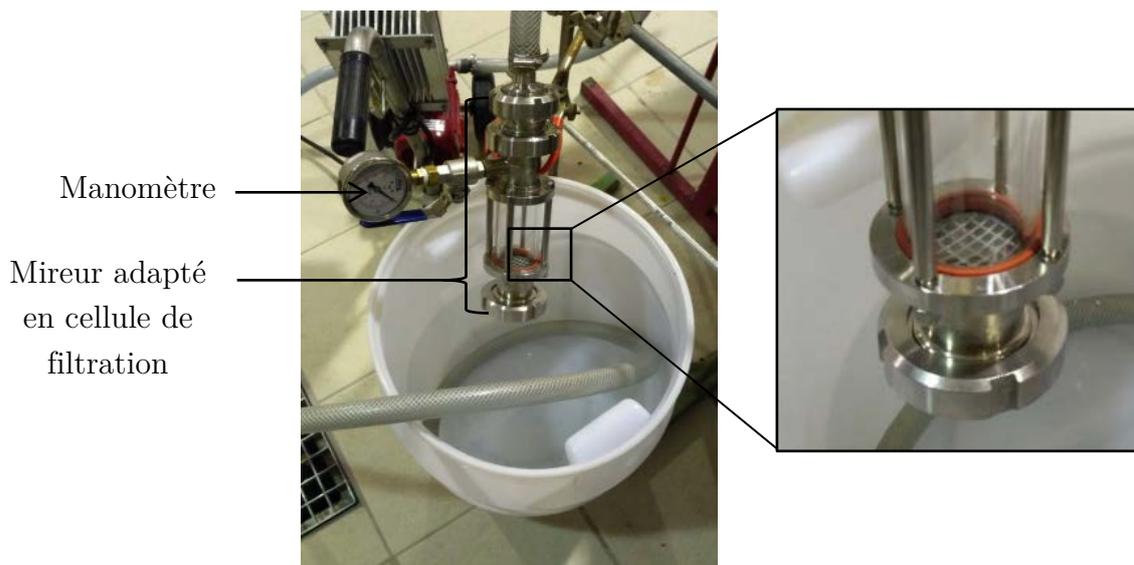


Figure 32 Installation de filtration pour mesurer la perméabilité des non-tissés très perméables

III. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES

Toutes les solutions filtrées ont été caractérisées avant et après filtration, afin d'évaluer l'efficacité de filtration des différents media. Les analyses chimiques et microbiologiques réalisées sont les analyses retrouvées classiquement pour l'analyse des vins. Elles sont détaillées dans l'ANNEXE 5.

1 Mesures physiques

1.1 Turbidité

La turbidité est la mesure du trouble par diffusion de la lumière. Les rayons lumineux sont déviés lorsqu'ils rencontrent une particule en suspension. En œnologie, l'unité est le NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

L'appareil utilisé pour mesurer la turbidité est un turbidimètre de la marque HACH®, qui mesure des turbidités comprises entre 0 et 1000 NTU. La précision des mesures est de $\pm 2\%$ avec une répétabilité de 1% (0,01 NTU). La mesure est répétée 3 fois sur les échantillons préalablement homogénéisés.

L'efficacité de filtration est calculée en faisant la différence entre la turbidité avant et celle après filtration.

1.2 Masse volumique

La masse volumique du liquide à filtrer est mesurée à l'aide d'un densimètre électronique de la marque Anton-Paar, DMA 35. La méthode utilisée dans ce type d'appareil est la méthode du tube en U vibrant permettant de connaître la densité. Cet appareil permet de mesurer des masses volumiques comprises entre 0 et 3000 kg.m⁻³, à des températures allant de 0 à 40 °C pour des liquides d'une viscosité comprise entre 0 et 1000 mPa.s. La précision de la mesure est de ± 1 kg.m⁻³ et la répétabilité est de 0,5 kg.m⁻³.

1.3 Test de filtrabilité

Ce test, élaboré au sein du laboratoire, permet d'évaluer la filtrabilité d'un vin. Le matériel se compose d'une cloche de filtration, d'un porte-filtre et d'une balance de précision reliée à un ordinateur.

Avant d'effectuer le test de filtrabilité, la turbidité du vin à tester est mesurée à l'aide d'un turbidimètre HACH. Le vin est ensuite versé dans la cloche de filtration. La cloche est mise sous une pression de 2 bars. Le test s'effectue avec des membranes de marque Sartorius, de diamètre 2,5 cm, de 1,2 μm de diamètre de pores, en nitrate de cellulose. Cette membrane est placée dans le porte-filtre sous la cloche de filtration. La mesure du débit de perméat débute lorsque la vanne placée au-dessus du porte-filtre est ouverte.

Le tracé de la courbe $t/V = f(t)$ permet d'obtenir une droite dont la pente, multipliée par 1000, correspond à l'IF du vin analysé.

- Si $IF < 4$, le vin peut directement subir une filtration de finition, quasi-stérilisante
- Si $6 < IF < 8$, le vin doit être clarifié avant d'être filtré finement
- Si $8 < IF < 12$, le vin doit être dégrossi avant tout autre type de filtration
- Si $IF > 12$, le vin est considéré comme non filtrable en l'état et devra subir un prétraitement de collage ou de sédimentation spontanée.

Cet indice permet d'avoir une idée sur la filtrabilité d'un vin.

1.4 Teneur en matières en suspension

Cette mesure a pour but de déterminer la quantité de matières en suspension dans le vin à tester, elle correspond à la quantité de matière sèche retenue sur un filtre Whatman GF/C lors d'une filtration d'un volume donné (Norme AFNOR T90-105-2, 1997). Les filtres Whatman GF/C sont en fibres de verre borosilicaté, ont des pores de 1,2 μm de diamètre et sont préalablement placés à l'étuve (105 ± 2 °C). Le filtre avant filtration est pesé sur une balance de précision et la masse est notée p_1 . Le filtre est ensuite placé sur un module de filtration sous vide et un volume $V = 50$ mL est filtré. Le filtre récupéré est placé à l'étuve pendant 24h. Enfin, ce dernier est pesé et la masse du filtre est notée p_2 . La teneur en matières en suspension (MES) est calculée par

$$MES = \frac{(p_2 - p_1)}{V} \quad (82)$$

Avec MES la teneur en matières en suspension exprimée en g.L^{-1} , p_1 et p_2 en g, et V en L.

1.5 Teneur en matières sèches

Cette mesure se fait à l'aide d'une coupelle en aluminium préalablement séchée à l'étuve (Norme AFNOR T 90-029). La masse de la coupelle est notée p_1 . $V = 20$ mL d'échantillon sont placés dans la coupelle et la masse de ce volume est notée p_2 . La coupelle contenant l'échantillon est ensuite déposée dans une étuve à 105°C pendant 12h. Enfin, la coupelle est pesée, et la masse obtenue notée p_3 .

$$MS = \frac{(p_1 - p_3)}{V} \quad (83)$$

Avec MS la teneur en matières sèches exprimée en g.L^{-1} , p_1 et p_3 en g et V en L.

1.6 Viscosité

La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire. L'appareil mesure le temps de passage du vin à travers un capillaire et donne un temps en secondes. Différentes colonnes de mesure sont mises à disposition, et chacune de celle-ci possède une constante K différente. La colonne utilisée est une Oc de la marque Schott Gerate, sa constante est $K=0,003\,068 \text{ mm}^2.\text{s}^2$. À partir du temps d'écoulement indiqué par l'appareil, la viscosité cinématique de l'échantillon est calculée Équation (84).

$$\nu = K \times t \quad (84)$$

Avec ν en $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$, K en $\text{mm}^2.\text{s}^2$ et t en s.

Connaissant la masse volumique de l'échantillon et sa viscosité cinématique, la viscosité dynamique peut être calculée (Equation (85)).

$$\mu = \nu \times \rho \quad (85)$$

Avec μ en Pa.s, ν en $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ et ρ en kg.m^{-3} .

IV. SOLUTIONS UTILISEES

Le vin est milieu variable et composé de différents éléments le rendant complexe à standardiser. Différentes solutions et suspensions synthétiques ont donc été utilisées.

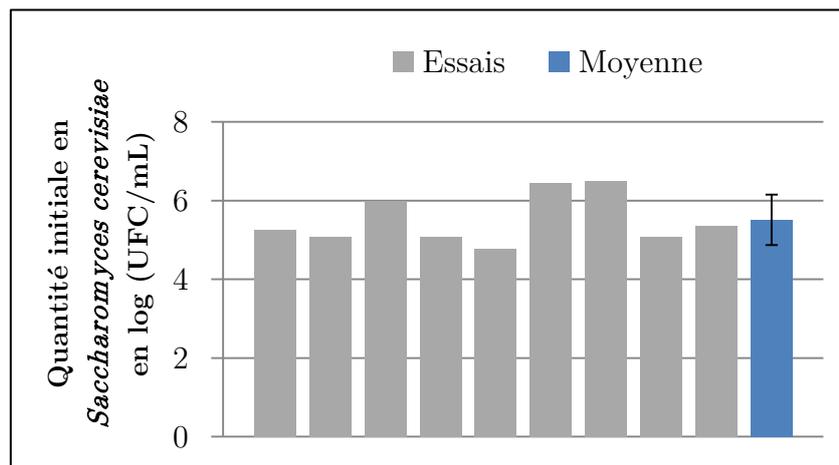
La solution hydroalcoolique est considérée comme le meilleur solvant pour la préparation d'un vin synthétique ; sa composition est détaillée dans le Tableau XVIII.

Tableau XVIII Composition de la solution hydroalcoolique

Solution hydroalcoolique 12%	
Ethanol 99%	120 mL
Acide tartrique	5 g
Qsp 1 L d'eau distillée	
pH ajusté à 3,2 par ajout de NaOH (1N)	

Un des objectifs de la filtration est de réduire ou d'éliminer les microorganismes présents dans le vin, levures et bactéries. Les levures sont ajoutées en solution synthétique par ajout d'un levain préparé à partir de levures sèches actives (LSA) de *Saccharomyces cerevisiae*, FX10, fournies par la société LAFFORT CENOLOGIE. Cette technique a déjà été utilisée par Boittelle en 2005. La composition de ce levain (1 g de LSA FX10 dans 250 mL de milieu YPD liquide). Les LSA sont ajoutées dans un milieu YPD sans agar (milieu liquide) et ce dernier est mis au bain-marie à 30°C pendant 30 minutes, sous agitation. Le levain est ensuite laissé 24 - 48 h à température ambiante afin de permettre aux levures de se développer. Au moment des essais de filtration, 50 mL de levain sont prélevés après agitation et centrifugés à 1000 t/min pendant 1 minute. Le surnageant (YPD) est éliminé et le culot est récupéré et dilué dans 5 L de solution modèle (hydroalcoolique ou autre). La filtration est effectuée immédiatement après inoculation et les analyses microbiologiques en suivant.

Afin de s'assurer que la quantité initiale en levures est identique pour chacun des essais, cette dernière a été mesurée et les résultats sont analysés avec l'analyse de la variance ANOVA à un facteur. Les résultats de l'analyse statistique montrent qu'il n'y a pas de différence significative de la quantité initiale en levures selon les essais. La Figure 33 présente la population de levures dans la solution hydroalcoolique selon les essais.



Résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) :

Facteur Essais (répétitions), P value = 0,689

Pas de différences significatives **Moyenne $\approx 5,5 \pm 0,5$**

Figure 33 Variabilité de la quantité initiale de levures en solution modèle

En ce qui concerne l'évaluation de la rétention en bactéries, la réalisation d'un « levain » est plus difficile. Cette dernière a donc été évaluée directement sur du vin en cours de vinification. Aucun essai en solution modèle n'a été réalisé.

Afin de réaliser des essais de filtration de vin au laboratoire ou à l'échelle pilote, des vins synthétiques ont été réalisés. Le vin utilisé provient de la Cave de Quinsac, commercialisé en Bags in Box® (BIB) de 10 litres. Il s'agit d'un vin rouge fini, composé de 70% de merlot noir, 20% de cabernet sauvignon et 10% de cabernet franc. Afin de limiter la variabilité entre les essais, tous les BIB sont issus du même lot. Dans le but d'ajuster son pouvoir colmatant et sa turbidité, différents éléments sont ajoutés au vin (lies, levain, etc.). Les lies utilisées proviennent de microvinifications réalisées au sein de l'équipe Génie des Procédés de l'unité de recherche oenologie, pour d'autres expérimentations.

Enfin pour l'essai de filtration à l'échelle industrielle, réalisé à l'EARL de Sescas avec la société Bearnais Filtration, le vin filtré était un vin rouge Bordeaux 2016, 100% merlot avec une turbidité initiale d'environ 300 NTU.

V. REGENERATION DES MEDIA

1 Régénération chimique

Pour ce type de régénération, le module de filtration est utilisé. Les poudres sont nettoyées in situ, la précouche n'est pas débâtie avant le nettoyage.

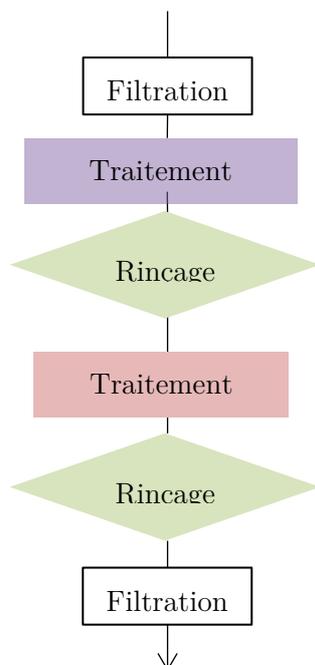


Figure 34 : Diagramme de régénération

Les différentes étapes mises en œuvre pour tester la régénération des Rilsan® sont précisées en Figure 34. La première étape de l'expérience est la charge de la précouche de filtration avec des impuretés de vin. La régénération se compose d'un traitement basique (NaOH) suivi d'un rinçage à l'eau, puis d'un traitement acide (HCl) suivi d'un rinçage à l'eau. Le dosage des solutions de régénération (basique ou acide) dépend du plan d'expériences qui sera présenté ultérieurement. Chaque traitement dure 20 minutes, à température ambiante, au cours desquelles la solution de régénération passe en continu dans le système. Un agitateur placé au niveau de la cuve de filtration permet de mettre en suspension la partie superficielle des adjuvants et les impuretés permettant ainsi une meilleure efficacité du nettoyage.

Un contrôle de pH au BBT (Bleu de Bromothymol) est effectué après le rinçage pour vérifier le retour à la neutralité du perméat.

Une fois la régénération terminée, une nouvelle filtration est effectuée.

Afin de trouver la meilleure combinaison des deux traitements, un plan d'expériences est utilisé. Deux concentrations sont testées pour le traitement acide (HCl) et basique (NaOH) : 1% et 5%.

Les valeurs 1% et 5% sont les valeurs minimales et maximales préconisées par la FAO (Belloin & FAO, 1993). Les essais de traitement sont réalisés sur les Diatomyl® P4 et sur les Rilsan® D60 afin de savoir si le fait d'être régénérable est propre aux particules de Rilsan®. Afin de mesurer l'efficacité de régénération, les « volumes 8h » sont calculés et comparés par ANOVA.

2 Régénération physique par hydrocyclonage

Afin de simuler les écoulements dans l'hydrocyclone, il est nécessaire de connaître les caractéristiques des Rilsan® et des résidus à éliminer. L'étude des particules étant réalisée préalablement, il est nécessaire de caractériser les éléments retenus lors de la filtration. La première étape consiste à extraire et séparer les Rilsan® des éléments retenus lors de la filtration. Pour cela, 10g de Rilsan® récupérés après filtration industrielle de 100hL de vin sont mis en suspension avec 200 mL d'une solution éthanol/eau (50%-50%), sous agitation durant 24h. Les poudres sont ensuite récupérées par centrifugation. L'extraction est répétée une seconde fois. Cette expérience a été réalisée en triplica.

Des mesures de viscosité, masse volumique, teneur en matières sèches, teneur en matières en suspension et taille des particules ont ensuite été réalisées sur ces extraits. Les appareils utilisés pour ces mesures sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

2.1 Travail de pré-simulation

La modélisation d'un hydrocyclone nécessite des calculs lourds sur ordinateur. Afin d'optimiser ces derniers, les conditions de modélisation doivent être appréhendées au préalable et les conditions optimales de fonctionnement doivent être déterminées.

2.1.1 Protocole expérimental

L'hydrocyclone utilisé est un hydrocyclone de la marque Salter Cyclone, anciennement Mozeley (Figure 35). Différentes configurations sont possibles en faisant varier le diamètre d'alimentation, le diamètre de sousverse, la longueur ou encore l'angle de l'hydrocyclone. La seule variable impossible à changer avec notre matériel est le diamètre D.



Figure 35 : Composants permettant l'assemblage de l'hydrocyclone

Un plan d'expériences est réalisé afin de déterminer quelles sont les conditions de fonctionnement optimales. La liste des essais est présentée dans le Tableau XIX.

Tableau XIX Plan d'essais pour tester les conditions de fonctionnement de l'hydrocyclone

n° TEST	D	L	Di	Du	Do	Angle	l
1	60	475	7	10	8	5°	25
2	60	475	10	10	11	5°	25
3	60	355	10	10	11	5°	25
4	60	110	7	8	8	45° < θ < 90°	25
5	60	230	7	8	8	45° < θ < 90°	25
6	60	506	7	4,5	8	5°	25

L'installation utilisée pour faire fonctionner l'hydrocyclone est présentée en Figure 36. La pompe d'alimentation est celle d'un filtre à alluvionnage de la marque Gasquet. Il s'agit d'une pompe volumétrique reliée à un moteur de 1,5 kW (2870 tr/min) de la marque Novacem Compax. Elle n'est pas représentée sur l'illustration de la Figure 36.

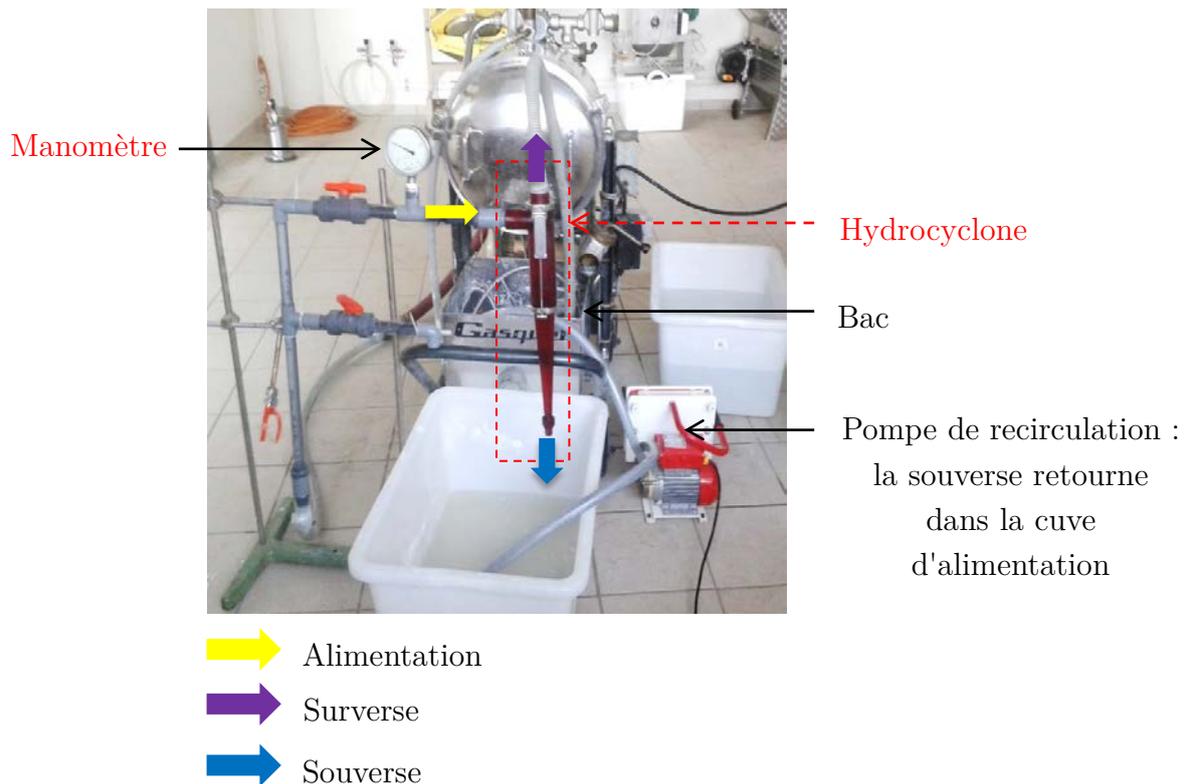


Figure 36 Installation du pilote d'hydrocyclonage

La solution traitée est composée d'un mélange eau/éthanol et de particules de Rilsan® neuves. L'éthanol permet de mettre les Rilsan® en suspension.

Pour chaque configuration, les débits de surverse et de souverse sont mesurés par empotage, et le débit d'alimentation déduit des résultats Eq.(86).

$$Q_{alim} = Q_{surverse} + Q_{souverse} \quad (86)$$

Des échantillons sont prélevés au niveau de l'alimentation et à chaque sortie pour chaque configuration testée. La mesure des matières sèches (MS) est effectuée sur 100 mL d'échantillon. Ainsi l'efficacité est calculée par la formule suivante :

$$Eff = \frac{MS_{souverse}}{MS_{alim}} \quad (87)$$

Afin de déterminer la pression optimale à appliquer afin d'avoir la meilleure séparation de particules possible, l'efficacité a été étudiée de la même manière que précédemment, sur une plage de pressions allant de 0,5 à 2 bars.

Des mesures de granulométrie ont été réalisées sur les échantillons prélevés en surverse et en souverse de la meilleure combinaison d'hydrocyclone trouvée.

2.1.2 HYDROCYCLONE DESIGN

Une autre étape préliminaire à la modélisation est l'utilisation du logiciel "HYDROCYCLONE DESIGN", mis en place par Fine particule Software. Ce logiciel est capable de déterminer les proportions idéales d'un hydrocyclone en se basant sur les nombres adimensionnels de *Reynolds*, *Euler* et *Stockes* et sur le tableau de proportionnalité de Rietema (1961).

Tableau XX Proportions idéales pour un hydrocyclone

D_i/D	D_o/D	D_u/D	l/D	L/D	θ
0,28	0,34	0,2	0,4	5	20

Les données d'entrée à spécifier sont : le débit d'entrée, la concentration en particules de l'alimentation, la viscosité du fluide, les masses volumiques du fluide et des particules, la taille médiane des particules, la taille de coupure et le ratio volumique du débit surverse sur le débit d'entrée.

Ce logiciel permet d'avoir des résultats sur les dimensions optimisées d'un hydrocyclone à partir des modèles de Rietema. Cependant, il ne considère qu'un seul diamètre de particules, celui-ci a donc été choisi pour permettre une séparation des Rilsan[®] par la sousverse et des impuretés par la surverse.

2.2 Utilisation du logiciel de simulation FLUENT

La démarche de modélisation est précisée dans l'ANNEXE 6 et seront présentés ici les paramètres choisis pour cette étude.

2.2.1 Géométrie

La géométrie retenue pour la simulation est réalisée en 3D à partir des dimensions de l'hydrocyclone optimisé obtenu par le logiciel DESIGN MODELER.

Un cylindre fixe est créé au centre de l'hydrocyclone pour représenter le noyau d'air comme expliqué dans l'ANNEXE 6. Ce tube traverse tout l'hydrocyclone et a un diamètre équivalent à 75% de la buse de sousverse (Davailles, 2011), ce qui dans notre cas est égal à 0,006m. Il est représenté en hachures sur le schéma en Figure 37.

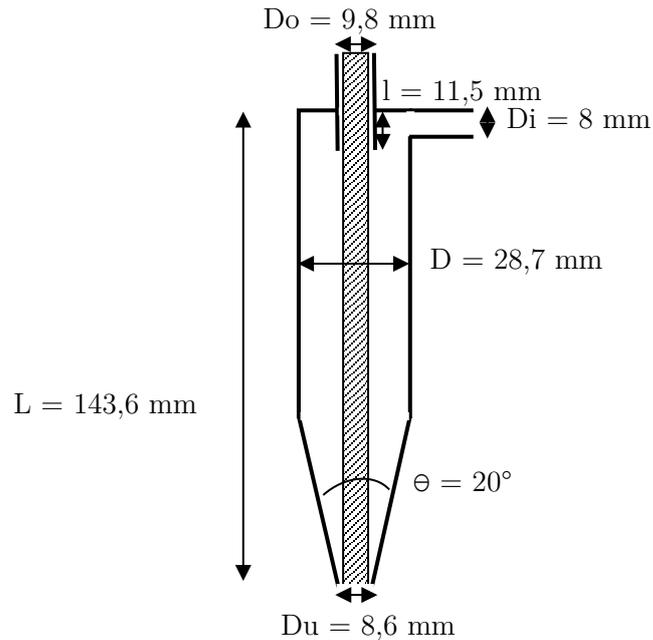


Figure 37 Schéma de l'hydrocyclone utilisé pour la modélisation

2.2.2 Maillage

Avec la géométrie complexe de l'hydrocyclone, la réalisation d'un maillage le plus fin possible nécessite sa décomposition en plusieurs corps. Chaque pièce est donc maillée avec une méthode spécifique. L'objectif est d'obtenir un maillage complètement hexaédrique avec un affinement des mailles en proche paroi. La Figure 38 représente le maillage de la partie supérieure de l'hydrocyclone.

Afin d'avoir une bonne qualité de maillage, il est indispensable d'imposer un centre de pertinence "fin" et un lissage "élevé" (la variation de taille des mailles doit être progressive). La méthode de maillage « Multizone » est utilisée et une inflation de 10 couches imposée sur toute la géométrie. La méthode "Multizone" est utilisée, car elle permet de construire un maillage structuré de qualité avec un nombre de mailles réduit, mais aussi parce qu'elle autorise de créer des inflations. Cela permet de créer des mailles plus fines en proche paroi, zone à forts gradients, ce qui améliore la précision et permet de bien représenter les flux au niveau des couches limites.

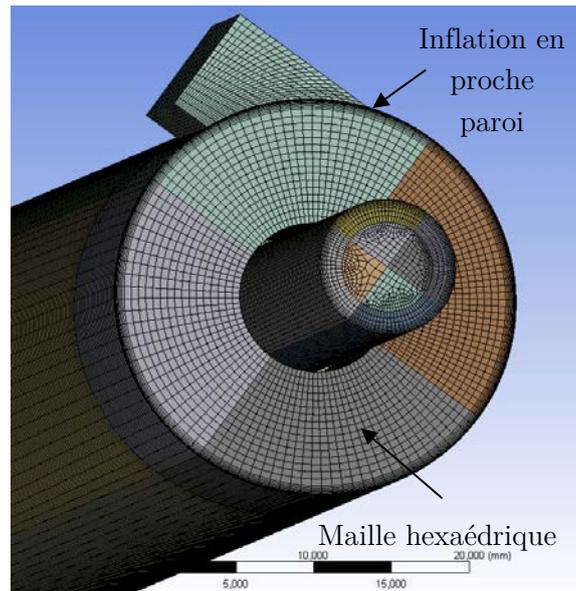


Figure 38 Maillage de la partie supérieure de l'hydrocyclone

2.2.3 Configuration des calculs

Après de nombreux tests de modèles, il s'est avéré que pour obtenir une bonne convergence des calculs, il était indispensable de procéder par étapes. La stratégie de simulation s'est donc déroulée en deux parties :

- Simulation de l'hydrocyclone avec de l'eau pure
- Simulation avec l'eau et l'injection des particules

À la fin de chaque étape, les résultats finaux sont conservés pour les initialiser dans le calcul suivant, ainsi l'ordinateur commence les calculs avec des valeurs qui se rapprochent des valeurs physiques réelles, ce qui réduit le temps de calcul et améliore la convergence.

Simulation avec de l'eau pure

Le fluide au sein d'un hydrocyclone est instable, confiné, fortement tourbillonnant et génère un champ de turbulence anisotrope. Le modèle RSM a été choisi pour modéliser les turbulences. Ce modèle est très utilisé pour la modélisation des hydrocyclones dans la littérature (Ghodrat et al., 2016; Li et al., 2017; Murthy & Bhaskarb, 2012; Vakamalla et al., 2017; Wang et al., 2007). Bien que plus « coûteux » en termes de calculs, il a été prouvé que ce modèle de turbulence est approprié pour ce type de fluides. En effet, d'après l'étude de Mousavian et Najafi (2009), ce modèle est en accord avec les expériences et générerait une erreur acceptable de l'ordre de 4 à 8 %.

Pour le reste, la simulation a été effectuée en régime stationnaire, avec un solveur double précision. Le schéma d'interpolation de la pression suit l'option PRESTO, qui permet de prédire les fluides fortement tourbillonnants et le reste de la discrétisation est du second ordre afin d'avoir une bonne précision.

Enfin, les conditions imposées au fluide sont la vitesse d'alimentation qui est de 8,9 m/s, et les pressions aux niveaux de la surverse et de la sousverse qui sont équivalentes à la pression atmosphérique. Concernant les débits aux sorties, il a été choisi de ne pas les imposer, pour ne pas déstabiliser les calculs. Ces paramètres sont donc à analyser une fois la simulation achevée afin vérifier la bonne répartition du fluide.

En plus de simplifier les calculs pour l'ordinateur, cette première étape permet d'analyser les vitesses radiales, axiales et tangentielles au sein de l'hydrocyclone et de vérifier que la modélisation se rapproche des modèles théoriques d'écoulement de fluide au sein d'un hydrocyclone.

Simulation mélange eau et particules

Afin de calculer la trajectoire des particules dans l'hydrocyclone, le modèle DPM (Discrete Phase Modeling) est utilisé afin d'intégrer la présence des particules dans la simulation. Cette méthode simule la trajectoire des particules en référence Lagrangienne, mais impose l'hypothèse que les particules sont très diluées, moins de 10% volumique. Les interactions particules/particules ou fluide/particules sont négligées.

Au sein d'un hydrocyclone, différentes forces agissent sur les particules :

- La force centrifuge, qui accélère le phénomène de décantation des particules en fonction de leurs tailles, densité ou encore forme
- La force de traînée
- La force gravitationnelle

La force centrifuge attire les particules les plus denses près de la paroi, où la vitesse est plus faible, puis elles sont entraînées au niveau de la sousverse subissant la force gravitationnelle. Tandis que les particules les moins denses subissant la force de traînée sont attirées vers le centre de l'hydrocyclone, où la pression est plus faible, puis elles ressortent au niveau de la surverse.

Afin de représenter ces forces, le modèle DPM a été utilisé et deux types d'injections ont été programmés. Une première appelée « résidus » pour les particules à éliminer et une seconde pour les Rilsan[®], qui doivent être récupérés. Ces injections sont en

interaction avec la phase continue (l'eau), introduites depuis la surface d'entrée, subissent une force de traînée de type sphérique et suivent le modèle « Discret Random Walk », qui ajoute une perturbation de la vitesse induite par la turbulence et donc intègre une composante aléatoire à la direction des particules.

Pour finir, les valeurs de débits et tailles imposées sont répertoriées dans le Tableau XXI.

Tableau XXI Caractéristiques de l'alimentation

Vitesse d'alimentation (m/s)	Débits résidus (kg/s)	Débit Rilsan® (kg/s)	Taille des résidus (m)	Taille moyenne des Rilsan® (m)
8,9	2 325	2,85	7×10^{-6}	$26,28 \times 10^{-6}$

Ces valeurs ont été déduites de valeurs obtenues par le logiciel HYDROCYCLONE DESIGN. Connaissant les débits de surverse et de sousverse et ayant choisi la concentration de l'alimentation de 1% (volumique), nous avons pu en déduire les débits des particules.

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 1 CARACTERISATION DES
PARTICULES ET DES DEPÔTS

CHAPITRE 1 CARACTERISATION DES PARTICULES ET DES DEPÔTS

Dans le cas de la filtration sur précouche, c'est l'empilement des particules qui permet la formation du filtre et qui garantit l'efficacité de filtration. La caractérisation des particules est donc cruciale pour pouvoir à la fois expliquer leur organisation au sein du dépôt et comprendre quels sont les paramètres pouvant influencer les mécanismes de rétention au cours de la filtration.

1 Masse volumique

La mesure des masses volumiques est réalisée sur les Diatomyl® (P0 à P6), sur les Rilsan® (ES, T, D20 à D80) et sur les Orgasol®. L'analyse statistique des valeurs obtenues par ANOVA ne montre aucune différence significative entre les différents grades de diatomites, entre les différents grades de Rilsan® et entre les deux grades d'Orgasol®. Les valeurs moyennes sont présentées en Figure 39.

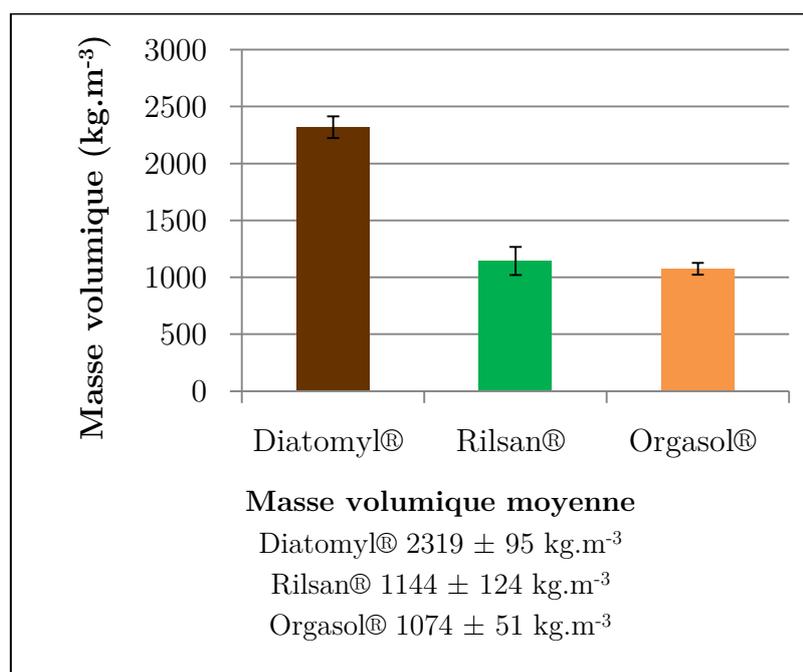


Figure 39 Masse volumique des particules

Ces résultats correspondent aux précédents résultats obtenus par (Boittelle, 2005), ainsi qu'aux informations fournies par les différents fournisseurs. Les particules de Rilsan® ont une masse volumique deux fois inférieure à celle des Diatomyl®. Cela est dû à leurs

matériaux respectifs. Pour les diatomites, leur masse volumique est légèrement différente de celle de la silice pure (2650 kg.m^{-3}) en raison de la structure microporeuse des diatomites. Ces différences pourront avoir une importance lors de la formation de la précouche.

1.1 Diamètre médian d_{50} et mode

Pour une distribution unimodale, un des principaux paramètres considérés pour caractériser la taille des particules est le diamètre médian, noté d_{50} . Les diamètres médians des particules considérées sont présentés en Figure 40.

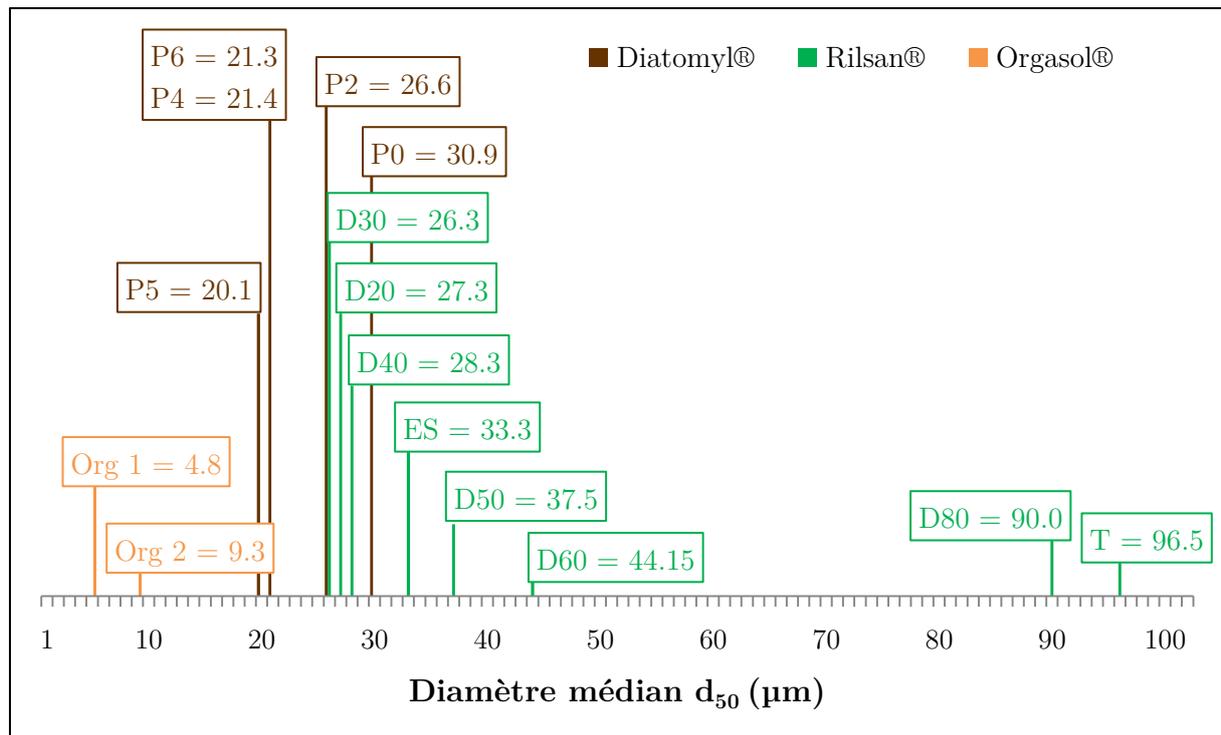


Figure 40 Diamètres médians (d_{50}) des particules testées

Les diamètres médians des Diatomyl® sont très proches les uns des autres, tous compris entre 20 et 30 μm malgré les différents grades considérés. Les diamètres médians des Rilsan® sont plus variables en fonction du grade considéré, allant de 26 à 97 μm . En ce qui concerne les Orgasol® leur diamètre médian est plus faible que celui des autres particules considérées, inférieur à 10 μm . Les grades de Rilsan® D20, D30, D40, D50 et ES ont un diamètre médian du même ordre de grandeur que ceux des Diatomyl® actuellement utilisées en cenologie.

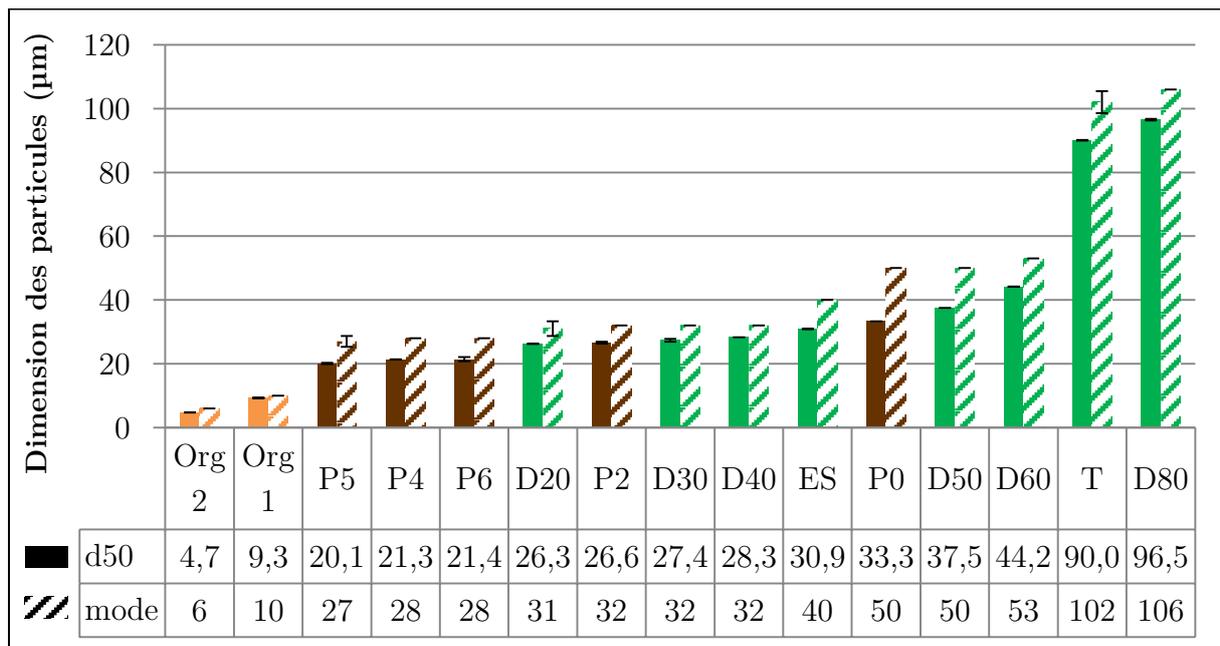


Figure 41 Comparaison diamètre médian (d_{50}) et mode des particules testées

Un ensemble de particules peut également être caractérisé par son mode. Le mode correspond à la taille de particules la plus représentée en fréquence. Une distribution unimodale comprend un mode. Les valeurs de mode et de d_{50} sont présentées dans la Figure 41. Pour tous les échantillons testés, le mode est supérieur au diamètre médian. Cela signifie que la distribution n'est pas exactement symétrique. La part des petites particules, de diamètre inférieur au d_{50} est supérieure à celle des grosses particules, supérieure au d_{50} .

Dans le cas d'une distribution bimodale, le diamètre médian n'a pas de valeur puisqu'il correspond à une taille de particules qui n'est pas réellement représentée dans la distribution granulométrique. L'étude des modes remplace alors celle du diamètre médian. Une distribution bimodale (exemple : mélange) en comprend deux, qui sont soit équivalents, soit l'un est majoritaire par rapport à l'autre (Figure 42).

Par exemple pour un mélange D30 + D80, la proportion pour laquelle le pourcentage en volume de petites et de grosses particules est égal est de 35 % de Rilsan® D30 et 65 % de Rilsan® D80.

Le diamètre médian et le mode à eux seuls ne permettent pas de caractériser une distribution de taille de particules. D'autres éléments comme les courbes de distributions granulométriques doivent être étudiées pour pouvoir comparer les particules.

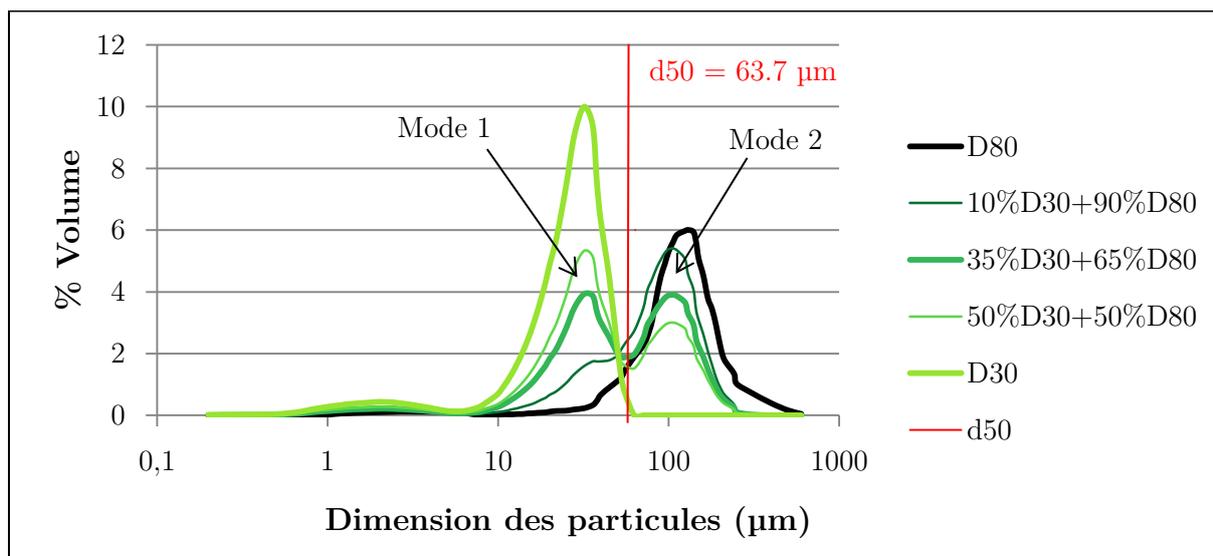


Figure 42 Distributions granulométriques de mélanges de Rilsan® D30 et D80

1.2 Distribution granulométrique et étendue

Les distributions granulométriques en pourcentage volumique pour les différentes diatomites testées sont présentées dans la Figure 43. Les courbes P0 et P2 sont relativement proches en distribution, de même que P4, P5 et P6. Les différences observées peuvent être expliquées par les techniques de fabrication.

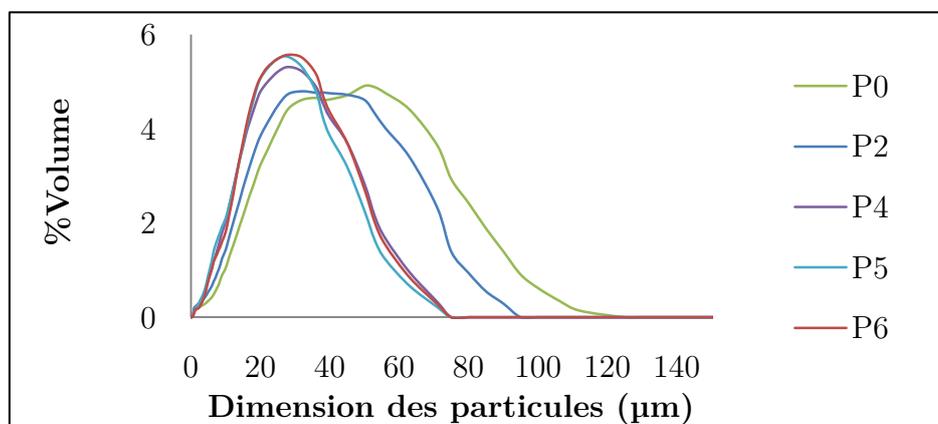


Figure 43 Distributions granulométriques des différents grades de Diatomyl®

Lors de la production des diatomites, la roche est séchée et désagglomérée. Le broyage est « ménagé », permettant de séparer les diatomées en particules élémentaires sans les endommager. Suite à cette première étape, on distingue deux types de diatomites. Les diatomites calcinées sont chauffées entre 850 et 950 °C, puis broyées, épurées et fractionnées par tranches de granulométrie par séparateurs à cyclone. La calcination a pour but d'éliminer la matière organique et de modifier la structure, notamment la taille et la surface spécifique des particules (Ediz et al., 2010; Lallier, 2005; Martinovic

et al., 2006). Les grades obtenus sont de couleur rose à saumon clair, à cause de la présence de fer ferrique. C'est le cas des grades P4, P5 et P6. Les grades P0 et P2 sont, eux, de couleur blanche. Il s'agit de diatomites frittées. Avant la calcination entre 900 et 1100 °C, un fondant est incorporé aux particules (carbonate de soude). Cet agent permet de réaliser une agglomération contrôlée des diatomées afin d'obtenir des agents de filtration plus perméables (Lallier, 2005; Negroni, 2007). Les différences de distribution de dimension de particules sont donc liées au procédé de fabrication.

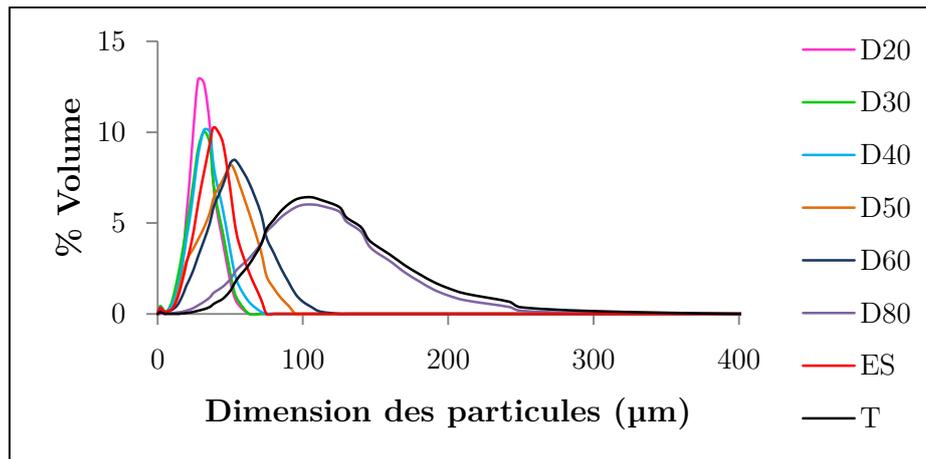


Figure 44 Distributions granulométriques des différents Rilsan®

Les grades de Rilsan® ont des distributions granulométriques variables. Plus la dimension des particules est petite et plus la distribution est resserrée autour de la valeur médiane. Les grades D80 et T ont des distributions très semblables. Ce caractère sera utilisé pour l'analyse de la structure des précouches, car seuls les grades T sont colorés et permettent l'observation de l'organisation des particules entre elles. Le grade ES lui aussi coloré présente une courbe de distribution granulométrique de la forme de celle des grades D30 ou D40, mais avec des tailles intermédiaires entre ces deux grades et le grade D50.

Les deux échantillons d'Orgasol® semblent avoir la même allure de distribution granulométrique malgré la part de particules à 1 - 2 µm. Cette portion de courbe serait anormale d'après l'entreprise ARKEMA et pourrait être expliquée soit par un artefact au cours de la mesure soit par un problème d'échantillonnage. La seconde hypothèse est privilégiée, car lors de l'observation au microscope des particules d'Orgasol 2, une faible partie des particules présente un diamètre entre 1 et 2 µm (Figure 46).

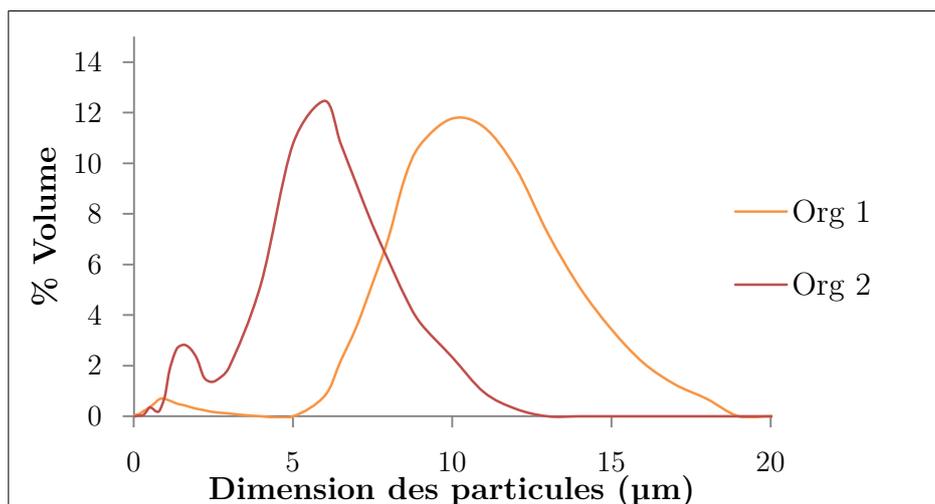


Figure 45 Distributions granulométriques des différents Orgasol®

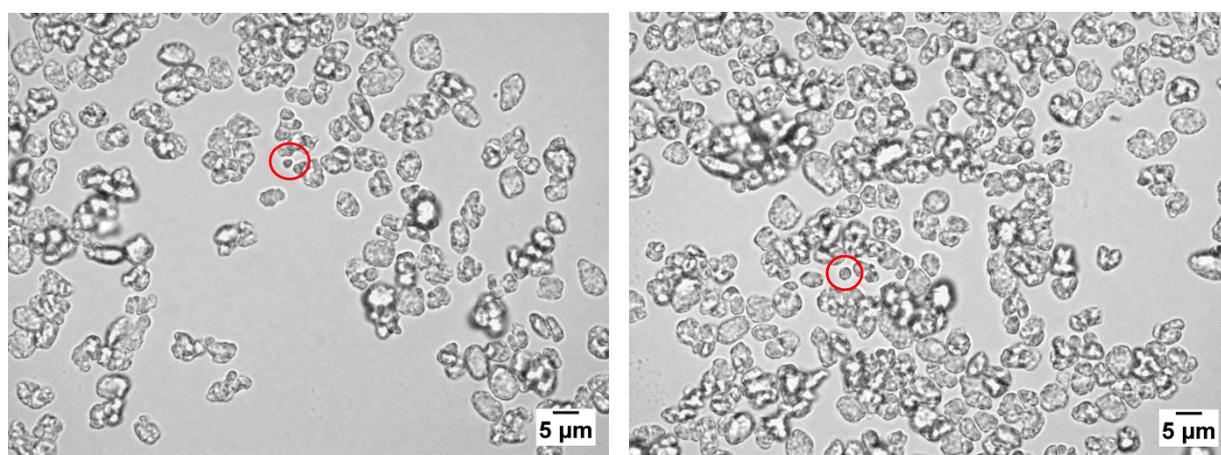


Figure 46 Observation de la fraction de particules Orgasol 2 de diamètre 1 – 2 µm

Entre ces trois familles de particules, il semble cependant exister des différences de distribution granulométrique. Afin d'étudier ces différences, les poudres diatomyl® P2 et Rilsan® D30 sont choisies en exemple, car elles ont un diamètre médian similaire ($d_{50D30}=26.28 \mu\text{m}$ et $d_{50P2}=26.57 \mu\text{m}$). Les Orgasol® sont représentées par les particules Orgasol 1.

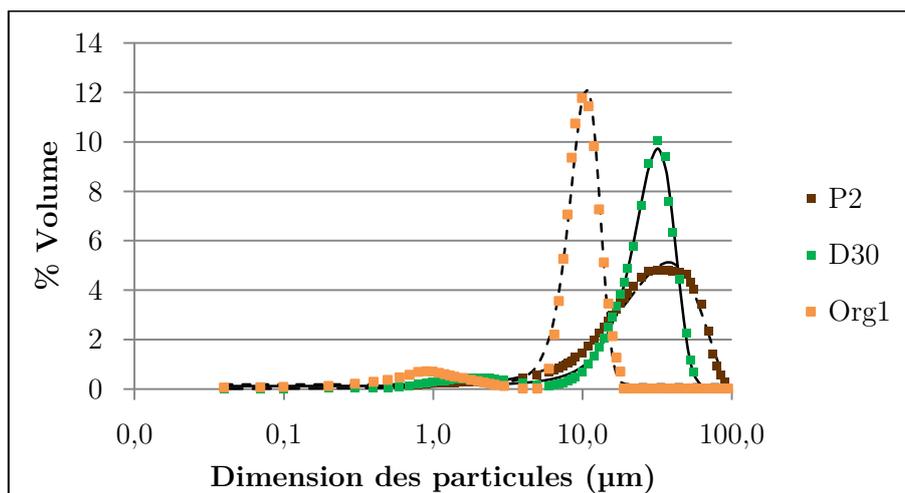


Figure 47 Comparaison des différentes distributions granulométriques

Tableau XXII Résultats d'analyse des courbes de distribution granulométrique

Rilsan®		Orgasol®		Diatomyl®			
$y = y_0 + A \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right)$				$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5$			
A	240,18	A	72,65	a ₀	5,33E-03	a ₃	-3,95E-04
μ	31,86	μ	10,64	a ₁	9,00E-02	a ₄	4,54E-06
σ	19,82	σ	4,83	a ₂	1,06E-02	a ₅	-1,75E-08
Y ₀	0,06	Y ₀	0,19				
r² =0,99		r²=0,98		r² =0,99			

Les résultats de fitting des courbes de distribution granulométrique, à l'aide du logiciel SciDavis, permettent de dire que les Orgasol® et les Rilsan® ont une distribution de taille de particules qui se rapproche d'une courbe de Gauss. Dans le cas des Diatomyl®, le fitting le plus approprié est une fonction polynomiale d'ordre 5.

Les distributions granulométriques sont données en % de volume. Afin de comparer les différentes courbes et de mesurer la dispersion relative de la distribution par rapport à la médiane, l'étendue est calculée $\left(\frac{d_{90\%}-d_{10\%}}{d_{50\%}}\right)$. Les résultats sont présentés dans la Figure 48.

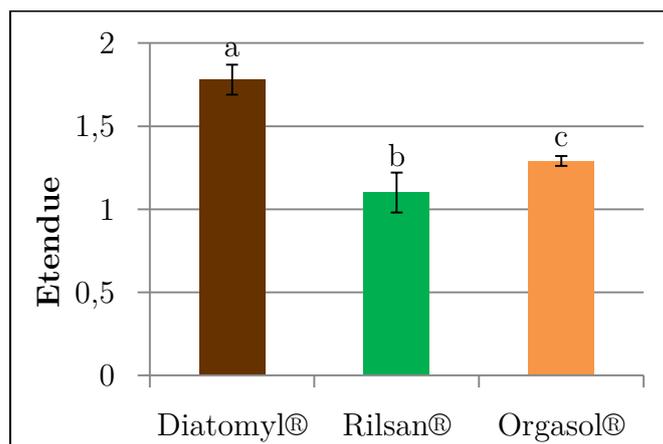


Figure 48 Etendue des distributions de dimension de particules en fonction du matériau

L'analyse statistique des résultats par ANOVA suivie d'un test LSD montre qu'il y a une différence significative entre les différents matériaux. Plus la valeur d'étendue est proche de 1 et plus la distribution est symétrique par rapport au diamètre médian. Lorsque l'étendue est inférieure à 1, la part de particules de diamètre supérieur à d_{50} est majoritaire, lorsqu'elle est supérieure à 1, c'est la part de particules de diamètre inférieur à d_{50} qui est majoritaire. Les Rilsan® sont les particules qui ont la distribution la plus symétrique par rapport au diamètre médian ($\text{étendue}_{\text{Rilsan}^\circledast} = 1,1 \pm 0,1$). En ce qui concerne les Diatomyl®, leur étendue supérieure à 1 montre que la part de petites particules est majoritaire. Cette différence de distribution granulométrique peut influencer la formation et l'organisation de la précouche lors de la filtration. Ces résultats confirment les observations faites lors de l'analyse des d_{50} et des modes de chacun des échantillons.

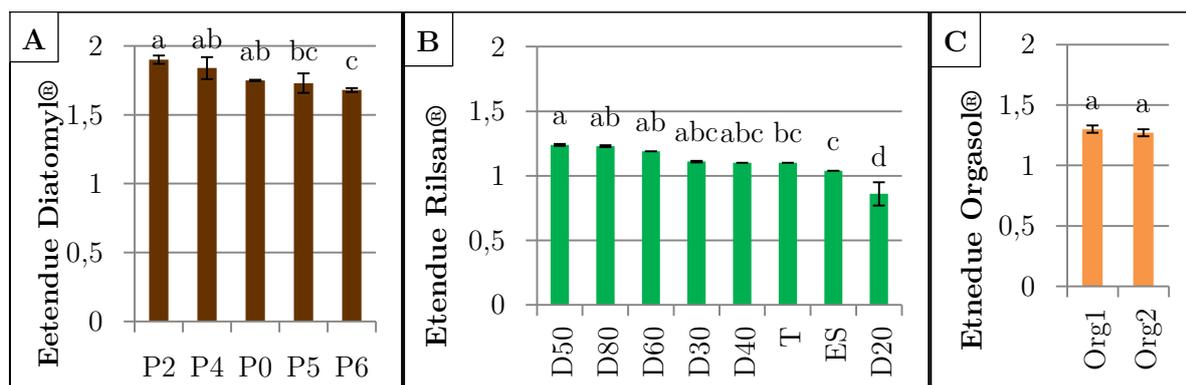


Figure 49 Etendue suivant les différents grades de particules

Au sein d'un même type de particules, il existe de légères différences d'étendue et donc de distribution granulométrique. Pour les Diatomyl®, les P2 et les P6 n'ont pas la même forme de distribution granulométrique ; P6 ayant une étendue plus proche de 1

par rapport à P2 ($\text{étendue}_{P6} = 1,68 \pm 0,015$, $\text{étendue}_{P2} = 1,9 \pm 0,03$) sa distribution est plus symétrique par rapport au d_{50} , ce qui confirme l'observation faite sur la Figure 43. En ce qui concerne les Rilsan[®], les distributions sont relativement similaires, excepté pour les Rilsan[®] D20, dont la distribution est significativement différente, avec une étendue inférieure à 1. Cela signifie que la part de particules dont le diamètre est supérieur à d_{50} est majoritaire, l'inverse de toutes les autres particules testées. Les deux grades d'Orgasol[®] considérés ne présentent pas de différence en termes d'étendue de distribution granulométrique.

2 Facteur de forme

D'après la littérature, les poudres de diatomite présentent des structures particulières : disques, cylindres et baguettes (Mota et al., 2003). Les observations au microscope optique de Diatomyl[®] P2 montrent effectivement la présence de ces structures (Figure 50). Les baguettes observées ont une taille largement supérieure ($>100 \mu\text{m}$) par rapport aux autres particules, mais leur proportion est faible (cf. courbe de distribution granulométrique). Tous les grades de Diatomyl[®] étudiés présentent les mêmes types de structures. De plus il est important de remarquer la présence de débris de petite taille pouvant avoir une influence lors de la formation de la précouche et dans les mécanismes de rétention.

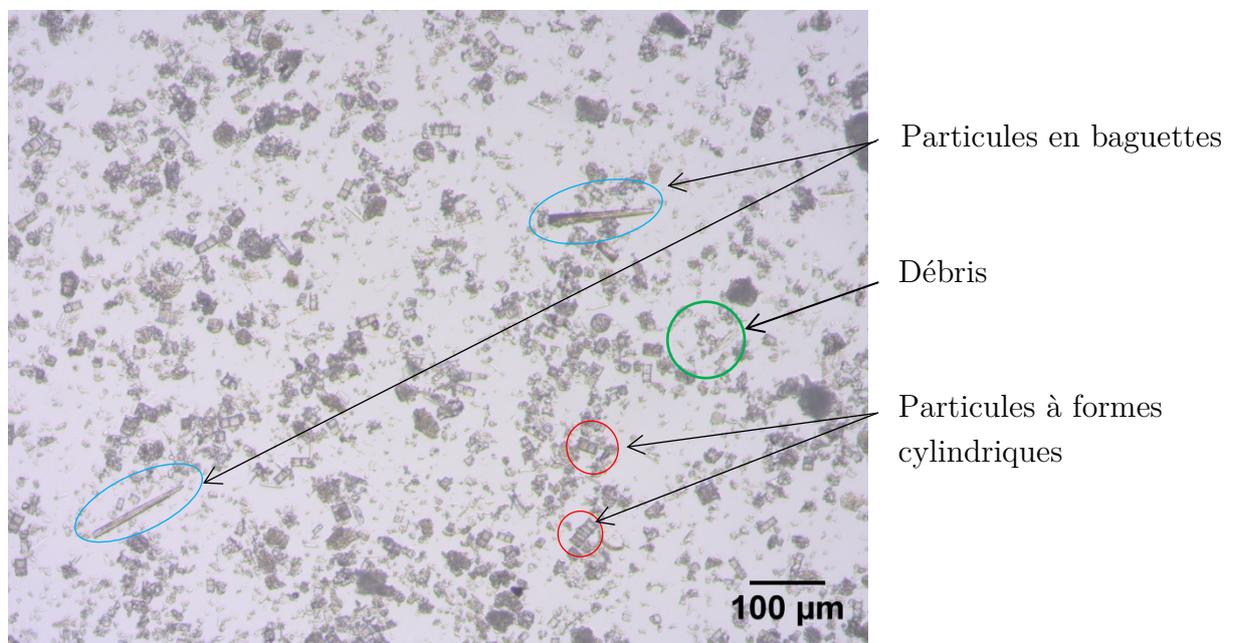


Figure 50 Formes caractéristiques des Diatomyl[®] P2
(Observation microscope optique x10)

En ce qui concerne les Rilsan[®], leurs formes sont plus anguleuses et proches du tétraèdre comme le montre la Figure 51. Les structures observées sont similaires pour tous les grades étudiés.

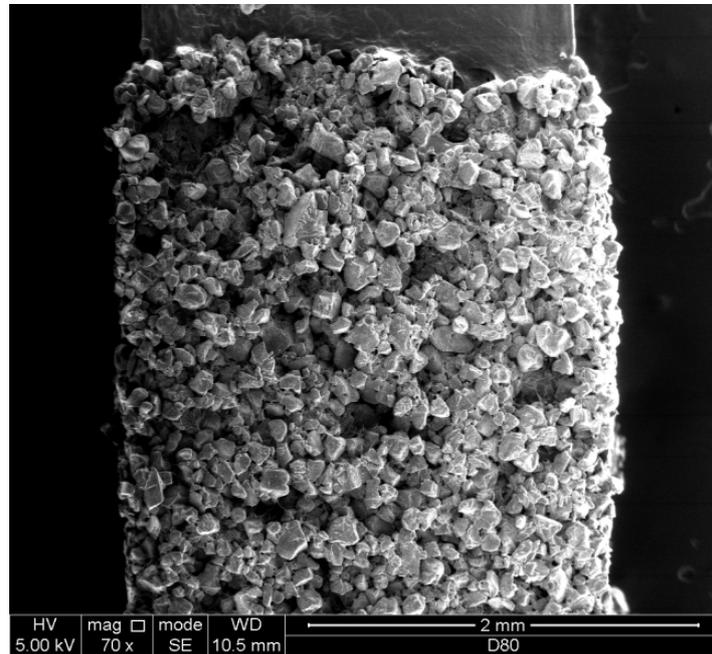


Figure 51 Forme des particules de Rilsan[®] (D80, x70)

En ce qui concerne les Orgasol, l'observation au microscope optique montre qu'il s'agit de particules de formes plus arrondies, plutôt régulières.

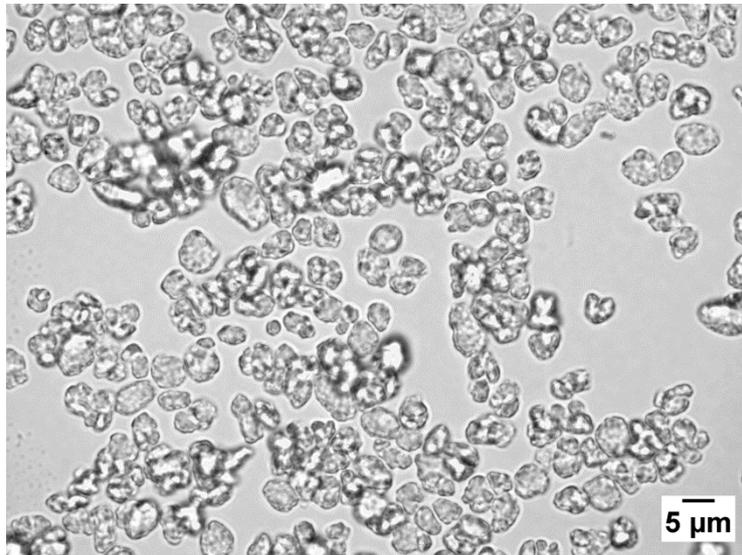


Figure 52 Forme des particules d'Orgasol[®] (Microscope optique, x100)

Les différences de formes entre ces trois types de particules vont entraîner des différences lors de la formation des précouches de filtration.

L'étude des milieux poreux granulaires est souvent basée sur des modèles établis pour des particules sphériques. Il a été montré que la forme pouvait avoir une influence sur certaines propriétés de structure des milieux poreux (Brownell et al., 1956; Mota et al., 2003; Yu & Standish, 1993). Dans le cas des Diatomyl® et des Rilsan® les particules ne sont pas sphériques. L'utilisation du facteur de forme sphéricité permet de mesurer l'écart entre la forme de la particule et la sphère de même volume.

La sphéricité des particules a été évaluée par analyse d'image, à l'aide du logiciel ImageJ. Le contour de chaque particule est tracé et la sphéricité d'une centaine de particules pour chaque grade étudié a été mesurée. Les résultats sont présentés dans le Tableau XXIII.

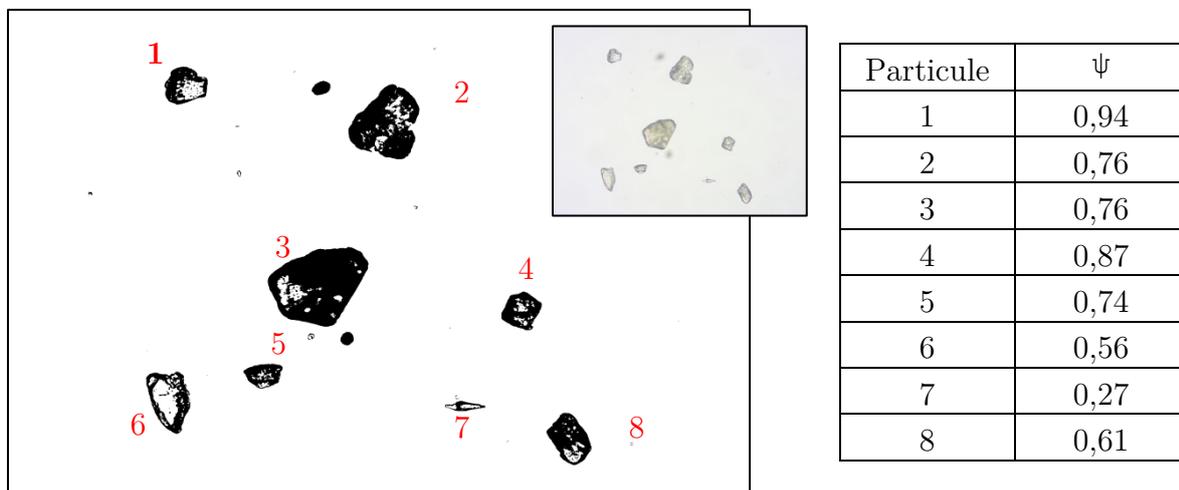


Figure 53 Analyse du facteur de sphéricité (ex. Rilsan T)

La forte valeur de sphéricité trouvée pour les Orgasol®, confirme bien que leur forme est proche de celle d'une sphère. En ce qui concerne les autres particules, leurs facteurs de forme sont assez proches et compris entre 0,60 et 0,64 pour les Diatomyl® et entre 0,62 et 0,69 pour les Rilsan®, malgré les formes de particules différentes observées au MEB.

Tableau XXIII Sphéricité des particules étudiées

Particules		Sphéricité ψ
Diatomyl [®]	P0	0,64 \pm 0,1
	P2	0,63 \pm 0,1
	P4	0,63 \pm 0,1
	P5	0,63 \pm 0,1
	P6	0,60 \pm 0,1
Rilsan [®]	ES	0,64 \pm 0,1
	T	0,66 \pm 0,1
	D80	0,63 \pm 0,1
	D60	0,69 \pm 0,1
	D50	0,63 \pm 0,1
	D40	0,66 \pm 0,1
	D30	0,62 \pm 0,1
D20	0,69 \pm 0,1	
Orgasol [®]	Orgasol 1	0,81 \pm 0,1

Tableau XXIV Surface spécifique des particules

Particules		Surfaces spécifiques (m ² /g) par BET au CERDATO	
Diatomyl [®]	P00	0,85	Données de la thèse de Boittelle (2005)
	P0	1,20	
	P2	1,24	
	P4	5,22	
Rilsan [®]	T	0,16	
	MC	0,43	
	ES	0,55	
Rilsan [®]	D20	<1	Données commerciales
	D30	<1	
	D40	<1	
	D50	<1	
	D60	<1	
	D80	<1	
Orgasol [®]	Orgasol 1	9	
	Orgasol 2	1,5	

3 Surface spécifique

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées par l'entreprise Arkema (CERDATO), selon la norme ISO 9277, basée sur la méthode BET. Les résultats sont présentés dans le Tableau XXIV.

La surface spécifique des Diatomyl® est largement supérieure à celle des Rilsan®. Cette différence peut être expliquée leur nature physique. Les diatomées sont issues de roches broyées. Il s'agit d'un matériau poreux ; ce qui le rend notamment non régénérable. En ce qui concerne les Rilsan®, il s'agit d'un matériau plein, non poreux. Sa surface spécifique est due uniquement à des irrégularités de surface ; c'est pour cela qu'elle est faible. En ce qui concerne les Orgasol®, leur procédé de fabrication leur confère leur structure microporeuse et donc leur surface spécifique.

4 Formation des dépôts

L'étude des particules prises seules montre qu'il existe des différences entre les diatomites et les nouveaux adjuvants Rilsan® et Orgasol®. L'enjeu est maintenant de savoir si ces poudres sont capables de former une précouche de filtration. Différentes installations de filtration à plusieurs échelles permettent de simuler la filtration sur précouche. La toile reps installée est la même sur toutes les installations et possède une ouverture de pores de 120 µm. La première étape consiste à faire circuler en boucle, dans le filtre pilote, un mélange de solution hydroalcoolique et d'adjuvants pour voir s'ils se déposent intégralement, à une pression de 0,5 bar, pression classique en début de filtration.

Le premier essai, avec les Rilsan® D20, n'a pas permis de former une précouche avec le dépôt de l'intégralité des particules, et ce après 1h de circulation en boucle. L'analyse du perméat au microscope optique montre qu'une fraction de particules de diamètre 5 ± 3 µm ne s'est pas déposée, il semble exister des passages préférentiels ne permettant pas le dépôt de l'intégralité des poudres. Plusieurs autres grades sont alors testés : D30, D60, ES et T. Seuls D60 et T sont capables de se déposer intégralement et de former une précouche stable et homogène lorsqu'ils sont utilisés seuls. Afin d'essayer de comprendre pourquoi certains grades de particules se déposent et d'autres non, les distributions granulométriques des particules de Rilsan® sont comparées à celles des diatomites.

Dans un premier temps, la distribution des Rilsan® D20 est comparée à celle des Diatomyl® P2. La première hypothèse serait de dire que la fraction qui ne se dépose pas lors de la formation de la précouche avec les Rilsan® D20 (< 10 µm) serait plus

importante que pour les P2. La Figure 54 présente la différence entre les deux distributions granulométriques $\int_{0,04}^{95,00} Distribution_{D20}(x) - \int_{0,04}^{95,00} Distribution_{P2}(x)$. Le cadre bleu met en évidence la présence d'une part de particules de diamètre $< 10 \mu\text{m}$ présente en plus grosse quantité dans le cas des P2. Le mauvais dépôt de la précouche ne vient donc pas de plus petites particules dans les Rilsan®.

L'observation de la Figure 54, montre que dans le cas des particules P2, il existe une fraction de particules dont le diamètre va de 45 à 95 μm , au niveau du cadre rouge, et qui n'existe pas dans le cas de D20. La présence de grosses particules permettrait d'expliquer si les particules sont capables ou non de se déposer pour former une précouche.

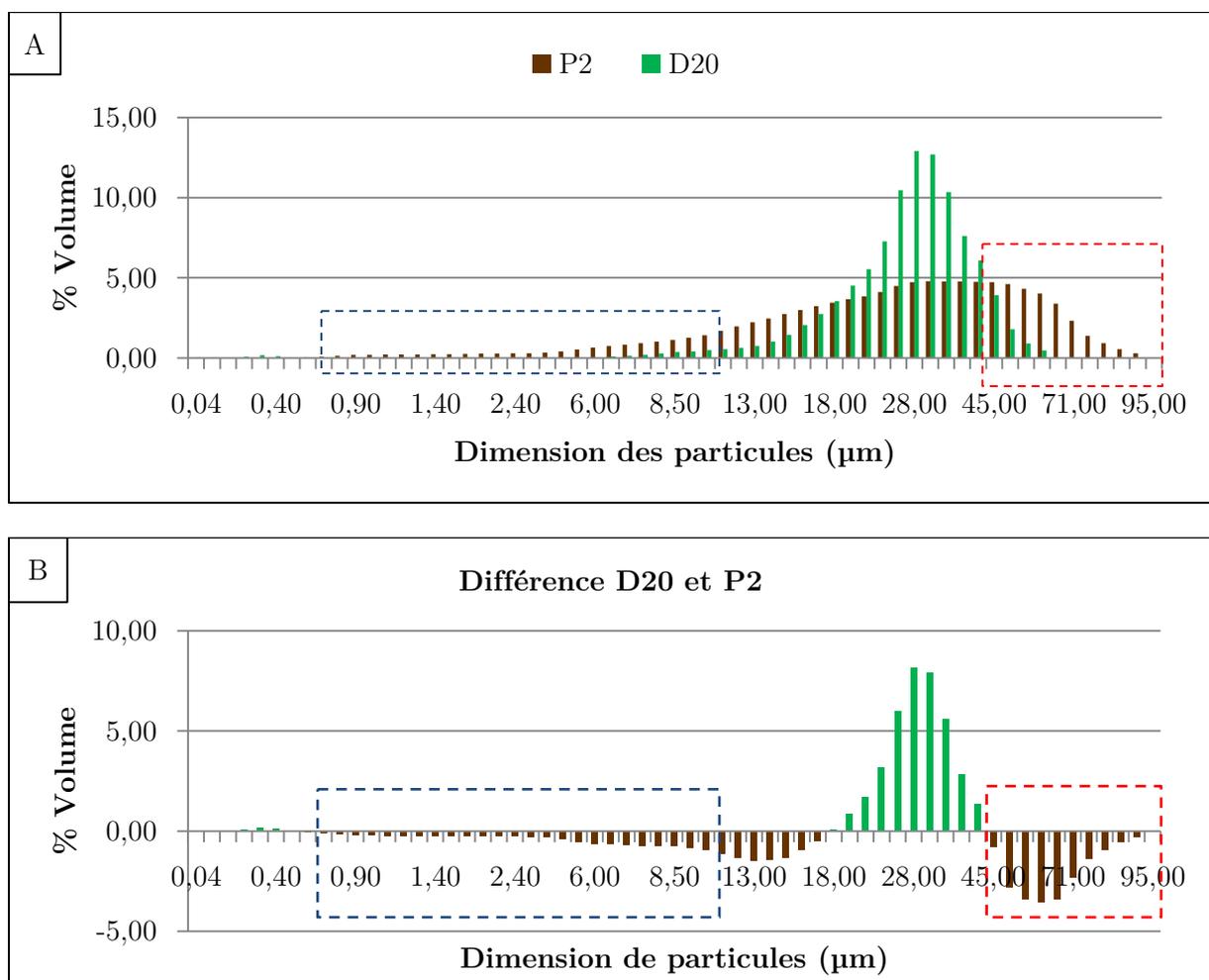


Figure 54 Comparaison des distributions granulométriques des D20 et des P2

- A - Distribution granulométrique des Diatomyl® P2 et des Rilsan® D20
 B- Différence entre la distribution granulométrique des Diatomyl® P2 et celle des Rilsan® D20

Afin de valider cette hypothèse, les distributions granulométriques des deux grades de Rilsan[®] D60 et D20 sont comparées Figure 55, $\int_{0.04}^{95.00} Distribution_{D20}(x) - \int_{0.04}^{95.00} Distribution_{D60}(x)$.

Les Rilsan[®] D60 se déposent intégralement contrairement au D20. D'après la Figure 55, la part des particules dont la dimension est inférieure à 10 µm est similaire pour les deux grades. De plus, il existe une fraction de particules de diamètres compris entre 45 et 100 µm présente chez les Rilsan[®] D60 et absente chez les Rilsan[®] D20. Le même type de comparaison a été fait avec Rilsan[®] ES et Rilsan[®] D30 qui ne se déposent pas seuls dans l'installation pilote Figure 56. De même que dans le cas précédent, la proportion en particules de dimension inférieure à 10 µm est similaire.

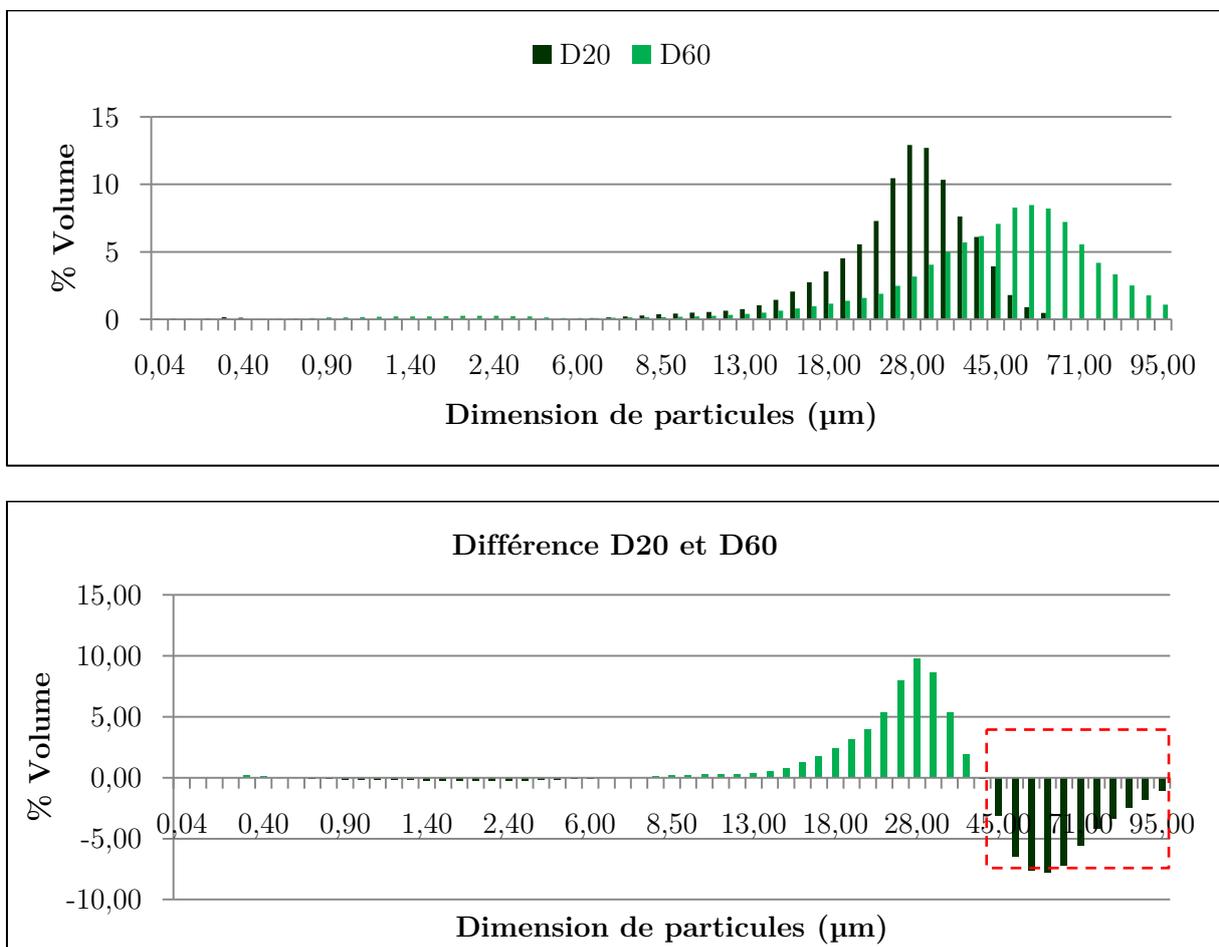


Figure 55 Comparaison des distributions granulométriques de D20 et D60

A - Distribution granulométrique des Rilsan[®] D20 et des Rilsan[®] D60

B- Différence entre la distribution granulométrique des Rilsan[®] D20 et celle des Rilsan[®] D60

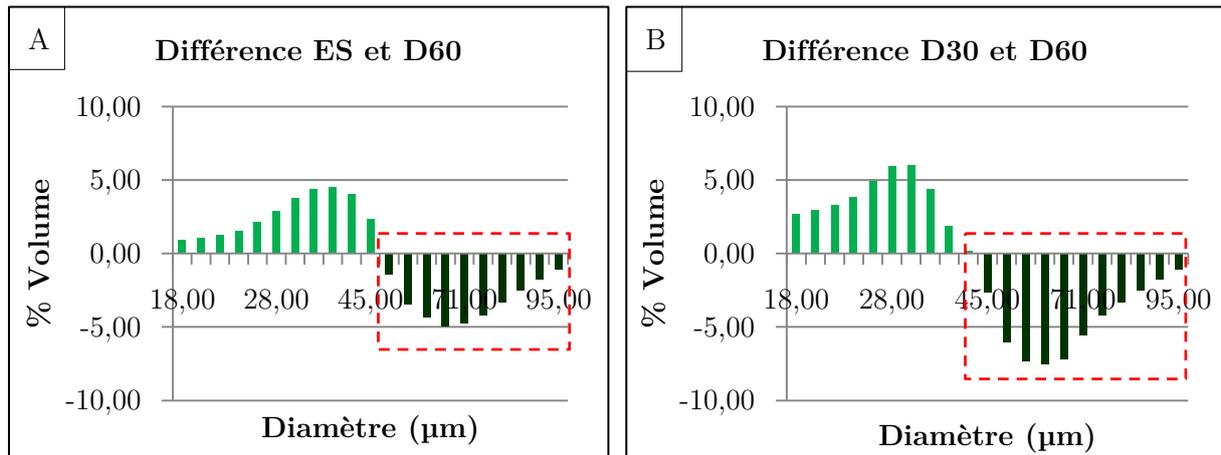


Figure 56 Comparaison des distributions granulométriques de ES et D30 avec D60

Ce résultat confirme le fait que pour se déposer intégralement, les particules doivent avoir une fraction de « grosses » particules (45 – 100 µm). Afin d’optimiser la formation de la précouche, l’utilisation d’un mélange est alors envisagée.

5 Porosité

La porosité d’un empilement correspond au rapport entre le volume laissé libre entre les grains et le volume total de l’empilement. Ce paramètre est évalué en calculant le volume de poudre dans le volume de gâteau formé. La différence donne le volume de vide.

5.1 Porosité des dépôts monoparticules

Dans le cas de particules sphériques, l’empilement désordonné de particules peut être considéré comme compact ou lâche (Ben Aïm & Le Goff, 1968). Dans le cas d’un empilement lâche, la porosité est de 0.40, pour un empilement compact, elle est de 0.36. Les résultats de porosité obtenus expérimentalement pour les poudres testées sont présentés dans le Tableau XXV.

Tableau XXV Porosité des dépôts monoparticules

Particules		Porosité ε
Diatomyl [®]	P0	0,54 ± 0,01
	D80	0,54 ± 0,01
Rilsan [®]	D50	0,61 ± 0,04
	D30	0,62 ± 0,02
Orgasol [®]	Org1	0,53 ± 0,04

Les valeurs obtenues ne correspondent pas aux valeurs d'empilements de particules sphériques. Dans la littérature plusieurs relations ont été établies afin de relier le facteur de forme sphéricité et la porosité ε des particules de sphéricités ψ (Équation (88) pour ε_s variant de 0,36 à 0,47, selon le mode d'empilement (Mota et al., 2003; Yu & Standish, 1993; Yu et al., 1996).

$$\varepsilon(\psi) = \varepsilon_s^{1.785\psi^{1.584} - 0.785\psi^{4.897}} \quad (88)$$

$$\varepsilon(\psi) = \varepsilon_s^{15.521\psi^{3.853} - 14.521\psi^{4.342}} \quad (89)$$

Pour l'équation (88, les deux extrêmes sont tracés sur la figure. Pour l'équation (89), ε_s , la porosité d'un empilement de particules sphériques est prise à 0,38, moyenne entre 0,36 (empilement compact) et 0.40 (empilement lâche) (Yu & Standish, 1993). Ce modèle ainsi que les valeurs expérimentales de sphéricité et de porosité obtenues sont présentées en Figure 57.

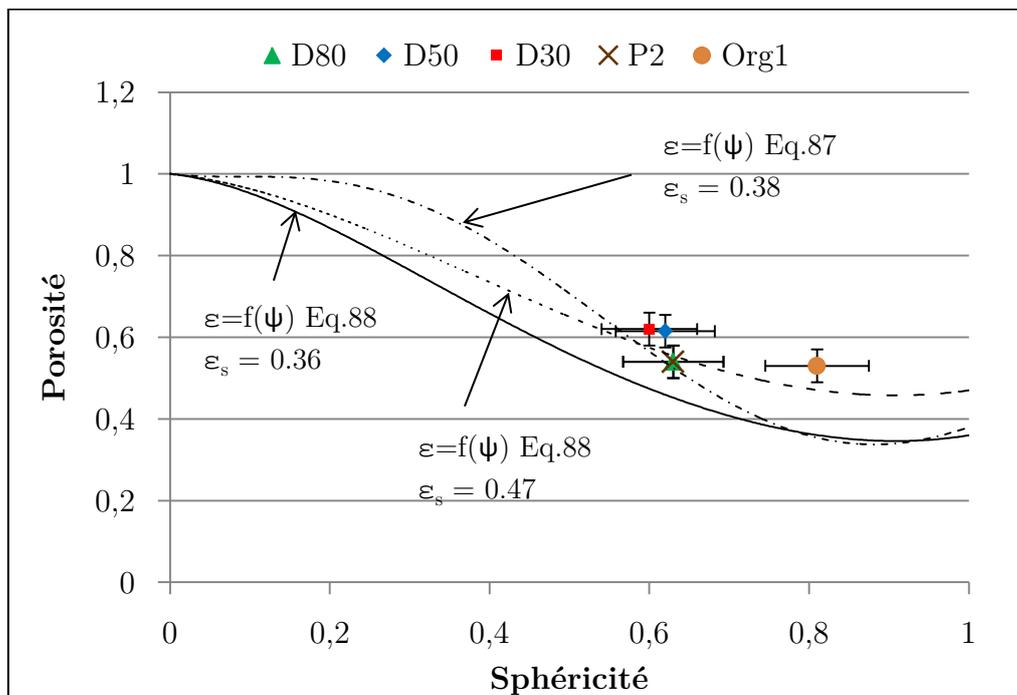


Figure 57 Corrélation entre sphéricité et porosité des dépôts de particules

Les points de Rilsan® D80 et Diatomyl® P2 sont confondus, car ces particules présentent le même facteur de forme et la même porosité. Pour les valeurs de sphéricité autour de 0,6, il semble que les deux modèles correspondent aux valeurs expérimentales. En ce qui concerne les Orgasol®, la relation entre sphéricité et porosité qui semble coller le plus aux valeurs expérimentales est l'équation (88), avec toutefois un écart entre le modèle et la mesure.

5.2 Influence des mélanges sur la porosité

La porosité d'empilements de mélanges de particules a été largement étudiée (Ben Aïm & Le Goff, 1968,1969; Mota et al., 2003; Yu et al., 1993; Yu et al., 1996).

Dans tous les mélanges étudiés ici, la porosité $\bar{\varepsilon}_1$ correspond à la porosité des petites particules (D50, D30 ou Org1 selon le mélange) et $\bar{\varepsilon}_2$ celle des grosses particules (D80). Pour tous les mélanges considérés, $\bar{\varepsilon}_1 \neq \bar{\varepsilon}_2$. De plus pour les mélanges D50+D80 et D30+D80, le rapport des diamètres d_1/d_2 est supérieur à 0,2.

Il est rappelé que d'après Ben Aïm et Le Goff (1968), que dans le cas d'un empilement de particules avec $d_1/d_2 \geq 0,2$ et/ou des porosités initiales différentes ($\bar{\varepsilon}_1 \neq \bar{\varepsilon}_2$), la porosité globale expérimentale, notée $\bar{\varepsilon}$, peut être calculée par les équations (90) et (91). L'équation (90), cas (I), correspond au cas où la porosité est indépendante de d_1/d_2 et l'équation (91), cas (II), au cas où la porosité varie en fonction de ce rapport.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\left(\frac{\bar{V}'_1}{w_1} - \frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_2}\right)y_1 + \frac{\bar{\varepsilon}_2}{1 - \bar{\varepsilon}_2}}{\left(\frac{\bar{V}'_1}{w_1} - \frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_2}\right)y_1 + \frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_2}} \quad \text{Cas (I)} \quad (90)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\left(\frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_1} - \frac{\bar{V}'_2}{w_2}\right)y_1 + \frac{\bar{V}'_2}{w_2} - 1}{\left(\frac{1}{1 - \bar{\varepsilon}_1} - \frac{\bar{V}'_2}{w_2}\right)y_1 + \frac{\bar{V}'_2}{w_2}} \quad \text{Cas (II)} \quad (91)$$

5.2.1 Cas où $d_1/d_2 < 0,2$ et $\bar{\varepsilon}_1 \neq \bar{\varepsilon}_2$

Le mélange étudié dans cette partie est : Orgasol 1 + D80. Les Orgasol[®] sont considérées comme les petites particules avec un $d_1 = 9,29 \mu\text{m}$ et les Rilsan[®] D80 sont prises comme grosses particules avec $d_2 = 90 \mu\text{m}$. Les rapport $d_1/d_2 = 0,15 < 0,2$. Les courbes de modélisation ainsi que les points expérimentaux sont présentés en Figure 58.

Les mesures expérimentales s'ajustent assez bien au modèle proposé par Ben Aïm et Le Goff (1968). Lorsque les valeurs suivent le cas (I), les petites particules s'intercalent entre les grosses particules, ce qui a pour effet de diminuer la porosité. Lorsqu'elles suivent le cas (II), les Orgasol[®] se placent entre les particules de D80 et interviennent en augmentant la porosité.

Il est intéressant de noter qu'à partir de 10% en volume, le titre granulaire est déjà supérieur à 99%, cela explique le choix de l'échelle d'abscisse sur le graphique Figure 58 - B.

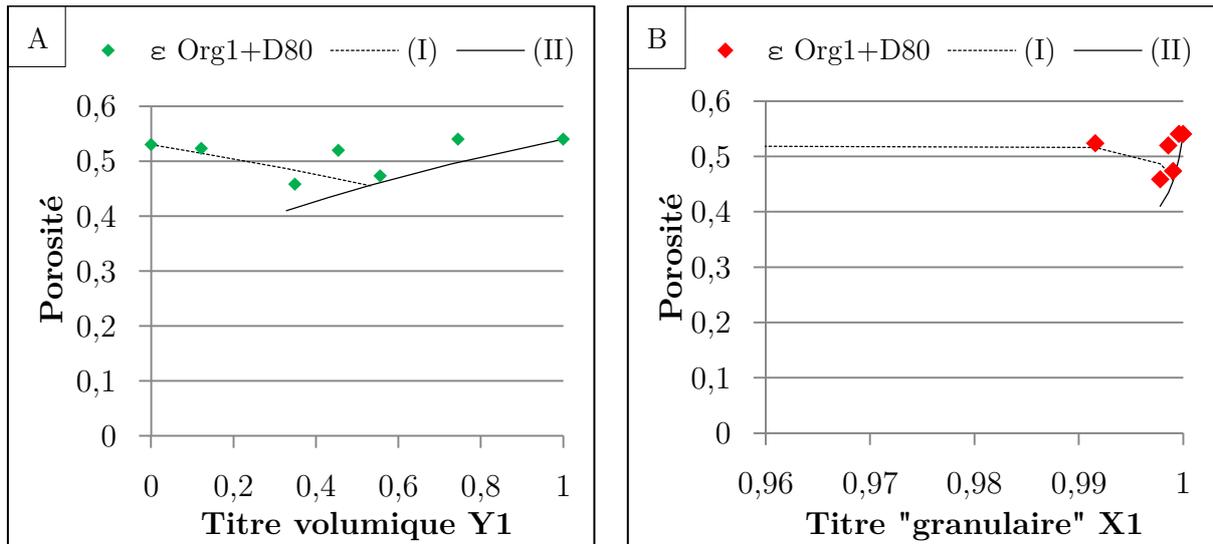


Figure 58 Porosité du mélange Org1 +D80 en fonction de la proportion en Org1

A – Porosité en fonction du titre volumique / B – Porosité en fonction du titre granulaire

Tableau XXVI Schématisation de l'organisation des particules Org1 +D80

0% Org 1 100% D80	2% Org 1 90% D80	50% Org 1 50% D80
	-	
<i>MEB D80 seules X600</i>		<i>MEB Org1 + D80 X600</i>

5.2.2 Cas ou $d_1/d_2 \geq 0,2$ et $\overline{\varepsilon}_1 \neq \overline{\varepsilon}_2$

Dans cette partie deux mélanges sont considérés : D50+D80 et D30+D80. Dans le cas du mélange de Rilsan D50+D80, les D50 sont considérées comme les petites particules, dont le diamètre médian est de 37,5 μm . Les D80 sont, elles, considérées comme les grosses particules, de diamètre médian 90 μm . Le rapport d_1/d_2 est alors de 0,42. Les deux modélisations de la porosité ainsi que les valeurs expérimentales obtenues sont présentées en Figure 59. Les courbes sont exprimées soit en fonction du titre volumique (Figure 59 - A) soit en fonction du titre « granulaire » (Figure 59 - B).

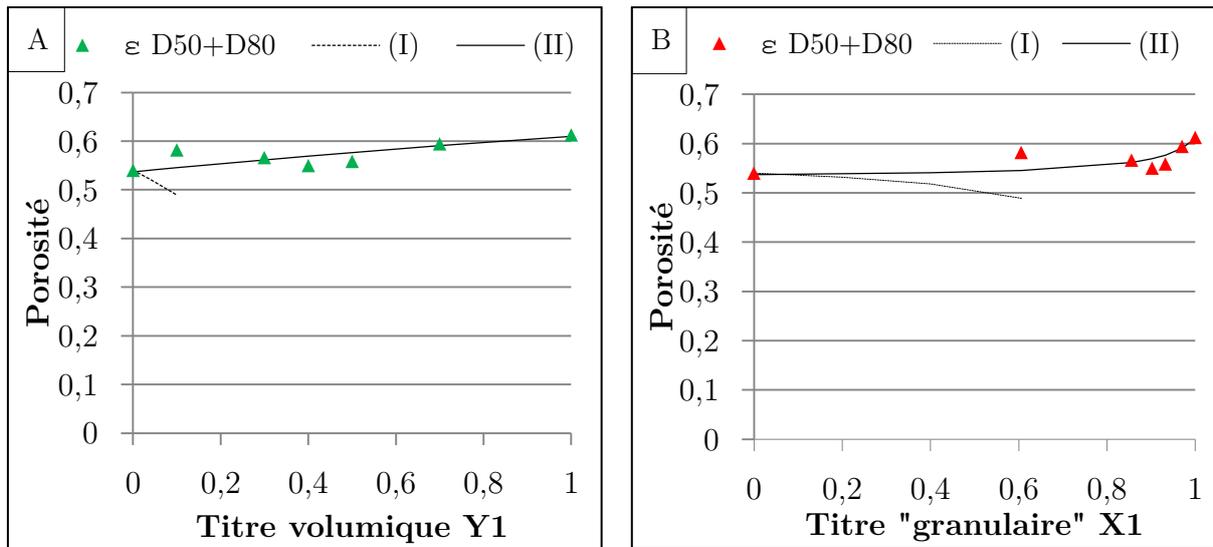


Figure 59 Porosité du mélange D50+D80 en fonction de la proportion en D50

A – Porosité en fonction du titre volumique / B – Porosité en fonction du titre granulaire

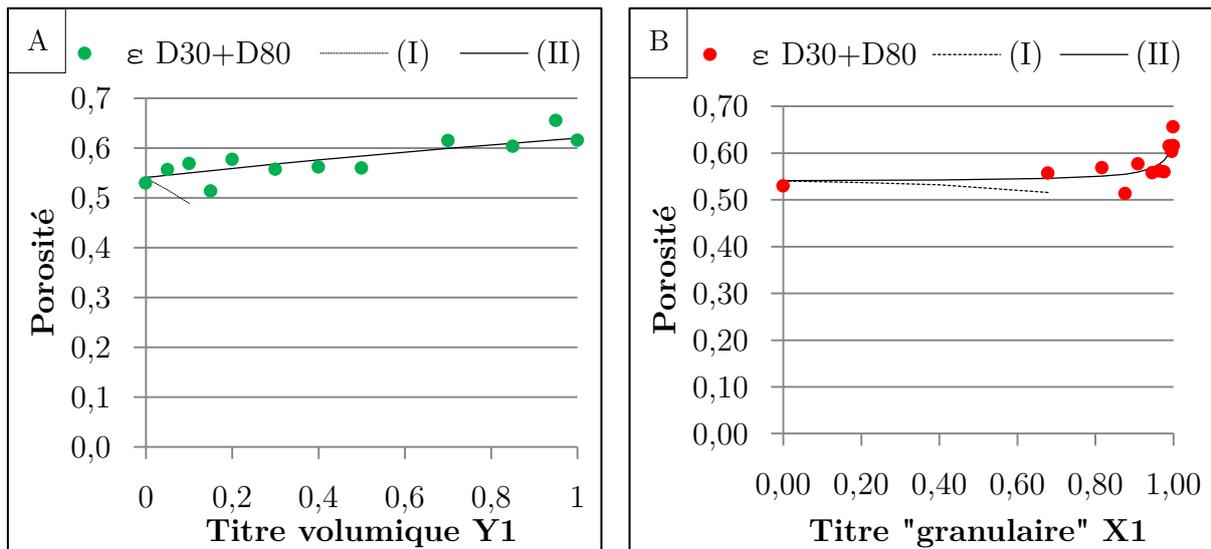


Figure 60 Porosité du mélange de Rilsan D30+D80 en fonction de la proportion en D30

A – Porosité en fonction du titre volumique / B – Porosité en fonction du titre granulaire

Pour ce mélange il semble que la porosité suive principalement l'équation (91). Cela signifie qu'il y a une augmentation de la porosité en fonction de l'augmentation de la proportion en particules D50, petites particules.

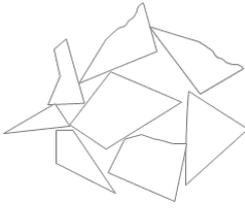
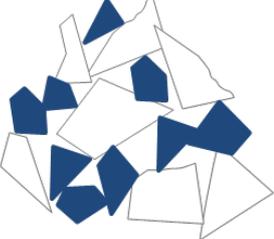
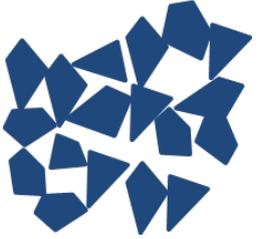
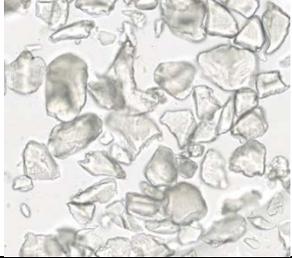
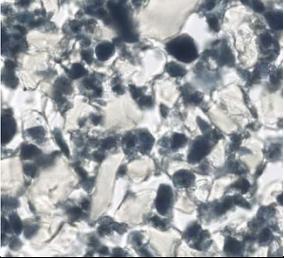
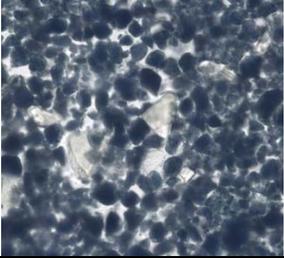
Le même type de résultats est obtenu avec le mélange de Rilsan D30+D80. Dans ce cas, les D30 sont les petites particules, leur diamètre médian est de 26,3 μm , les D80 sont toujours considérées comme les grosses particules. Le rapport d_1/d_2 est alors de 0,29. Comme pour le mélange D30+D80, les courbes théoriques ainsi que les valeurs expérimentales sont présentées en Figure 60.

Une nouvelle fois, la porosité augmente entre 0,5 et 0,6 avec l'augmentation de la proportion en D30.

Le rapport d_1/d_2 , étant supérieur à 0,2, les petites particules du mélange sont trop grosses pour se placer dans les espaces vides laissés par un empilement de grosses particules. Dès l'ajout d'une petite fraction de petites particules, la porosité augmente pour atteindre la porosité des petites particules lorsque Y1 ou X1 atteignent 1.

Le Tableau XXVII montre une schématisation du mode d'organisation des particules pouvant expliquer cette augmentation de porosité.

Tableau XXVII Schématisation de l'organisation des particules D50+D80

0% D50 100% D80	10% D50 90% D80	70% D50 30% D80	100% D50 0% D80
			
			-

En filtration, une forte porosité peut être synonyme de forte perméabilité ce qui peut être un atout pour améliorer les débits de filtration. Cela peut également être un inconvénient. En effet l'organisation des particules plus ou moins compacte peut avoir une influence sur la rétention au cours de la filtration. Il est donc important de relier ces valeurs de porosité à la fois avec les débits de filtration et les efficacités de rétention.

6 Perméabilité

6.1 Perméabilité des poudres seules

Dans le cas de la filtration sur précouche, la perméabilité des adjuvants permet de les classer selon leur capacité de rétention et la finesse de la filtration qu'ils induisent. En ce qui concerne les Diatomyl®, les P0 sont préconisées pour la filtration dégrossissante, les P2 pour la filtration clarifiante, et les P4, P5 et P6 pour des filtrations clarifiantes fines, quasi stérilisantes. Pour les Diatomyl®, les perméabilités les plus petites donnent les meilleures clarifications. La Figure 61 permet de comparer les perméabilités des diatomites et des Rilsan.

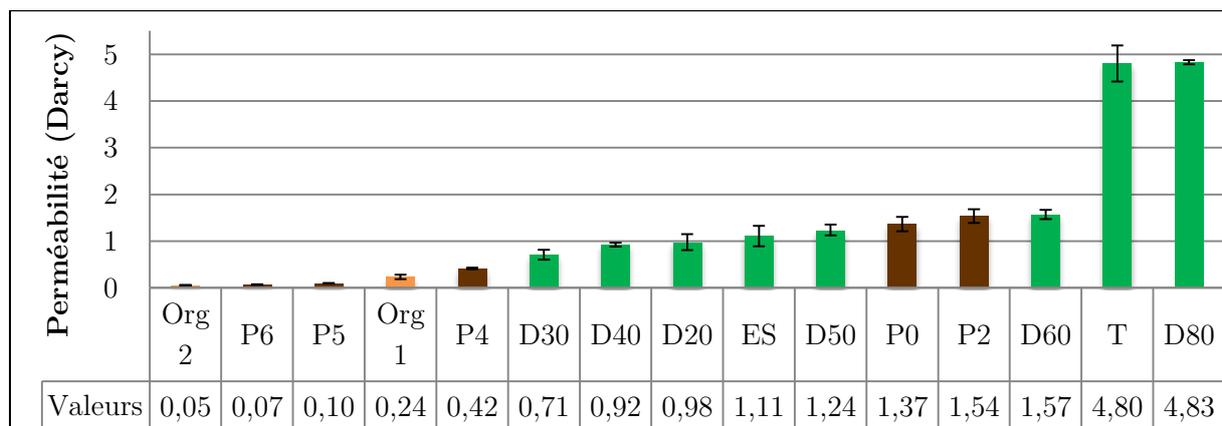


Figure 61 Résultats de perméabilité pour les différentes particules testées

Les perméabilités des Rilsan® vont de 0,71 à 4,83 Darcy, cela ne permet de pas couvrir entièrement la gamme de perméabilités des Diatomyl® dont les valeurs descendent à 0,07 Darcy pour les P6. L'utilisation de la gamme d'Orgasol® dont les perméabilités sont de 0,05 Darcy pour les Orgasol 1 et 0,24 Darcy pour les Orgasol 2, permettent de descendre en valeur de perméabilité. Ainsi, la combinaison des perméabilités des Rilsan® et des Orgasol® permet de couvrir l'intégralité de la gamme de perméabilités offerte par les diatomites.

6.1.1 Influence de la recirculation

La méthode utilisée pour mesurer la perméabilité, AFNOR NF 45 X 45-404, ne prend pas en compte la recirculation des poudres lors de la mise en place de la précouche. Or, dans le cas d'une filtration sur précouche, le liquide circule en boucle fermée au sein de filtre pour permettre le dépôt de toutes les particules d'adjuvants de filtration. Afin de mesurer l'impact de cette recirculation sur la perméabilité du dépôt, celle-ci est mesurée après 3 recirculations. Les résultats sont présentés en Figure 62.

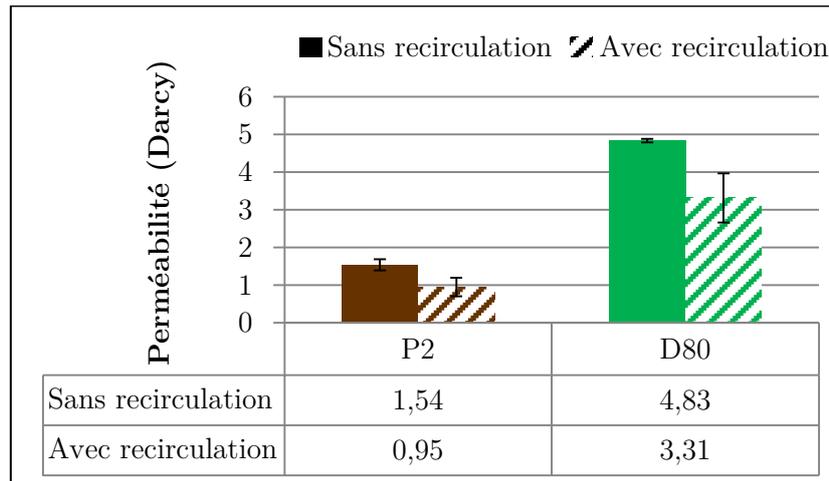


Figure 62 Influence de la recirculation sur la perméabilité

Lors du premier passage, une fraction des particules n'est pas retenue. La recirculation permet à l'intégralité des particules de se déposer. La diminution de la perméabilité peut être expliquée par le fait que de petites particules s'intercalent entre les grosses particules.

6.2 Perméabilité des mélanges

6.2.1 Influence du mode de dépôt

Dans le cas de l'utilisation d'un mélange, plusieurs options sont envisageables concernant le dépôt :

- Dépôt en couches successives
- Mélange des poudres antérieur au dépôt

L'influence du mode de dépôt sur les valeurs de perméabilité est présentée en Figure 63.

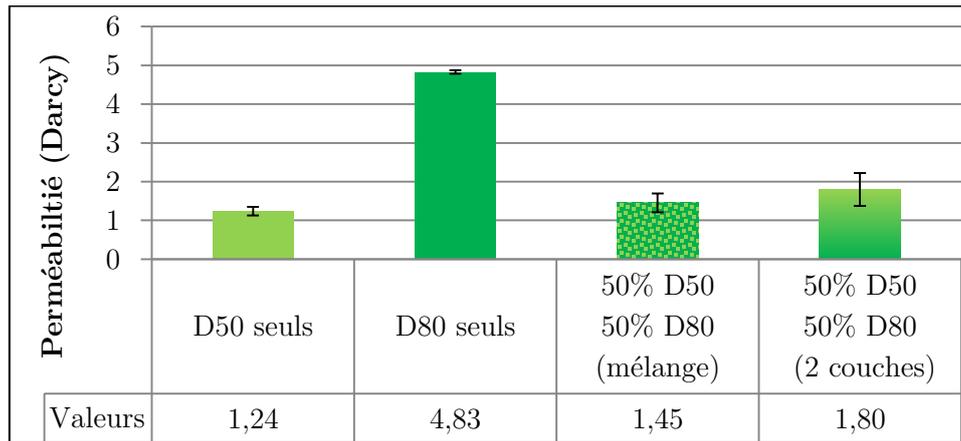


Figure 63 Influence du mode de dépôt sur la perméabilité

L'analyse statistique des résultats par ANOVA montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux modes de dépôt ($p\text{-value} = 0,09 > 0,05$). Cependant, le mode d'organisation des particules dans les dépôts est différent. Un des objectifs du projet est de régénérer les adjuvants de filtration. Après filtration, les poudres sont récupérées et régénérées ex-situ. Une fois nettoyées, les poudres sont réinjectées dans le filtre pour reformer une précouche. L'utilisation en mélange apparaît donc plus adaptée. Dans la suite de l'étude, le mélange des poudres est réalisé avant l'ajout dans le filtre.

6.2.2 Influence de la proportion en « petites particules »

Il a été vu précédemment que la proportion de petites particules dans un mélange influençait la porosité de l'empilement. Dans cette partie, nous allons voir quel est l'impact sur la perméabilité.

La Figure 64 - A présente la perméabilité mesurée par le perméamètre en fonction de la proportion (en masse) en Rilsan® D30 dans le mélange D30+D80. Les Rilsan® D30 sont les petites particules et les Rilsan® D80 les grosses. La perméabilité diminue jusqu'à 50% de D30 dans le mélange, la valeur allant de 3.31 à 0.74 Darcy. Elle reste ensuite stable entre 50 et 80% et réaugmente légèrement ensuite. Il est également important de remarquer que la perméabilité augmente lorsque l'on ajoute un peu de grosses particules dans un mélange composé majoritairement de petites particules (point à 95% de D30).

Le même type de courbe est obtenu pour les mélanges D50+D80 et Org1+D80 (Figure 64 - B et C).

Dans le cas de mélanges binaires de particules, il a été montré par Mota et al. (2001) que les valeurs de perméabilités, sont minimales pour une fraction volumique de petites

particules comprise entre 45 et 65%, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour les empilements de mélange de Rilsan®. Les formes de courbes obtenues dans cette étude ont la même forme que celles obtenues ici. De plus, pour des rapports de d_1/d_2 variant de 0,01 à 0,5, la forme de l'allure de la courbe ne change pas. Cette observation peut également être faite pour les différents mélanges de particules considérés avec des d_1/d_2 compris entre 0,4 et 0,1 (Mota et al., 2001).

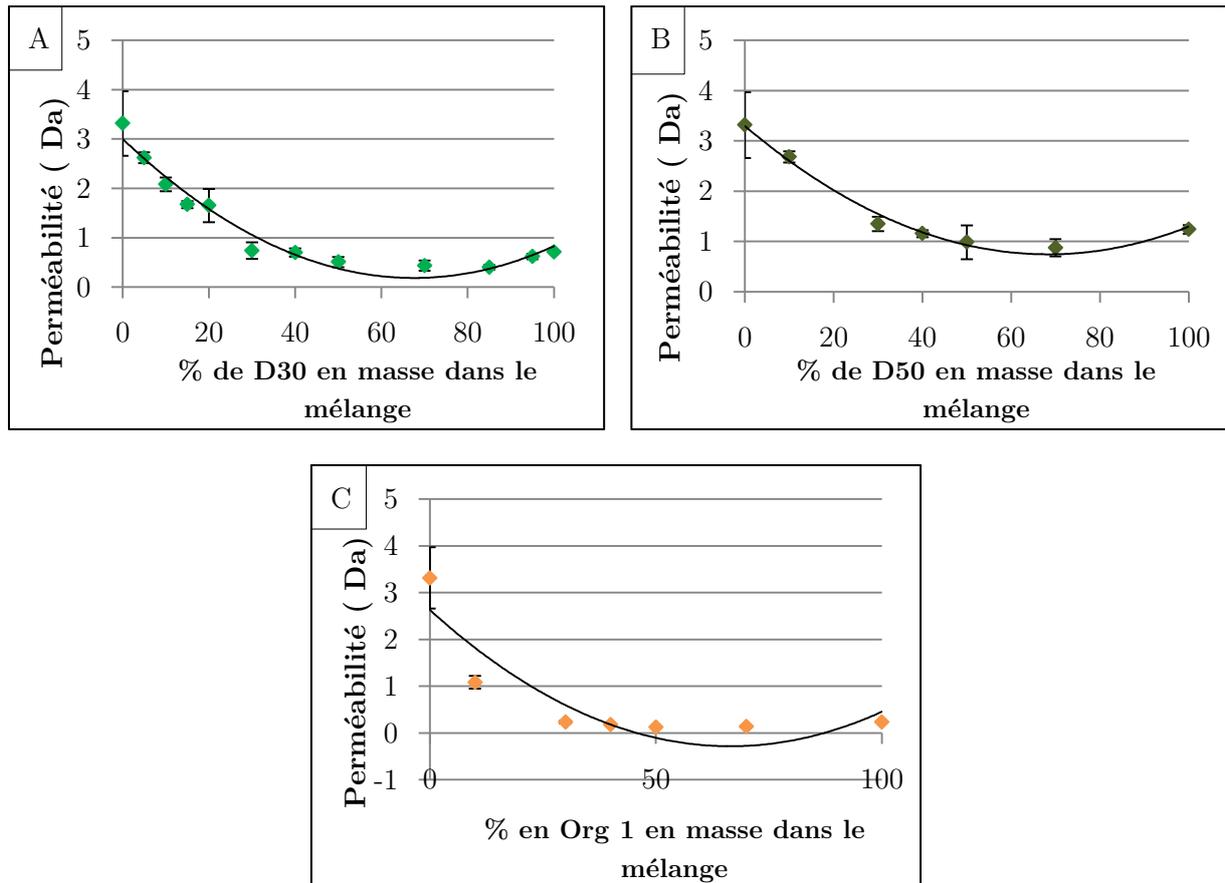


Figure 64 Evolution de la perméabilité en fonction de la proportion en petites particules (Rilsan® D30, Rilsan® D50 et Orgasol® 1) par rapport aux grosses particules Rilsan D80

Afin de comprendre cette allure de courbe, différents modèles ont été étudiés dans la littérature (Ben Aïm et al., 1971; Mota et al., 2003, 2001). L'objectif est de déterminer dans quelle configuration est l'empilement des particules du mélange : ségrégation maximale ou ségrégation minimale, et s'il y a une transition entre ces différentes configurations en fonction de la proportion en petites particules dans le mélange. Pour rappel, le mélange à ségrégation maximal est composé d'agrégats distincts de grosses particules et d'agrégats de petites particules. Pour un mélange à ségrégation minimale, chaque grosse particule est diluée dans un milieu continu de petites particules.

Dans un premier temps, les équations des modèles d'empilements à ségrégation maximale sont appliquées aux valeurs expérimentales de perméabilités calculées à partir de l'équation de Kozeny avec les valeurs expérimentales de porosité pour chaque proportion du mélange. Ces résultats sont présentés en Figure 65 pour les trois mélanges.

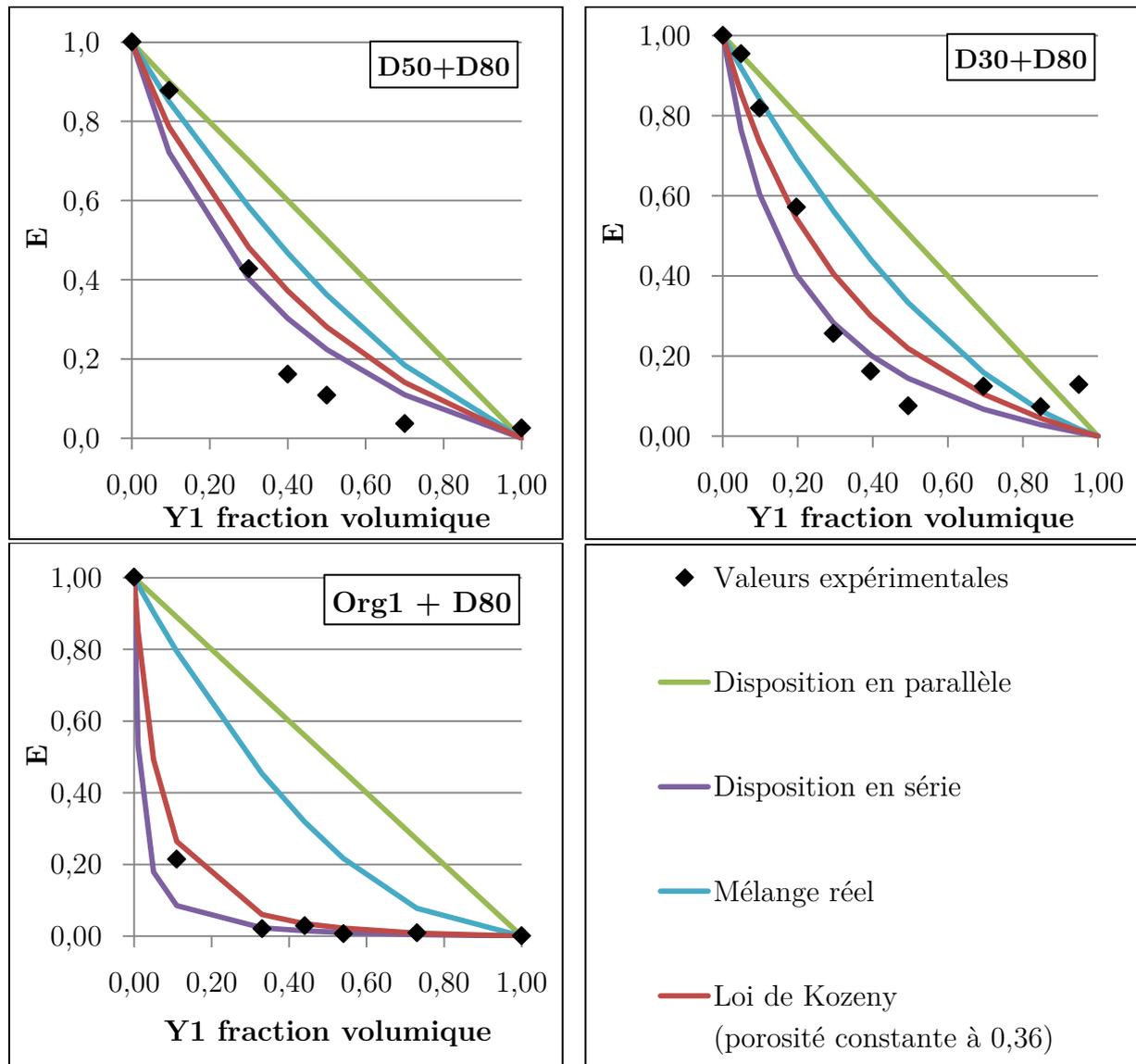


Figure 65 Application des modèles en ségrégation maximale aux mélanges

Les courbes des dispositions en série et en parallèle sont les deux cas extrêmes et définissent les limites de l'empilement à ségrégation maximale (Ben Aïm et al., 1971). D'après les résultats présentés en Figure 65, il semble que dans le cas des mélanges D50+D80 et D30+D80, pour une fraction volumique $Y1 < 0,3$, l'empilement est à ségrégation maximale. Lorsque $Y1 > 0,3$, les points ne sont plus dans les limites fixées par les deux cas extrêmes. La transition entre le mode d'empilement ségrégation

maximale et minimale aurait lieu pour $0,3 < Y1 < 0,4$. Pour le mélange Org1 + D80, les points expérimentaux se placent tous entre la courbe du modèle de Kozeny pour un mélange binaire constitué de deux types de particules dont la porosité est constante à 0,36 et la courbe du modèle d'empilement en parallèle.

Afin de confirmer les modes d'empilement des trois mélanges pour une fraction volumique $Y1 > 0,3$, le modèle de la ségrégation minimale est alors appliqué et les résultats sont présentés en Figure 66.

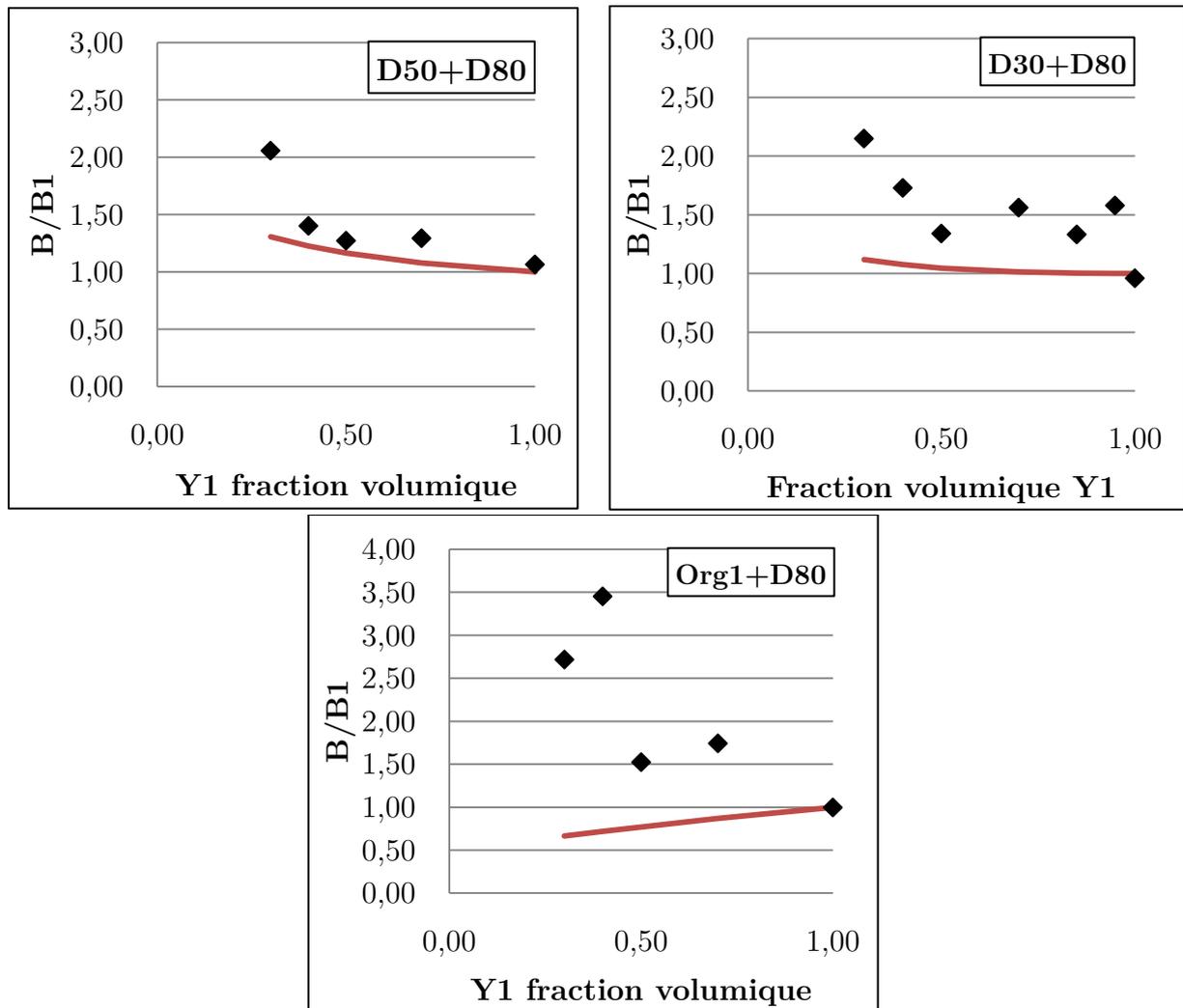
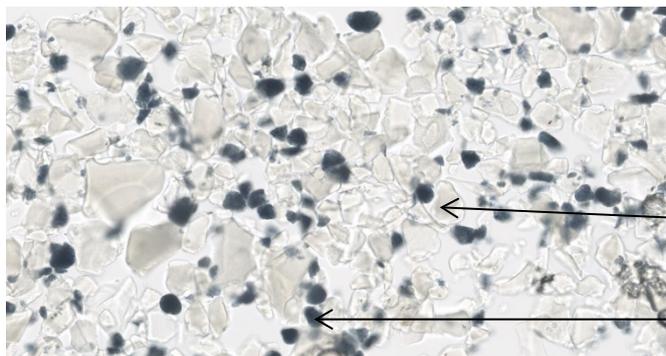


Figure 66 Application du modèle en ségrégation minimale aux mélanges

Les valeurs expérimentales sont représentées par les puces et la courbe rouge représente la perméabilité selon le modèle de Kozeny pour un empilement de porosité $\epsilon=0,36$. B correspond à la perméabilité de l'empilement et B1 la perméabilité d'un empilement composé uniquement de petites particules

Pour une fraction volumique $Y_1 > 0,4$, la comparaison entre le modèle de Kozeny et les points expérimentaux montre qu'il existe un assez bon accord entre les deux pour les mélanges D50+D80 et D30+D80. Le point à $Y_1 = 0,3$ est assez éloigné du modèle de Kozeny, ce qui confirme bien que la transition entre la ségrégation maximale et minimale a lieu pour une fraction volumique Y_1 comprise entre 0,3 et 0,4. Pour le mélange Org1+D80, les points expérimentaux ne sont pas en accord avec le modèle en ségrégation minimale. Cette figure renforce l'idée que l'empilement au sein du mélange est de type ségrégation maximale quelle que soit la fraction volumique.

Ces constats peuvent être confirmés par observation au microscope. Il est rappelé que la ségrégation maximale correspond au cas où les agrégats de petites particules sont intercalés entre les amas de grosses particules. L'observation des coupes de précouche formée de 10 % Rilsan® ES Bleu et de 90 % D80 (Non Coloré - NC) (correspondant au mélange D50+D80 dans les mêmes proportions) confirme qu'il s'agit d'un empilement à ségrégation maximale Figure 67.



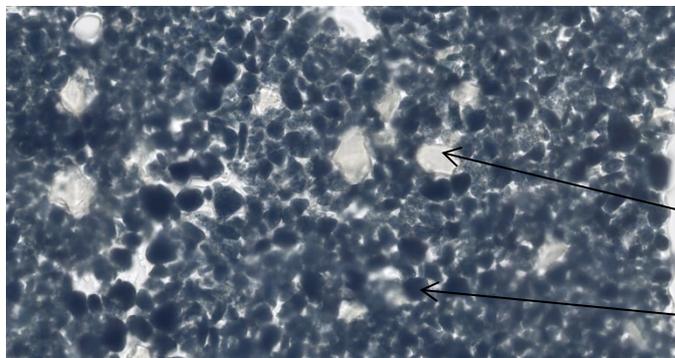
Les particules sombres sont les Rilsan® ES Bleu, correspondants au D50 et les particules grisées les Rilsan® D80 ($Y_1 = 0,1$)

D80

« D50 »

Figure 67 Observation au microscope optique de l'empilement de 10% D50 + 90% D80

A l'inverse dans le cas où $Y_1 > 0,4$, l'empilement a une disposition à ségrégation minimale. Cela peut également être confirmé en regardant la coupe d'une précouche formée de 70 % Rilsan® ES Bleu et de 30 % D80 (NC). Les particules de D80 se retrouvent alors isolées dans un lit de petites particules Figure 68.



Les particules sombres sont les Rilsan® ES Bleu, correspondants au D50 et les particules grisées les Rilsan® D80 ($Y_1 = 0,7$)

D80

« D50 »

Figure 68 Observation au microscope optique de l'empilement de 70% D50 + 30% D80

De même que pour le mélange D50+D80, les observations de coupes de précouche permettent de confirmer que déjà à une fraction volumique $Y_1 = 0,5$, les grosses particules sont diluées dans un lit de petites particules (Figure 69).

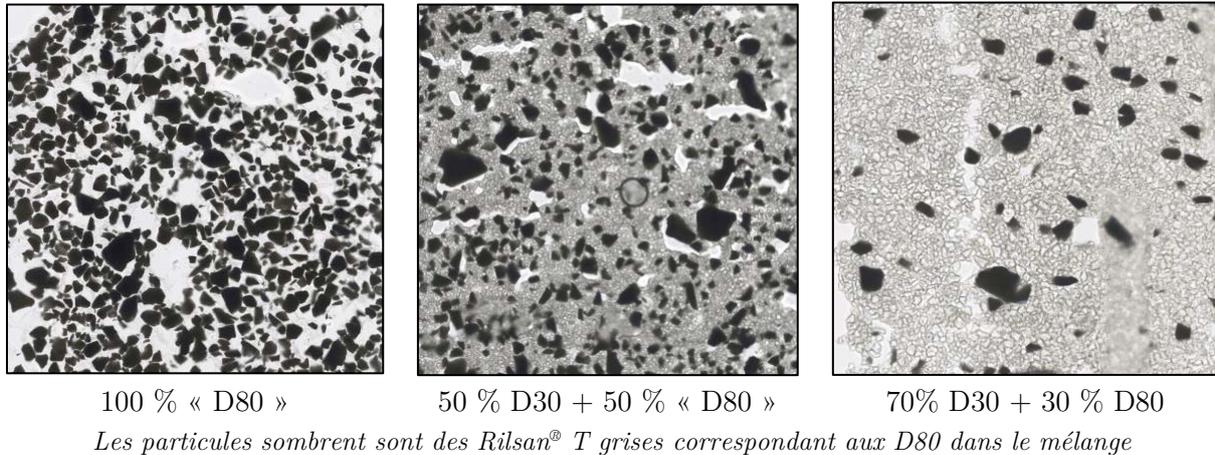


Figure 69 Observation au microscope optique de l'empilement des mélanges D30+D80

L'observation des coupes de précouche formée par le mélange Org1 + D80 à $Y_1=0,5$ permet également de confirmer cette hypothèse. En effet sur l'image, les Orgasol® se placent entre les Rilsan® D80. Ces dernières ne semblent pas former un réseau et ne pas être isolées complètement dans un lit de petites particules Figure 70.

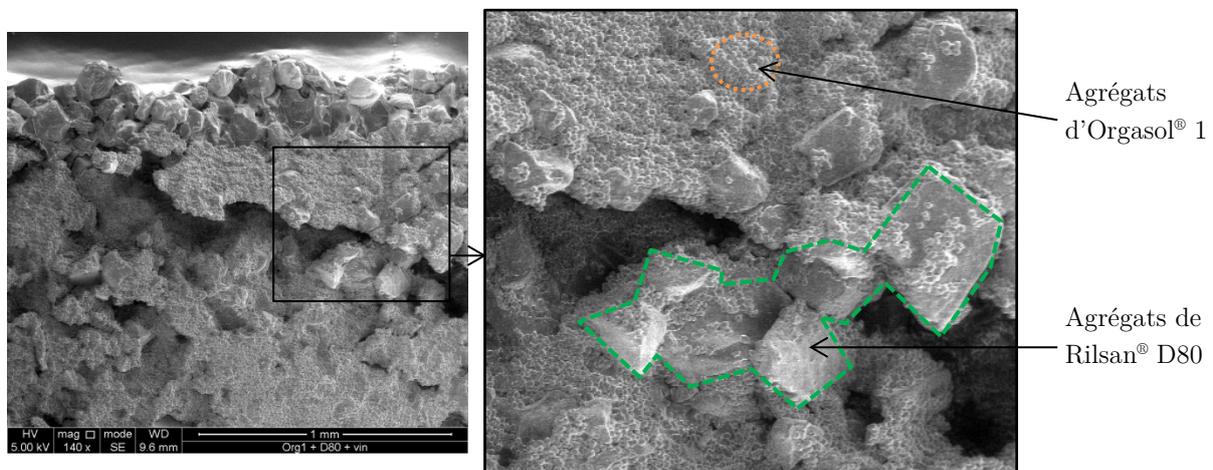


Figure 70 Observation au MEB de l'empilement du mélange $Y_1=0,5$ de Org1+D80

Dans le modèle en parallèle en ségrégation maximale, le liquide passe préférentiellement au niveau des agrégats de grosses particules (Ben Aïm et al., 1971). La diminution de la perméabilité observée en fonction du titre volumique en petites particules serait liée à la diminution de ces « passages préférentiels » pour le liquide formés par les agrégats de grosses particules. Il est important de garder cette information en mémoire et de la

confronter aux résultats en termes de rétention. Si l'empilement présente des « passages préférentiels », l'efficacité de filtration pourrait diminuer.

7 Tortuosité

Pour rappel la tortuosité correspond au rapport entre la longueur réellement parcourue dans un milieu poreux et l'épaisseur de ce dernier. Différents modèles ont été établis pour calculer cette tortuosité à partir des caractéristiques du milieu poreux et de mesures hydrauliques. L'intérêt d'étudier ce paramètre est de comprendre pourquoi malgré une porosité qui varie peu avec le titre volumique en petites particules, les perméabilités des empilements de Rilsan® diminuent.

7.1 Influence du mélange considéré

7.1.1 Tortuosité sans recirculation

La tortuosité des trois mélanges étudiés précédemment (D30+D80, D50+D80 et Org1+D80) est calculée pour un mélange en proportions 50/50 % en masse. Le modèle de Comiti est utilisé pour analyser les résultats (Comiti & Renaud, 1989).

$$\frac{\Delta P}{H} = 2\gamma\tau^2 a_{sv}^2 \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} U_0 + \frac{f}{2} \tau^3 a_{sv} \rho \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} U_0^2 \quad (19)$$

Pour les trois mélanges, le tracé de $\frac{\Delta P}{h \times U_0} = f(U_0)$ ne donne pas une droite et $\frac{\Delta P}{h} = f(U_0)$ donne une droite. Le terme de l'équation de Comiti correspondant aux pertes de charge liées aux changements de direction du fluide est donc négligeable par rapport à celui des pertes de charges liées aux forces de frottement (Figure 71).

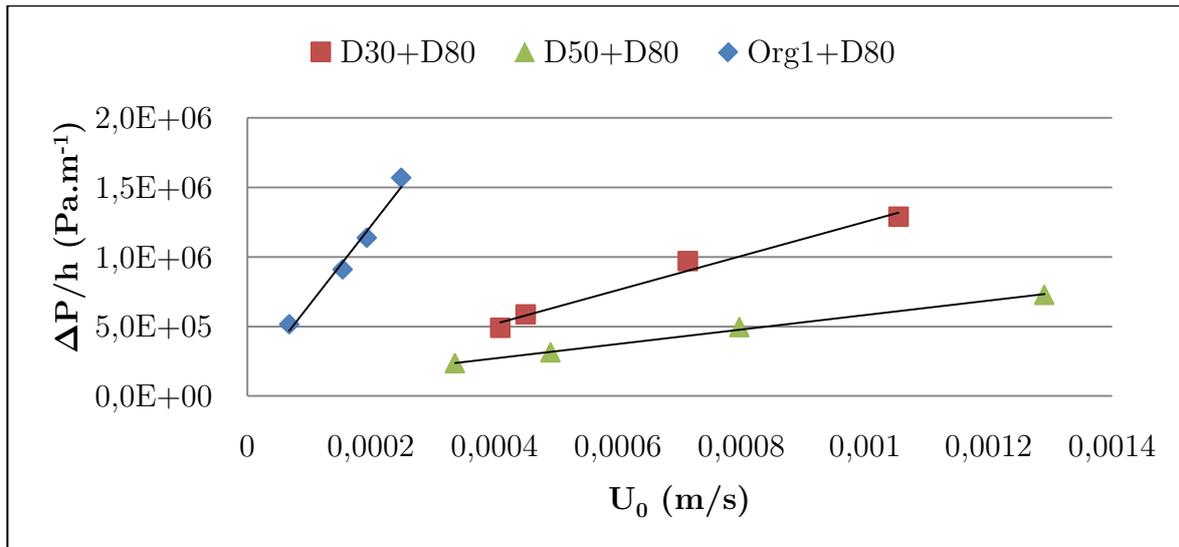


Figure 71 Variation de $\Delta P/h$ en fonction de U_0 pour différents mélanges de particules

Chaque mesure est faite 3 fois, à chaque fois sur un nouvel empilement. Les valeurs de tortuosité calculées à partir des coefficients directeurs des pentes des courbes $\frac{\Delta P}{h} = f(U_0)$ sont rapportées dans le Tableau XXVIII. Les rapports $\frac{\text{Diamètre petites particules}}{\text{Diamètre grosses particules}}$ porosité des empilements sont également précisés.

Tableau XXVIII Tortuosité des empilements granulaires en fonction du mélange de particules

Mélange	Tortuosité	d ₁ /d ₂	Porosité
D50+D80	4,4 ± 0,6	0,42	0,52
D30+D80	3,0 ± 0,4	0,29	0,49
Org1+D80	2,6 ± 0,3	0,15	0,36
P0	2,4 ± 0,3	-	0,61
P2	6,1 ± 0,3	-	0,79

Dans le cas de la mesure de la tortuosité, la hauteur de l'empilement a été prise grande par rapport au diamètre du tube, cela permet d'avoir une évaluation plus précise de la tortuosité. Toutefois, la recirculation n'a pas pu être effectuée. L'empilement est donc désordonné par rapport à une précouche de filtration pour laquelle il y a une recirculation. Les porosités des empilements ainsi obtenus sont plus faibles que celles mesurées dans le cas des précouches. Lorsque le rapport d₁/d₂ diminue, la tortuosité diminue. Le chemin réellement parcouru par le liquide par rapport à l'épaisseur de l'empilement est donc plus long dans empilement formé de D50+D80 que dans un gâteau de Org1+D80. Les valeurs obtenues pour les empilements de diatomées P0 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le mélange Org 1 +D80 et pour les P2, la valeur est presque égale au double des valeurs de mélanges de Rilsan®.

Dans la littérature, les empilements de différents types de particules ont été étudiés. Les valeurs de porosité et de tortuosité sont précisées dans la Figure 72.

Il est intéressant de remarquer que toutes les valeurs trouvées pour des sphères (figurées par des puces rondes sur le graphique) sont faibles et assez proches, comprises entre 1,5 et 2 pour des porosités entre 0,36 (empilement dense) et 0,47 (empilement lâche). Pour les autres types de particules étudiées, la variabilité de tortuosité peut être expliquée par la diversité des types d'empilements possibles lorsque les particules ne sont pas sphériques.

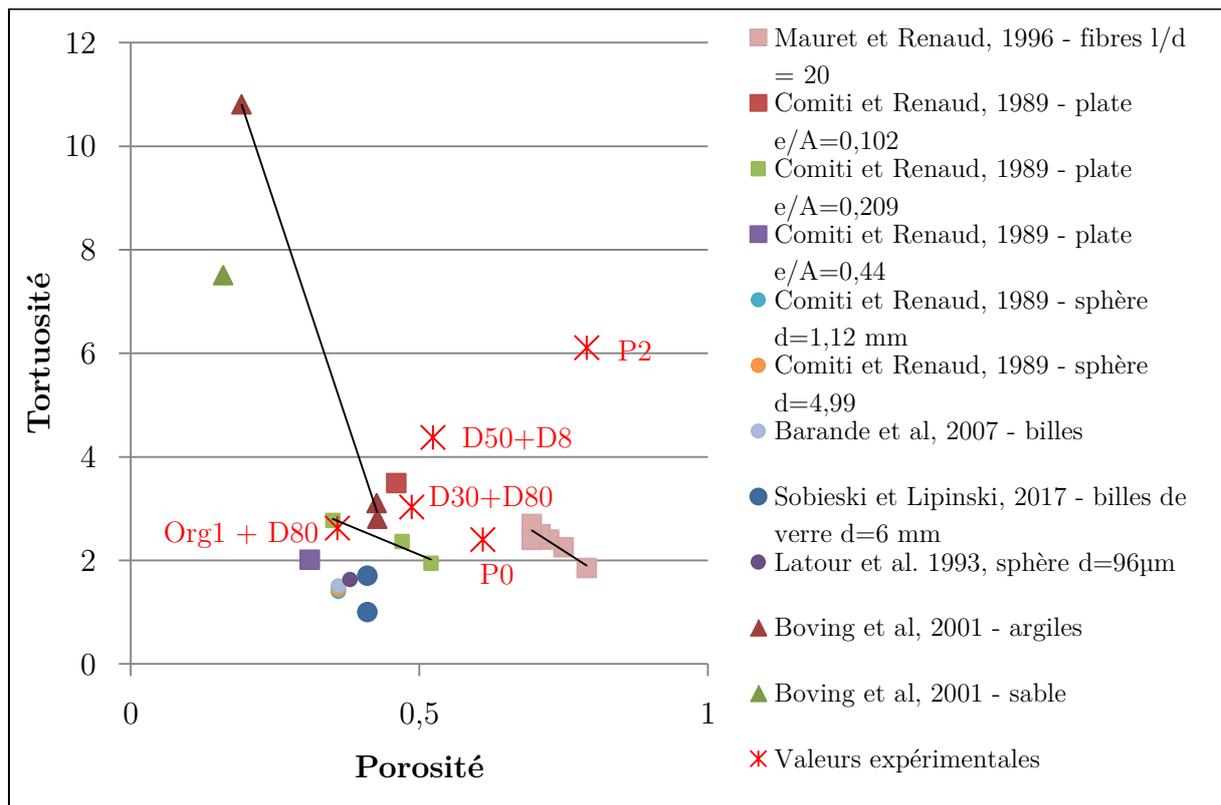


Figure 72 Relation entre tortuosité et porosité pour divers types de particules

7.1.2 Tortuosité avec recirculation

Connaissant l'épaisseur des gâteaux de filtration et la porosité des empilements, les calculs de tortuosité peuvent être faits à partir des mesures de la perméabilité. Ces valeurs correspondent à un empilement avec recirculation et sont comparées à celles sans recirculation.

Pour tous les mélanges étudiés, la recirculation entraîne une augmentation de la tortuosité de l'empilement. Lorsqu'il y a organisation des particules par recirculation, le liquide parcourt ensuite plus de chemin pour traverser le gâteau de filtration. Proportionnellement, la probabilité pour une impureté d'être arrêtée dans la profondeur du gâteau est augmentée. Augmenter la tortuosité pourrait augmenter la capacité d'une précouche à filtrer les particules à éliminer. Ces résultats de tortuosité seront comparés à ceux de rétention microbiologique afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

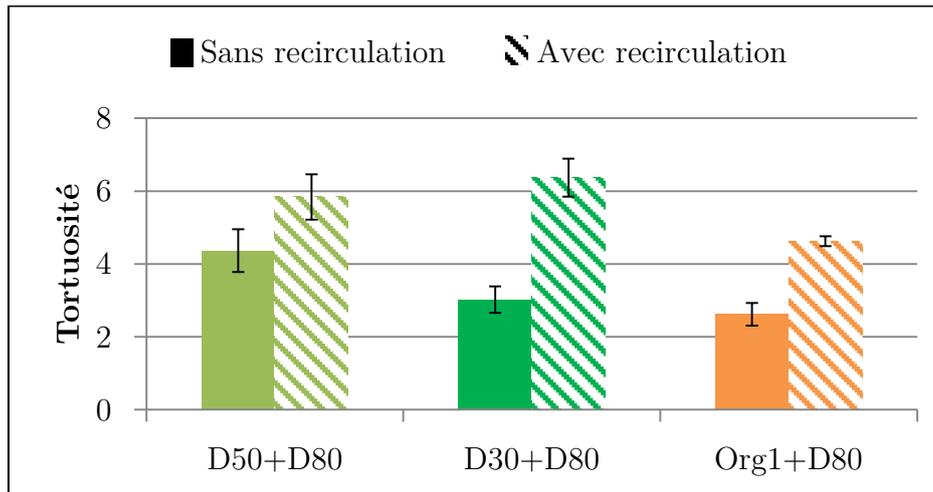


Figure 73 Influence de la recirculation sur les valeurs de tortuosité

7.2 Influence de la proportion en petites particules

Dans cette partie le mélange D30+D80 est considéré. Le même modèle est utilisé que pour les calculs précédents. Une nouvelle fois, seul le terme correspondant aux pertes de charges liées aux changements de direction du fluide (énergie cinétique) est considéré, celui correspondant aux pertes de charges liées aux forces de frottement étant négligeable (courbe non linéaire $\frac{\Delta P}{h \times u_0} = f(U_0)$).

Lorsque la fraction volumique (Y_1) en petites particules augmente, la tortuosité augmente puis pour des valeurs de Y_1 supérieur à 0,5, elle diminue. Les points en bleu ont été calculés à partir des expériences sans recirculation et ceux en rouge à partir des mesures de perméabilité. Une nouvelle fois, la recirculation a pour effet d'augmenter la tortuosité et les variations sont plus marquées dans le cas des mesures avec recirculation.

La tortuosité est donc très dépendante de la fraction de petites particules considérée ainsi que du mode d'empilement. L'analyse des efficacités des rétentions sera étudiée dans le chapitre 2 afin de déterminer le rôle de la tortuosité de l'empilement lors de la filtration.

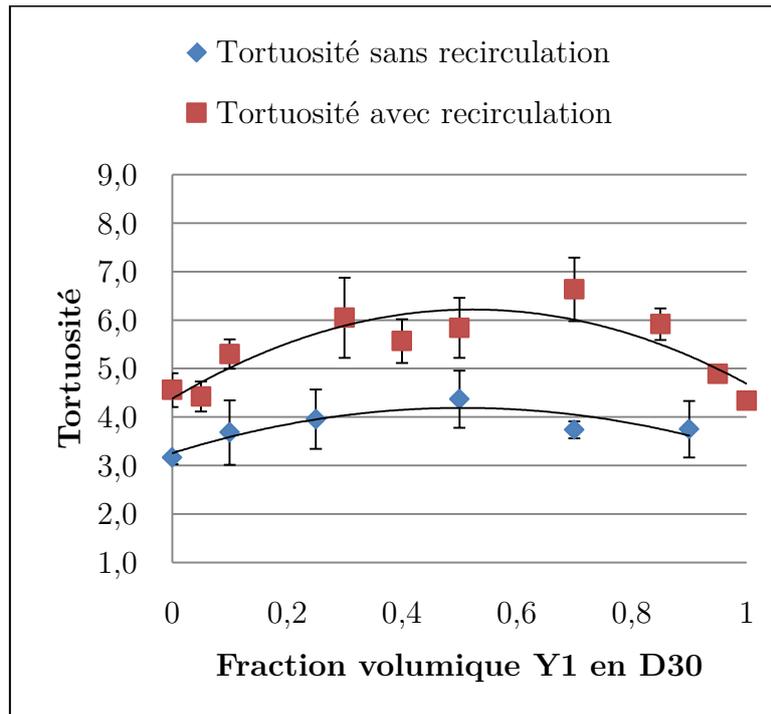


Figure 74 Influence de la fraction en petites particules sur la tortuosité

8 Potentiel zêta

8.1 Potentiel zêta des poudres seules

La mesure du potentiel zêta permet d'avoir une information sur les charges locales à la surface des particules (Szymczyk et al., 2002). Les résultats obtenus par mesure sur bouchons poreux sont présentés dans cette partie.

Le potentiel zêta des Diatomy[®] testées est présenté en Figure 75. Sur le graphique la zone grisée correspond au pH du vin (pH = 2,9 – 4,2). Dans le vin, les particules de diatomites sont plutôt chargées négativement. Pour les particules P0 et P2, le potentiel diminue fortement avec l'augmentation du pH, passant de ≈ -20 mV, pour un pH proche de 2.9, à ≈ -40 mV pour un pH proche de 4.2. Il y a une évolution significative du potentiel zêta en fonction du pH dans la gamme de pH du vin. En ce qui concerne le grade P4, son potentiel zêta ne varie pas significativement entre pH 2.9 et pH 4.2 et est de ≈ -25 mV. Le grade P6, lui, est constant, quel que soit le pH à ≈ -30 mV.

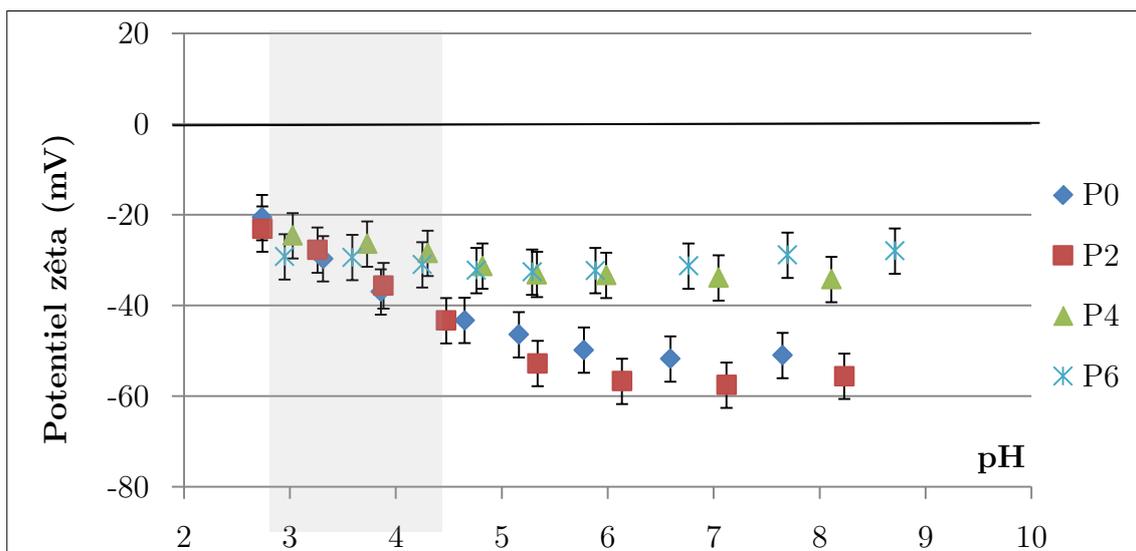


Figure 75 Potentiel zêta des différents grades de Diatomyl® testées

La présence de ces charges négatives peut favoriser l'adsorption de protéines, ou autres composés du vin chargés positivement, au cours de la filtration.

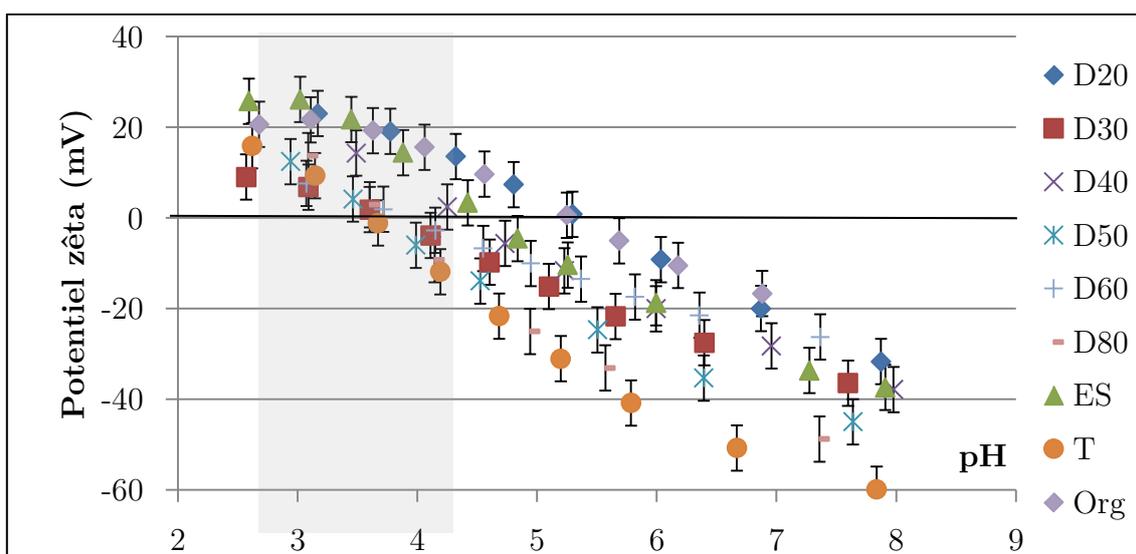


Figure 76 Potentiel zêta des différents grades de Rilsan® et Orgasol®

En ce qui concerne les Rilsan®, les valeurs de potentiel zêta sont présentées dans la Figure 76. A $\text{pH} \approx 2.9$, les grades D30, D50, D60, D80 et T sont chargés positivement, avec un potentiel zêta autour de 10 mV pour tous les grades (pas de différences significatives). Ces particules ont un point isoélectrique à $\text{pH} = 3.9$. Il devient alors légèrement négatif pour des pH supérieurs à 4 (entre -5 et -15 mV). Pour les grades D20, D40, ES et les Orgasol® 1, l'évolution de leur potentiel zêta est différente. Il est positif à ≈ 20 mV à pH 2,8 puis diminue à ≈ 5 mV à $\text{pH} = 4$ (Figure 77). Cette différence peut être expliquée par le fait que ces poudres ne sont pas des grades

naturels, elles peuvent avoir subi un traitement post fabrication comme une coloration, ce qui modifierait leur état de surface.

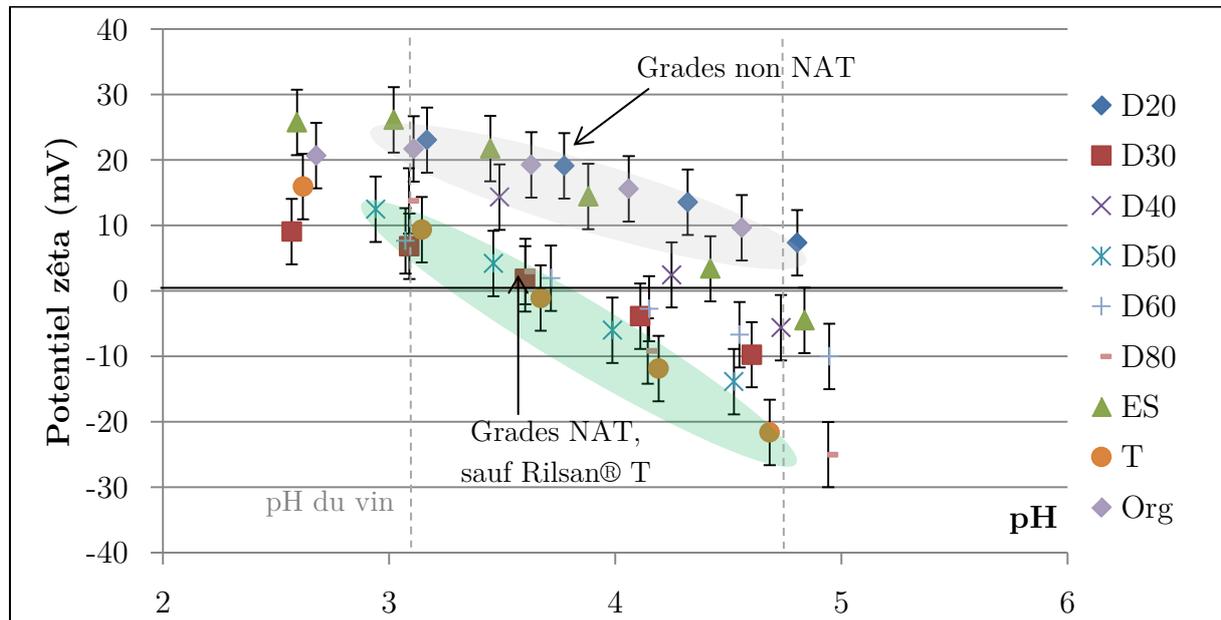


Figure 77 Variation du potentiel zêta au pH du vin pour les Rilsan® et Orgasol®

8.2 Potentiel zêta des mélanges

Les potentiels de 3 mélanges de particules différents ont été mesurés : D30-D80 (Figure 78 A), D50-D80 (Figure 78 B) et Org1-D80 (Figure 78 C). Dans chacun des cas, la proportion du mélange est de 50/50 en masse.

En ce qui concerne les mélanges de Rilsan®, les mesures de potentiel zêta montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les poudres prises seules et le mélange, et cela sur toute la gamme de pH testés. Ce qui paraît normal attendu que ces 4 grades testés avaient les mêmes évolutions de potentiel zêta en fonction du pH. En ce qui concerne le mélange Orgasol®/Rilsan®, au pH du vin, le potentiel zêta du mélange se comporte comme les Rilsan® D80. Le potentiel varie de ≈ 10 mV à -2 mV sur la gamme de pH du vin, alors que les Orgasol® pris seuls ne franchissent pas l'axe des abscisses dans cet intervalle.

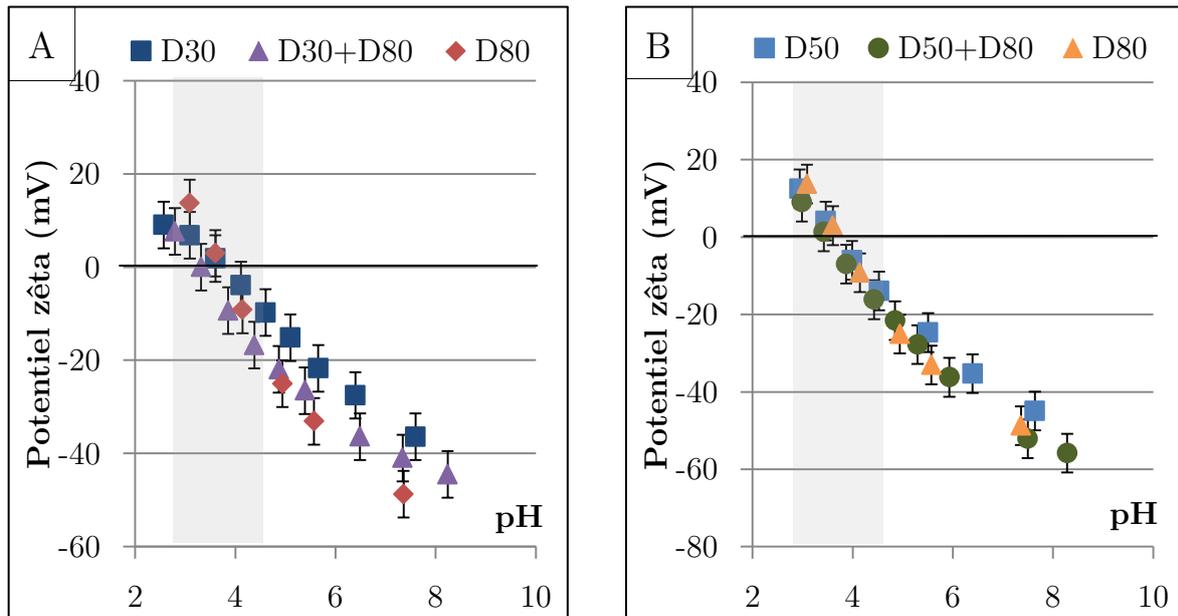


Figure 78 Potentiel zêta des mélanges de Rilsan®

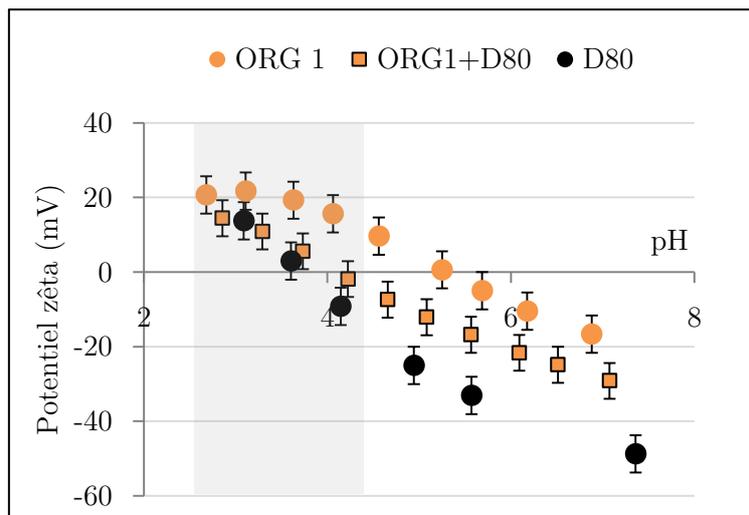


Figure 79 Potentiel zêta du mélange Orgasol® et Rilsan®

Suivant le mécanisme de rétention : adsorption et/ou tamisage, l'influence du potentiel zêta sera plus ou moins importante (Leitschkis & Rammensee, 1999).

En comparant l'analyse de l'efficacité de filtration sur précouche de diatomites et par Rilsan®, il sera possible de déterminer si les mécanismes d'adsorption liés au potentiel zêta des adjuvants sont prépondérants ou si la rétention se fait par tamisage.

9 Conclusions du chapitre

Il a été vu dans ce chapitre que la formation des précouches de Rilsan® nécessite l'utilisation de mélanges. En effet la distribution granulométrique de certains grades ne permet pas leur dépôt intégral sur les filtres équipés de reps de 120 µm existants.

La porosité initiale pour les empilements composés d'un seul type de particules dépend principalement de sa sphéricité. Les Rilsan® ayant un coefficient de sphéricité entre 0,55 et 0,65, les valeurs de porosité calculées sont supérieures à celles d'un empilement de billes sphériques. De plus, dans le cas d'un mélange binaire de particules, pour un rapport $d_{\text{petite}}/d_{\text{grosse}}$ inférieur à 0,2, lorsque la fraction de petites particules est augmentée, la porosité diminue pour atteindre une valeur minimale; cela est dû à la possibilité pour les petites particules de combler les vides entre les grosses particules. Une fois tous les espaces comblés, lorsque la fraction de petites particules augmente, la porosité augmente. Pour des mélanges binaires donc le rapport $d_{\text{petite}}/d_{\text{grosse}}$ est supérieur à 0,2, les petites particules sont « trop grosses » pour s'intercaler dans les espaces laissés libres entre les grosses particules. La porosité augmente lorsque la fraction en petites particules est augmentée.

La perméabilité des empilements de particules varie en fonction des grades testés et les Rilsan® et les Orgasol® offrent des perméabilités qui permettent de couvrir la gamme des diatomites. Lors de leur utilisation en précouche, la recirculation a une influence sur les valeurs de perméabilité, ce qui témoigne d'un arrangement des particules entre elles et provoque une augmentation de la tortuosité de l'empilement. La possibilité de déposer le mélange de Rilsan® sans avoir à différencier les deux grades de particules en deux couches distinctes est un atout pour la possibilité de régénération.

Il a été vu que la tortuosité est très dépendante de la fraction de petites particules dans le mélange considéré ainsi que du mode d'empilement. L'analyse des efficacités de rétention devra être mise en relation avec ces résultats afin de déterminer le rôle de la tortuosité de l'empilement lors de la filtration

Concernant les potentiels zêta, les valeurs des empilements de Rilsan® sont positives aux pH du vin, contrairement à ceux des diatomites qui sont négatives.

Toutes ces différences en termes d'empilement, d'organisation des particules les unes par rapport aux autres, de charges, etc. sont à mettre en relation avec les efficacités de filtration (Chapitre 2), afin de comprendre quels sont les paramètres ayant le plus d'influence sur les mécanismes de rétention et pouvoir les optimiser afin d'optimiser les précouches de Rilsan®.

CHAPITRE 2 UTILISATION DES RILSAN[®] COMME
ADJUVANTS DE FILTRATION

CHAPITRE 2 UTILISATION DES RILSAN[®] COMME ADJUVANTS

1 Impact des particules sur les caractéristiques du vin

Afin d'évaluer les interactions et surtout l'impact que peuvent avoir les nouveaux adjuvants sur le vin, indépendamment de la filtration, 25g de particules sont mis en contact avec 1 litre de vin rouge de Quinsac (cf. Partie 2 - IV), sous agitation (250 tours/min) pendant 24h à 20°C. Les poudres sont ensuite éliminées par filtration sur filtre Whatman en microfibrilles de verre avec une taille de pores de 2,7 µm. La quantité de SO₂ libre est ajustée à 35 mg/L.

Les analyses chimiques et colorimétriques sont réalisées 10 jours après la filtration et 4 modalités sont testées :

- Le témoin sans adjuvants
- Les diatomites, avec des Diatomyl[®] P2
- Les Rilsan[®], avec des Rilsan[®] D30
- Le mélange Rilsan[®] et Orgasol[®], avec 50% Rilsan[®] D30 et 50% Orgasol[®] 1

Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans la Figure 80. L'analyse de la variance par ANOVA montre qu'il n'y a pas de différences significatives entre le témoin et les différentes modalités (P-value>0,05).

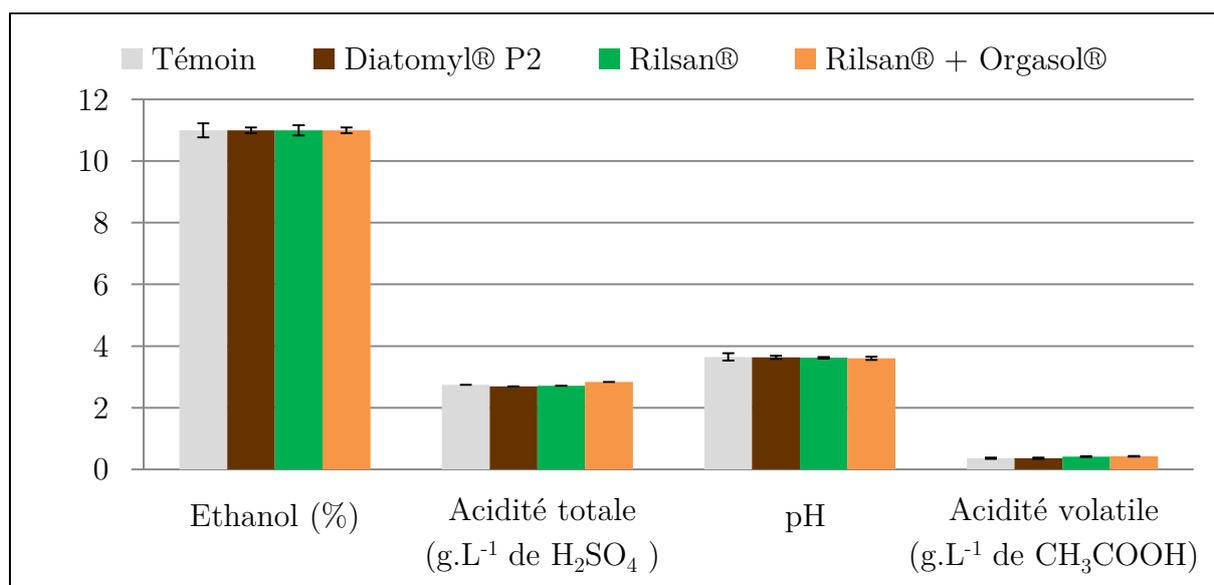


Figure 80 Impact de la mise en contact des particules sur les propriétés chimiques du vin

Les caractéristiques chromatiques d'un vin sont très importantes pour définir sa qualité, notamment pour les consommateurs. Les composés responsables de la couleur sont les polyphénols, comme les tanins, les anthocyanes et les acides-phénols. La composition phénolique est en partie responsable des qualités organoleptiques d'un vin, en influençant sa couleur et les sensations perçues en bouche (Saucier et al., 2000). Les résultats des dosages des polyphénols par l'Indice des Polyphénols Totaux (IPT) et par le dosage des tanins totaux sont présentés en Figure 81 A et B. Le taux de polyphénols est identique entre le témoin et le vin mis en contact avec les diatomites. La différence visible dans le cas des Rilsan® n'est pas significative (P-value<0,05).

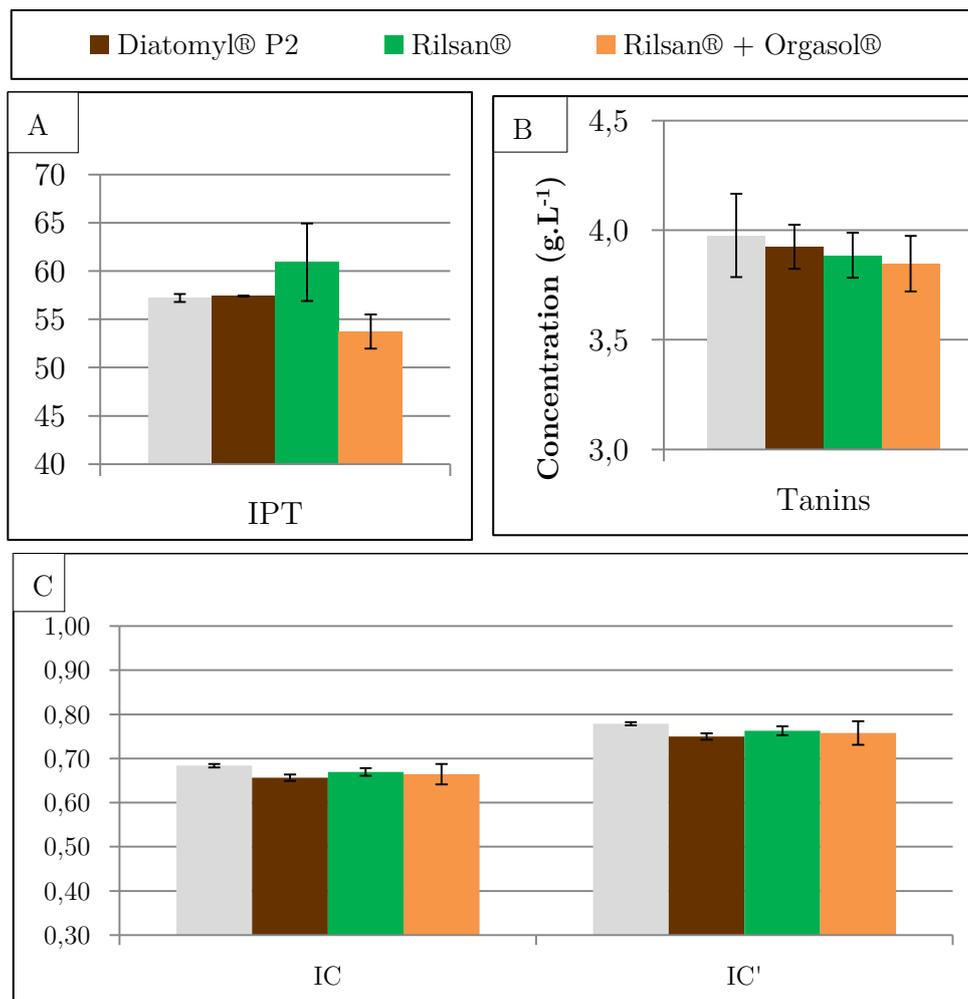


Figure 81 Impact de la mise en contact des particules sur les propriétés chromatiques du vin (IPT = indice des polyphénols totaux, IC = intensité colorante et IC' = intensité colorante modifiée)

Pour les Orgasol®, la valeur d'IPT est significativement plus faible (P-value>0,05). Cette diminution serait liée à une plus forte affinité d'adsorption entre les composés du vin et les Orgasol®. D'après les résultats présentés en Chapitre 1, les caractéristiques

des particules (potentiels zêta et surface spécifique) des différentes modalités testées sont présentées au pH du vin dans le Tableau XXIX.

Tableau XXIX Propriétés physiques des particules

Adjuvant	Potentiel zêta à pH 3.6 (mV)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Diatomyl [®] P2	-34 ± 5	1,24
Rilsan [®] D80	2 ± 5	< 1
Orgasol [®] 1 + Rilsan [®] D80	6 ± 5	9

Le potentiel zêta varie significativement en fonction du pH, c'est pour cela qu'il est donné dans le tableau à pH 3.6, pH du vin testé. Le potentiel zêta des diatomites est très fortement négatif à pH 3.6. Celui des Rilsan[®] est légèrement positif. Le mélange Orgasol[®] + Rilsan[®] a un potentiel zêta positif à pH 3.6.

Les polyphénols sont des molécules amphiphiles ; ils sont composées de cycles aromatiques hydrophobes et de groupes hydroxyphénoliques hydrophiles (Lin et al., 2007; Zanchi et al., 2008). Au pH du vin, leur charge totale est légèrement négative (Vernhet et al., 1996). Dans le cas de la filtration membranaire, il a été montré que le matériau composant la membrane joue un rôle important dans les mécanismes de colmatage et notamment dans les phénomènes d'adsorption. L'adsorption des polyphénols est régie par deux mécanismes prépondérants : les interactions polaires (type interactions de Van der Waals ou interaction donneur-accepteur d'électron) ainsi que des liaisons hydrogène (Ulbricht et al., 2009). De plus, ce type d'adsorption peut avoir lieu en conditions statiques (Vernhet & Moutounet, 2002). Ces phénomènes d'adsorption sont plus importants dans le cas de media filtrants en matériaux polaires (Vernhet et al., 1997b). Les polyamides 11 et 12 qui composent les Rilsan[®] et les Orgasol[®] sont des composés polaires (Razumovskii et al., 1959). Le potentiel zêta du mélange Orgasol[®] + Rilsan[®] étant positif à pH 3.6, il peut y avoir des interactions entre polyphénols et particules d'adjuvants permettant d'expliquer la diminution de la teneur en polyphénols totaux observée sur la Figure 81 – A.

Une autre explication est liée à la plus grande surface spécifique des particules d'Orgasol[®] (9 m².g⁻¹) par rapport aux Diatomyl[®] (0,85 – 5,22 m².g⁻¹ selon les grades) et aux Rilsan[®] (< 1 m².g⁻¹). Une plus grande surface d'échange signifie une plus grande surface disponible pour des interactions polyphénol-surface. Pour le dosage des tanins, il semble y avoir une diminution de la teneur en tanins en fonction des adjuvants utilisés, mais le manque de précision de la mesure ne permet pas de conclure sur la significativité de cette différence (Figure 81 – B). Dans les mécanismes d'adsorption des

molécules du vin, les polysaccharides comme les polyphénols ont un rôle important. Il serait intéressant d'analyser l'impact de la mise en contact des différents adjuvants sur la teneur de polysaccharides. Cette étude sera partiellement réalisée dans la partie 5, lors de l'analyse des résultats de filtration à l'échelle industrielle.

Enfin, l'analyse de la couleur des vins, ne montre pas de différence significative entre les témoins et les modalités (Figure 81 - C). En ce qui concerne l'analyse sur l'impact sensoriel, cette approche avait été réalisée par Caroline Boittelle durant sa thèse, avec le même type de mise en contact. Les résultats ont montré qu'il n'y avait pas de différences significatives perçues lors de la dégustation (test triangulaire)(Boittelle, 2005).

La mise en contact avec agitation des Rilsan[®] apparaît comme n'ayant pas d'impact sur les propriétés chromatiques et chimiques du vin rouge. De plus les Rilsan[®] sont des matériaux « Food Grade », cela permet donc de confirmer l'intérêt de leur étude en tant que nouveaux adjuvants de filtration. Les Orgasol[®] montrent une plus forte capacité d'adsorption des polyphénols liée à leur potentiel zêta et leur surface spécifique plus importants. Ces particules sont agréées FDA et sont susceptibles d'être qualifiées de Food Grade. L'étude de ces possibles adjuvants est partiellement réalisée, la priorité étant faite au développement des Rilsan[®] comme alternatives aux diatomées.

2 Influence de la toile reps sur la filtration

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence l'influence de la toile reps sur l'efficacité de filtration de la précouche formée. Les expérimentations ont été réalisées sur la Bombe Dicalite (4,63 cm² de surface filtrante) qui permet de reproduire à l'échelle laboratoire la filtration à alluvionnage continu. Un mélange de Rilsan[®] D30+D80 en proportions 50/50 en masse a été testé sur trois toiles reps de dimension de pores différents : 125 µm, 100 µm et 63 µm. La solution filtrée est un vin additionné de lies et de levures, dont la turbidité est d'environ 100 NTU. L'efficacité de filtration est évaluée par la vitesse de filtration, la réduction de turbidité et la rétention en levures.

2.1 Influence de la toile reps sur les cinétiques de colmatage

Lors des essais, le volume de vin filtré est mesuré toutes les minutes pendant 20 minutes. Chaque filtration a été réalisée 3 fois. Les courbes moyennes de vitesses de filtration en fonction du temps sont présentées en Figure 82.

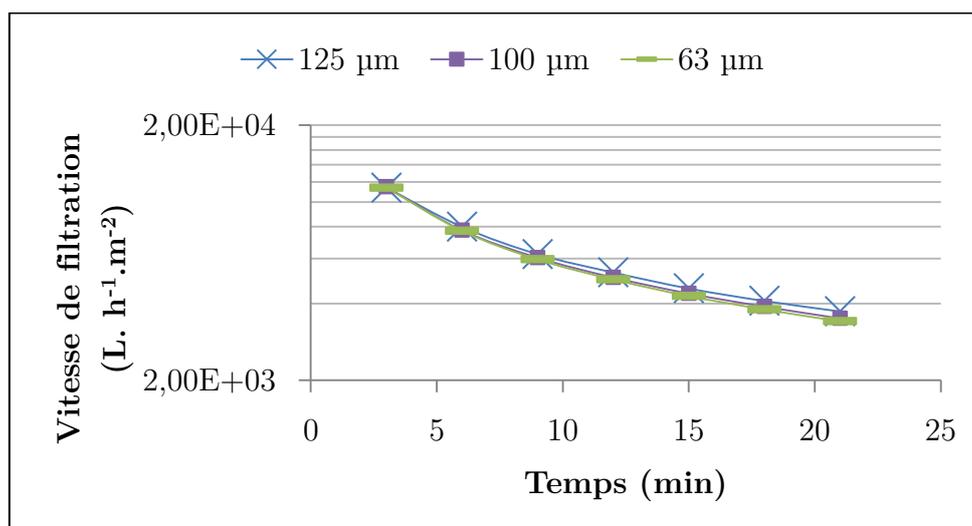


Figure 82 Evolution de la vitesse de filtration du vin en fonction du temps de filtration

Les courbes de vitesses de filtration en fonction du temps montrent qu'il n'y a pas d'influence de la taille du reps sur les cinétiques de filtration. La diminution du débit témoigne d'un colmatage. Les différentes lois de colmatage sont appliquées afin de déterminer quels sont le ou les mécanismes prépondérants au cours de la filtration.

Pour chaque modèle la régression linéaire est appliquée aux données et les coefficients de corrélation sont résumés dans le Tableau XXX. Pour toutes les toiles, les meilleurs coefficients de corrélation sont obtenus avec les lois de filtration sur gâteau et de blocage intermédiaire.

Tableau XXX Coefficients de corrélation des lois de colmatage en fonction de la toile reps

	Blocage complet	Blocage intermédiaire	Blocage standard	Filtration sur gâteau
	R ²	R ²	R ²	R ²
125 μm	0,9455	0,9942	0,9778	0,9950
100 μm	0,9429	0,9959	0,9765	0,9925
63 μm	0,9445	0,9953	0,9778	0,9914

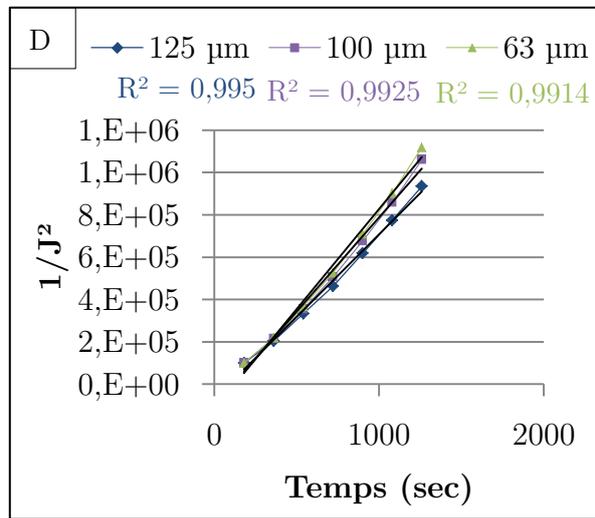
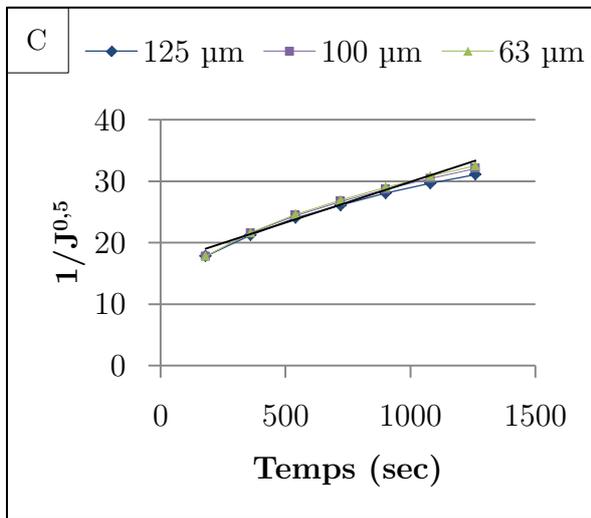
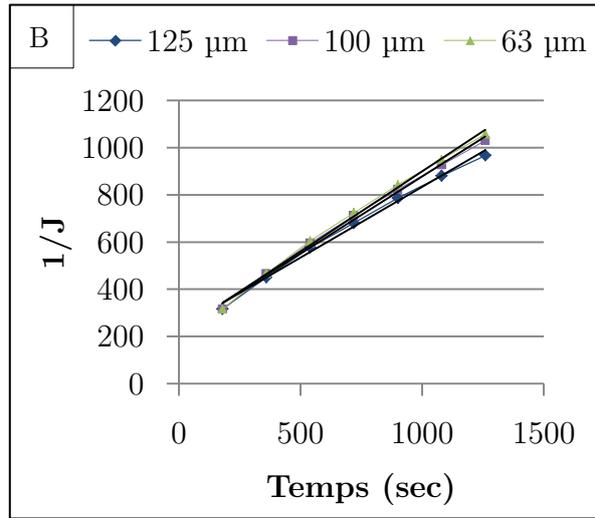
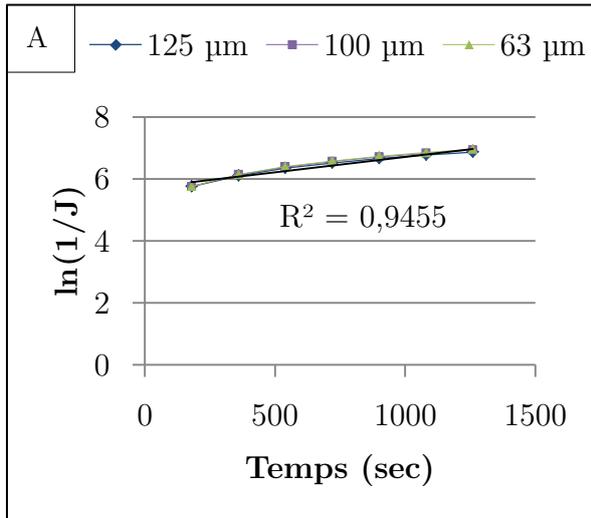


Figure 83 Analyse du colmatage au cours de la filtration sur précouche de Rilsan® en fonction du reps A - Blocage complet, B – Blocage intermédiaire, C – Blocage standard et D – Filtration sur gâteau

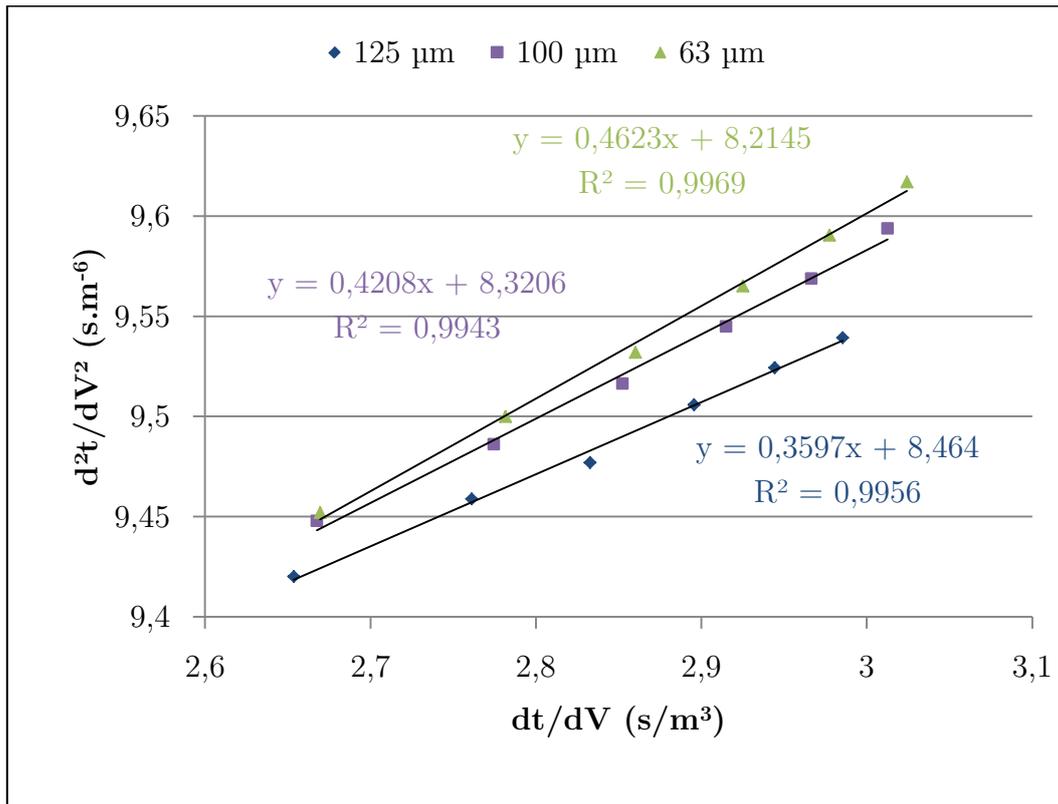


Figure 84 Représentation graphique de $d^2t/dV^2=f(dt/dV)$ selon la toile reps

La représentation graphique de $d^2t/dV^2=f(dt/dV)$ permet de déduire le coefficient n , appelé « blocking index ». Selon la valeur de n , il est possible de déduire le mécanisme prépondérant. Ici tout au long de la filtration les n de chacune des filtrations sont constants : $n=0,46$ pour le reps 63 µm, $n=0,42$ pour le reps de 100 µm et $n=0,34$ pour le reps de 125 µm. Le blocage intermédiaire des pores est caractérisé par $n=0,5$ tandis que la filtration sur gâteau est caractérisée par $n=0$. Pour les trois reps testés, les n sont compris entre 0 et 0,5. Les mécanismes de colmatage sont donc intermédiaires entre la loi de filtration avec blocage intermédiaire des pores et celle de filtration sur gâteau.

2.2 Influence de la toile reps sur la turbidité

La turbidité initiale est fixée à ≈ 100 NTU et celle du perméat est mesurée. La réduction de turbidité est déterminée pour chacune des filtrations (Figure 85).

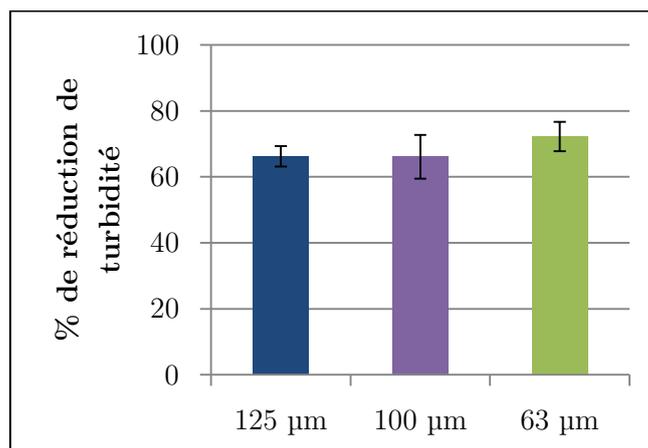


Figure 85 Influence de la taille des pores de la toile reps sur la réduction de turbidité (Turbidité initiale = 100 NTU)

L'analyse statistique des résultats par ANOVA montre qu'il n'y a pas de différence significative en termes de réduction de la turbidité selon le reps utilisé, même si l'on observe sur le graphe une tendance à l'augmentation de la réduction de la turbidité quand la dimension des pores de la toile diminue.

2.3 Influence de la toile reps sur la rétention en levures

Avant chaque essai, une quantité fixe de levain de la levure *Saccharomyces cerevisiae* a été ajoutée au vin stérile. La rétention en levures a été mesurée pour chaque essai. Les résultats sont présentés en Figure 86.

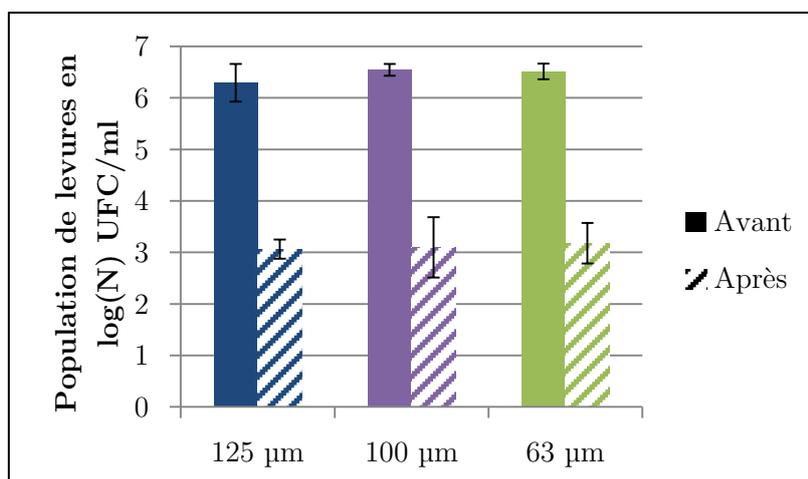


Figure 86 Influence de la taille des pores de la toile reps sur la réduction de la population de levures

Une nouvelle fois, l'analyse des résultats par ANOVA ne montre pas de différence significative liée au reps utilisé lors de la filtration.

En vue des résultats obtenus dans cette partie, il semble que la toile support de la précouche en reps n'a pas d'influence sur les propriétés de filtration. Les débits, la réduction de turbidité ainsi que la rétention en levures ne sont pas impactés par la dimension dans la gamme testée (63 à 125 μm). L'utilisation des Rilsan® en tant qu'adjuvants de filtration semble possible sur les installations de filtration existantes.

3 Influence des mélanges sur la résistance de filtration

Dans cette partie, les essais de filtration ont été réalisés sur le filtre pilote ($5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ de surface filtrante), à 0,5 bar de pression, sur un vin préfiltré enrichi en levain de *Saccaromyces cerevisiae* (3,5 log UFC/mL). Les précouches sont formées avec 1 kg/m^2 (50 g pour 50 cm^2) d'adjuvants, il n'y a pas d'alluvionnage au cours de ces filtrations. Il a été vu dans la partie sur l'analyse des dépôts que les perméabilités des mélanges de particules variaient en fonction de la fraction en petites particules. Les résistances de colmatage lors de la filtration sont calculées après 5 minutes de filtration pour chaque mélange D30+D80 et les résultats sont présentés en Figure 87.

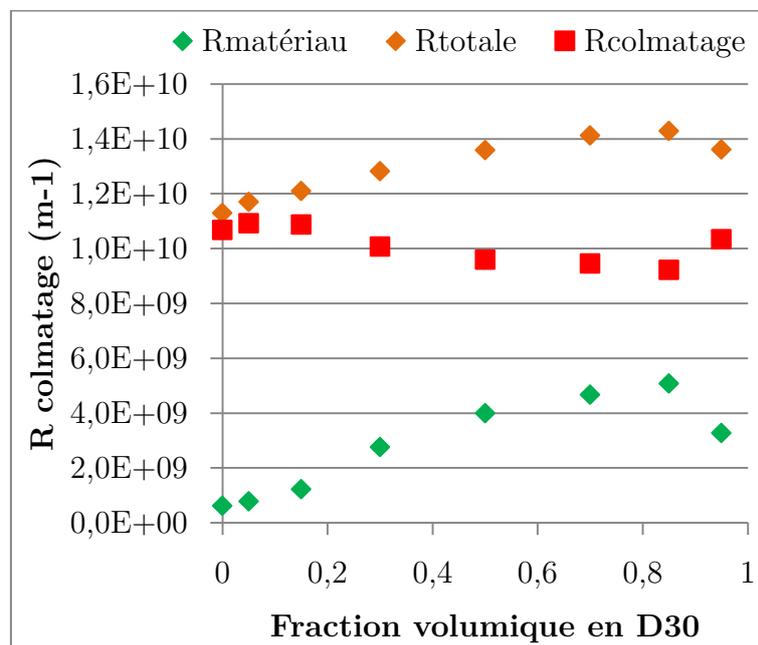


Figure 87 Représentation des résistances hydrauliques ($R_{\text{colmatage}}$) en fonction de la fraction volumique en particules D30

Le point du mélange 100% n'est pas pris en compte, car le dépôt des adjuvants D30 n'est pas intégral et la précouche formée n'est pas homogène. Après un temps de 5

minutes de filtration, la résistance induite par le colmatage est quasiment identique (9×10^9 à $1,1 \times 10^{10}$), quelle que soit la fraction volumique en D30 dans le mélange même s'il semblerait y avoir une petite diminution de la résistance entre 10 et 90 %.

4 Influence des mélanges de particules sur la rétention microbiologique

Afin de connaître l'efficacité de rétention microbiologique des nouveaux adjuvants de filtration, différents essais ont été réalisés. Ces expérimentations ont été effectuées avec le pilote de surface de filtration $5 \times 10^{-2} \text{ m}^2$, à pression constante de 0,5 bar, dans un premier temps en solution hydroalcoolique modèle vin puis dans un vin modifié. Les précouches sont formées avec 1 kg/m^2 d'adjuvant. L'objectif de cette partie est de déterminer quel est l'impact de l'utilisation de mélanges de particules dans la rétention en microorganismes.

4.1 Influence du type de mélange sur la rétention microbiologique

Les quatre mélanges de Rilsan® D30+D80, D50+D80, Org1+D80 et Org2+D80 ont été testés en mélange 50/50 en masse de poudres. Après la formation de la précouche, la solution hydroalcoolique modèle vin contenant le levain est filtrée et des étalements sur boîtes de pétri sont réalisés sur les échantillons avant et après filtration.

4.1.1 Influence du mélange considéré

En termes de rétention de levures, les résultats pour chacun des mélanges testés sont présentés en Figure 88.

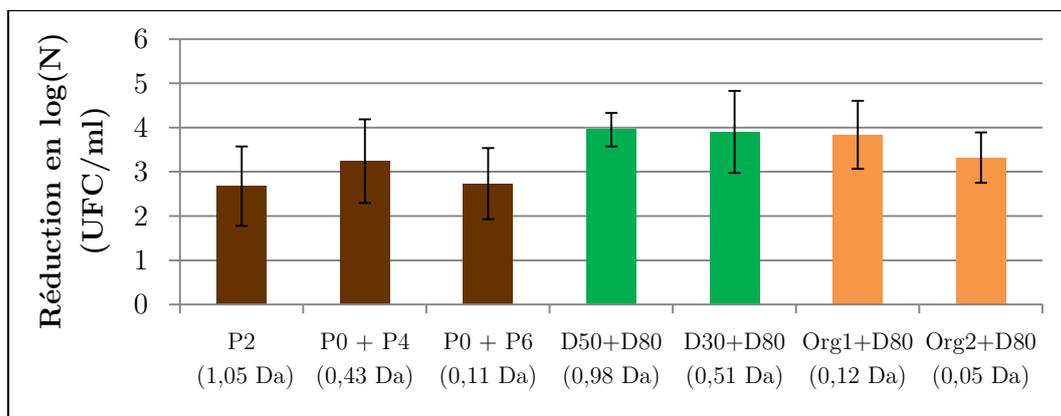


Figure 88 Rétention en levures en fonction du type de mélange d'adjuvants (Population initiale en levures $6 \log \text{ UFC/mL}$)

Le dépôt des précouches formées par deux types de diatomites ont été réalisés en deux étapes. Dans un premier temps, une première couche de P0 a été déposée sur la toile reps. Une fois cette couche déposée, les adjuvants P4 ou P6 selon le mélange sont introduits dans la cuve d'alluvionnage pour permettre leur dépôt sur la couche de P0. Les réductions en log de levures ne sont pas significativement différentes selon la précouche de diatomite testée. Pourtant, les diatomites P6 sont considérées comme des diatomites serrées, la rétention microbiologique attendue par ces adjuvants devrait être plus forte que celle obtenue lors de la filtration sur précouche de P2 et de P0+P4 (50/50 en masse).

Pour tous les mélanges de Rilsan[®] testés, la réduction en nombre de log d'UFC est similaire et comprise entre 3,3 et 3,9 log et la quantité de levures après filtration est comprise entre 1 et 3 log. La plus forte réduction est obtenue avec les mélange D50 + D80 et D30+D80. L'efficacité en termes de rétention de levures semble plus importante pour les précouches de Rilsan[®] que pour celles de Diatomyl[®] même si les écarts-types sont importants.

4.1.2 Influence de la population initiale de levures

Afin de savoir s'il s'agit d'une réduction d'environ 3,5 log ou un abaissement de la population à environ 2 log quelle que soit la quantité initiale, cette dernière est modifiée en ajoutant moins de levain dans la solution à filtrer. Les résultats sont présentés en Figure 89.

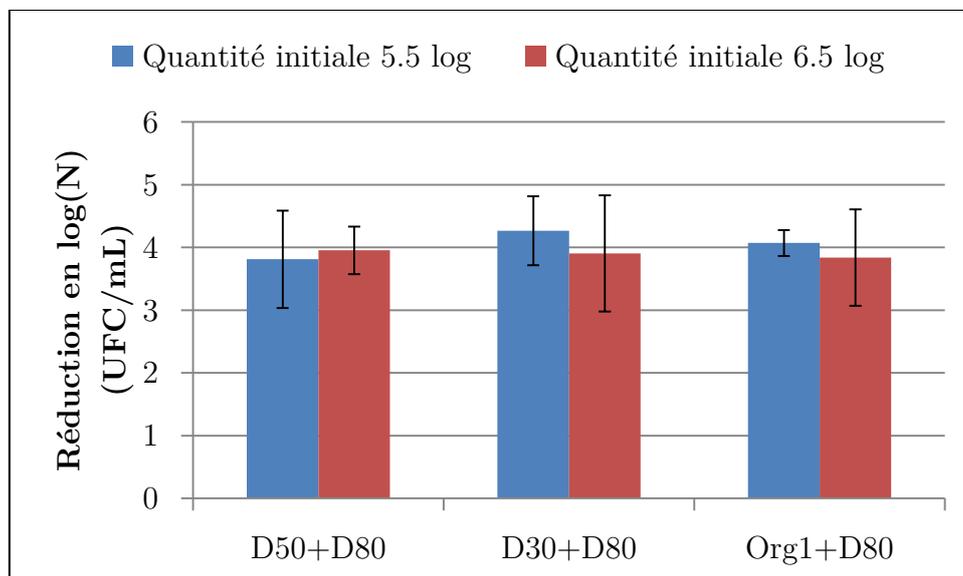


Figure 89 Abattements de levures en fonction de la population initiale

D'après cette figure, l'abattement en levures est compris entre 3 et 4 log pour les deux valeurs testées correspondant à des populations classiques de vins rouges filtrés sur précouche. Il y a donc un abattement de 3 log quelle que soit la quantité initiale en levures. Ce type de rétention correspond à la filtration clarifiante.

4.1.3 Discussion

Généralement, l'efficacité en termes de rétention microbiologique est estimée à partir de la valeur de perméabilité des adjuvants ; la perméabilité diminuant avec la dimension des poudres. Plus cette valeur est faible plus la rétention en microorganismes serait élevée (Serrano et al., 1987).

Tableau XXXI Relation entre la réduction en levures et la perméabilité des adjuvants testés

	P2	P0-P4	P0-P6	D50-D80	D30-D80	Org 1-D80
Réduction en Log N	2,7 ± 0,9	3,2 ± 0,9	2,7 ± 0,8	3,9 ± 0,9	3,9 ± 0,9	3,8 ± 0,8
Perméabilité (Darcy)	0,95 ± 0,25	0,43 ± 0,02	-	0,98 ± 0,15	0,51 ± 0,10	0,12 ± 0,01

Le Tableau XXXI présente les différentes valeurs de réduction en log et de perméabilité des poudres testées. La valeur de réduction en population de levures n'est pas significativement différente quels que soient les adjuvants utilisés. Pourtant les valeurs de perméabilités sont très différentes, variant de 0,12 à 0,98 Darcy.

Afin d'approfondir l'étude de la rétention en levures, le mélange D30+D80 est utilisé en faisant varier les proportions de Rilsan® D30 (petites particules).

4.2 Impact de la proportion en petites particules sur la rétention microbiologique

Dans la partie précédente, les mélanges utilisés étaient de 50/50 en masse. Cependant, l'étude de la perméabilité et de la tortuosité des dépôts a montré qu'il existait des différences selon la proportion en petites particules dans le mélange. Lorsque la fraction volumique en D30 (petites particules) augmente, la tortuosité augmente et la perméabilité diminue pour atteindre une valeur minimum pour un mélange entre 50 et 70 % de D30 puis la perméabilité augmente et la tortuosité diminue pour une fraction de D30 supérieure à 70%.

4.2.1 Résultats

Suite aux essais de rétention de levures de mélanges en solution hydroalcoolique modèle vin, l'efficacité de rétention est évaluée en solution modèle vin. Pour cette série d'expériences, la solution à filtrer est un vin préfiltré sur plaques stérilisantes auquel une quantité fixe de levain est ajoutée. Les résultats de population de levures filtrées sur D30+D80 sont présentés en Figure 90.

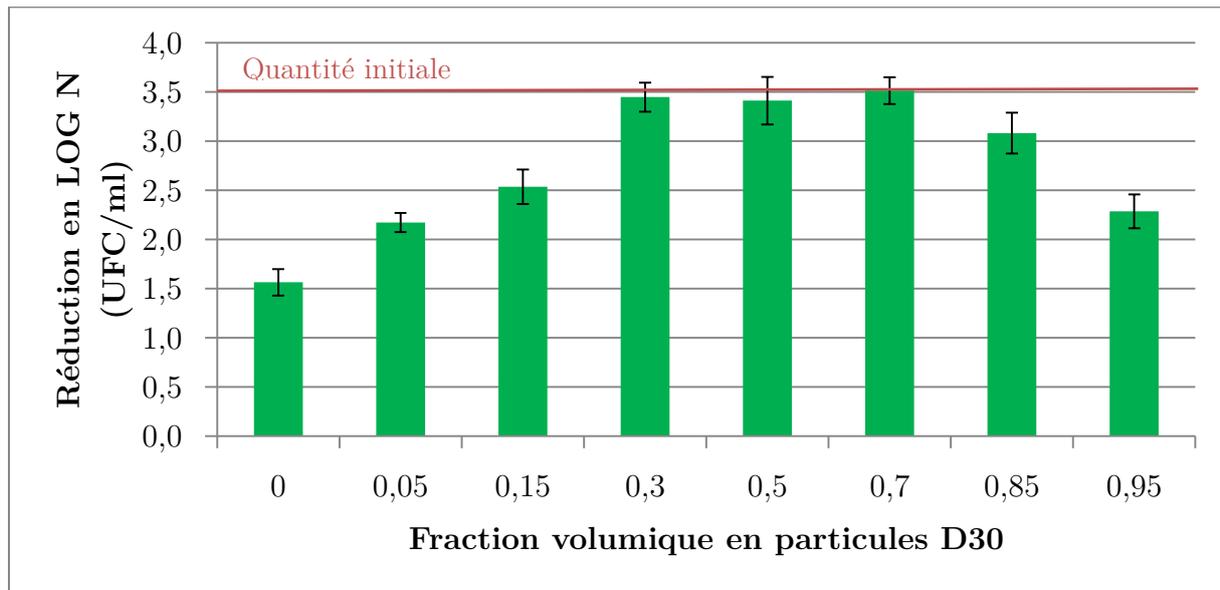


Figure 90 Influence de la proportion en petites particules sur la rétention en levures

La réduction en log de la population de levures varie en fonction des proportions du mélange choisi. Pour le mélange 50% D30, la rétention en microorganismes observée en solution vin ($3,4 \pm 0,1$ log) est similaire à celle observée en solution hydroalcoolique modèle ($3,9 \pm 0,9$ log). De 0 à 30 % de petites particules, elle diminue passant de 3,5 log à 1,6 log. Entre 30 et 70 % il n'y a pas de différences significatives de rétention. Au-delà de 70%, la réduction en log de la population en levures re diminue pour atteindre 2,3 log.

4.2.2 Discussion

La réduction en levures au cours de la filtration sur précouche formées de différents mélanges de Rilsan® varie en fonction de la proportion en petites particules. Dans le chapitre 4, sur l'étude des dépôts, il a été vu que la fraction en petites particules influence également les propriétés structurales et principalement la tortuosité et les perméabilités.

Ces deux paramètres sont comparés aux résultats de réduction en levures sur la Figure 91.

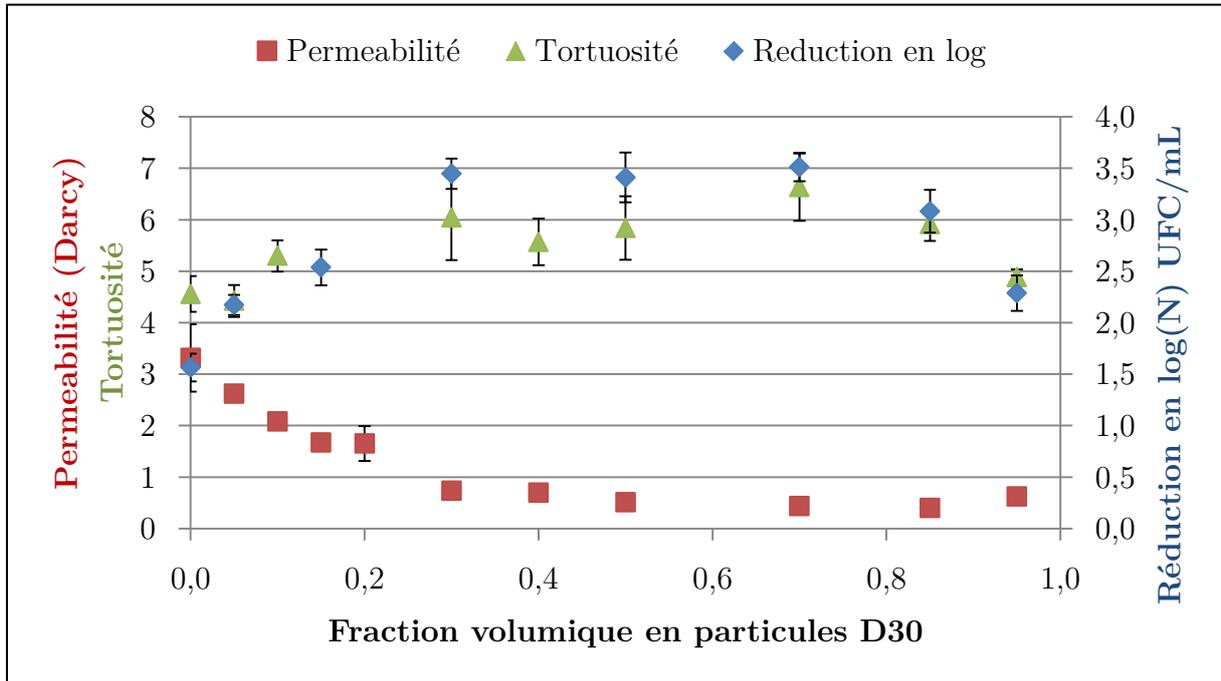


Figure 91 Corrélation entre les propriétés structurales de la précouche et l'efficacité de rétention en levures

La perméabilité et la réduction en levures semblent inversement corrélées. Lorsque la perméabilité diminue, la rétention augmente et vice et versa. D'autre part, la tortuosité semble corrélée positivement avec la rétention.

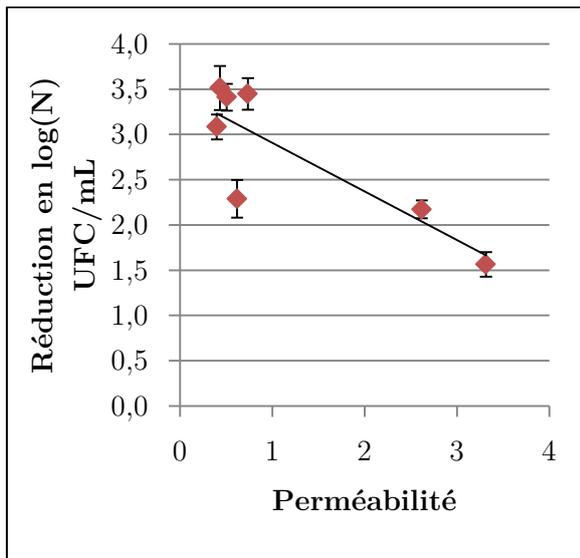


Figure 92 Relation entre la perméabilité et la rétention en levures

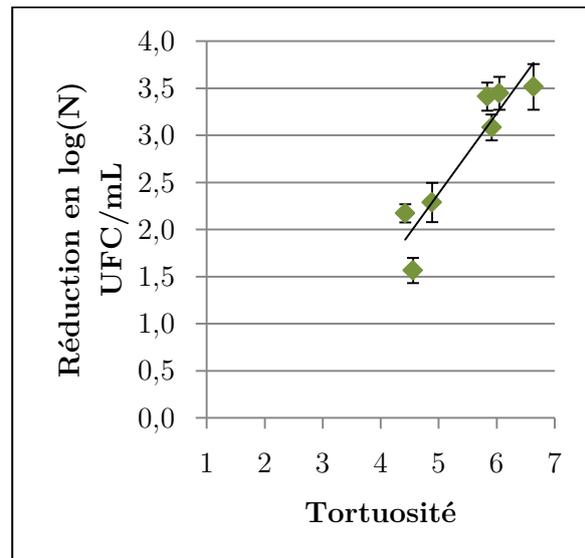


Figure 93 Relation entre la tortuosité et la rétention en levures

La rétention des levures serait donc liée à l'augmentation de la tortuosité.

Cette observation a également été faite par Mota et al. (2001), la tortuosité influence significativement la perméabilité dans les mélanges binaires de particules. Plus la tortuosité est importante et plus la perméabilité est faible. La tortuosité affecte également la rétention microbiologique. En 2006, la même équipe de chercheurs a travaillé sur la rétention de levures *Saccharomyces* dans une colonne dans laquelle est formée un empilement binaire de sphères. Ils ont montré que plus la tortuosité de l'empilement était importante, meilleure était la rétention de levures. Cela serait lié au nombre de « virages » au sein de l'empilement (Mota et al., 2001, 2006).

Les proportions à utiliser pour un mélange donné d'adjuvants seront donc un compromis entre une perméabilité suffisante et la rétention en levures souhaitée.

5 Essai industriel de filtration sur précouche de Rilsan[®]

Après l'échelle laboratoire et l'échelle pilote, la filtration sur précouche de Rilsan[®] a été testée à l'échelle industrielle dans une propriété avec un équipementier partenaire du projet CLARIFIL (Béarnais Filtration).

5.1 Analyse du débit et du colmatage

5.1.1 Filtration sur précouche de Diatomyl[®] P2

Dans le cas de cette filtration, la précouche de Diatomyl P2 (filtration clarifiante) a été formée avec 1 kg.m⁻² de surface filtrante (10 m²) et l'alluvionnage a été réalisé avec 100g.hL⁻¹ (1 kg/m³) de vin filtré. Il s'agit des quantités classiques utilisées lors de la filtration d'un vin en cours d'élevage (Ribéreau-Gayon et al., 2012).

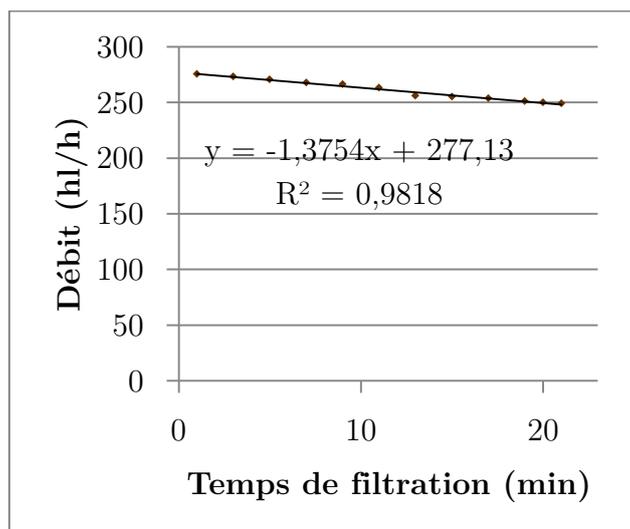


Figure 94 Analyse du colmatage lors de la filtration sur précouche de Diatomyl® P2
($1,05 \pm 0,1$ Da)

A une pression de 1,1 bar, le débit de filtration initial est de $27,7 \text{ hL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($7,7 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) et descend à $\approx 25 \text{ hL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($6,9 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) après 20 minutes de filtration et ≈ 91 hL filtrés ($9,1 \text{ m}^3$) (

Figure 94). Le débit moyen de filtration est de $26,1 \text{ hL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($6,9 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Par rapport aux données trouvées dans la littérature, $20 \text{ hL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($5,6 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), le débit de filtration est plutôt élevé (Ribéreau-Gayon et al., 2012). La turbidité après filtration est de 17 NTU.

5.1.2 Filtration sur précouche de Rilsan® D30 + D80

Dans le cas de la filtration sur précouche de poudres de Rilsan®, la précouche a été formée d'un mélange 50/50 en volume et non en masse comme cela avait été le cas dans les essais laboratoire. Cet aléa est dû à une différence de mise en œuvre au niveau industriel.

En pratique, les adjuvants ne sont pas pesés, les quantités mises dans le filtre sont mesurées en pelles ; une pelle représentant environ 1 kg de diatomite. Il a été vu dans le chapitre 1 que les masses volumiques des diatomites et des Rilsan® sont différentes ($2319 \pm 95 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les Diatomyl® et $1144 \pm 124 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les Rilsan®). Le même nombre de pelles a été utilisé pour les diatomites et les Rilsan®. Le volume d'adjuvant de la précouche de Rilsan® ainsi formée était donc moitié moins important que celui de la précouche de Diatomyl®. Cette différence a entraîné la formation d'une précouche plus perméable et qui ne permettait pas d'atteindre des efficacités de filtration

suffisante (turbidité après filtration > 45 NTU pour les Rilsan®/ 17 NTU après filtration sur précouche de P2).

La filtration a été stoppée afin de reformer une nouvelle précouche uniquement de Rilsan® D30 sur la première. L'alluvionnage a ensuite été réalisé avec la quantité de Rilsan® D30 restante environ 50 g/hL, soit deux fois moins que lors de la filtration avec Diatomyl® P2.

L'analyse granulométrique des adjuvants récupérés après filtration permet de dire que les proportions du mélange de poudre comprenant la précouche et l'alluvionnage étaient d'environ 41% de D30 et 59% D80 (Figure 95). Les différences entre les deux courbes peuvent être expliquées par la présence d'éléments éliminés par la filtration et retenus dans la précouche, notamment la fraction de particules d'une taille inférieure à 10 µm.

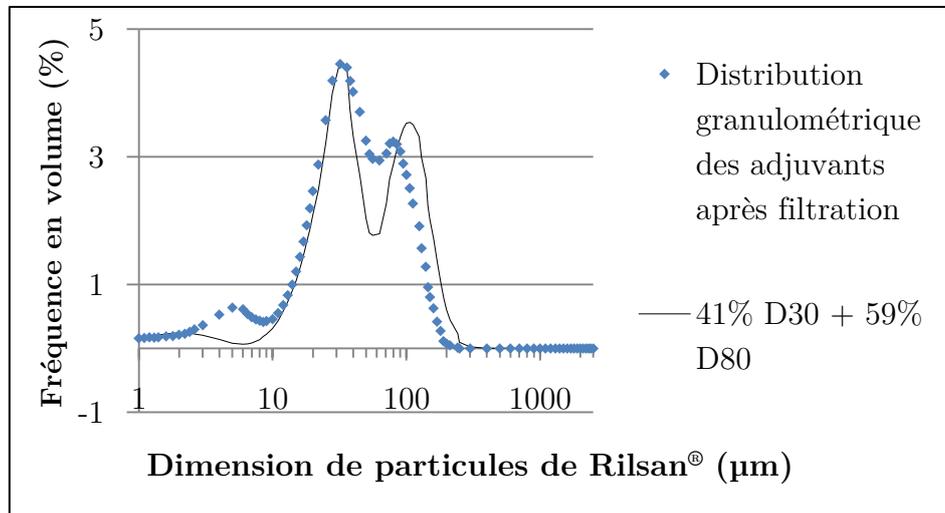


Figure 95 Comparaison des courbes granulométriques des Rilsan propres et après filtration

La différence de quantité d'alluvionnage entre les Diatomyl® P2 et les Rilsan® D30+D50 rend la comparaison des cinétiques de colmatage impossible. Pour la filtration sur précouche de Rilsan®, seuls les résultats après reformation de la précouche ont été considérés et sont présentés en Figure 96.

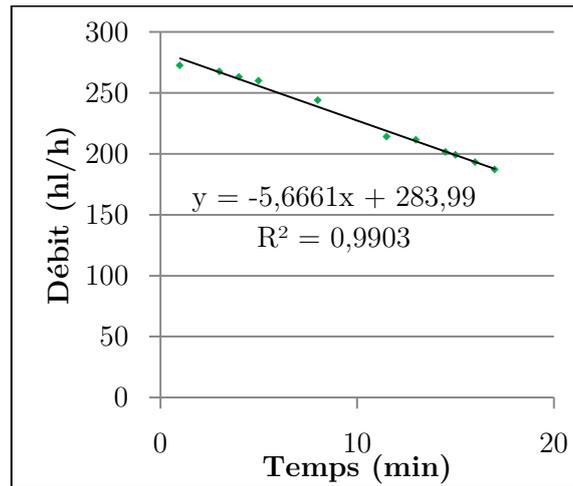


Figure 96 Analyse du débit lors de la filtration sur précouche de Rilsan® D30 + D80

Le débit de filtration initial est ici de $28,4 \text{ hL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($7,9 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), légèrement plus élevé que dans le cas de la filtration sur précouche de P2. Ce dernier chute pour atteindre $18,7 \text{ hL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($5,2 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), après 19 minutes et $\approx 74 \text{ hL}$ filtrés ($7,4 \text{ m}^3$) (Figure 96). Encore une fois, il est difficile de comparer ces résultats avec ceux de Diatomyl P2, car l'alluvionnage permet de réduire le colmatage et d'influer sur la perte de débits de filtration.

Après environ 50 hL filtrés, la turbidité du perméat est remontée passant de 20 NTU à 26 NTU en 8 minutes de filtration. Afin d'éviter que cette valeur ne monte trop, le filtreur a effectué un tassement de la précouche à 6 bar par à-coup et ce pendant environ 2 minutes, permettant de retrouver une turbidité du perméat autour de 20 NTU. La pression après tassement est de 3 bar.

Afin de connaître l'efficacité de filtration en termes de rétention en microorganismes et en turbidité, des analyses sont réalisées sur le vin avant et après chacune des filtrations.

La quantité totale de diatomite utilisée est de 20 kg, tandis que pour les Rilsan® elle est de 17,5 kg (15 kg de D30 et 2,5 kg de D80).

5.2 Analyse de la rétention microbiologique

Le vin avant et après filtration a été inoculé sur boîtes de pétri pour dénombrer la population de levures et de bactéries acétiques. Les résultats des cultures sont présentés en Figure 97.

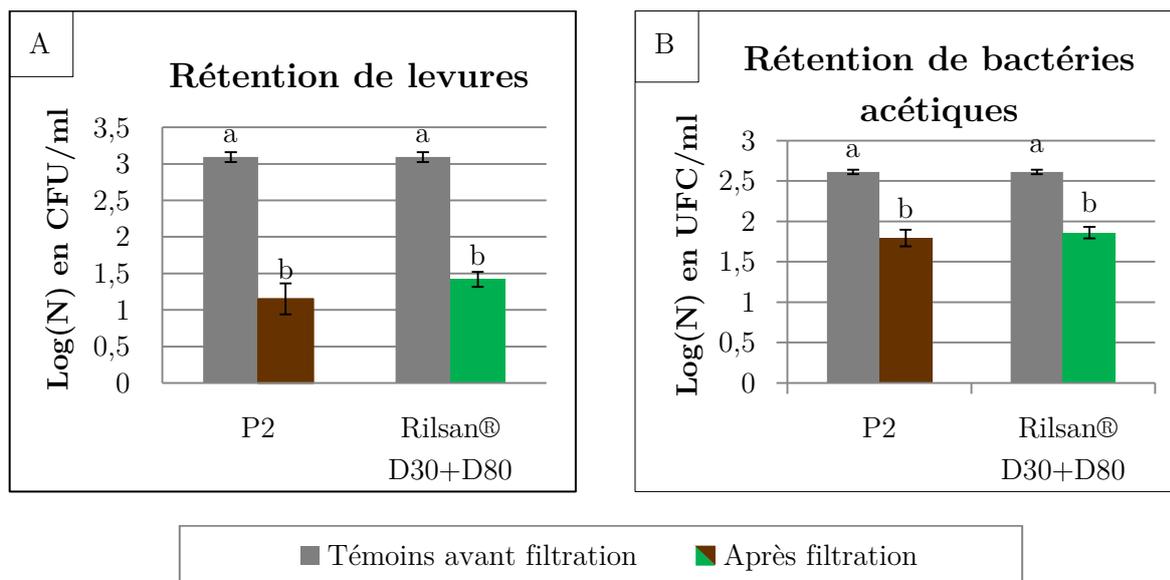


Figure 97 Influence de la filtration sur la population en levures (A) et bactéries acétiques (B)

La population initiale en levures dans le vin non filtré est d'environ 3 log. Après filtration cette quantité est abaissée entre 1 et 1,5 log, et cela indépendamment du type de filtration. En effet l'analyse statistique des résultats, par ANOVA suivie d'un test LSD, n'a pas permis de mettre en évidence de différence significative, en termes de rétention de levures, entre la filtration sur précouche P2 et la filtration sur précouche de Rilsan® D30+D80.

En ce qui concerne la rétention des bactéries acétiques, la population initiale est de \approx 2,5 log et elle est abaissée à environ 1,75 log dans les deux types de filtration. Une nouvelle fois, l'analyse statistique des résultats n'a pas permis de mettre en évidence une différence significative entre la filtration sur précouche de Diatomy1® P2 et celle par Rilsan® D30+D80 en termes de rétention de bactéries.

Dans la littérature, après une filtration d'un vin blanc sec par une précouche formée par des adjuvants de perméabilité de 1,5 Darcy, la population en levures viables a été estimée 5000 cellules dans 100 mL, ce qui représente \approx 1,7 log UFC /mL et celle en bactéries viables a été estimée à 7700 cellules dans 100 mL, ce qui représente \approx 1,9 log UFC/ mL (Ribéreau-Gayon et al., 2012). La perméabilité des Diatomy1® P2 étant de $1,2 \pm 0,25$ Darcy, les valeurs obtenues lors des essais industriels correspondent à celles indiquées par Ribéreau-Gayon et al. (2012).

5.3 Influence sur la filtrabilité du vin

La filtration clarifiante par adjuvants de filtration peut être utilisée avant une filtration plus fine sur membrane ou cartouche de filtration. Il est alors important de vérifier le pouvoir colmatant du vin. L'indice de filtrabilité (IF) du vin avant et après filtration est mesuré par le Test de Filtrabilité (TF). Les résultats sont présentés en Figure 98.

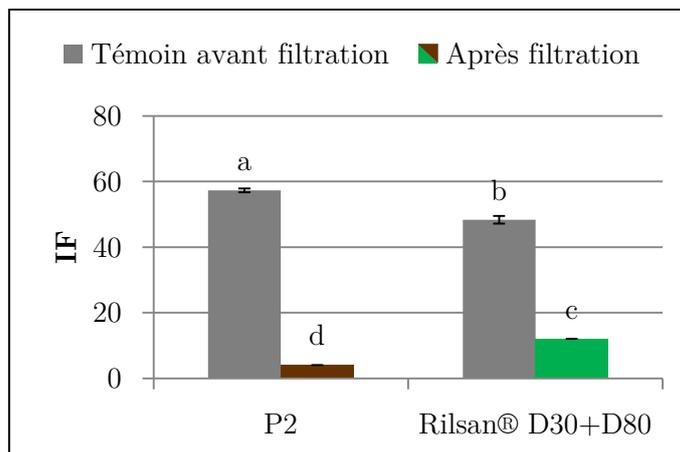


Figure 98 Influence de la filtration sur la filtrabilité du vin

La pouvoir colmatant du vin est d'IF = 57 avant filtration sur précouche de Diatomyl P2 et d'IF = 48 avant filtration sur précouche de Rilsan®. Une des hypothèses pouvant expliquer cette différence significative est qu'il existe une variation du pouvoir colmatant en fonction du niveau dans la cuve. La filtration sur P2 a été réalisée avant celle sur Rilsan®, le fond de la cuve aurait donc un pouvoir colmatant plus fort que le haut de la cuve lié à la décantation des particules. Ceci entraîne une variation de la turbidité, mais surtout une filtrabilité différente entre les deux témoins.

Cette hypothèse est confortée avec les mesures de turbidité présentées en Figure 99. Il existe une différence significative de turbidité entre le vin avant filtration sur précouche de P2 et celui avant filtration sur Rilsan® (141 NTU avant P2 et 132 NTU avant Rilsan®). La turbidité finale est également légèrement différente en fonction du type de filtration considéré (17 NTU après P2 et 23 NTU après Rilsan®). Cette différence pourrait être expliquée par le fait que les diatomites sont des particules microporeuses capable d'éliminer de très petites particules ou macromolécules responsables du trouble. Bien que significative statistiquement, cette différence ne peut pas constituer un argument pour différencier la filtration sur précouche de P2 et par Rilsan® D30+D80, car en pratique, une variation de 6 NTU est très faible pour des valeurs de turbidité supérieure à 10.

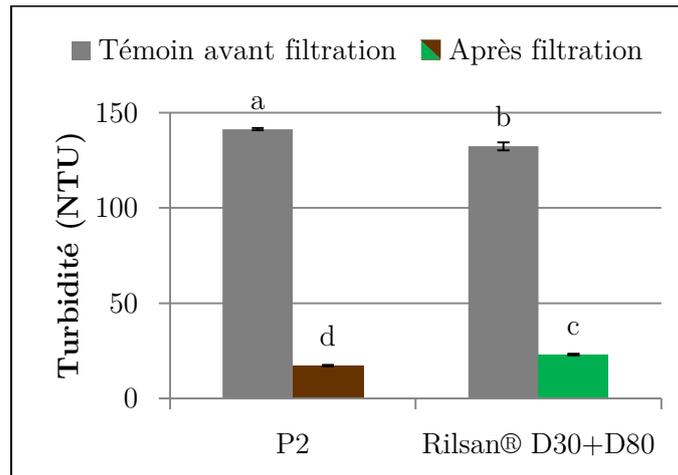


Figure 99 Influence de la filtration sur la turbidité du vin

L'analyse des résultats d'IF montre qu'il existe également une différence significative entre le pouvoir colmatant des vins après les deux types de filtration (Figure 98) : IF = 4 après la filtration sur précouche de Diatomyl® P2 et IF = 12 après la filtration sur précouche de Rilsan®. Cette différence peut provenir d'une rétention différente d'autres composés du vin. Une analyse plus fine des constituants phénoliques, protéiques et polysaccharidiques est nécessaire pour comprendre cette différence de filtrabilité ; ces composés, et en particulier les polysaccharides et les composés phénoliques, pouvant être responsables de phénomènes du colmatage (Escudier et al., 2012). Avec les valeurs d'IF obtenues, le vin après Diatomyl P2 peut être filtré sur plaques stérilisantes, cartouches ou filtration tangentielle pour la mise en bouteilles contrairement au vin après filtration sur Rilsan® qui devra subir une préclarification avant filtration finale. ®

5.4 Influence sur la composition du vin

5.4.1 Influence sur la couleur du vin et la teneur en composés phénoliques

Les résultats d'intensité colorante (IC), de teneur en composés phénoliques (IPT) et de dosage des tanins totaux sont présentés en Figure 100 A, B et C.

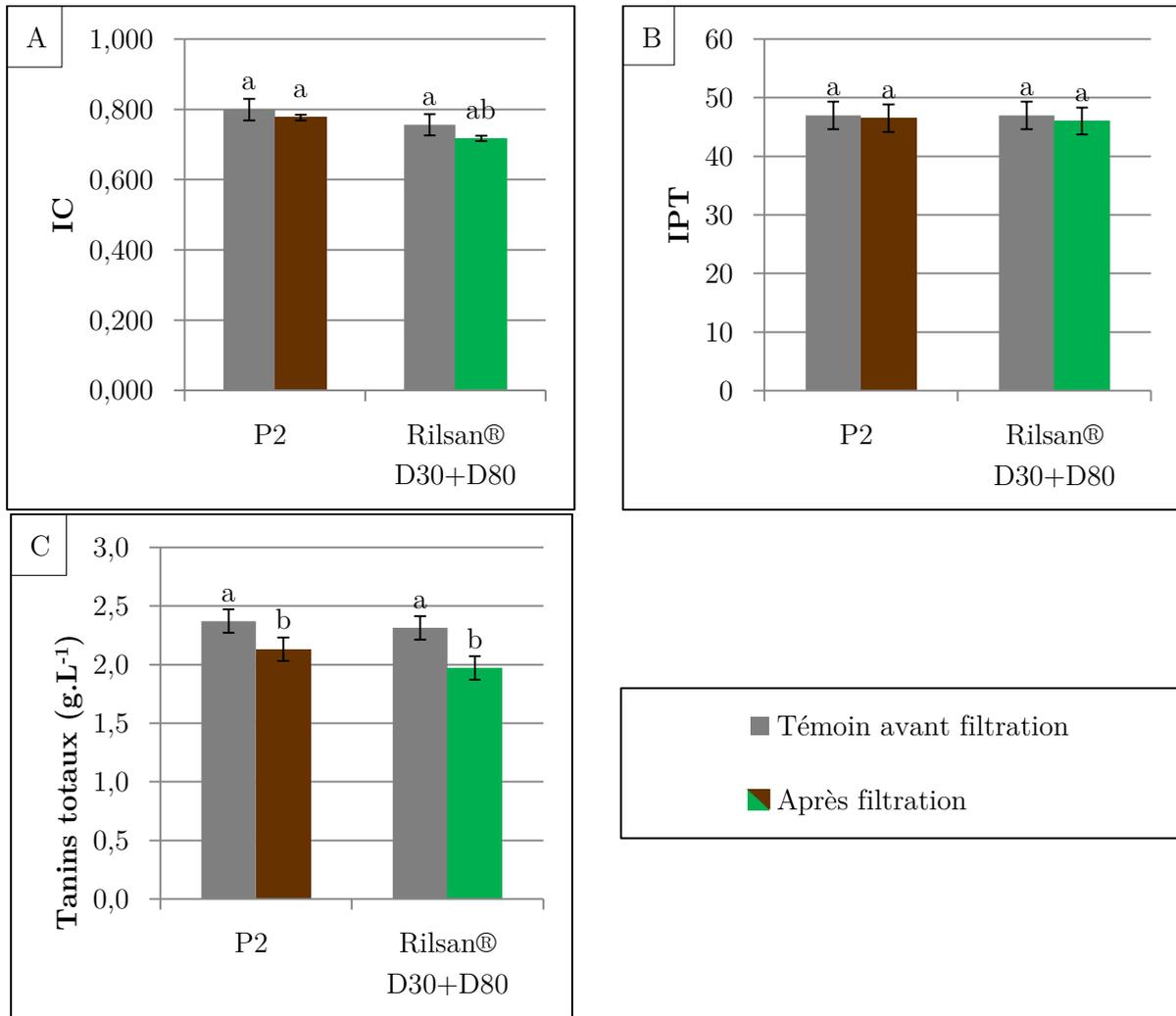


Figure 100 Evolution de l'intensité colorante modifiée (A), de l'indice des polyphénols totaux (B) et des tanins (C)

Pour l'IC et l'IPT, il n'y a pas de différence significative entre les vins avant et après filtration et ce quels que soient les adjuvants utilisés.

Les résultats de dosage des tanins montrent qu'il y a une légère diminution des tanins totaux au cours de la filtration. Cependant, aucune différence significative n'est observée entre la filtration sur précouche de Diatomyl® P2 et celle par Rilsan®.

5.4.2 Influence sur la teneur en protéines

Les résultats de dosage des protéines sont présentés en Figure 101.

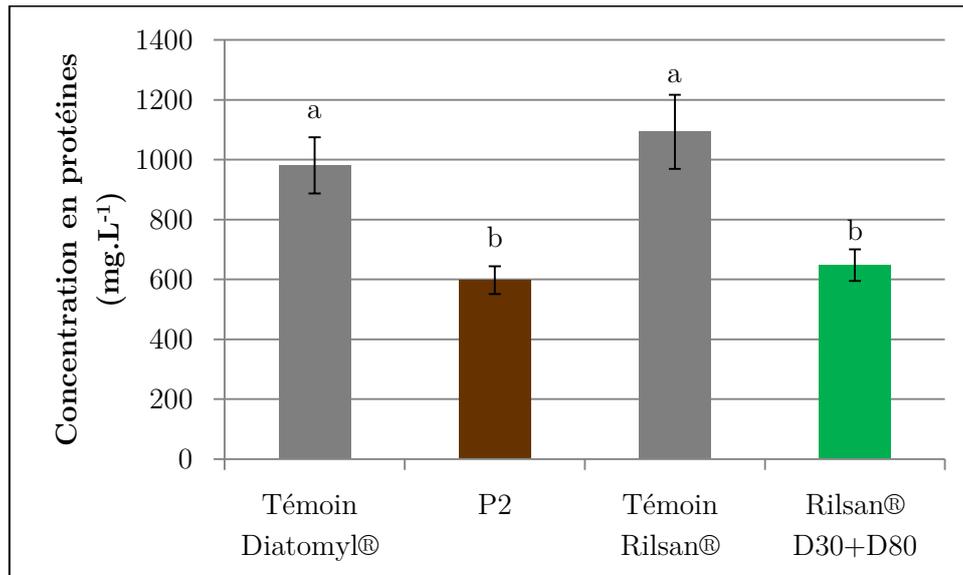


Figure 101 Influence de la filtration sur la quantité en protéines

L'analyse statistique des résultats a été réalisée par une ANOVA suivi d'un test LSD. D'après ces résultats, la filtration réduirait la teneur en protéines d'environ 40 % et cela dans les deux types de filtration. L'impact de la filtration sur précouche de Rilsan® n'est pas significativement différent de celui de la filtration sur Diatomyl®. Cette observation avait déjà été réalisée par Boittelle (2005), lors d'essais comparatifs entre une filtration sur précouche de Rilsan® ES et par Diatomyl® P2.

Cependant, il est important de remarquer que dans la littérature, les concentrations en protéines retrouvées dans les vins rouges sont comprises entre 15 et 230 mg.L⁻¹ (Ferreira et al., 2001). Les valeurs mesurées varient de 600 à 1200 mg.L⁻¹, plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette différence :

- Premièrement, la différence pourrait être expliquée par la différence de la méthode de dosage utilisée. En effet, dans notre cas, les protéines sont extraites puis dosées via la méthode de Bradford. Dans la plupart des publications scientifiques, les protéines sont seulement précipitées et les teneurs en protéines seraient minimisées (Moreno-Arribas et al., 2002; Waters et al., 1995).
- Deuxièmement, le vin filtré n'a pas été stabilisé en protéines, ce qui expliquerait les fortes teneurs observées à la fois dans le vin avant et après filtration
- Enfin, une troisième explication serait liée aux propriétés qu'ont les polyphénols à se lier aux protéines. Le mode d'interaction prédominant dans ce type de liaison sont les interactions hydrophobes de type Van der Waals, notamment en raison de la nature hydrophobe du squelette carboné des tanins et la présence de régions apolaires au niveau des protéines notamment au niveau des prolines

(McManus et al., 1981; Oh et al., 1980). Les liaisons hydrogène entre les fonctions carbonyles des peptides et les fonctions hydroxyles des phénols constituent le second mode d'interaction des tanins avec les protéines (Hagerman & Butler, 1980; Luck et al., 1994).

Les polyphénols absorbent à la même longueur d'onde (environ 550 nm) que les protéines, il semble alors probable que lors des extractions protéiques, des tanins en interaction avec des protéines aient été extraits également. Cela induirait alors une surestimation de la concentration protéique.

5.4.3 Influence sur la teneur en polysaccharides

La teneur en polysaccharides est mesurée avant et après filtration, les résultats sont présentés en Figure 102.

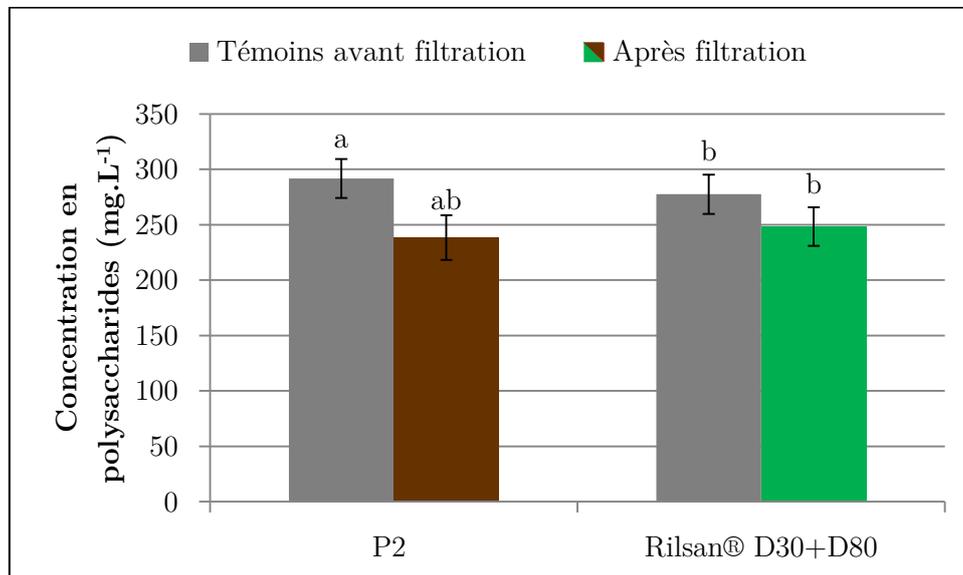


Figure 102 Influence de la filtration sur la quantité de polysaccharides

L'analyse statistique des résultats par ANOVA ne montre pas de différence significative entre les vins avant et après filtration et cela quels que soient les adjuvants de filtration utilisés. Les valeurs retrouvées sont semblables à celles données par Guadalupe et al. (2007), variables selon les vins et les itinéraires de filtration et comprises entre 200 et 800 mg.l⁻¹.

5.5 Influence sur les qualités sensorielles du vin

Plusieurs comparaisons ont été réalisées en tests triangulaires et les résultats sont présentés dans le Tableau XXXII. Lors de la dégustation, le dégustateur détermine quel

échantillon lui semble différent parmi les trois présentés (2 identiques, 1 différent). Lorsque l'échantillon désigné est effectivement l'échantillon différent, il s'agit d'une « bonne réponse ». Pour l'ensemble des dégustateurs, on note B le nombre de bonnes réponses obtenues. Chaque dégustateur peut répondre soit au hasard, soit trouvant que le produit est réellement différent. Si le nombre de bonnes réponses (B) est supérieur à celui obtenu si tous les dégustateurs avaient répondu au hasard alors il existe une différence significative entre les deux échantillons. Le nombre maximal de bonnes réponses pouvant être obtenues par le hasard est calculé avec la loi binomiale. Ces valeurs sont présentées dans la deuxième colonne de résultats du tableau.

Tableau XXXII Résultats des analyses sensorielles

Modalités testées	B / total	B pour conclure à une différence significative		Différence significative à 99%
Témoin NF /F Diatomyl® P2	14/38	95%	99%	Non
Témoin NF /F Rilsan® D30+D80	16/38	25	27	Non
F Diatomyl® P2 /F Rilsan® D30+D80	15/38			Non

NF = non filtré ; F = Filtré ; B = bonne réponse ;

La dégustation montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les vins avant et après filtration. Il n'y a pas non plus de différences significatives entre le vin filtré par les Diatomyl® P2 et celui filtré par le mélange de Rilsan® D30+D80.

6 Conclusions du chapitre

Les résultats permettent de dire que les Rilsan[®] apparaissent donc comme une alternative intéressante aux diatomées. Leur impact sur les qualités organoleptiques du vin est identique à celui des diatomées classiques utilisées pour la filtration du vin. Leur capacité d'adsorption des polyphénols ou d'autres composés du vin est limitée et les particules formant la précouche sont rapidement saturées ; ce qui limite les phénomènes d'adsorption liée aux adjuvants dans la précouche. Ces phénomènes sont semblables à ceux observés pour les précouches de diatomées. De plus la couleur des vins, ici testé sur un vin rouge, et testé par Boittelle (2005) sur un vin blanc, n'est pas impactée par la filtration avec les Rilsan[®]. Enfin la dégustation en analyses sensorielles n'a pas montré de différence significative que ce soit entre le vin filtré par Rilsan[®] et le témoin ou entre le vin filtré par Rilsan[®] et celui filtré par Diatomyl[®] P2. Il serait nécessaire de compléter cette étude par d'autres essais industriels sur différents vins afin d'expliquer la différence de filtrabilité observée entre le vin filtré sur précouche de Diatomyl[®] et celui filtré sur précouche de Rilsan[®].

En termes de cinétique de colmatage, la filtration sur précouche de Rilsan[®] suit une loi intermédiaire entre la filtration sur gâteau et la loi de colmatage progressive des pores.

L'utilisation de ces nouveaux adjuvants semble possible, quelle que soit l'installation de filtration à précouche, car l'étude au laboratoire de l'influence du reps n'a pas montré de différence significative.

L'utilisation des mélanges permet d'adapter les caractéristiques de la précouche au type de filtration souhaitée, plus ou moins serrée pour réaliser des filtrations dégrossissantes ou clarifiantes.

La mise en place d'un essai industriel a permis de valider l'utilisation des Rilsan[®] à plus grande échelle. La filtration sur précouche de Rilsan[®] D30 + D80 a montré une efficacité, en termes d'abattelements de levures et de bactéries et de réduction de turbidité, similaire à la filtration faite par Diatomyl[®] P2.

Maintenant qu'il a été démontré que les Rilsan[®] pouvaient remplacer les diatomites en termes de filtration, il est nécessaire d'étudier leur régénération.

CHAPITRE 3 REGENERATION DES RILSAN[®]

CHAPITRE 3 REGENERATION DES RILSAN®

Les Rilsan® sont utilisés en raison de leur matériau biosourcé et de leur structure non poreuse permettant leur régénération par voie chimique ou physique. Ainsi, après avoir déterminé les caractéristiques des éléments retenus par les Rilsan® lors de la filtration, les deux types de régénération seront étudiés. Le développement de la régénération par hydrocyclonage (procédé physique) permettrait de limiter l'utilisation de produits chimiques et d'automatiser le nettoyage sur l'installation de filtration sur précouche.

1 Analyse des éléments retenus lors de la filtration

Les Rilsan® utilisés lors de la filtration à échelle industrielle ont été récupérés. Les composés adsorbés aux particules et contenus dans la précouche à la fin de la filtration ont été extraits dans une solution hydroalcoolique et analysés (Tableau 6). La quantité de Rilsan® totale utilisée est de 17,5 kg et le volume total filtré est de 74 hL.

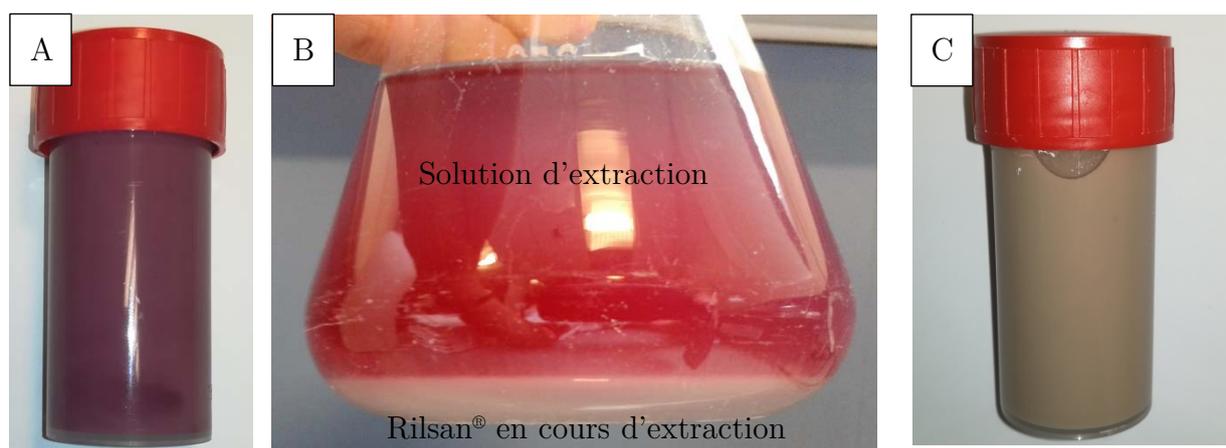


Figure 103 Evolution de la couleur des Rilsan® au cours de l'extraction

A – Rilsan® récupérés après filtration B – Solution d'extraction et Rilsan® après sédimentation C – Rilsan® après extraction

Tableau XXXIII Caractéristiques des résidus extraits des Rilsan® sales

Caractéristiques	Quantité totale retenue lors de la filtration	Quantité retenue par kg de Rilsan® propre
Matières sèche	5950 ± 175 g	340 ± 10 g/L
Matières en suspension	201 ± 114 g	12 ± 7 g/L
Teneur en polyphénols (Indice Folin Ciocalteu)	0.75 ± 0,01 g	0,04 ± 1 x10 ⁻³ g/L
Teneur en polysaccharides	105 ± 26 g	6 ± 2 g/L

Connaissant la quantité de Rilsan® sales utilisée pour l'essai, le résultat obtenu en matières sèches permet de calculer la quantité d'impuretés retenue par les Rilsan® lors de la filtration. Elle correspond à 340g MS/kg de Rilsan® propres en considérant qu'il n'y ait que des impuretés dans les matières sèches et que les Rilsan® aient été bien séparés.

Les distributions granulométriques des particules neuves et des particules sales sont comparées en Figure 104. Les deux pics principaux visibles sur le graphique sont caractéristiques des deux types de Rilsan® qui constituent le media filtrant (D30 et D80). Le pic à environ 5 µm (rond rouge) pourrait représenter les résidus éliminés par filtration.

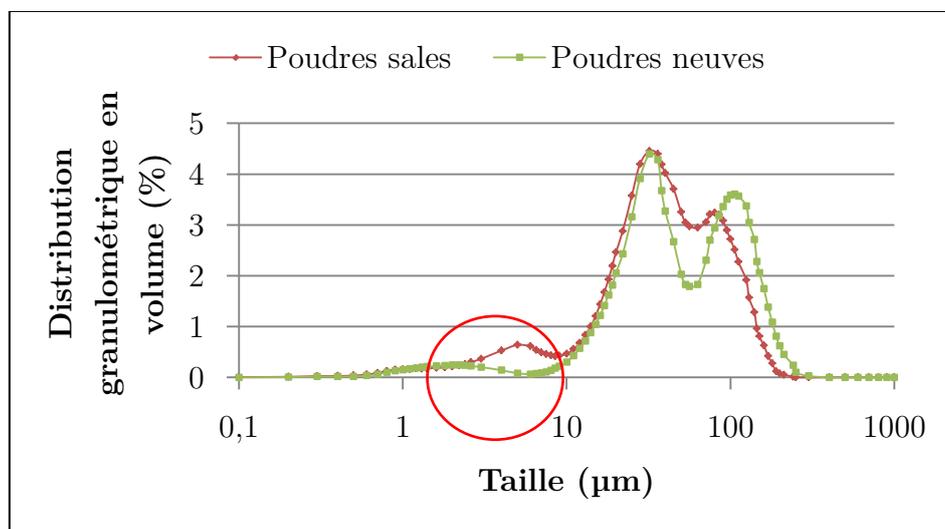


Figure 104 Distributions granulométriques des poudres avant et après filtration

Afin de confirmer cette hypothèse, les courbes des particules sales et des résidus extraits sont comparées (Figure 105). Les deux pics caractéristiques des Rilsan® sont également présents sur la courbe des résidus, ce qui témoigne du fait que la séparation par centrifugation après extraction n'a pas permis de séparer intégralement la solution d'extraits et les Rilsan®. Le léger décalage observé peut être dû à deux choses : le granulomètre a été recalibré entre les deux mesures ou l'échantillon de Rilsan® fourni par la société Arkema ne présentait pas exactement la même granulométrie. Cependant deux observations intéressantes peuvent être faites : tout d'abord, un pic présent à 400 µm, dont l'origine est inconnue, mais pourrait être liée à la présence de « cristaux » comme ceux du bitartrate de potassium. D'autre part, les courbes de Rilsan® sales et de résidus ne suivent pas la même pente de 4 µm à 11 µm, semblant confirmer que les résidus à éliminer auraient un diamètre compris entre 4 et 11µm.

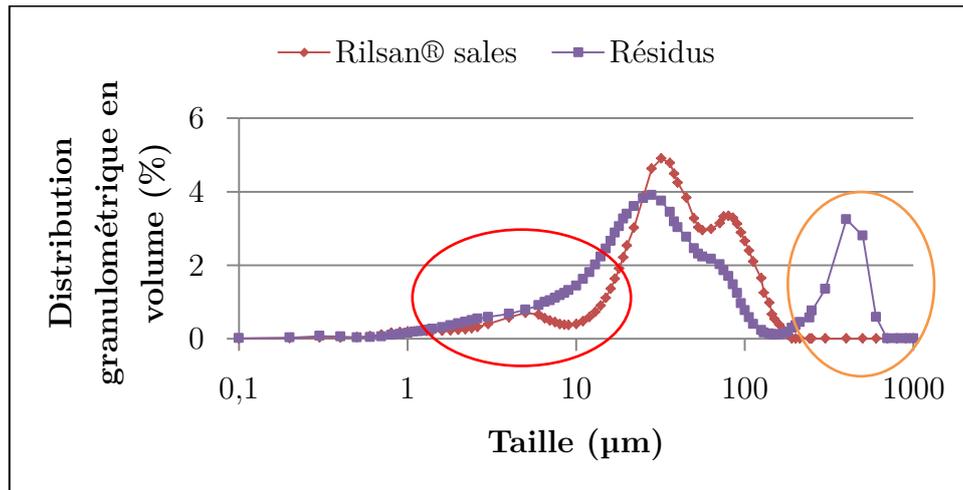


Figure 105 Distributions granulométriques des poudres sales et des résidus extraits

2 Régénération chimique

Le choix du procédé de régénération a été fait par rapport aux protocoles de nettoyage des membranes capillaires actuellement utilisées en œnologie. Ce nettoyage comprend deux étapes majeures : un nettoyage basique suivi d'un nettoyage acide.

2.1 Régénération par acide/base

Les essais de régénération sont réalisés sur des Diatomyl® P4 et sur des Rilsan®. Afin de mesurer l'efficacité de filtration, avant et après régénération, l'indicateur « volume 8h » est pris en compte.

2.1.1 Régénération des Diatomyl® P4

Les « volumes 8h » pour les adjuvants P4 neufs et régénérés par une solution basique à 2% et acide à 2% sont calculés. L'analyse statistique par ANOVA de ces résultats montre qu'il existe une différence significative entre les débits de filtration sur précouche de P4 neufs et ceux par P4 régénérés (p -value > 0,05). Le débit de filtration avec les P4 neuves est estimé à 2,3 hL.h⁻¹.m⁻², celui avec les P4 régénérés est estimé à 1,2 hL.h⁻¹.m⁻². La régénération chimique des diatomites est partielle et ne permet par leur réutilisation.

2.1.2 Régénération des Rilsan® D60

La même analyse effectuée sur les Rilsan® D60 neufs et régénérés par une solution basique à 2% et acide à 2% n'a pas montré de différences significatives entre ces deux

poudres. Cela signifie qu'il n'y a pas de différence de débit, estimé à $8,2 \text{ hL.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, entre une poudre D60 neuve ou régénérée. Afin de compléter ces résultats, la turbidité finale du perméat est comparée dans les deux types de filtration. Une nouvelle fois, aucune différence significative n'a été trouvée. Les Rilsan[®] apparaissent donc comme chimiquement régénérables. Cela confirme les premiers essais réalisés sur les Rilsan[®] en 2005 (Boittelle, 2005) et est cohérent avec le brevet déposé par InBev, anciennement Interbrew, qui concerne la régénération des Rilsan[®] (Interbrew, 1996).

Afin d'optimiser le traitement chimique. Différentes concentrations en acide et en base sont testées. Les indicateurs d'efficacité choisis sont le « volume 8h ».

Aux concentrations testées (1% et 5%) il n'y a pas de différences significatives sur l'efficacité de régénération. Cela signifie que, dans cette expérience, les quantités d'acide et de base n'ont pas d'influence sur l'efficacité de régénération. Il serait nécessaire de tester cette régénération sur des adjuvants après un cycle industriel de filtration.

2.1.3 Influence du nettoyage sur la granulométrie et le potentiel zêta

Les influences d'un nettoyage acide/base sur la distribution granulométrique des Rilsan[®] et sur le potentiel zêta ont été étudiées pour le grade D80. Les résultats sont présentés dans la Figure 106 A et B.

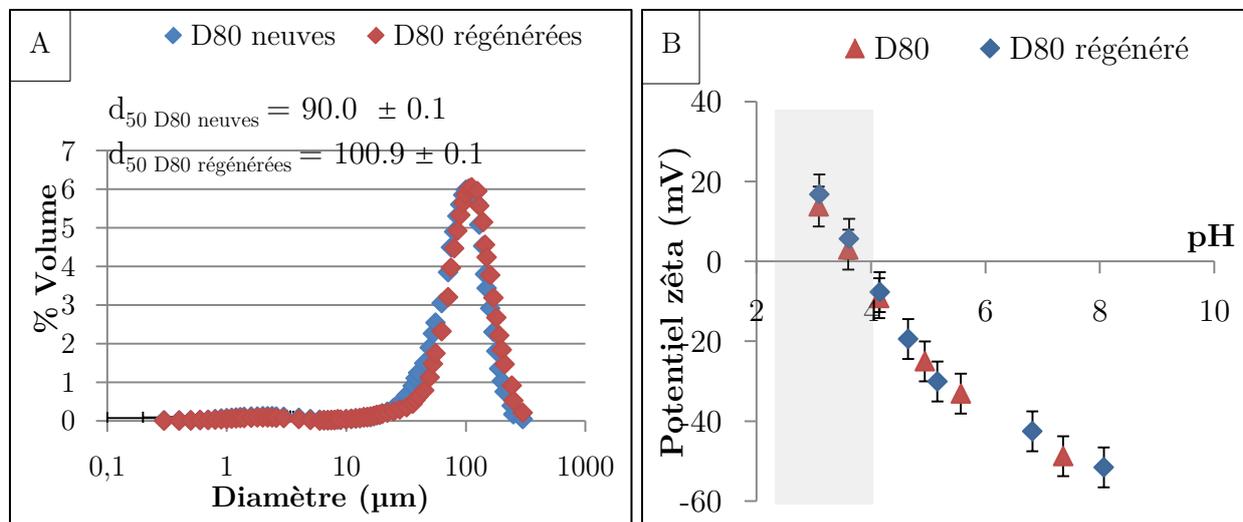


Figure 106 Distribution granulométrique (A) et potentiel zêta (B) des Rilsan[®] D80 avant et après régénération chimique

Dans les deux cas, les courbes sont quasiment superposées. La régénération chimique n'a pas d'influence sur la distribution granulométrique ni sur le potentiel zêta.

2.1.4 Discussion

Les traitements de régénération testés dans cette étude font partie des traitements chimiques préconisés par la FAO (Belloin & FAO, 1993). Au vu des résultats précédents et dans les conditions testées, le dosage de l'acide ou de la base (1% ou 5%) n'a pas d'influence sur l'efficacité de régénération. Il serait donc pertinent de tester ce type de traitement sur des adjuvants ayant servi lors d'une filtration à échelle industrielle.

La régénération des Rilsan® a déjà fait l'objet d'un brevet déposé par la société InBev, anciennement Interbrew. Dans ce brevet, les Rilsan® sont utilisés comme adjuvants de filtration pour la filtration de la bière. Ce procédé de régénération in situ (sans débatissage de la précouche) comprend deux étapes :

- Un lavage à la soude, à une concentration comprise entre 2 et 5 %, à une température de 80°C et pour une durée comprise entre 60 et 120 minutes.
- Un traitement enzymatique du milieu filtrant, à une température comprise entre 40 et 60 °C, pendant 100 à 200 minutes. Ce traitement contient majoritairement des protéases et des enzymes capables de lyser les levures.

Cette régénération est optimisée pour les adjuvants de filtration après filtration de bière. Il serait donc intéressant de tester cette régénération à l'échelle industrielle pour la filtration du vin et, si nécessaire, d'ajouter une étape de lavage acide. Dans le cas de la filtration du vin, le lavage acide permet l'extraction des anthocyanes (Metivier et al., 1980).

Quel que soit le protocole utilisé, la mise en œuvre de ces traitements, entraîne l'utilisation d'une quantité d'eau importante, de longs temps d'inutilisation du filtre et la production d'effluents à traiter. Ceci ne s'inscrit pas dans une démarche de développement durable. De nouvelles pistes de régénération sont donc envisagées comme l'utilisation de régénérations physiques comme l'hydrocyclonage ; système qui peut être intégré directement sur l'installation de filtration.

3 Régénération mécanique

3.1 Travail de pré-simulation

3.1.1 Essais expérimentaux de séparation

Choix de la configuration

Pour chaque test de configuration d'hydrocyclones, les débits ont été calculés afin de connaître la répartition entre la surverse et la sousverse, et les teneurs en masses sèches des échantillons prélevés à l'alimentation, la surverse et la sousverse ont été mesurées (Tableau XXXIV). Pour chaque configuration, les débits de surverse et de sousverse sont mesurés par empotage, et le débit d'alimentation déduit des résultats Eq.(86).

$$Q_{alim} = Q_{surverse} + Q_{sousverse} \quad (85)$$

Avec Q_{alim} , le débit d'alimentation ($L.s^{-1}$), $Q_{surverse}$, le débit de surverse ($L.s^{-1}$) et $Q_{sousverse}$, le débit de sousverse ($L.s^{-1}$).

Chaque test correspond à une configuration différente de l'hydrocyclone comme décrit dans le matériels et méthodes (Tableau XXXIV).

Tableau XXXIV Étude des débits pour différentes configurations d'hydrocyclones

n° Test	P (bar)	$Q_{sousverse}$ (L/s)	$Q_{surverse}$ (L/s)	Q_{alim} (L/s)	% sousverse	% surverse
1	1	0,38	0,08	0,46	82,5%	17,5%
2	1	0,32	0,25	0,57	56%	44%
3	1	0,33	0,06	0,38	85%	15%
4	1	0,11	0,07	0,18	60%	40%
5	1	0,16	0,13	0,27	58%	42%
6	1	0,08	0,25	0,34	24%	76%

Cette étude de débit a permis de vérifier la formation de la colonne d'air et du vortex ascendant au sein de l'hydrocyclone ainsi que d'avoir un ordre d'idée des conditions d'initialisation à introduire dans la simulation. Le calcul de l'efficacité, E, a été réalisé à l'aide des deux formules suivantes. Les résultats sont présentés dans la Figure 107.

$$E = \frac{masse_{sousverse}}{masse_{sousverse+surverse}} \quad (92)$$

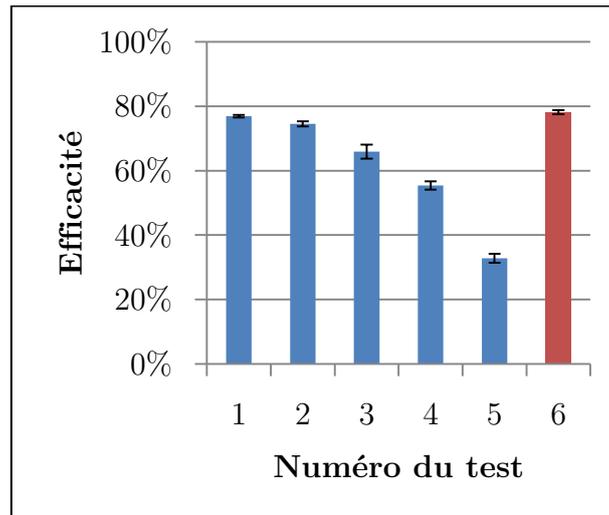


Figure 107 Efficacité des différentes configurations de l'hydrocyclone

L'effet de chacun des paramètres étudié (Angle, L, Du, Do ...) est calculé par analyse statistique. L'analyse de la variance montre qu'il y a des différences significatives entre les tests, mais pas entre les répétitions permettant de valider la répétabilité de l'utilisation de l'hydrocyclone. Les résultats de significativités pour chacun des paramètres de configuration sont présentés dans le Tableau XXXV.

Tableau XXXV Analyse statistique de l'influence des paramètres de l'hydrocyclone sur l'efficacité de séparation

Paramètre	Significativité P(value)	Meilleure modalité
L	1,059 ⁻¹⁴ ***	L = 506 mm
Do	0,27	-
Di	0,27	-
Du	1.182e-05 ***	Du = 4,5 mm
Angle	2.264e-06 ***	Angle = 5°

Parmi les essais réalisés, seuls la longueur et le diamètre de sousverse (Du) ont un effet significatif sur l'efficacité de séparation. La meilleure configuration parmi celles à disposition au laboratoire est l'hydrocyclone du test n°6. Ses dimensions sont rappelées dans le Tableau XXXVI.

Tableau XXXVI Configuration de l'hydrocyclone du Test 6

D	L	Di	Du	Do	Angle	l
60	506	7	4,5	8	5°	25

Choix des conditions opératoires

La détermination des conditions opératoires a été réalisée en utilisant la configuration de l'hydrocyclone du test 6. Les débits et l'efficacité de séparation ont été évalués pour différentes pressions de fonctionnement (entre 0,5 et 2 bars). Les résultats en termes de débits sont présentés dans le Tableau XXXVII.

Tableau XXXVII Étude des débits pour différentes pressions de fonctionnement

n° Test	P (bar)	Q _{sousverse} (L/s)	Q _{surverse} (L/s)	Q _{alim} (L/s)	% sousverse	% surverse
6	0,5	0,06	0,21	0,27	77%	23%
6	1	0,09	0,27	0,35	75%	25%
6	1,5	0,11	0,32	0,43	75%	25%
6	2	0,11	0,35	0,46	75%	25%

Les efficacités présentées en Figure 108 montrent que les meilleurs résultats sont obtenus avec une pression de 2 bars.

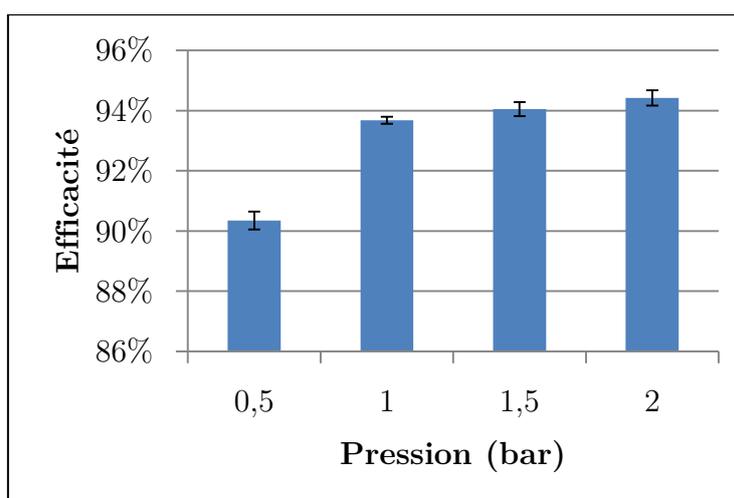


Figure 108 Efficacité de l'hydrocyclone en fonction de différentes pressions

Analyse des fractions de sousverse et surverse

Pour finir, afin de connaître la répartition des particules filtrantes entre la surverse et la sousverse, une analyse granulométrique est réalisée sur les échantillons (alimentation, sousverse et surverse). Les résultats sont présentés en Figure 109.

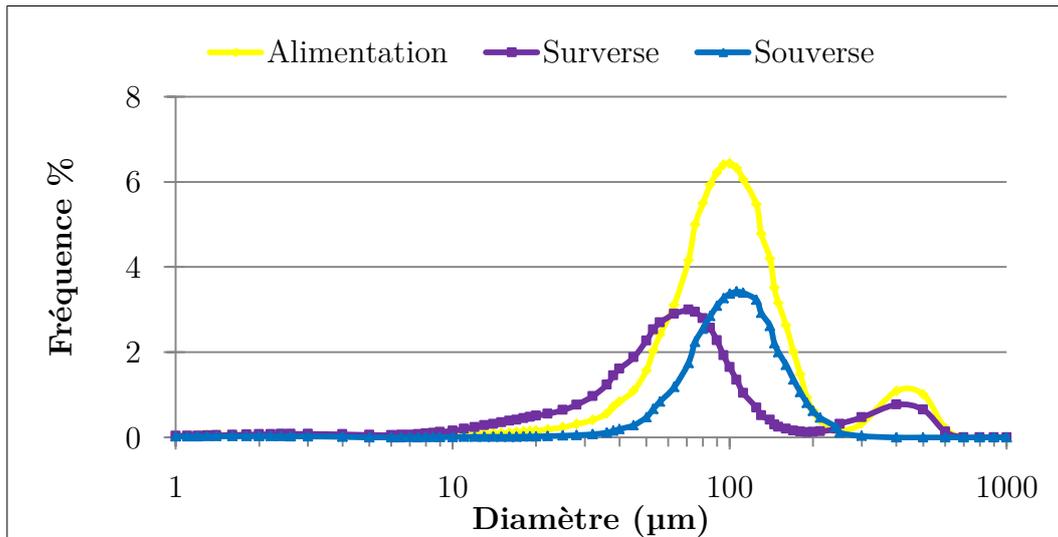


Figure 109 Distributions granulométriques des particules récupérées dans les différentes fractions de l'hydrocyclone

Dans les 6% de perte de Rilsan[®], il est retrouvé une distribution centrée sur 80 µm qu'il serait nécessaire de séparer dans la sousverse pour réduire au minimum les pertes en Rilsan[®]. Dans de nombreux systèmes industriels, comme dans l'industrie papetière, des hydrocyclones sont mis en série et batteries en parallèle. Ceci pourrait être le cas pour cet hydrocyclone. Il serait envisageable de mettre plusieurs hydrocyclones en série afin d'abaisser le taux de perte en Rilsan à une valeur inférieure à 1%. Dans le cas de la mise en série de 4 hydrocyclones, la pression à l'entrée du premier serait de l'ordre de 8 bars ; ce qui est technologiquement possible.

3.1.2 Modélisation HYDROCYCLONE DESIGN

Plusieurs tests ont été réalisés en adaptant les paramètres d'entrée afin d'obtenir des conditions de fonctionnement réalisables. Le test retenu est indiqué dans le Tableau XXXVIII. Suite aux résultats de distributions granulométriques qui montraient que les salissures avaient un diamètre compris entre 5 et 11 µm, le diamètre de coupure a été fixé à 5 µm.

Les résultats de configurations optimales obtenus par HYDROCYCLONE DESIGN sont présentés dans le Tableau XXXIX.

Tableau XXXVIII Paramètres d'entrée du logiciel HYDROCYCLONE DESIGN

GRANDEURS	SYMBOLE	TEST
Débit entrée (m ³ /s)	Q _e	5 x 10 ⁻⁴
Concentration (v/v)	C ₁	0,01
Viscosité phase liq (SI)	μ	1 x 10 ⁻³
Densité phase liq (kg/m ³)	ρ _{liq}	1 x 10 ³
Densité solide (kg/m ³)	ρ _{sol}	1,14 x 10 ³
Taille médiane des particules solides (m)		26,28 x 10 ⁻⁶
Déviat ion géométrique standard des solides		1,7
Diamètre de coupure (m)	d ₅₀	5 x 10 ⁻⁶
Ratio volumique (surverse/sousverse)	R _f	0,48

Tableau XXXIX Configuration optimale théorique obtenue par HYDROCYCLONE DESIGN

Paramètres	Unités	TEST
E _T	-	0,9092
C _{overflow}	v/v	0,0017
C _{underflow}	v/v	0,0183
P	bar	3,4630
D	m	0,0287
D _u	m	0,0086
L	m	0,1436
D _o	m	0,0098
D _i	m	0,008
l	m	0,0115

3.1.3 Comparaison de l'hydrocyclone du TEST 6 et de DESIGN MODELER

		D (m)	L (m)	Di (m)	Du (m)	Do (m)	ϑ (°)	l (m)
A	TEST 6	0,06	0,506	0,007	0,0045	0,008	5	0,025
B	Hydrocyclone Design	0,0287	0,1436	0,008	0,0086	0,0098	20	0,0115
B/A	Rapports	0,48	0,28	1,14	1,91	1,23	4,00	0,46

Les dimensions de l'hydrocyclone optimisé sont éloignées de celles testées expérimentalement. Afin de réduire le seuil de coupure, il est nécessaire de réduire le diamètre D. Ici, il est divisé par 2.

3.2 La simulation par FLUENT

3.2.1 Le maillage

Les caractéristique du maillages sont précisées dans le Tableau XL.

Tableau XL Caractéristiques du maillage utilisé pour la modélisation

Nombre d'éléments	Nombre de nœuds	INCLINAISON			
		Maximum	Minimum	Moyenne	Ecart-type
1 283 479	1 307 956	0,77	$5,61 \times 10^{-3}$	$7,51 \times 10^{-2}$	0,10

Une analyse de la qualité du maillage doit être réalisée avant de lancer la simulation et cela passe par l'étude du "skweness", c'est-à-dire facteur de distorsion ou encore inclinaison de nos éléments du maillage. D'après les concepteurs du logiciel, la qualité est divisée en six catégories (Ansys, 2014), précisées dans le Tableau.

Tableau XLI Spectre du facteur de distorsion

Excellent à très bon	Bon	Acceptable	Mauvais à inacceptable
0-0,5	0,5-0,8	0,8-0,94	0,95-1

Dans la simulation effectuée, l'inclinaison maximale du maillage est de 0,77, ce qui confère une bonne qualité à ce dernier, et permet de lancer la simulation.

3.2.2 Modélisation de l'écoulement d'eau pure

Analyse de la convergence

La simulation avec de l'eau pure est une simulation monophasique, les résultats sont par conséquent considérés comme acceptables lorsque les résidus atteignent des valeurs de 10^{-3} .

La convergence des résidus est évaluée par deux paramètres :

- Les résidus atteignent la valeur de 10^{-3}
- Les grandeurs physiques atteignent un plateau

Après avoir atteint 10^{-3} , les valeurs des résidus restent stables, comme en témoigne la Figure 110. Afin de confirmer cette stabilité, 9000 itérations ont été réalisées.

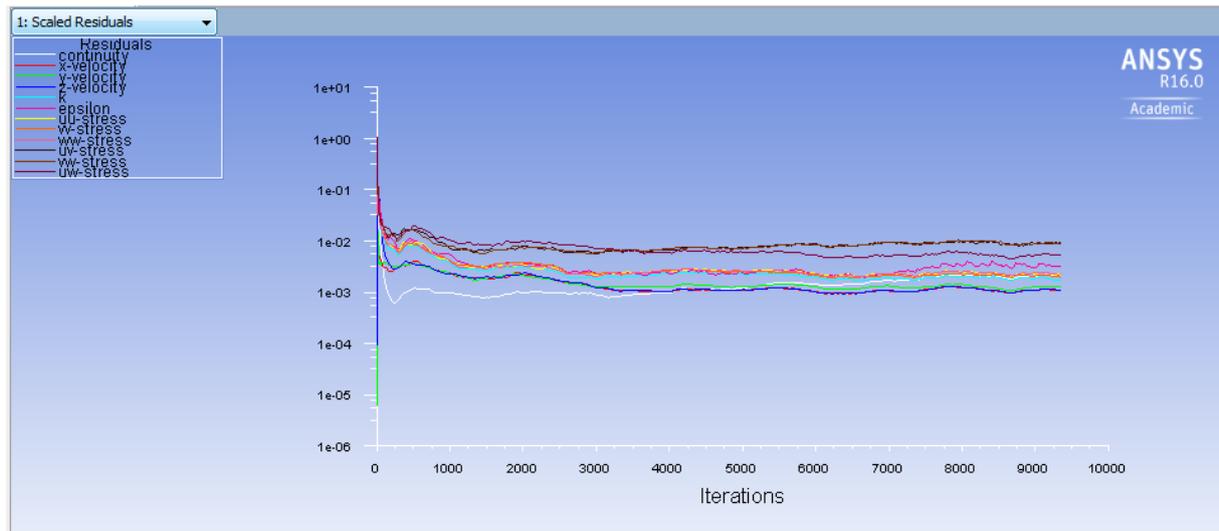


Figure 110 Convergence des résidus au cours des itérations

Les valeurs des résidus sont résumées dans le Tableau XLII.

Tableau XLII Valeurs de résidus de la modélisation par eau pure

TEST HYDROCYCLONE 3D-5	
Itérations	9335
Continuity	$2,2144 \times 10^{-3}$
x-vel	$1,0969 \times 10^{-3}$
y-vel	$1,3093 \times 10^{-3}$
z-vel	$1,0980 \times 10^{-3}$
K	$1,7040 \times 10^{-3}$
Epsilon	$3,1524 \times 10^{-3}$
uu-stress	$2,2039 \times 10^{-3}$
vv-stress	$1,9658 \times 10^{-3}$
ww-stress	$2,2157 \times 10^{-3}$
uv-stress	$9,0255 \times 10^{-3}$
vw-stress	$9,1530 \times 10^{-3}$
uw-stress	$5,2744 \times 10^{-3}$

La convergence est bien validée, l'objectif est maintenant d'analyser les résultats.

Analyse des résultats

La première étape consiste donc à comparer les bilans sur l'eau entre la simulation et les résultats obtenus par HYDROCYCLONE DESIGN. Cette comparaison est effectuée

et présentée dans le Tableau XLIII. Du point de vue du bilan de matière, la simulation par Fluent est semblable à celle d'Hydrocyclone Design.

Tableau XLIII Comparaison des résultats obtenus par la Simulation à ceux du logiciel Hydrocyclone design

	Q_Alimentation (kg/s)	Q_Surverse (kg/s)	Q_Souverse (kg/s)
HYDROCYCLONE DESIGN	0,5	0,26	0,25
SIMULATION	0,499	0,304	0,195
Ecart-type	0,1%	3,1%	3,9%

Dans un second temps, l'analyse de l'écoulement est réalisée. La pression est étudiée et est présentée en Figure 111.

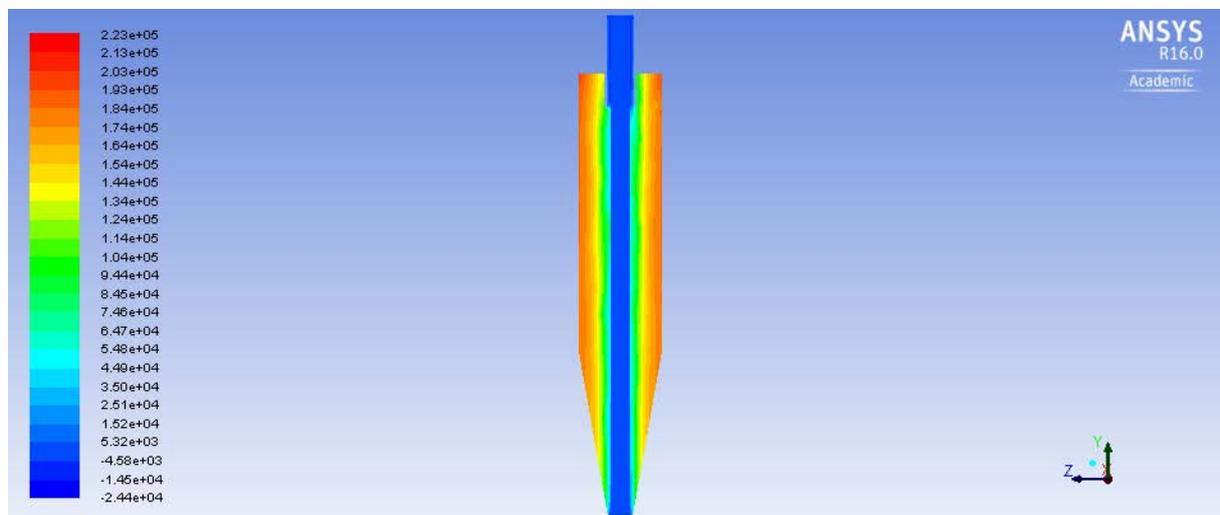


Figure 111 Profil de pression dans l'hydrocyclone

Les valeurs de pression sont plus fortes au niveau de la paroi de l'hydrocyclone et les valeurs les plus faibles sont retrouvées au centre, au niveau de la colonne d'air. La pression augmente dans la direction radiale du centre vers les parois de l'hydrocyclone. Ces résultats correspondent aux résultats obtenus par Murthy & Bhaskarb (2012) pour la modélisation et le fonctionnement des hydrocyclones.

L'analyse des vitesses axiales permet de vérifier que la modélisation prend en compte la formation d'un vortex ascendant au centre de l'hydrocyclone et un descendant au niveau des parois. Ces vitesses axiales sont représentées en Figure 112.

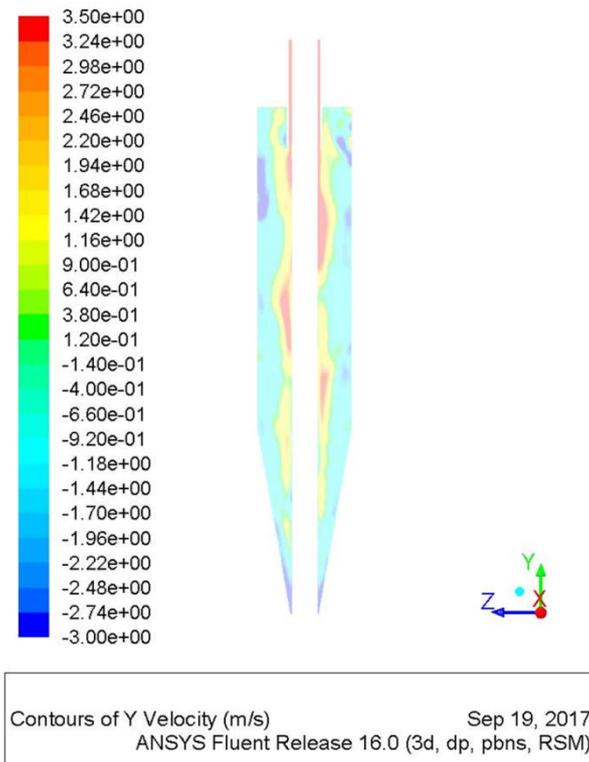


Figure 112 Profil de vitesses axiales au sein de l'hydrocyclone

Les zones en rouge sont des zones de fortes vitesses ascendantes et sont situées principalement au centre, autour de la colonne d'air. Celles en bleu correspondent aux fortes vitesses descendantes et sont situées majoritairement au niveau des parois de l'hydrocyclone. Ces résultats sont similaires aux résultats présentés par Murthy et Bhaskar (2012) et à la théorie de fonctionnement d'un hydrocyclone (Svarovsky, 1984). La vitesse tangentielle, qui résulte des forces centrifuges responsables de la séparation des particules dans l'hydrocyclone est une composante majeure de la trajectoire de ces dernières. L'analyse de cette vitesse est effectuée à différents niveaux de l'hydrocyclone et les résultats sont présentés en Figure 113. La position radiale 0 correspond au centre de la colonne d'air. La première partie de la courbe (entre $x=-0,003$ et $w=0$) présente une vitesse tangentielle nulle car il s'agit de la colonne d'air dans laquelle les écoulements ne sont pas modélisés. Les profils de vitesses obtenus sont caractéristiques des profils développés théoriquement et expérimentalement par Svarovsky (1984). La vitesse tangentielle augmente lorsque le diamètre de l'hydrocyclone diminue (Murthy & Bhaskarb, 2012; Svarovsky, 1984).

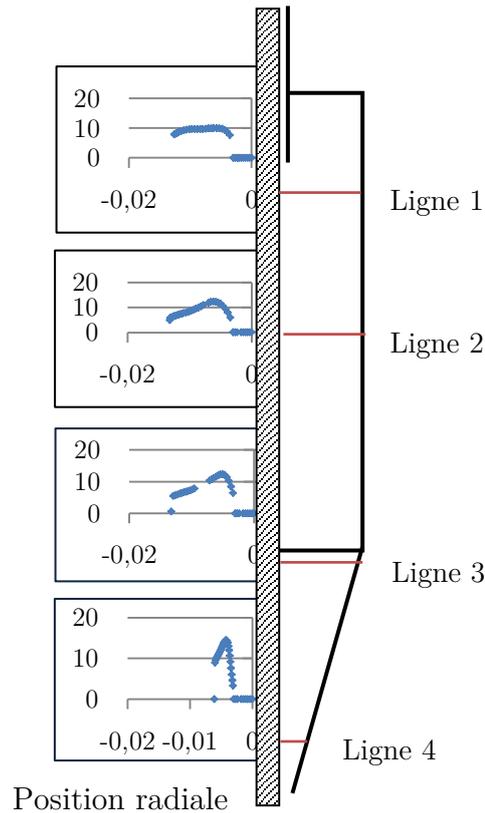


Figure 113 Vitesses tangentielles (m/s) en fonction des lignes de l'hydrocyclone étudié et de la position radiale

3.2.3 Modélisation de la séparation de particules (Impuretés et Rilsan®)

Analyse de la convergence

De la même manière que précédemment la convergence de cette partie de simulation a été validée.

Analyse des résultats

Les profils de vitesse et de pression ainsi que le bilan sur l'eau sont identiques à ce qui a été obtenu précédemment. En revanche, la trajectoire et la répartition des particules dans l'hydrocyclone peuvent être étudiées.

La simulation représente bien une séparation des particules entre la sousverse et la surverse en fonction du diamètre des particules et de leur densité. En effet, comme il est possible d'observer sur la Figure 114, les particules filtrantes de 28 μm de diamètre, sont évacuées par le bas de l'hydrocyclone. Cet hydrocyclone séparerait entièrement les Rilsan® dans la sousverse. Les trajectoires des particules de Rilsan® à l'intérieur de l'hydrocyclone sont présentées en Figure 115. D'après la Figure 114, les résidus de 4 μm

sont également aussi évacués par la sousverse. Les Rilsan® seraient donc mal nettoyés. Les débits de séparation sont précisés dans le Tableau XLIV.

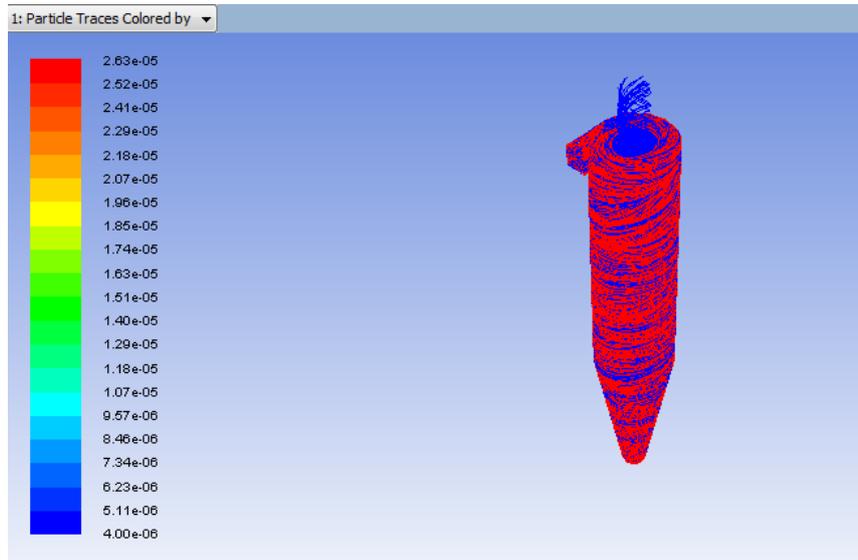


Figure 114 Représentation de la séparation des particules en fonction de leur diamètre

Tableau XLIV Séparation des Rilsan® et des impuretés par l'hydrocyclone

	Surverse		sousverse		Alimentation (kg.m ⁻³)
	(kg.m ⁻³)	%	(kg.m ⁻³)	%	
Total	1,02	-	28,1	-	29,12
Particules filtrantes	0	0	16,016	100	16 016
Résidus	1,02	8	12 084	92	13 104

Dans un premier temps, il serait intéressant de simuler l'hydrocyclone qui rejette 6% de particules de Rilsan® pour évaluer la correspondance des résultats expérimentaux avec la simulation. Dans un deuxième temps, le diamètre de coupure pourrait être élevé à 10-15µm pour la simulation sachant que lors de l'optimisation de l'hydrocyclone avec le logiciel HYDROCYCLONE DESIGN, le diamètre de coupure avait été imposé à 5 µm. Enfin, l'hydrocyclone optimisé devra être testé dans des conditions réelles.

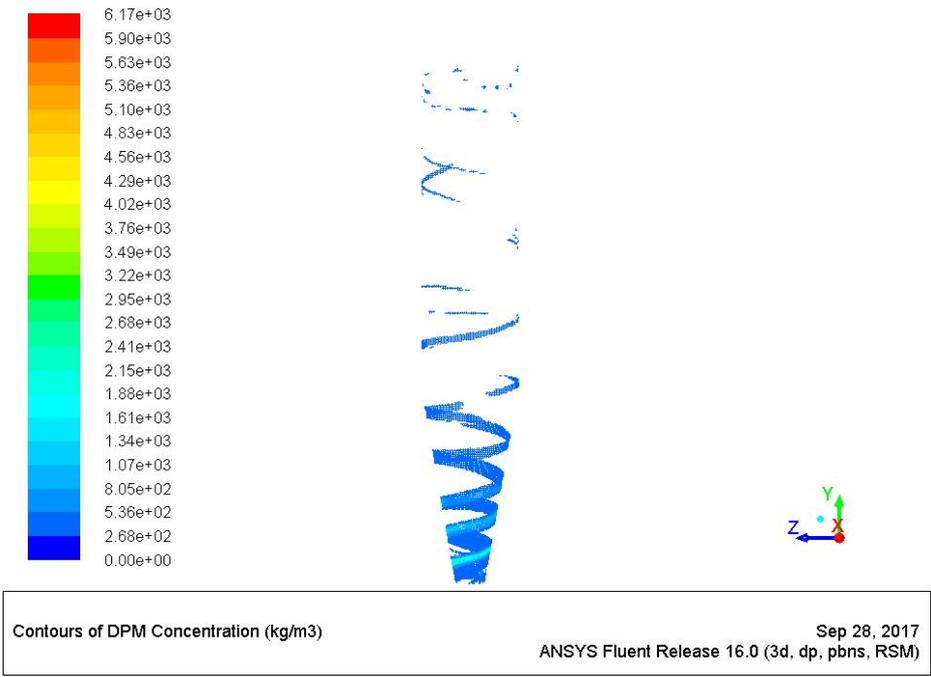


Figure 115 Trajectoires des particules de Rilsan®

CHAPITRE 4 ETUDE DE NOUVEAUX MEDIA
FILTRANTS NON-TISSES

CHAPITRE 4 ETUDE DE NOUVEAUX MEDIA FILTRANTS NON-TISSES

Les media non-tissés en filtration liquide sont principalement utilisés pour la préfiltration ou en tant que matériau support du media filtrant. Le développement et les améliorations des techniques de fabrication des non-tissés alliés à une recherche de membranes ayant moins de problèmes de colmatage et des débits plus importants amènent à envisager les non-tissés dans le domaine de la microfiltration des liquides. En effet, la structure des non-tissés ; forte porosité, pores interconnectés, etc. ; en font de bons candidats pour le développement de nouveaux filtres. Dans cette partie, différentes techniques de fabrication de non-tissés sont testées et les media filtrants sont caractérisés afin d'évaluer leur possible utilisation pour la microfiltration des vins.

1 Étude de nouveaux media Meltblown

Un des aspects du projet CLARIFIL est de tenter de produire des media classiques Meltblown adaptés à la clarification des liquides et ayant des dimensions de pores plus petites. Tous les media présentés dans cette partie ont été fournis par le CETI. Les comparaisons sont effectuées par rapport aux valeurs de perméabilité à l'eau et de dimension de pores.

1.1 Meltblown classique

L'objectif de cette partie est de caractériser des media fabriqués par procédé Meltblown classique, fabriqués en PP et PVDF, et de déterminer quels sont les paramètres de fabrication permettant de réduire la taille des pores en conservant une forte perméabilité à l'eau. Les paramètres testés sont : la masse surfacique, le type d'empilement des couches de Meltblown successives et la vitesse de l'air.

Les résultats de dimensions de pores et de perméabilité à l'eau sont présentés dans le Tableau XLV.

Tableau XLV Résultats de caractérisation des media Meltblown

Modalité testée	Dimension de pores (μm)			Perméabilité à l'eau ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$)	
	Min	Moy	Max		
Influence de la masse surfacique					
10 g/m^2	$11,2 \pm 0,7$	$17,4 \pm 1,1$	$69,1 \pm 52,9$	10892 ± 490	
20 g/m^2	$5,7 \pm 0,6$	$9,0 \pm 0,2$	$93,3 \pm 30,0$	6060 ± 1152	
Influence de l'empilement ($60 \text{ g}/\text{m}^2$) et de la vitesse de l'air					
173 m/s	30 + 30	$7,7 \pm 1,9$	$12,3 \pm 1,9$	$73,9 \pm 55,1$	1402 ± 54
	40 + 20	$8,1 \pm 3,1$	$13,6 \pm 1,5$	$175,7 \pm 69,8$	1368 ± 234
	20 +20 +20	$5,8 \pm 2,7$	$9,7 \pm 0,3$	$103,1 \pm 34,8$	1142 ± 314
248 m/s	30 + 30	$9,4 \pm 3,0$	$12,6 \pm 3,2$	$94,6 \pm 17,5$	1214 ± 171
	40 + 20	$4,4 \pm 0,4$	$6,3 \pm 1,1$	$108,0 \pm 21,3$	1246 ± 83
	20 +20 +20	$9,9 \pm 0,3$	$12,4 \pm 0,7$	$93,3 \pm 20,3$	1000 ± 192

1.1.1 Influence de la masse surfacique

Des media de masse surfacique $10 \text{ g}/\text{m}^2$ et $20 \text{ g}/\text{m}^2$ ont été testés tous les autres paramètres de fabrication étant identiques. Une diminution d'un facteur 2 de la masse surfacique entraîne une réduction de perméabilité d'un facteur 1,8 ($10892 \pm 490 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour $10 \text{ g}/\text{m}^2$ et $6060 \pm 1152 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour $20 \text{ g}/\text{m}^2$). Ce résultat était prévisible, car l'augmentation de la masse surfacique entraîne également une augmentation de l'épaisseur du media. Pour l'échantillon à $10 \text{ g}/\text{m}^2$, l'épaisseur est de $157 \mu\text{m}$, tandis que pour celui de masse surfacique $20 \text{ g}/\text{m}^2$ elle est de $277 \mu\text{m}$ (rapport de 1,76). Les rapports semblables entre les perméabilités et l'épaisseur permettent de penser que la réduction de la perméabilité est directement liée à l'augmentation des pertes de charge (loi de Darcy) et que le dépôt de fibres serait identique sur toute l'épaisseur.

La première remarque en voyant ces résultats est qu'entre deux échantillons sur le même media, les valeurs de dimension de pores minimum et moyenne sont proches tandis qu'il existe une grande variabilité concernant la taille de pores maximale. L'augmentation de la masse surfacique entraîne une diminution de la dimension moyenne des pores. Elle est de $17 \pm 1 \mu\text{m}$ pour le media à $10 \text{ g}/\text{m}^2$ et est réduite à $9 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (rapport de 1,88) pour celui à $20 \text{ g}/\text{m}^2$.

La porosité, ε , d'un media poreux est définie comme étant :

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} = 1 - \frac{V_{solide}}{V_{total}} \quad (93)$$

Avec V_{vide} , le volume de vide (m^3), V_{solide} , le volume de solide (m^3) et V_{total} , le volume total du media (m^3).

Pour une unité de surface arbitraire notée A, avec E l'épaisseur du media (m) :

$$V_{solide} = \frac{(Masse\ surfacique \times A)}{\rho_{matériau}} \quad (94) \quad \text{et } V_{total} = A \times E \quad (95)$$

Avec $\rho_{matériau}$, la masse volumique du matériau ($kg.m^{-3}$).

La combinaison des équations (93)(94)(95) montre la corrélation entre la masse surfacique et la porosité du media non-tissé.

$$\varepsilon = 1 - \frac{Masse\ surfacique}{\rho_{matériau} \times E} \quad (96)$$

De ce fait, pour un même matériau, lorsque la masse surfacique augmente, la porosité diminue.

Dans la littérature, différents modèles ont été énoncés pour évaluer théoriquement la valeur du rayon de pore moyen d'un non-tissé en fonction des caractéristiques physiques de ce dernier (Goeminne, 1974; Rawal, 2010; Simmonds et al., 2007; Wrotnowski, 1962, 1968). Le modèle énoncé par Simmonds et al. (2007) montre une très bonne corrélation entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées par porométrie. Les media testés sont des non-tissés Spunbond de l'entreprise DuPont.

$$D_{p,mean} = \frac{\pi D_f}{8(1 - \varepsilon)} \quad (97)$$

Avec $D_{p,mean}$, la dimension moyenne des pores (m) et D_f le diamètre de fibre (m).

Donc le diamètre moyen de pore est directement relié à la taille des fibres et à la porosité du media. En combinant les équations (96) et (97), le lien entre le rayon moyen des pores, r (m), du media non-tissé et la masse surfacique est mis en évidence.

$$r = \frac{D_f}{4 \left(\frac{Masse\ surfacique}{\rho_{matériau} \times E} \right)} \quad (98)$$

Pour un même matériau, dans le cas où le diamètre des fibres est considéré constant (absence de modification du procédé de fabrication), une augmentation de la masse surfacique entraîne une diminution du rayon moyen des pores.

L'augmentation de la masse surfacique augmente le nombre total de fibres déposées. La probabilité qu'une fibre se dépose au milieu d'un pore est donc supérieure ; ce qui entraîne une diminution de la dimension moyenne des pores du media. Cependant, nous avons vu qu'il y avait un respect de la loi de Darcy entre l'épaisseur et la perméabilité ; ce qui tendait à faire penser que la dimension des pores n'était pas réduite. Les débits sont très importants sur ce type de media et il est possible que les valeurs mesurées soient essentiellement dues aux très gros pores observés. Une distribution plus resserrée serait souhaitable sur ces media filtrants.

Lors de la fabrication du media, il faut donc trouver un compromis entre la dimension des pores et la masse surfacique.

1.1.2 Influence du type d'empilement

L'influence de l'empilement de couches de Meltblown a également été étudiée. Pour cette série de media, la masse surfacique est fixée à 60 g/m² et tous les autres paramètres de fabrication sont identiques. Trois configurations sont comparées : 30+30, 40+20 et 20+20+20g/m². L'empilement en trois couches de 20 g/m² semble entraîner une réduction de la perméabilité. Cependant la variabilité entre échantillons ne permet pas de conclure à une influence significative.

Une nouvelle fois, les valeurs de dimension de pores minimum et moyenne sont relativement proches tandis qu'il existe une grande variabilité concernant la dimension de pores maximale. Sans la présence de ces larges pores, l'empilement de trois couches de 20 g/m² semble être l'empilement réduisant le plus la dimension des pores moyenne.

1.1.3 Influence de la vitesse de l'air

La vitesse de l'air à la sortie de la filière peut également avoir une influence sur le media de fibres formé (Russell, 2007).

Pour nos essais, la vitesse de l'air est calculée en fonction des paramètres de fabrication par l'équation suivante :

$$Vitesse\ de\ l'air = \frac{Débit\ d'air}{2 \times air\ gap \times largeur\ de\ travail} \quad (99)$$

Avec la vitesse de l'air (m.s⁻¹), l'air gap (m), la largeur de travail (m) et le temps (s).

L'air gap est l'ouverture de l'orifice d'arrivée d'air, il est exprimé en mètre. Le coefficient 2 correspond au fait qu'il y a un air gap de chaque côté de la sortie de filière.

La variation de la vitesse est ici liée à une augmentation de débit d'air, les autres paramètres étant gardés constants.

L'augmentation de la vitesse de l'air, de 173 à 248 m/s semble provoquer la diminution de la perméabilité, cependant la variabilité des échantillons testés ne permet pas de conclure à une différence significative.

Comme pour les analyses précédentes, les media formés présentent une large hétérogénéité en termes de dimension de pores avec des diamètres minimum et moyen de pores proches et une taille maximale très importante et variable selon les échantillons.

Dans le procédé Melblown, il y a deux façons d'augmenter la vitesse de l'air, soit en diminuant la taille de l'arrivée d'air (air gap) soit en gardant le même air gap mais en augmentant le débit d'air. Selon ces deux options, l'effet sur le media est différent.

D'après les expériences de Haynes sur un pilote de Meltblowing, la variation de la vitesse de l'air induite par la variation de l'air gap n'a pas d'influence sur le diamètre des fibres. Ces essais ont été réalisés avec des vitesses de $\approx 13\,200$ m/min et $\approx 31\,200$ m/min, qui sont considérées comme des valeurs de la limite haute des vitesses d'air (Haynes, 1991; Haynes, 1987). D'autre part, dans la littérature il est rapporté que l'augmentation du débit d'air entraîne une diminution de la taille des fibres et de la taille des pores (Lee & Wadsworth, 1990). Dans ces travaux, lorsque le débit d'air est doublé, la taille moyenne des fibres passe de $19,1 \pm 2,9$ μm (à faible débit d'air) à $9,9 \pm 3,1$ μm (fort débit d'air), et le diamètre de pore moyen passe de $48,1$ μm à $29,3$ μm . Haynes confirme ces observations en montrant que lorsque l'air gap est gardé constant et la vitesse augmentée en augmentant le débit d'air, le diamètre des fibres diminue et cette diminution n'est pas linéaire (Haynes, 1991). Aucune mesure de taille de pores n'a été réalisée dans ces travaux.

Dans la gamme de vitesse de l'air testée (173 et 248 m/s) avec un débit de polymère de 1g/min, les résultats sur les media ne montrent pas la même évolution en termes de diamètre de pores que celle attendue au regard du graphique de Haynes et al. (1991). Les courbes sont propres à chaque polymère et comme vu sur le graphique de Haynes et al. (1991), pour une vitesse d'air et un débit de polymère au-dessus d'une certaine valeur, le diamètre des fibres n'est pas impacté par l'augmentation de la vitesse de l'air. Cela pourrait expliquer pourquoi il n'y a pas de différence significative entre les deux vitesses de l'air testées.

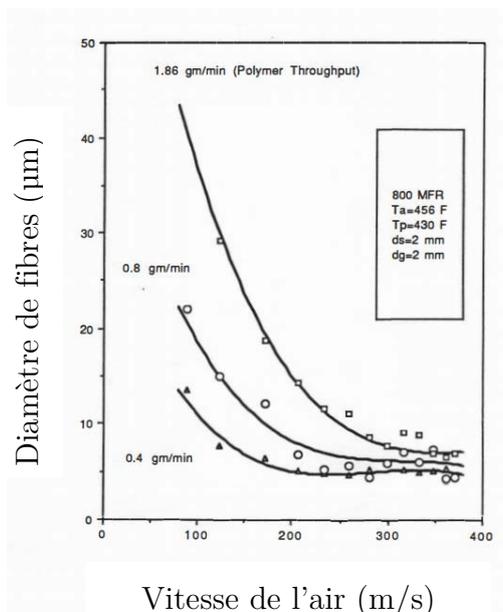


Figure 116 Influence de la vitesse de l'air sur le diamètre moyen des fibres pour différents débits de polymère (Extrait de Haynes, 1991)

Dans la gamme de vitesse de l'air testée (173 et 248 m/s) avec un débit de polymère de 1g/min, les résultats sur les media ne montrent pas la même évolution en termes de diamètre de pores que celle attendue au regard du graphique de Haynes et al. (1991). Les courbes sont propres à chaque polymère et comme vu sur le graphique de Haynes et al. (1991), pour une vitesse d'air et un débit de polymère au-dessus d'une certaine valeur, le diamètre des fibres n'est pas impacté par l'augmentation de la vitesse de l'air. Cela pourrait expliquer pourquoi il n'y a pas de différence significative entre les deux vitesses de l'air testées.

Aucune des variables testées n'a permis de diminuer de façon significative les dimensions de pores des media Meltblown. Ces media pourront être utilisés comme couche support pour un non-tissé avec un diamètre de pores plus faible. Le choix a donc été fait d'étudier le procédé de Nano-Meltblown afin de réduire la dimension des pores et ainsi se rapprocher des dimensions de pores de la microfiltration.

1.2 Nano-Meltblown

La fabrication des media appelés « Nano-Meltblown » consiste en un dépôt d'une couche de fibres de plus petit diamètre, obtenue par l'utilisation d'une filière modifiée de Meltblown, déposée sur un non-tissé Meltblown classique. Dans la littérature, les diamètres moyens de fibres obtenus par ce type de filière modifiée vont de 0,5 à 1,3 µm (Zhuang et al., 2013) (contre 2 – 7 µm en moyenne pour les procédés Meltblown

classiques (Hutten et al., 2007)) Trois paramètres sont testés : la masse surfacique, la vitesse de l'air et la distance entre la filière et le collecteur (DCD). Les résultats sont présentés dans le Tableau XLVI.

Tableau XLVI Résultats de caractérisation des Nano-Meltblown

Modalité testée	Dimension de pores (μm)			Perméabilité à l'eau ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$)
	Min	Moy	Max	
Influence de la masse surfacique				
4 g/m^2	$6,3 \pm 0,02$	$11,9 \pm 1,1$	$89,4 \pm 30,9$	1609 ± 916
8 g/m^2	$6,6 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,9$	$171,1 \pm 76,3$	2525 ± 810
Influence de la vitesse de l'air				
4160 m/min	$8,0 \pm 2,8$	$11,0 \pm 3,4$	$113,8 \pm 24,9$	2980 ± 793
4457 m/min	$10,6 \pm 0,8$	$12,8 \pm 0,9$	$105,2 \pm 3,4$	3143 ± 1538
Influence de la DCD				
100 mm	$8,0 \pm 2,8$	$11,0 \pm 3,4$	$113,8 \pm 24,9$	2980 ± 793
150 mm	$6,6 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,9$	$171,1 \pm 76,3$	2525 ± 810

Le premier paramètre étudié est l'influence de la masse surfacique de la couche de Nano-Meltblown sur la perméabilité et la dimension des pores des media. Deux modalités sont testées : une couche de 4 g/m^2 et une couche de 8 g/m^2 , toutes deux déposées sur un media de masse surfacique 20 g/m^2 .

En termes de dimension de pores, il n'y a pas de différence significative entre les deux media. La présence de gros pores est mesurée pour ces échantillons. Pour la perméabilité, il n'y a pas de différence significative entre les valeurs trouvées. La variabilité des media ne permet pas trouver une influence significative de la masse surfacique de la couche de Nano-Meltblown dans la gamme testée.

Comme pour le procédé Meltblown classique, l'influence de la vitesse de l'air est analysée. Ici aussi, la vitesse de l'air est liée à une augmentation du débit d'air. Dans les conditions testées, la vitesse de l'air n'influence ni la perméabilité ni la dimension de pores. Les écarts-types importants reflètent l'hétérogénéité des media ainsi formés.

La DCD désigne la distance entre la filière et le collecteur. Dans la gamme testée, cette distance n'a pas d'influence sur la perméabilité et sur les dimensions des pores. Une nouvelle fois les media formés ne sont pas homogènes entraînant de larges écarts-types dans les valeurs mesurées. Dans la littérature, Lee et Wadsworth ont montré que les variations de DCD entre 160 et 300 mm n'avaient pas d'impact significatif sur le diamètre de fibres. Toutefois, la mesure des diamètres moyens et maximum des pores des media ainsi formés a montré qu'une augmentation de DCD entraîne une

augmentation de la dimension des pores, possiblement liée à une organisation de dépôt différente (Lee & Wadsworth, 1990).

Quelques conclusions générales sur les media en Meltblown peuvent être indiquées : il existe une très grande variabilité sur les diamètres de pores maximum suivant les échantillons ; quelles que soient les conditions testées, les diamètres de pores minimum obtenus sont autour de 4 μm . A l'échelle des échantillons testés, les variabilités sont très grandes. D'autres procédés de fabrication doivent être envisagés pour diminuer la dimension des pores. En termes de procédés de fabrication de non-tissés en voie fondue (Spunbond et Meltblown), de nouvelles techniques pourraient permettre de réduire la dimension des pores et l'étendue de la distribution granulométrique. C'est le cas du procédé « air-blowing ». Similaire au procédé de Melt-blowing, ce procédé ne forme pas de fibres à partir d'une solution de polymère fondu, mais à partir d'une solution de polymère en suspension dans un solvant volatil. Diverses fibres de polymères naturels et synthétiques ont déjà été produites par cette technique (PMMA, PS, PLA, PAN et cellulose) dont les diamètres peuvent être inférieurs au micron (0,4 à 2 μm selon le matériau) (Medeiros et al., 2009; Sinha-Ray et al., 2010; Zhang et al., 2009; Zhuang et al., 2012). Zhuang et son équipe de chercheurs ont étudié l'utilisation de ce type de media fibreux en PVDF pour la microfiltration liquide (Zhuang et al., 2013). Les media obtenus présentent une taille moyenne de fibres de 0,16 μm , mais les dimensions de pores, mesurées par poromètre à écoulement capillaire, sont encore élevées : 3,30 μm en moyenne avec des tailles maximales à $\approx 7 \mu\text{m}$.

Les media en non-tissés sont classiquement développés pour la filtration de l'air. Or pour ce type de filtration, la dimension des pores est un paramètre moins important que la surface développée par les fibres, ce qui explique pourquoi elle n'est que rarement mesurée.

D'autres techniques permettant de fabriquer des fibres de diamètre inférieur au micromètre sont également en plein essor. C'est le cas de l'électrospinning. Le développement de nouveaux media filtrants formés par électrospinning pour la filtration liquide est l'objet de la suite de ce chapitre.

2 Nouveaux media formés par électrospinning

Les media filtrants formés par électrospinning sont de plus en plus étudiés en tant qu'alternative aux membranes de filtration classiques (Bazargan et al., 2011; Homaeigohar et al., 2010; Liu et al., 2013; Wang et al., 2013). Dans cette partie, les media biosourcés en polyamide 11 formés par électrospinning développés par l'ICPEES

dans le cadre du projet CLARIFIL sont caractérisés afin d'évaluer leur possibilité d'utilisation pour la microfiltration des liquides et plus particulièrement du vin.

2.1 Analyse préliminaire du « support Spunbond »

Les media développés par l'ICPEES sont composés de deux couches : un voile d'électrospinning déposé sur un media non-tissé en Spunbond servant de support, noté dans la suite de ce manuscrit « support Spunbond ». Ce support sert de renfort mécanique au media filtrant, la couche d'électrospinning étant très fragile. L'utilisation de support Spunbond est largement décrite dans la littérature (Desai et al., 2009; Homaeigohar et al., 2010; Liu et al., 2013; Wang et al., 2012; You et al., 2013). Les pertes de charge induites par ce media sont considérées comme négligeables face à celles induites par la couche filtrante d'électrospinning.

Le media Spunbond est fourni par le CETI. Il est composé de polyamide 11, de masse surfacique 40 g/m², et est calandré. Afin de vérifier que le media en Spunbond n'a pas d'impact sur la rétention et que le voile d'électrospinning sert de couche filtrante, les caractéristiques du Spunbond sont présentées dans cette partie.

Le media est observé par scanner et par imagerie MEB Figure 117.

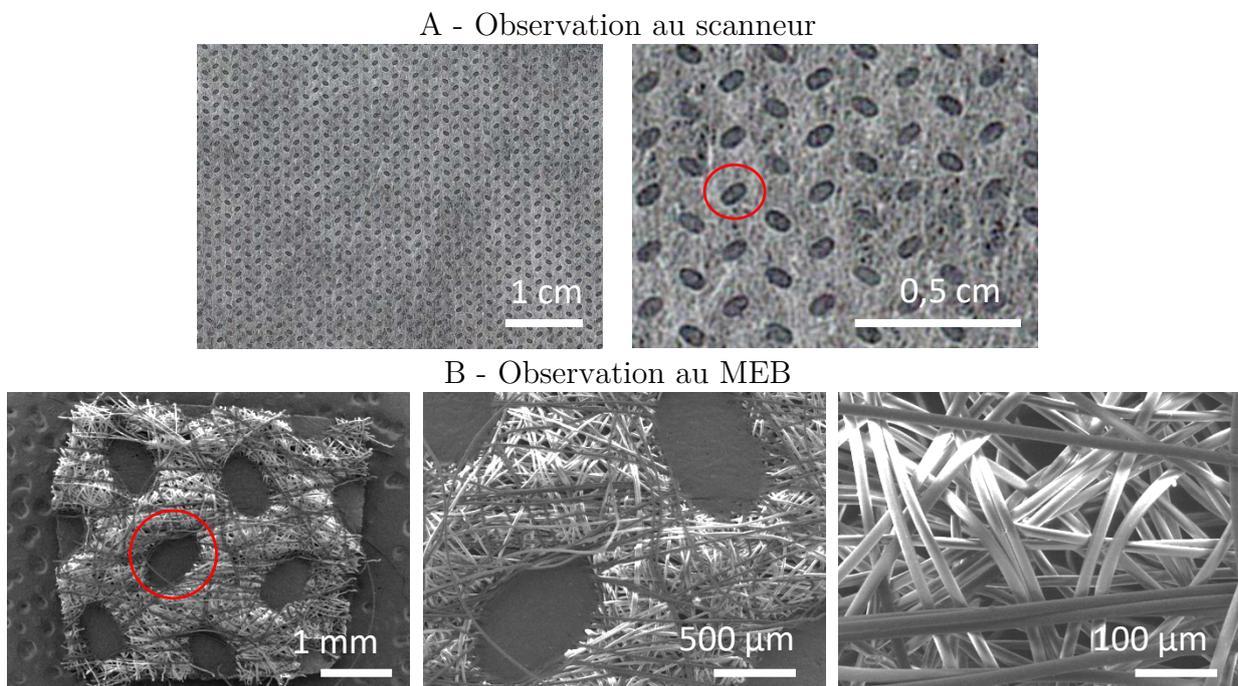


Figure 117 Observation du support Spunbond

Les marques de soudure laissées par le calandrage à chaud sont visibles au niveau des deux types d'observations et sont entourées par un cercle rouge. En dehors de ces

marques, le diamètre des fibres qui composent le media est évalué à $15 \pm 1,5 \mu\text{m}$. L'épaisseur du media est mesurée par image MEB en coupe transversale et donne une valeur de $216 \pm 44 \mu\text{m}$. La porosité calculée est de $\approx 82 \%$.

2.2 Influence du diamètre des fibres

Dans le procédé d'électrospinning, différents paramètres permettent de faire varier le diamètre des fibres. Afin d'étudier l'influence du diamètre des fibres sur les propriétés de filtration, l'ICPEES a fourni deux types de non-tissés, noté D100 et D500 (Figure 118). Pour chaque type de media, 6 échantillons ont été fabriqués en PA11 et analysés.

Les mesures de diamètre de fibres et d'épaisseur ont été réalisées à l'ICPEES par analyse d'images.

Les media formés par électrospinning D100 présentent un diamètre de fibre de $100 \pm 25 \text{ nm}$, tandis que les D500 ont un diamètre de $491 \pm 199 \text{ nm}$. Afin de comparer les deux media filtrants, il est également important qu'ils aient la même épaisseur. Les couches d'électrospinning D100 et D500 ont une même épaisseur de $11,5 \pm 3,8 \mu\text{m}$. Les media ont donc une épaisseur totale de $228 \pm 68 \mu\text{m}$.

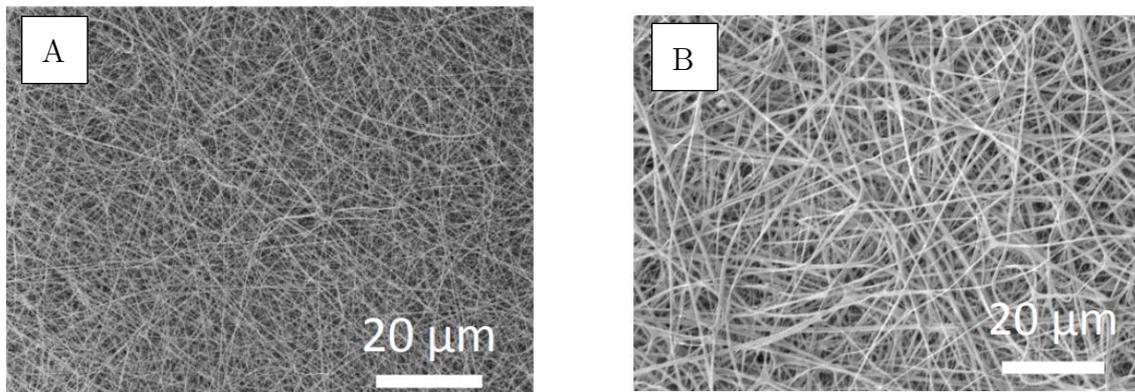


Figure 118 Observation MEB des media D100 (A) et D500 (B)

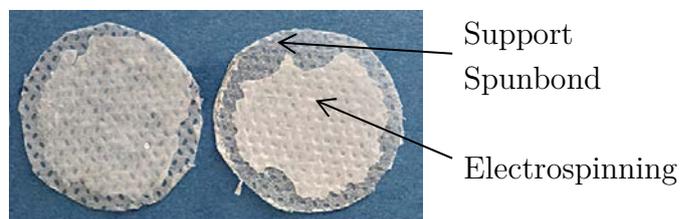


Figure 119 Echantillons de media électrospinnés D100 après analyse de dimension de pores



Figure 120 Echantillons de media électrospinnés D500 après analyse de dimension de pores

Pour les media D100, les échantillons sont très fragiles comme en témoignent les images en Figure 119. Les résultats en termes de dimensions de pores et de perméabilité ne sont pas exploitables.

Les media D500 sont plus résistants et ne montrent pas d'altération après les expérimentations (Figure 120). Ainsi, seuls les résultats sur les media D500 seront présentés pour la plupart des mesures.

La distribution de dimension de pores des media D500 est présentée en Figure 121. La dimension moyenne est de 1,5 μm et la distribution est centrée sur cette valeur ; les pores ont un diamètre compris entre 1,2 et 2,5 μm .

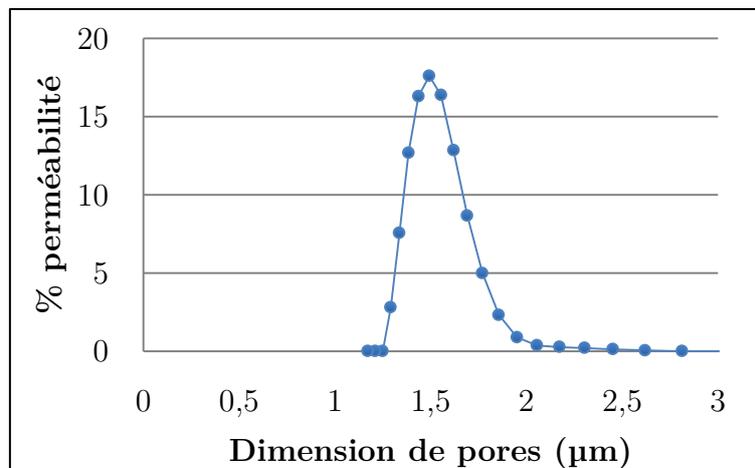


Figure 121 Mesure de pométrie des media D500 formés par électrospinning

L'influence du diamètre des fibres sur la dimension des pores a été étudiée par Wang et al. (2012) pour différents polymères. La Figure 122 montre le diamètre moyen et maximum des pores en fonction des diamètres de fibres, pour un media formés par électrospinning de PAN d'épaisseur constante $100 \pm 10 \mu\text{m}$.

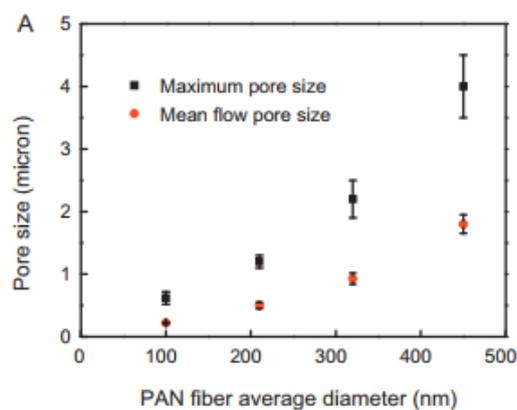


Figure 122 Influence du diamètre des fibres d'électrospinning sur le diamètre des pores (Wang et al., 2012)

Wang et al. obtiennent, pour une couche d'électrospinning composée de fibres de 500 nm, un diamètre moyen de pores de $\approx 1,7 \mu\text{m}$; ce qui est proche des valeurs obtenues pour nos essais (diamètre de pore moyen de $1,5 \mu\text{m}$). Le diamètre maximum obtenu pour leur électrospun en PAN est de $\approx 4 \mu\text{m}$, contre $\approx 2 \mu\text{m}$ pour les media en PA11. L'organisation des fibres, en plus de la taille des fibres, influence beaucoup la dimension des pores (Wang et al., 2012).

En ce qui concerne les mesures de perméabilité à l'eau, elle est de $20\,140 \pm 275 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ pour le media composé de fibres de 500 nm. En ce qui concerne les valeurs de perméabilité obtenues pour les media formés par électrospinning de PAN dont le diamètre des fibres est de $100 \pm 20 \text{ nm}$ et le diamètre moyen des pores de $0,22 \pm 0,01 \mu\text{m}$, elles sont du même ordre de grandeur ($\approx 17\,486 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) que celles mesurées pour les media D500, avec toutefois une importante différence au niveau du diamètre des pores (Wang et al., 2012). Dans les deux cas, la dimension de pores est mesurée par porométrie gaz/liquide.

Trouver les mêmes ordres de grandeur en termes de perméabilité peut être expliqué par le fait que quelle que soit la taille des fibres composant le media, la porosité est quasiment constante pour une forme de fibres donnée. Cette observation a été faite dans plusieurs travaux. Hussain et al. (2010) mesurent une porosité constante à $85 \pm 0,02$ pour un diamètre des fibres compris entre 150 à 3000 nm. Dans Wang et al. (2012), tous les media étudiés ont une porosité de $78 \pm 2 \%$ malgré une variation de diamètre de fibres allant de 100 et 500 nm. Zhou et al. (2016) calculent une porosité de 65% pour des diamètres de fibres variant de 960 à 1570 nm (Zhou et al., 2016). Lorsque le diamètre des fibres diminue, la dimension des pores diminue, mais leur nombre par unité de surface augmente. Cela expliquerait le fait que la porosité soit constante, quel que soit le diamètre des fibres.

2.3 Influence du traitement thermique

Les media formés par électrospinning sont très fragiles. Dans le cas de non-tissés classiques comme le Spunbond ou le Meltblown, les traitements thermiques sont largement utilisés afin de réduire l'épaisseur du media et lui apporter plus de résistance mécanique (Russell, 2007). Dans le cas présent, un traitement thermique est envisagé après fabrication des media formés par électrospinning afin de les renforcer mécaniquement. Différents paramètres sont testés dans le but de déterminer l'influence de chacun d'entre eux sur le media filtrant. Du point de vue de la filtration, cette influence est évaluée par les mesures de perméabilité et de dimension de pores.

2.3.1 Influence de la température du traitement thermique

La température du traitement thermique est choisie en fonction des caractéristiques du matériau qui compose le media filtrant. Le point de fusion du PA11 est d'environ 186 °C. La température appliquée au cours du traitement thermique doit donc être inférieure pour éviter de fondre le polymère et d'obtenir une structure dont la porosité serait très faible.

La société Arkema a indiqué que le PA11 est capable de reprendre la polymérisation à une température comprise entre la température de fusion du PA11 (186°C) et celle de transition vitreuse (45°C environ) afin de créer des points de contact entre les fibres. Ces expérimentations ont été faites en parallèle d'une autre étude où la température devait être supérieure à 115 °C. L'influence de la température au cours du traitement thermique a ainsi été étudiée à deux températures : 130 °C et 150 °C.

Pour les media D500, les résultats sont présentés en Figure 123.

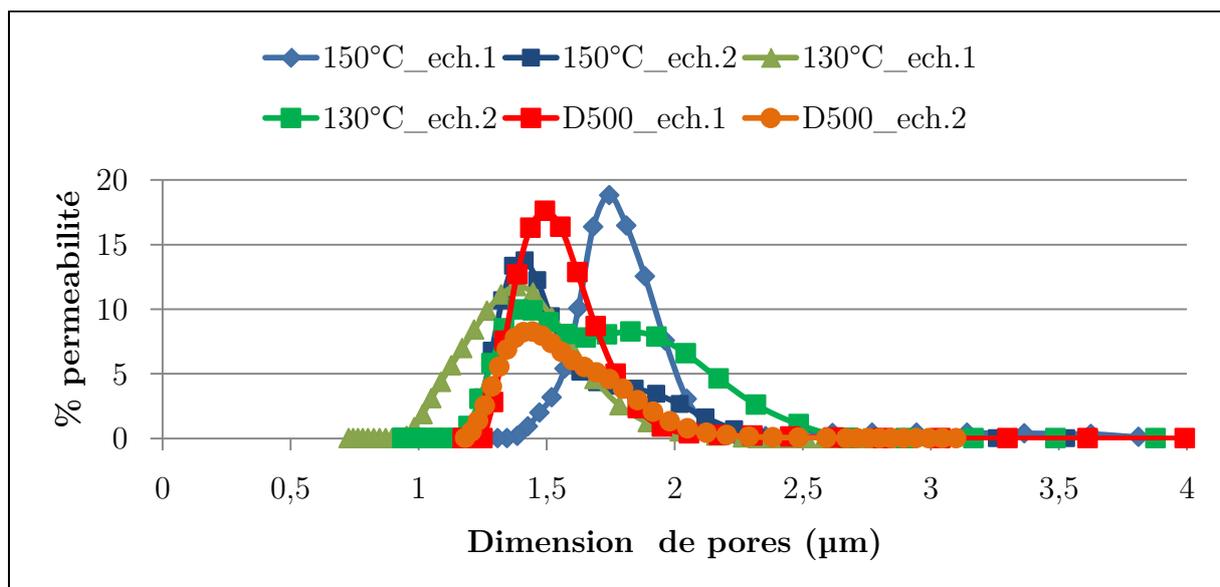


Figure 123 Influence de la température du traitement thermique sur la dimension des pores des media D500

La variabilité entre les échantillons ne permet pas de voir l'influence de la température du traitement thermique. Les courbes de distribution de dimension de pores après traitement thermique sont similaires à celles avant traitement thermique.

En ce qui concerne les perméabilités, la perméabilité du media témoin est de $20\,139 \pm 275$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, celle du media traité à 130 °C est de $22\,986 \pm 117$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ et celle du media traité à 150 °C est de $20\,532 \pm 1177$ L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. Il y a une différence

significative en termes de perméabilité pour les D500. Les media traités à 150 °C ne sont pas significativement différents du témoin tandis que ceux ayant subi un traitement à 130 °C présentent une plus forte perméabilité. De plus, l'écart entre les valeurs mesurées est faible. Au regard des résultats de distribution de dimension de pores analysée plus haut, il est difficile de confirmer que la différence de perméabilité soit liée à la température du traitement thermique, plutôt qu'à la variabilité des media induite par le procédé de fabrication.

L'influence de la température du traitement thermique a été étudiée par Li et al. (2013). Pour leur media électrospinné en PLA, le diamètre moyen des pores du media non traité est de 2,8 µm. Différentes températures sont testées, entraînant une diminution de la dimension des pores de 0,5 µm pour le traitement à 90°C et jusqu'à 1,9 µm pour le traitement à 105 °C. L'efficacité du traitement thermique semble très dépendante du polymère utilisé pour former les fibres. Le polyamide 11 est plus résistant thermiquement que le PLA ; ce qui peut expliquer ces différences.

2.3.2 Influence du temps de traitement thermique

Les résultats de l'influence du temps du traitement thermique sur la dimension des pores pour les media sont présentés dans le Tableau XLVII.

Tableau XLVII Influence de la durée du traitement thermique sur le diamètre des pores (D500) à une température de 150°C

Durée du traitement thermique	Dimension de pore moyenne (µm)
-	1,53 ± 0,01
1h	1,47 ± 0,12
3h	1,66 ± 0,19
6h	1,07 ± 0,05

Les traitements thermiques de 1h et 3h n'ont pas d'influence significative sur la dimension de pores. Le traitement à 6h permet de réduire significativement la taille des pores. L'analyse des perméabilités est présentée en Figure 124.

L'influence de la durée du traitement thermique a également été évaluée par Li et al. (2013) sur des media électrospinnés en PLA. Le diamètre moyen des pores du media non traité est de 2,8 µm. La dimension de pores diminue lorsque la durée du traitement thermique augmente, passant de 2,8 µm à 2,3 µm, pour un traitement de 30 minutes, 1,9 µm pour un traitement de 60 minutes, 1,4 µm pour un traitement de 90 minutes et 1,3 µm pour un traitement de 120 minutes. La dimension des pores a donc été divisée

par 2 avec un traitement de 2h pour ces media. Une nouvelle fois l'efficacité du traitement thermique semble très dépendante du polymère utilisé pour former les fibres.

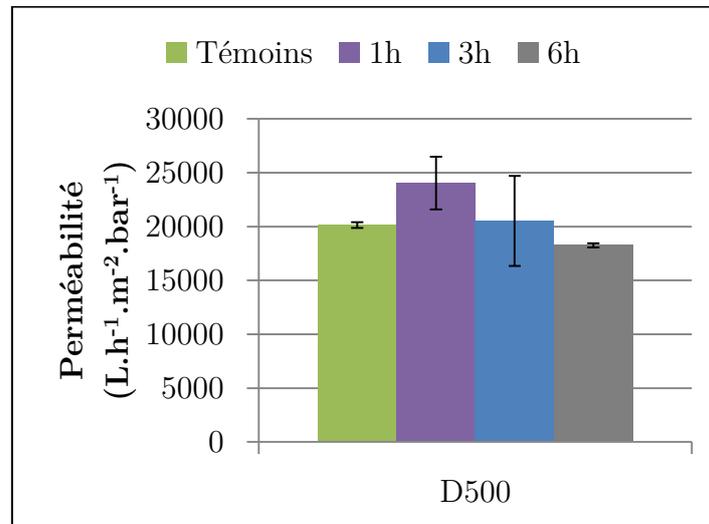


Figure 124 Influence de la durée du traitement thermique sur la perméabilité des media D500

La durée du traitement impacte la perméabilité. Les perméabilités les plus fortes sont mesurées pour une durée de traitement de 1h. Les perméabilités diminuent ensuite en fonction du temps de traitement. La réduction des écarts-types laisse supposer que le traitement thermique améliorerait l'homogénéité du media. Ces résultats sont cohérents avec la diminution de dimension de pores présentée précédemment.

Une nouvelle fois la question de l'impact réel de la durée du traitement thermique peut être posée. Les différences observées sont-elles réellement dues aux modifications du media au cours du traitement thermique ou sont-elles liées aux différences initialement existantes sur le media. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour appuyer ces conclusions.

2.3.3 Influence de la force appliquée au cours du traitement thermique

Au cours d'un calandrage, une force est appliquée sur le media afin de réduire l'épaisseur et d'écraser l'ensemble des fibres. Afin de tester l'influence d'une force appliquée sur le media au cours du traitement thermique, deux modalités ont été testées : 0,2 kPa et 0,02 kPa.

Les dimensions de pores des media filtrants D500 en fonction du traitement subi sont présentées en Figure 125.

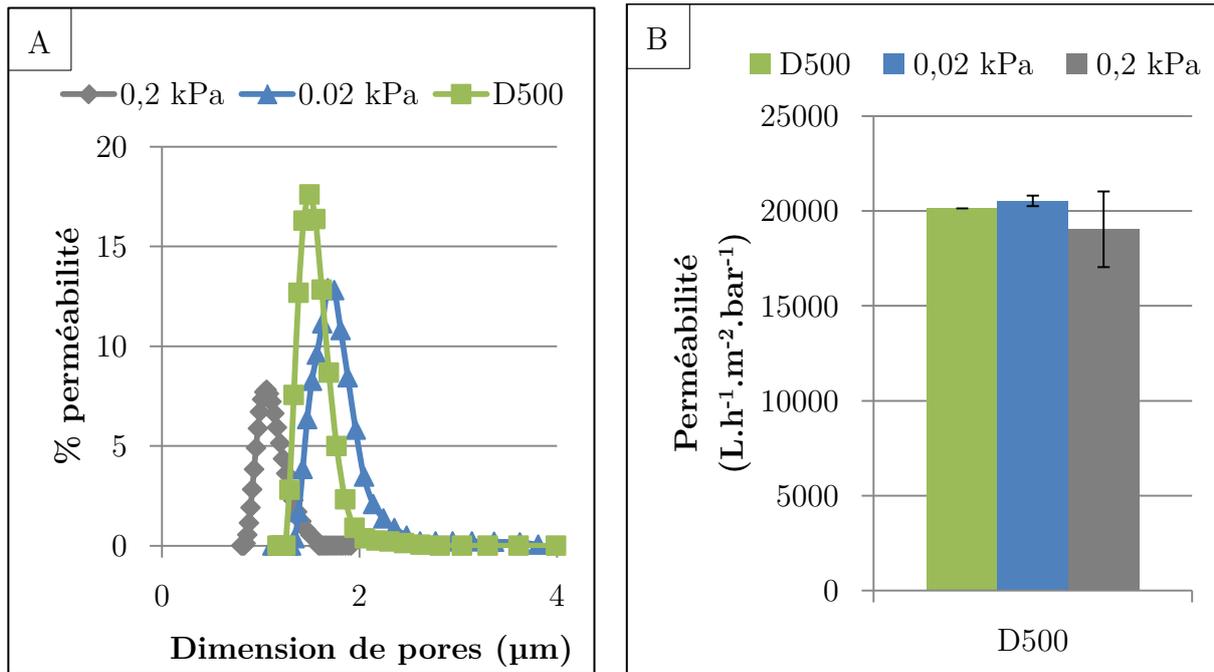


Figure 125 Influence de la force appliquée sur le media au cours du traitement thermique sur la dimension des pores (A) et sur les perméabilités (B) pour les media D500

Il semble y avoir une diminution de la dimension des pores lorsque la force appliquée est plus importante. En ce qui concerne les perméabilités, les résultats sont présentés en Figure 125. Malgré l'hétérogénéité des échantillons testés, la diminution de dimension de pores observée pour les media D500 est répercutée sur les valeurs de perméabilité.

Les traitements par « hot-pressing » qui combinent à la fois l'action de la température et l'action mécanique sur le voile d'électrospinning ont été étudiés dans la littérature (Zhou et al., 2016; Zhuang et al., 2013). Dans les travaux de Zhuang et al. (2013), les media formés par électrospinning d'acétate de cellulose sont traités soit à 130 °C, avec application d'une force de 0,14 MPa, soit à 140 °C, sous 0,32 MPa. La dimension de pores initiale est de 6,12 μm, et est réduite à 4,78 μm avec le traitement à 130 °C et à 3,3 μm avec le traitement à 140 °C. Ici, il est difficile de savoir lequel des paramètres (température ou pression) influence le plus la réduction de dimensions de pores observée. Toutefois, il est intéressant de noter que les pressions appliquées sont 700 à 1700 fois plus importantes. Il serait donc pertinent de tester un traitement thermique en appliquant une force plus importante sur le media.

2.4 Comparaison avec les media non-tissés commerciaux

En raison des difficultés à obtenir des échantillons homogènes pour les expérimentations, deux types de media commerciaux formés par électrospinning sont testés: les media de la société SPUR et ceux de la société FINETEX.

2.4.1 Caractéristiques commerciales

Les caractéristiques commerciales des media sont rappelées dans le Tableau XLVIII.

Tableau XLVIII Caractéristiques commerciales des media Spur et Finetex formés par électrospinning

Fournisseur	Références	Matériau	Diamètre de pores moyen (µm)	Mode de mesure des dimensions de pores
Spur	Spurtex® MF	PVDF + RF*	0,3	ASTM F316-03 (porométrie) et Analyse d'image MEB
		PU + RF*	0,6	
		CA	1,8	
		PVDF	0,3	
		PU	0,35	
Finetex	F50712N	PVDF	0,7	
	F51012N	PVDF	1,0	
	F53012N	PVDF	3,0	

La mention RF pour les membranes Spurtex® fait référence au fait que la couche support est renforcé par une mousse de polyuréthane.

2.4.2 Analyse de la structure par observation MEB

Media Spurtex®

Les observations au MEB sont réalisées en coupe transversale (Tableau L) et en vue de dessus au niveau de la couche filtrante (Tableau LI).

Les épaisseurs des media mesurées sur ces images sont récapitulées dans le Tableau XLIX.

Tableau XLIX Épaisseurs mesurées par imagerie MEB des media Spurtex®

Références	Épaisseur (μm)
Spurtex MF CA	410 ± 118
Spurtex MF PU	350 ± 76
Spurtex MF PVDF	418 ± 52
Spurtex MF PU + RF	327 ± 23
Spurtex MF PVDF + RF	253 ± 17

Les épaisseurs des media fabriqués par l'ICPEES sont de $228 \pm 68 \mu\text{m}$, ils sont donc moins épais que les media SpurTex.

La couche filtrante de chacun des media a été observée par observation MEB (Tableau LI). Tout d'abord, il est intéressant de remarquer la présence de gouttelettes, qui sont décrites dans la bibliographie comme des défauts du voile d'électrospinning provoqué par un amas de polymère. La présence et le nombre de ces gouttelettes sont étudiés dans la littérature (Ahn et al., 2006; Bhardwaj & Kundu, 2010; Fong & Reneker, 1999; Huang et al., 2003; Kaur et al., 2012b; Wang et al., 2013). Ces phénomènes sont liés à la concentration en polymère dans la solution électrospinnée. En effet, en dessous d'une certaine valeur de concentration, dépendante du polymère étudié, le procédé d'électrospinning commence à produire à la fois des gouttelettes et des fibres, puis uniquement des gouttelettes si la concentration continue de décroître ($<18 \text{ wt}\%$ pour le PA6 (Ahn et al., 2006), $<4 \text{ wt}\%$ pour le PAN (Kaur et al., 2012b), $<4 \text{ wt}\%$ PEO (Fong & Reneker, 1999), $<9 \text{ wt}\%$ PU (Wang et al., 2013)). La présence de ces gouttelettes entraîne une réduction de la porosité et une hétérogénéité du media. D'après ces observations, la couche d'électrospinning en Acétate de Cellulose (CA) semble être celle qui présente les plus grosses fibres, mais aussi le moins de gouttelettes. Le diamètre des fibres est également proportionnel à la concentration en polymère dans la solution électrospinnée (Ahn et al., 2006; Bhardwaj & Kundu, 2010; Fong & Reneker, 1999; Huang et al., 2003; Kaur et al., 2012; Wang et al., 2013).

Au niveau des diamètres de fibres, les media en CA sont composés de larges et de très fines fibres. Cette hétérogénéité est d'ailleurs mise en évidence par les grands écarts-types mesurés sur les diamètres de fibres (Figure 126). Les media en PU et PVDF présentent également des gouttelettes de polymère, en proportion plus importante pour les media en PVDF.

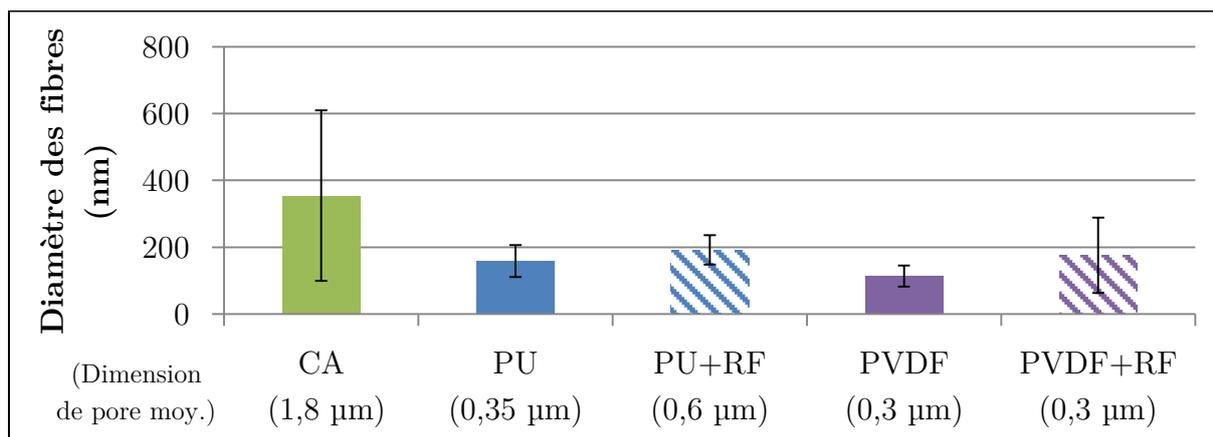
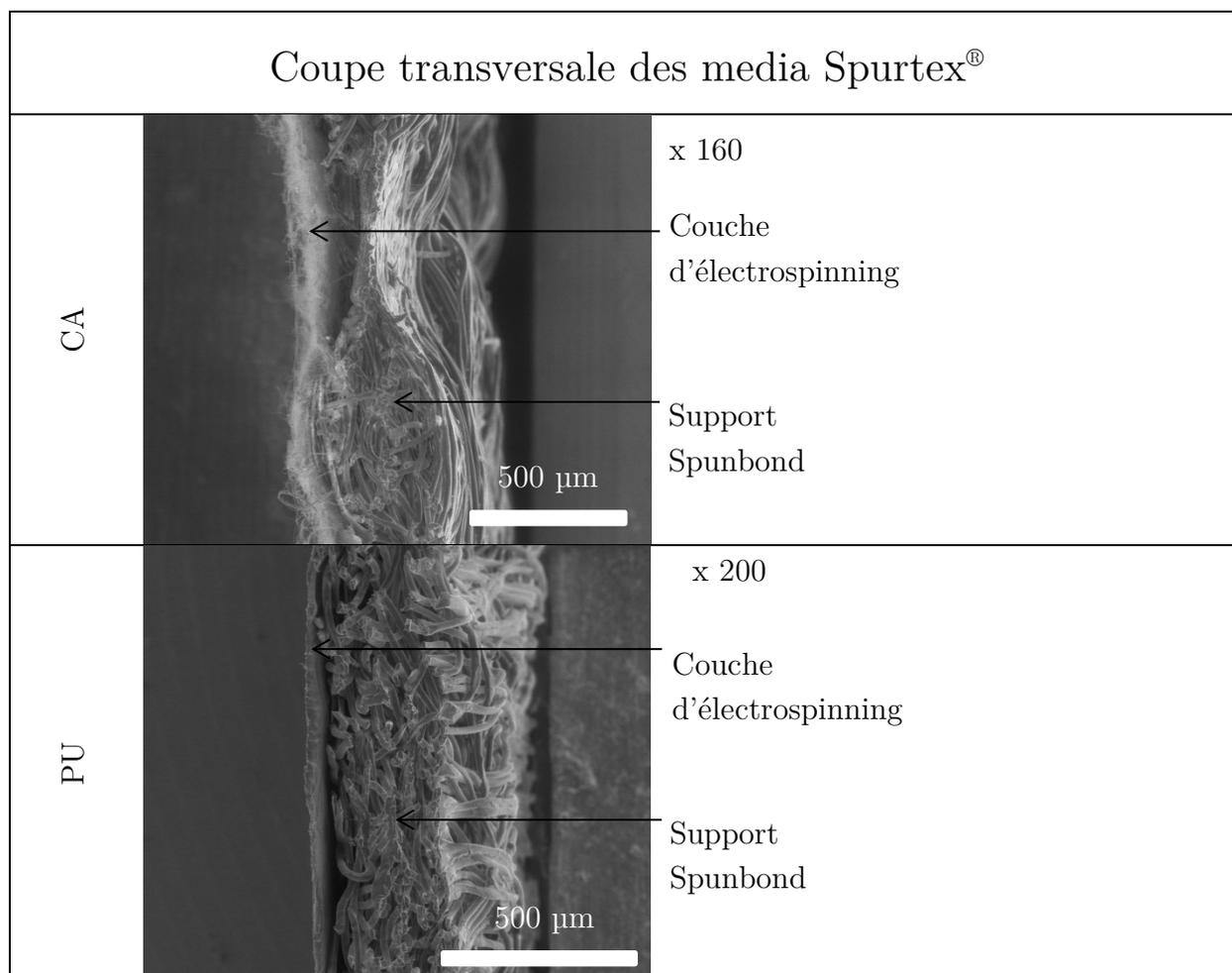


Figure 126 Diamètre des fibres des media Spurtex[®] mesurés par observation MEB

Tableau L Observation MEB des coupes transversales des media Spurtex[®]



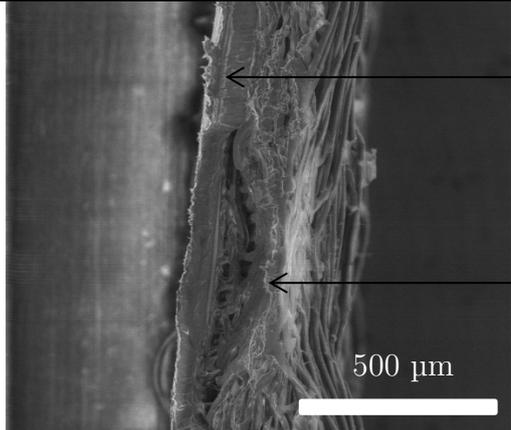
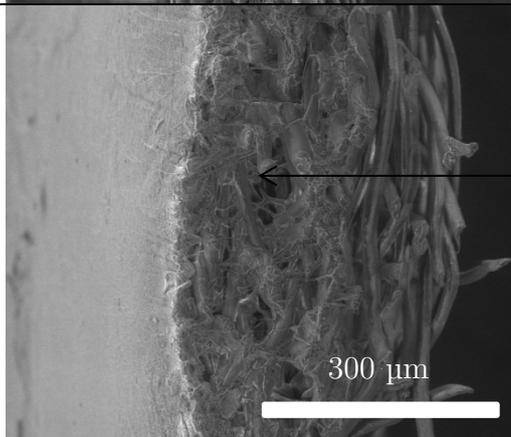
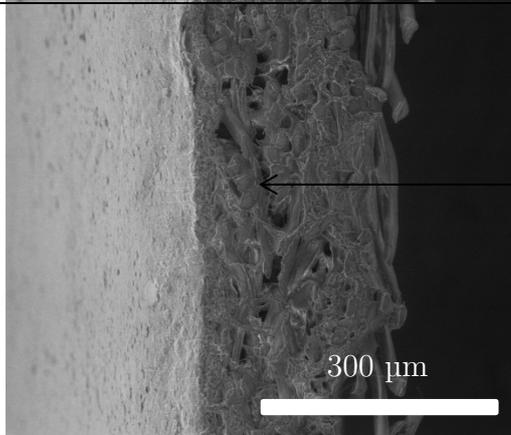
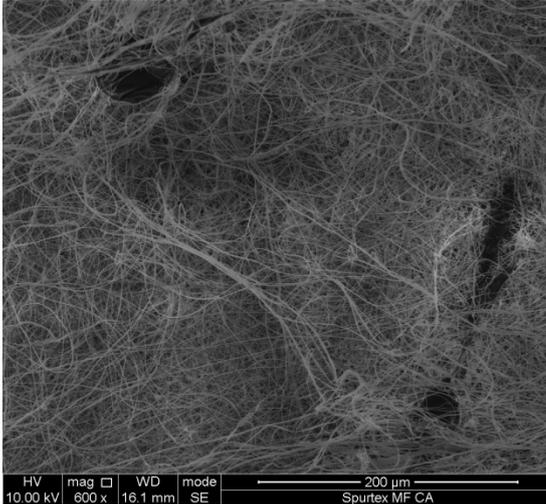
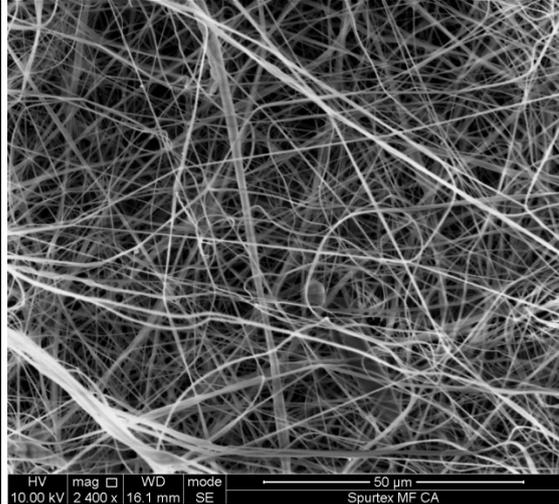
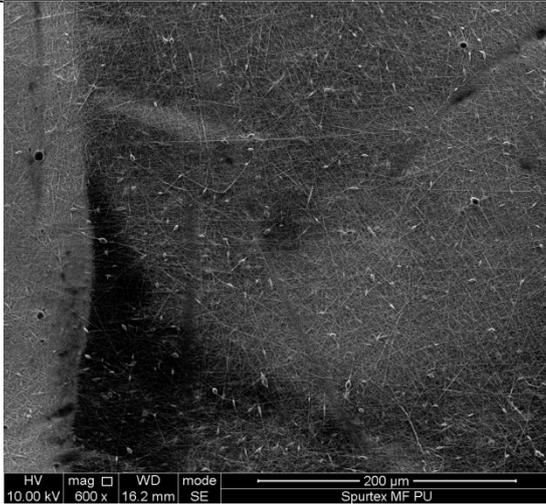
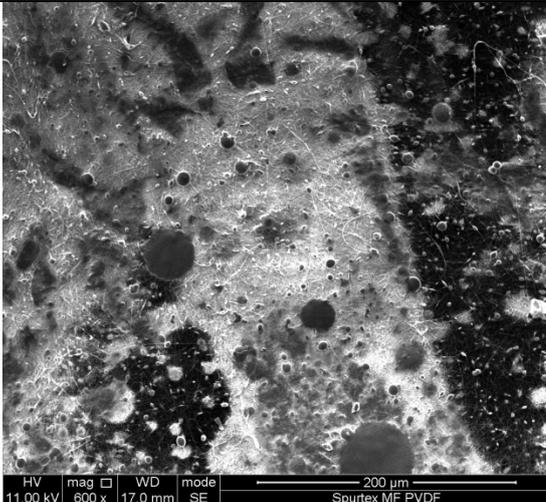
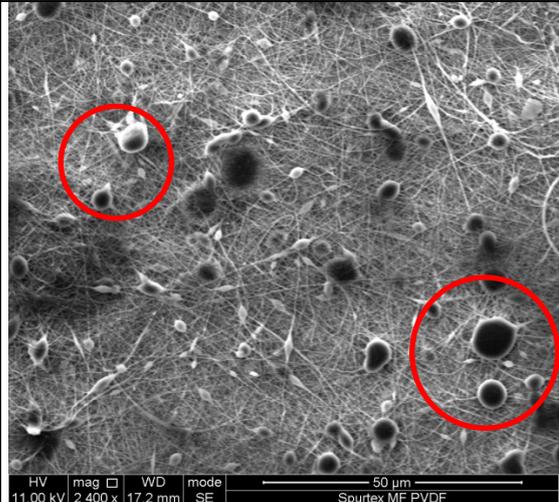
<p>PVDF</p>		<p>x 200</p> <p>Surface filtrante</p> <p>Couche support non-tissé</p>
<p>PU + RF</p>		<p>x400</p> <p>Media PU renforcé par mousse de polyuréthane</p>
<p>PVDF + RF</p>		<p>x400</p> <p>Media PVDF renforcé par mousse de polyuréthane</p>

Tableau LI Observation de la couche filtrante formés par électrospinning des media Spurtex®

Les gouttelettes mentionnées dans le paragraphe précédent sont entourées en rouge

ref	Petit zoom x600	Gros zoom x 2400
CA		
PU		
PVDF		

Media Finetex

Pour les media FINETEX, l'épaisseur des media est également mesurée par observation de coupes transversales au MEB. Les épaisseurs des trois media en PVDF sont de l'ordre de 115 μm , soit moins épais que les media SpurTex (Tableau LII).

Tableau LII Épaisseurs mesurées par imagerie MEB des media FINETEX

Références	Épaisseur (μm)
F50712N	114 \pm 8
F51012N	117 \pm 11
F53012N	112 \pm 7

Les observations MEB permettent également d'avoir des informations sur la structure des media (Figure 127).

Les tailles de fibres mesurées dans les différentes parties du media sont indiquées dans le Tableau LIII. Les fibres d'électrospinning sont très petites (100 nm et 80 nm environ). Le media étant fin et avec des petites fibres, il doit être très fragile comme nous l'avons observé sur les media en PA11 avec des fibres de 100 μm . Il est donc compréhensible que le media filtrant soit constitué d'une couche support et d'une fine couche de protection au-dessus de la couche d'électrospinning afin d'augmenter la résistance mécanique.

Tableau LIII Diamètres des fibres des différentes couches des media FINETEX

	F50712N	F51012N	F53012N
Fine couche non-tissé supérieure (μm)	19 \pm 3	19 \pm 4	18 \pm 4
Couche d'électrospinning (μm)	0,082 \pm 0,023	0,081 \pm 0,029	0,105 \pm 0,047
Couche épaisse calandree non-tissé inférieure (μm)	24 \pm 5	26 \pm 8	24 \pm 5

Les diamètres des fibres des couches qui entourent le voile d'électrospinning correspondent aux diamètres des fibres généralement obtenus par procédé Spunbond (Lim, 2010). La fine couche de non-tissé présente à la surface du voile d'électrospinning peut être un inconvénient durant la filtration pour les possibilités de régénération. En effet, la couche superficielle peut être colmatée dans la masse si les dimensions de pores sont plus importantes que celles du voile d'électrospinning. Les images des voiles d'électrospinning des trois échantillons testés sont présentées en Figure 128.

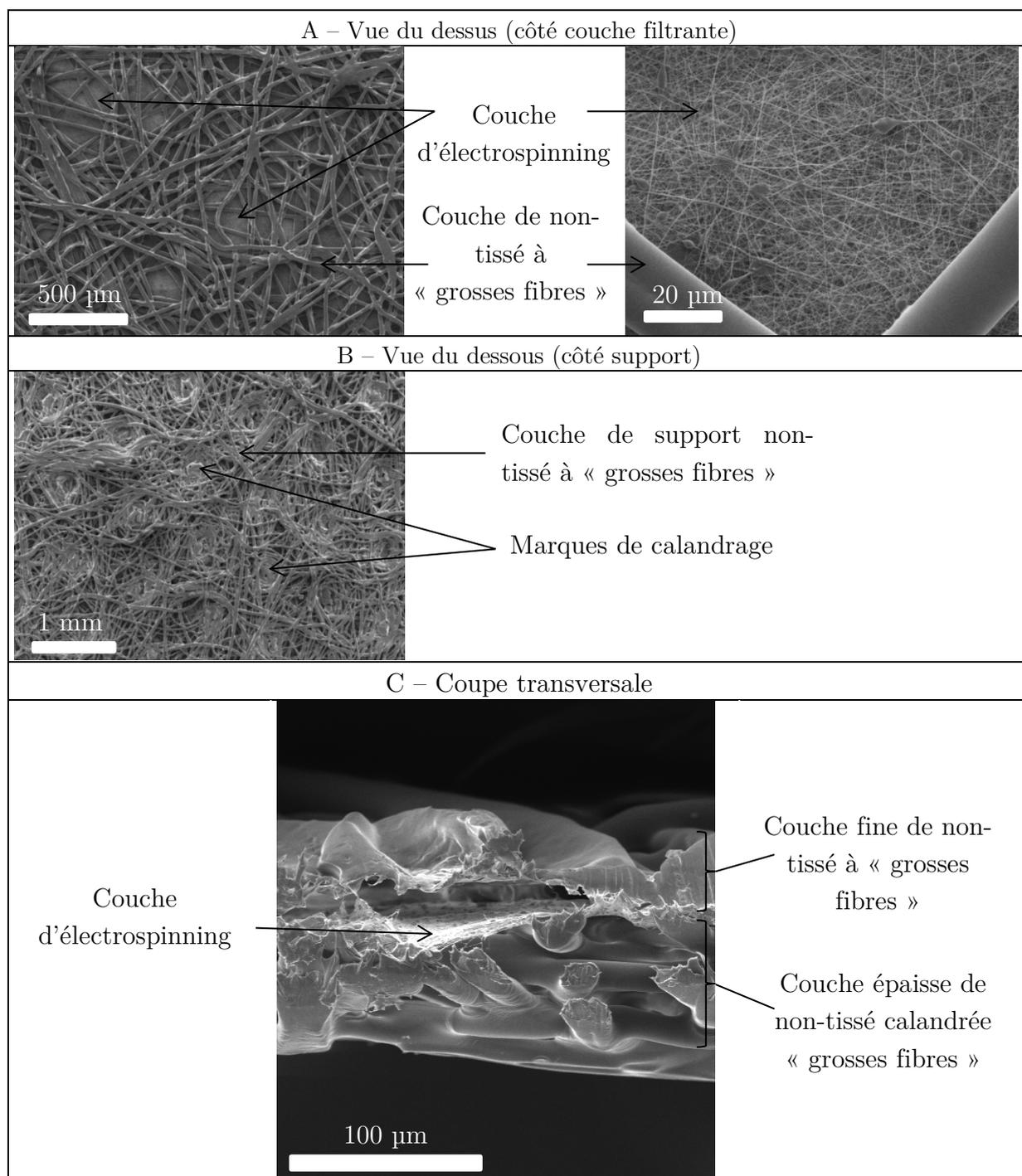


Figure 127 Analyse de la structure des media FINETEX par observation MEB

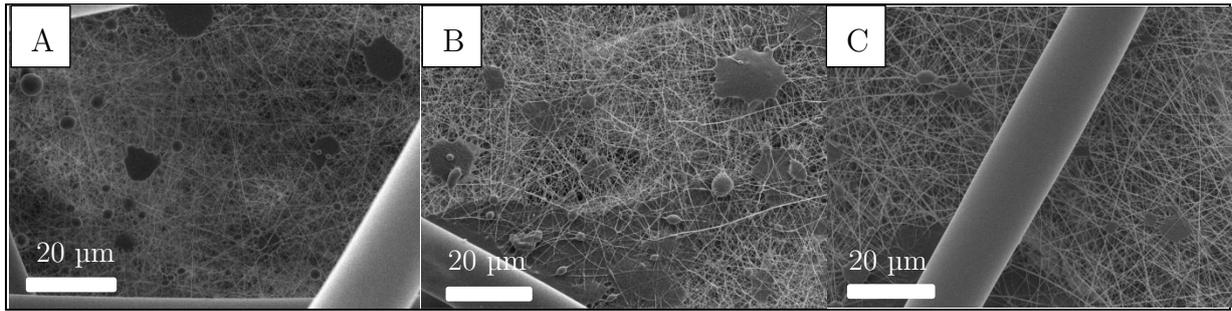


Figure 128 Observation du voile d'électrospinning des media FINETEX

A – F50712N B – F51012N C – F53012N

Les trois media présentent des gouttelettes au niveau du voile d'électrospinning. La proportion de ces défauts semble être plus importante sur les media F50712N et F51012N, mais n'a pas été quantifiée précisément.

2.4.3 Mesure d'hydrophobicité

Les résultats de mesures d'angles de contact sont présentés dans la Figure 129 et sont regroupés par matériau.

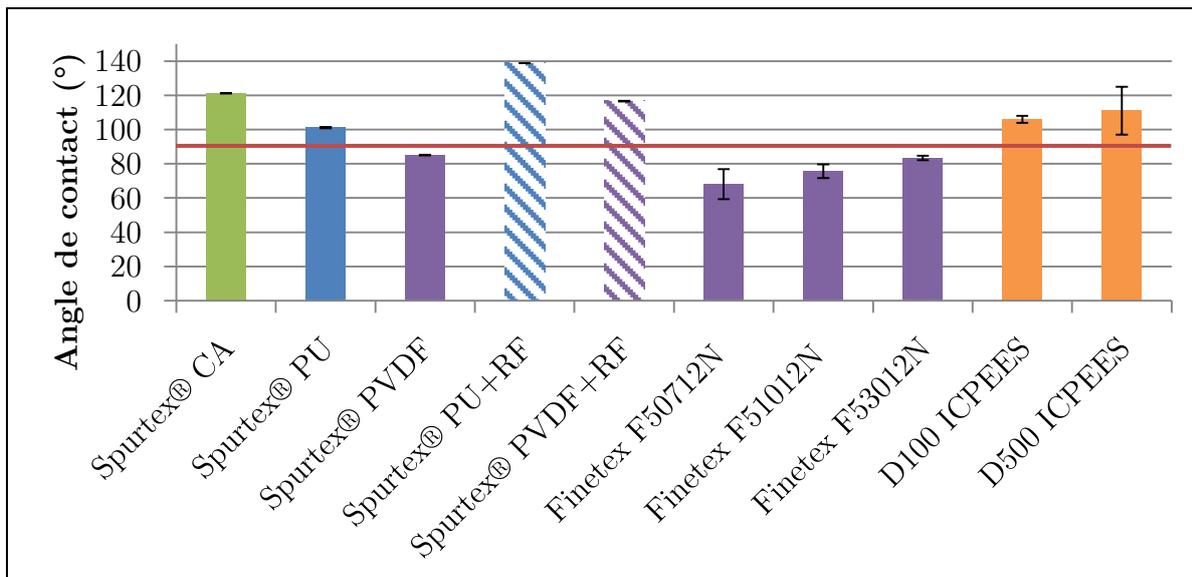


Figure 129 Angle de contact des différents media commerciaux formés par électrospinning

Sur la figure, la ligne rouge correspond à la limite entre hydrophobie et hydrophilie (Causserand, 2006). La mesure est réalisée à la surface du media composé. Les media ayant un angle de contact supérieur à 90° sont considérés comme hydrophobes tandis que ceux ayant un angle inférieur à 90° sont plutôt hydrophiles. Les media en acétate de cellulose et en polyuréthane sont plutôt hydrophobes, tandis que ceux en PDVF

sont plutôt hydrophobes. Ces résultats sont cohérents avec la nature des matériaux qui composent. Wang et al. (2013) montrent l'influence de la dimension des fibres d'un voile d'électrospinning en PU sur la valeur d'angle de contact. Plus le diamètre des fibres diminue, plus l'angle de contact est faible, passant de 116° pour des fibres de ≈ 700 nm de diamètre à 104° pour des fibres de 300 nm de diamètre.

Les valeurs obtenues pour les media Spurtex[®] renforcés montrent l'influence d'un traitement à la mousse de polyuréthane qui rend plus hydrophile les media. Pour l'échantillon Spurtex[®] en PU, l'angle de contact passe d'une valeur $\approx 100^\circ$ à $\approx 140^\circ$, tandis que pour le media en PVDF initialement hydrophobe (85°), son angle de contact devient supérieur à 90° (115°) rendant le media hydrophile.

En général, en filtration tangentielle, le colmatage des membranes est plus important pour les membranes hydrophobes, notamment à cause des interactions hydrophobes pouvant avoir lieu entre les matières colmatantes et la membrane (El Rayess, 2011). De nombreuses recherches visent à rendre hydrophobes des membranes pour améliorer les vitesses de filtration (Afkham et al., 2016; Wang et al., 2005; Wang et al., 2000; Yoon et al., 2006). Dans le cas de la filtration du vin, l'adsorption des tanins et des polysaccharides joue un rôle dans les phénomènes de colmatage irréversible des membranes. Ces phénomènes d'adsorption sont principalement dus aux caractéristiques de surface des membranes. Belleville et al. (1992) ont montré que l'adsorption pouvait être due aux interactions électrostatiques entre les charges positives de la membrane en alumine et les polysaccharides. L'adsorption des polysaccharides serait influencée par la polarité de la membrane et serait limitée par l'utilisation de membranes polaires due aux répulsions hydrophiles entre la surface et ces macromolécules (Vernhet et al., 1997a). Cependant dans la même étude, Vernhet et al. ont également observé que l'adsorption des polyphénols était augmentée lors de l'utilisation de membranes polaires. Il est donc nécessaire de faire un compromis concernant la polarité de la membrane. Un angle de contact avoisinant 90° est donc à privilégier ; avec des angles de contact proches de 100° , les media formés par électrospinning de PA11 seraient de bons candidats pour la filtration du vin.

2.4.4 Mesure de la dimension des pores

Media Spurtext®

Tableau LIV Dimensions de pores moyenne et maximale des media Spurtext®

Media	Dimension de pores moy. annoncé par le fabricant (μm)	Dimensions de pores (μm)			Dimension de pores media D500 ICPEES (μm)	
		Min.	Moy.	Max.		
SPURTEX® CA	1,8	$2,7 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$5,0 \pm 2,1$	<i>Moy.</i>	<i>Max.</i>
SPURTEX® PU	0,35	$0,37 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,06$	1,5	2,5
SPURTEX® PU + RF	0,3	$0,73 \pm 0,06$	$1,03 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,06$		
SPURTEX® PVDF	0,6	Résultats sont exploitables,				
SPURTEX® PVDF + RF	0,3	$0,43 \pm 0,06$	$0,63 \pm 0,15$	$0,67 \pm 0,06$		

Les dimensions de pores mesurées par le poromètre IFTS sont toujours plus grandes que celles annoncées par le fabricant qui utilise aussi une porométrie capillaire.

La norme de mesure des pores ASTM F316-03 est utilisée. Le liquide mouillant est un perfluoropolyéther dont la tension superficielle est de 16 mN/m à 20°C. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer les différences entre les valeurs du fabricant et celles mesurées : la température de mesure a une influence sur la tension superficielle, les échantillons sont de faible dimension et non représentatifs, les mesures de pression ou débits sont en partie erronées en raison d'une mauvaise calibration des équipements de mesure. Ceci montre l'intérêt de développer un media de calibration (type membrane en polycarbonate avec des pores parfaitement calibrés) et la mise en place d'essais tournants entre les utilisateurs de poromètres.

Media FINETEX

Les courbes de distribution de dimension de pores obtenues par porométrie sont présentées en Figure 130. Il existe une hétérogénéité des media plus ou moins importante selon les échantillons testés. F51012N semble plus homogène que F50712N ou F53012N.

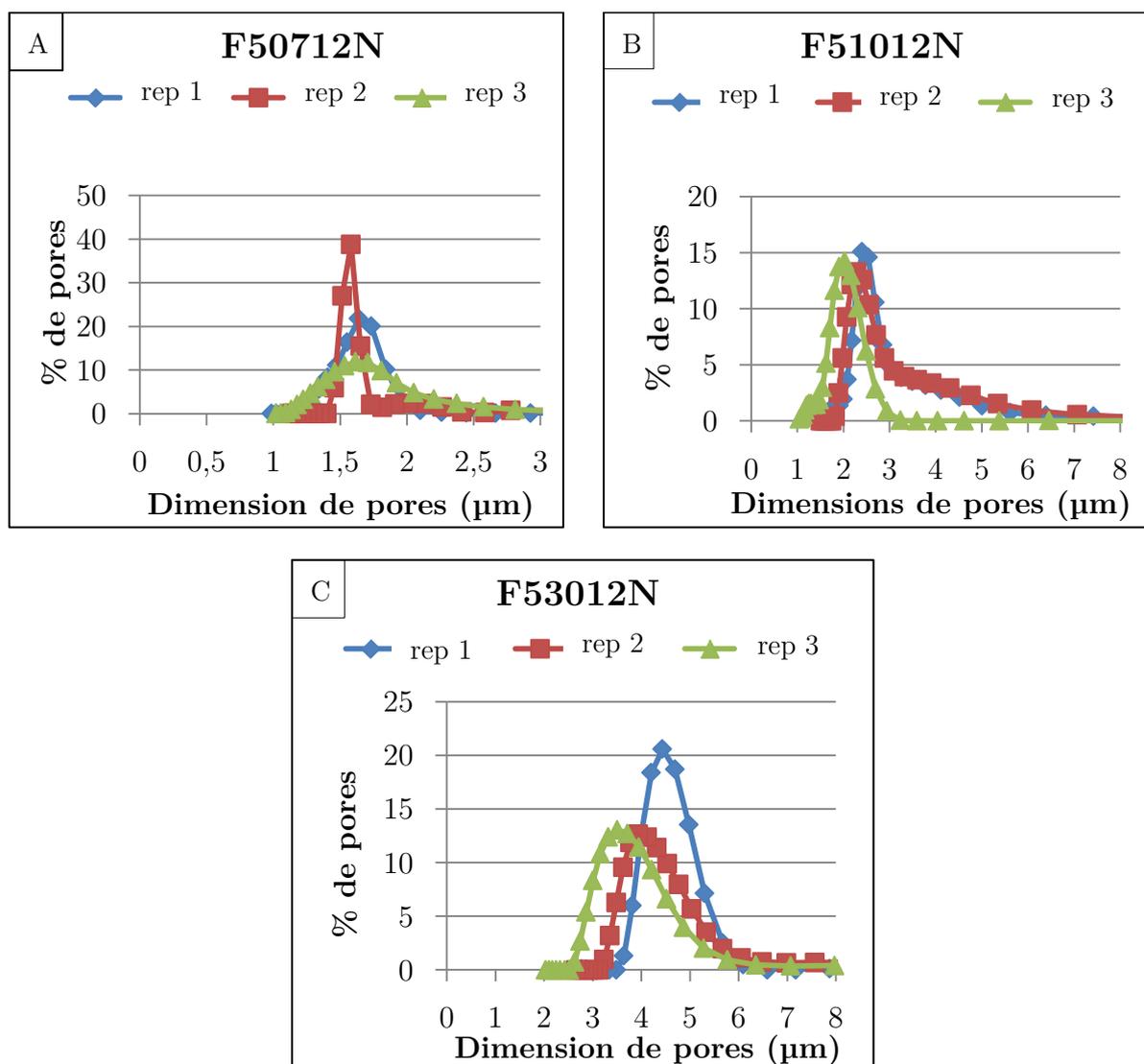


Figure 130 Courbes de porométrie pour les media FINETEX

Les media obtenus sont relativement plus homogènes que ceux produits actuellement par l'ICPEES. Les valeurs moyennes sont résumées dans le Tableau LV.

Tableau LV Dimensions de pores moyenne et maximale des media FINETEX

Media	Dimensions de pores moy. (µm)		Dimension de pores mesurés par IFTS (µm)		Dimension de pores media D500 ICPEES (µm)	
	Données commerciales					
	<i>Moy.</i>	<i>Max.</i>	<i>Moy.</i>	<i>Max.</i>	<i>Moy.</i>	<i>Max.</i>
F50712N	0,7	1,9	1,5	3		
F51012N	1,0	4,1	2	3,5	1,5	2,5
F53012N	2,9	6,0	4	6		

Comme pour les media SpurTex®, les valeurs obtenues avec le poromètre IFTS sont toujours supérieures à celles données par le fabricant. Les media D500 fabriqués formés par électrospinning par l'ICPEES seraient proches en dimensions de pores des media F50712N produit par Finetex.

2.4.5 Perméabilité à l'eau

Les perméabilités des nouveaux media filtrants produits par l'ICPEES sont comparées à celles des media commerciaux formés par électrospinning. Les résultats sont présentés en Figure 131.

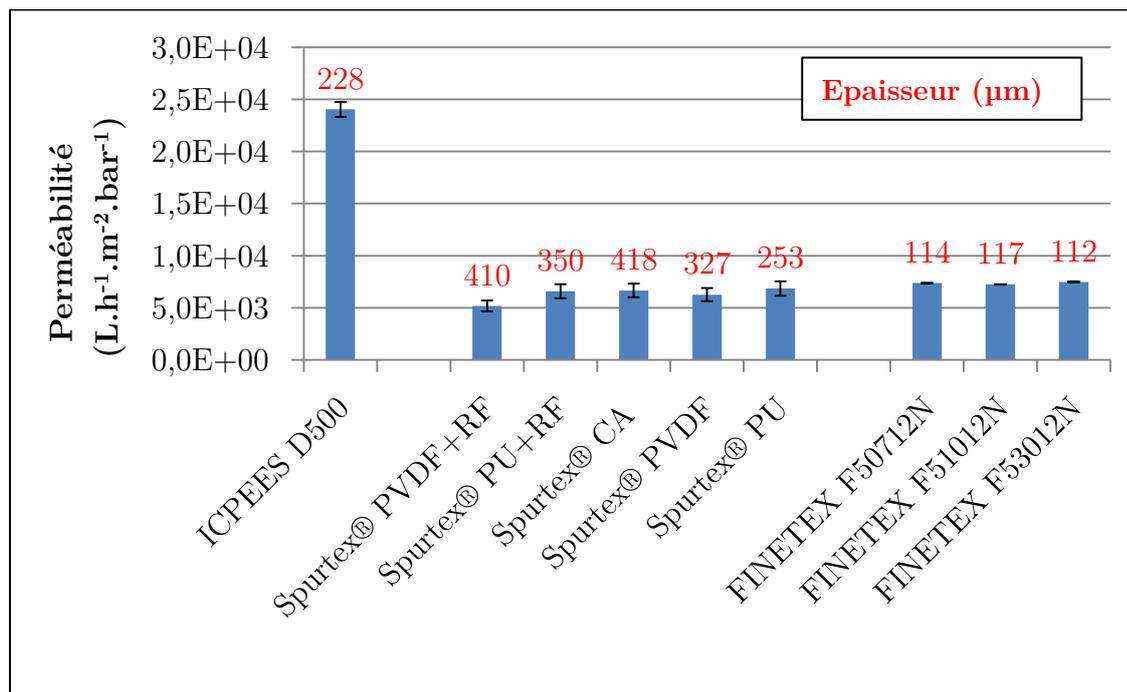


Figure 131 Perméabilité à l'eau de media formés par électrospinning

En ce qui concerne les media commerciaux, les valeurs de perméabilités sont assez proches pour tous les media testés, entre 6 et 7 m³.h⁻¹.m².bar⁻¹. La perméabilité du media en PA11 (D500) est de 25 m³.h⁻¹.m².bar⁻¹ ; ce qui est largement supérieur, bien que l'épaisseur du media (228 µm) soit similaire à celle de media commerciaux (compris entre 112 et 418 µm).

Il est important de noter que dans le cas des media Spurtex® et Finetex, les échantillons testés sont des media finis. Il s'agit de media commercialisés pour la filtration des liquides, avec possiblement des traitements non spécifiés par le fabricant (calandrage, traitement de surface, etc.). Dans le cas des media fournis par l'ICPEES, il

s'agit uniquement d'un voile d'électrospinning sur une couche support de Spunbond. Ces media sont plus fragiles au moment de leur manipulation.

L'influence du diamètre de fibres sur le diamètre des pores est analysée en prenant également en compte le matériau de l'électrospinning à partir de données trouvées dans la littérature (Figure 132).

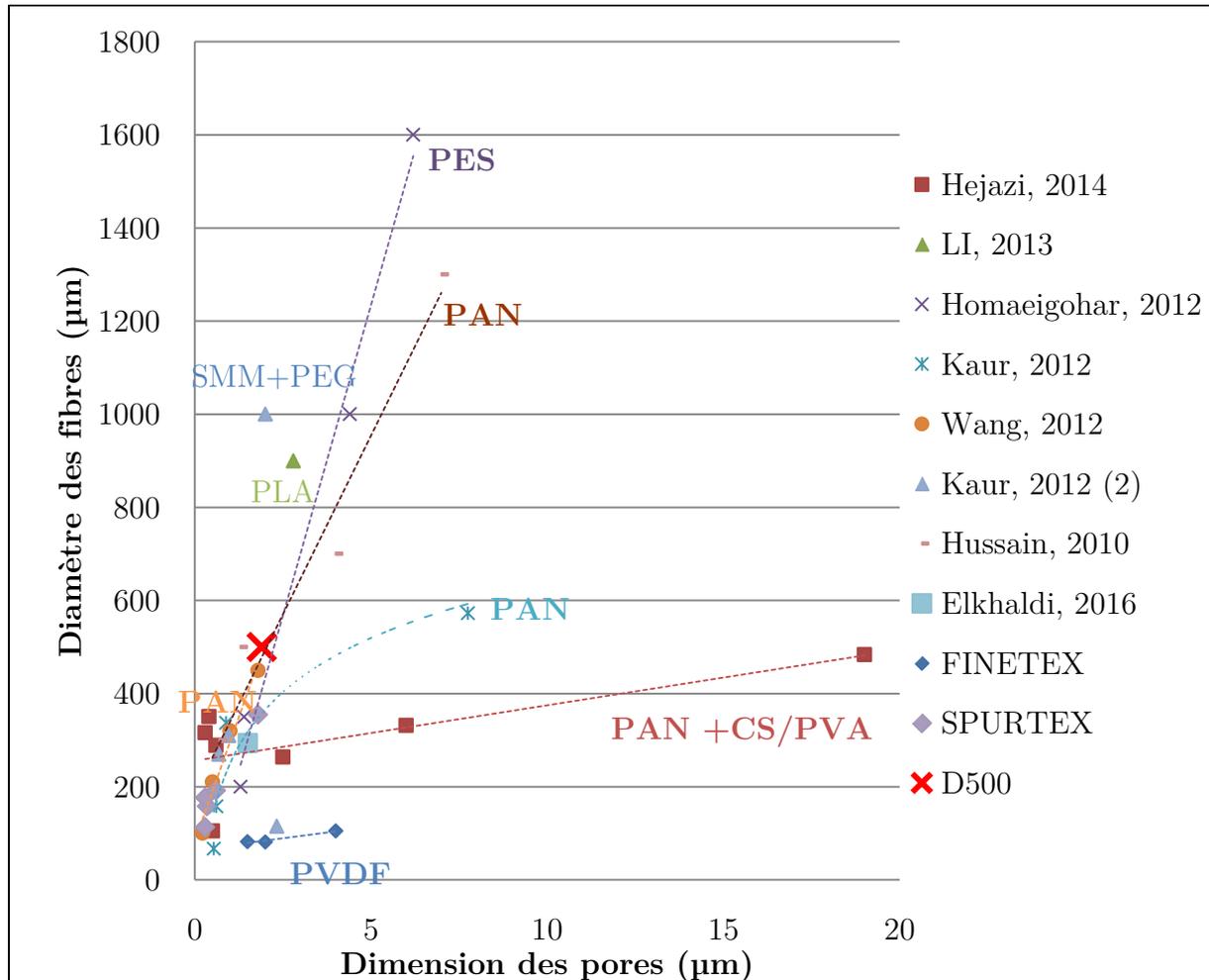


Figure 132 Relation entre la dimension de pores et le diamètre de fibres

Il est important de noter que, quel que soit le matériau, lorsque le diamètre des fibres augmente, le diamètre des pores augmente également. Cette relation est très dépendante du matériau, mais également dans le cas d'un même matériau, des solvants utilisés. Pour l'étude, un zoom est fait sur la portion de graphique des tailles de pores inférieurs à 2 µm.

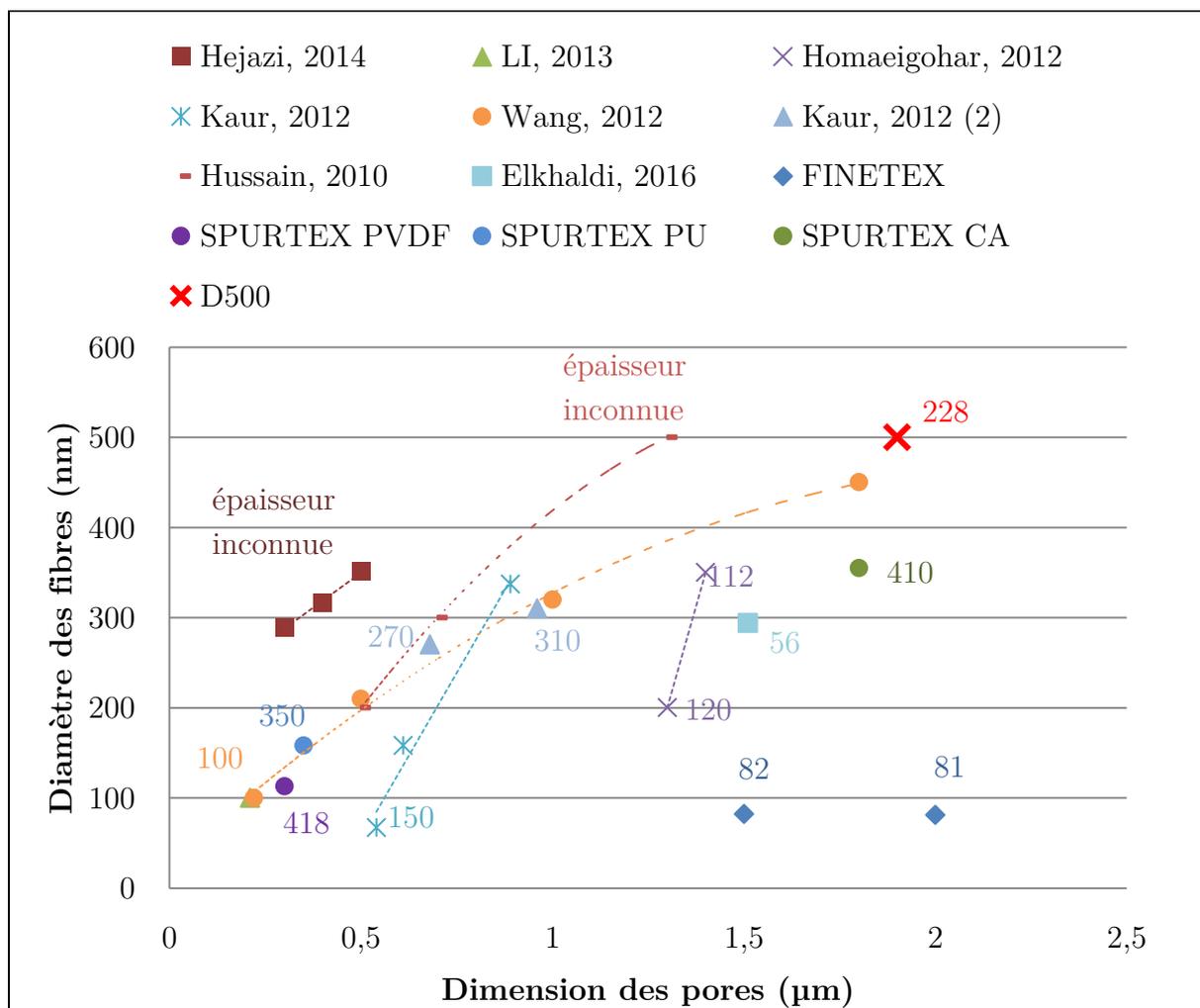


Figure 133 Relation entre la dimension de pores et le diamètre de fibres (Zoom sur les dimensions de pores entre 0 et 2 µm)

Les épaisseurs de couches d'électrospinning sont toutes comprises entre 80 et 350 µm.

En ce qui concerne les relations entre dimension de pores et diamètre de fibres, elles sont très variables en fonction du matériau. Pour les media en PAN, les résultats obtenus dans les deux articles (Hussain et al., 2010; Wang et al., 2012) sont similaires pour des diamètres inférieurs à 400 nm. Dans cette gamme, une variation de diamètre de fibres de 100 nm entraîne une variation en termes de diamètres de pores de l'ordre de 0,2 µm. La relation entre diamètre de fibres et dimensions de pores est plus ou moins linéaire selon les articles étudiés et la pente de la courbe est propre au matériau et aux conditions de fabrication utilisés. D'après cette figure, pour avoir des tailles de pores de 0,2 µm, il semble nécessaire de réduire le diamètre de fibres à une valeur inférieure à 100 nm.

3 Filtration et régénération

3.1 Étude de la filtration

Faute de media filtrant du projet CLARIFIL, l'étude de la filtration du vin et de la régénération des media a été réalisée sur des media Finetex. L'efficacité de filtration des media formés par électrospinning a été comparée à celle de membranes de filtration en acétate de cellulose dont les dimensions de pores sont précisées dans le Tableau LVI.

Tableau LVI Dimensions de pore des membranes en acétate de cellulose

Membrane	Dimension de pores (μm)		Dimension de pores (μm)		
	Données commerciales		mesurée par porométrie		
	Moy.	Max.	Min.	Moy.	Max.
M82	2	3	$1,5 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,2$
M83	3	>3	$2,3 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,2$

3.1.1 Mesures de perméabilité

Les valeurs de perméabilité à l'eau sur les deux types de media étudiés sont présentées en Figure 134.

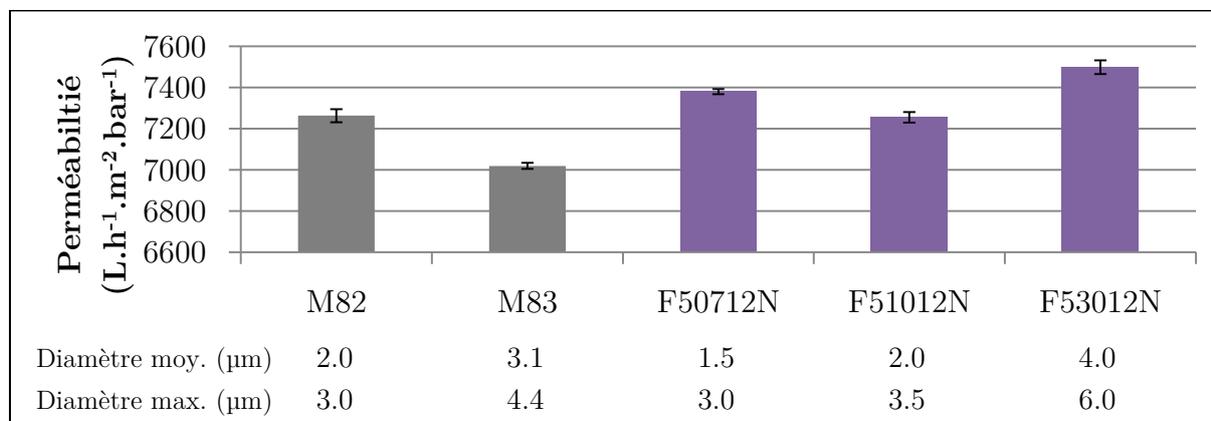


Figure 134 Comparaison des valeurs de perméabilité à l'eau des media Finetex et de membranes en acétate de cellulose.

Les valeurs de perméabilités des membranes en acétate de cellulose sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans la littérature (Ahmad et al., 2013). La valeur de perméabilité pour l'échantillon M83 est faible comparée aux deux autres membranes et compte tenu de leur dimension de pores.

Les perméabilités à l'eau des media Finetex sont similaires à celles obtenues avec les membranes en acétate de cellulose. Pour un matériau donné et un même fournisseur, les perméabilités à l'eau des media ne sont pas fonction des dimensions des pores.

3.1.2 Étude du colmatage

La filtration a été mise en œuvre à l'aide d'une cellule AMICON avec agitation constante. Le vin filtré est analysé avant et après filtration et les résultats sont précisés dans la partie 3.1.3. Sa turbidité avant filtration est de 80 ± 7 NTU.

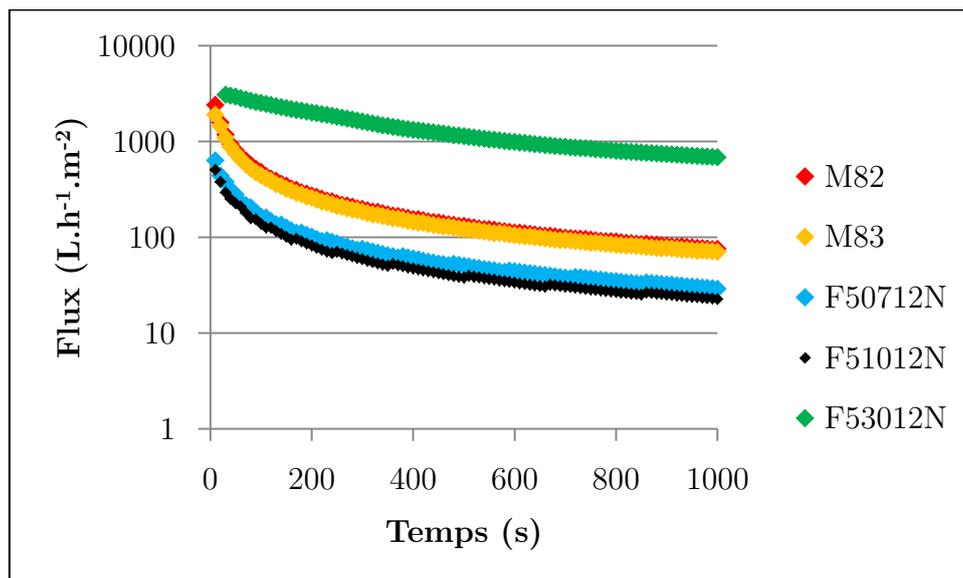


Figure 135 Flux de perméation au cours du temps pour les différents media testés

La diminution du débit au cours du temps est présentée en Figure 135. Ces courbes sont typiques des courbes obtenues lors de la filtration tangentielle (El Rayess, 2011). La diminution observée est liée au colmatage. Ce dernier a été analysé suivant les différentes lois de colmatage précisées dans le Chapitre 1 et selon la méthode utilisée par El Rayess et al. (2011). Afin de déterminer quel est le modèle qui explique le colmatage, les coefficients de corrélation R^2 sont rapportés et comparés dans le Tableau LVII.

Tableau LVII Coefficients de corrélation des différents modèles de colmatage

	Blocage complet	Blocage intermédiaire	Blocage standard	Filtration sur gâteau
	R ²	R ²	R ²	R ²
M82	0,8162	0,995	0,9121	0,9723
M83	0,8235	0,9948	0,8951	0,9748
F50712N	0,8775	0,9943	0,9051	0,9774
F51012N	0,8379	0,9928	0,8628	0,9751
F53012N	0,9627	0,996	0,867	0,9723

La loi de filtration « blocage intermédiaire » semble être le modèle qui expliquerait le mieux la diminution de débit de perméation et cela pour tous les media filtrants testés, aussi bien les membranes que les media non-tissés. La seconde représentation du colmatage est présentée en Figure 136.

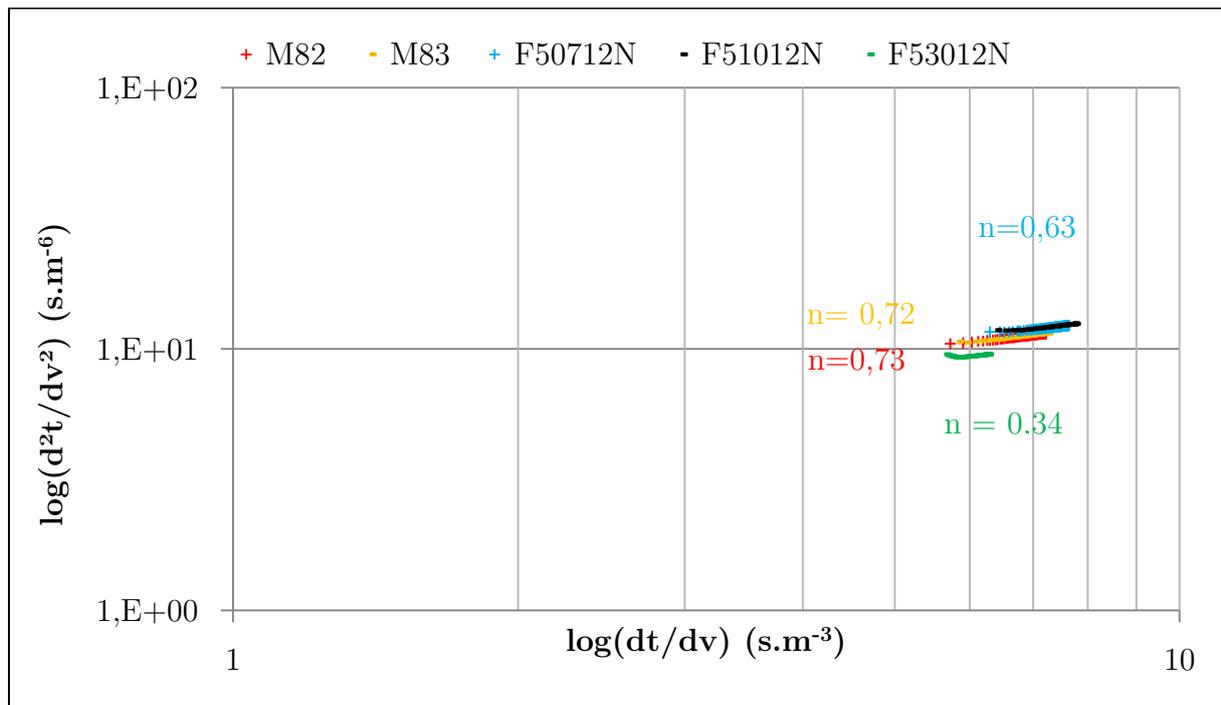


Figure 136 Détermination du coefficient n des lois de colmatage

Pour les deux membranes en acétate de cellulose, le coefficient n est très proche (0,72 pour M83 et 0,73 pour M82). Pour les media F50712N et F51012N, les valeurs de n sont également similaires (0,63 pour F50712N et 0,66 pour F51012N). Cela signifie que deux modes de colmatage agissent simultanément : le blocage intermédiaire des pores (n=1) et la filtration sur gâteau (n=0). Pour F53012N, le coefficient n est égal à 0,34.

Les mêmes mécanismes de colmatage opèrent au cours des filtrations sur membranes et celles sur media filtrants formés par électrospinning.

3.1.3 Analyse de la turbidité du vin après filtration

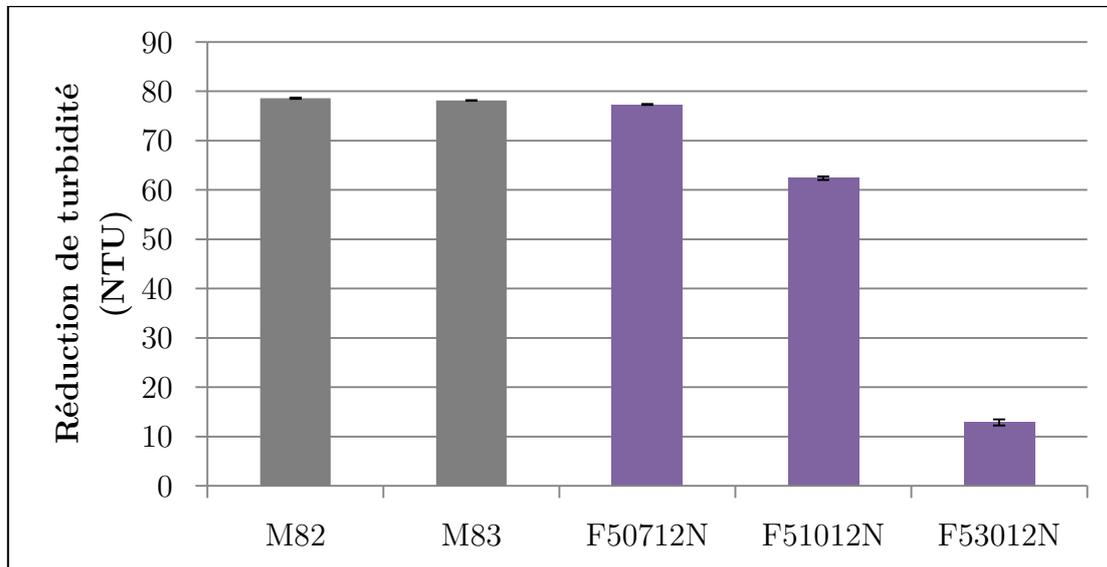


Figure 137 Réduction de la turbidité au cours de la filtration

La Figure 137 présente les résultats en termes de réduction de turbidité pour chaque media filtrant. La turbidité initiale avant filtration est de 80 ± 7 NTU. Les deux membranes permettent d'avoir une turbidité inférieure à 2 NTU après filtration. Aucun media en non-tissé ne réduit la turbidité comme les membranes de filtration. Seul le media F50712N semble s'approcher de la réduction en turbidité obtenue par filtration sur membranes en atteignant une turbidité de $2,6 \pm 0,1$ NTU. Dans les cas des media F51012N, la réduction de turbidité n'est pas aussi importante et la turbidité finale est de $17,6 \pm 0,3$ NTU. Dans le cas des media F53012N, la distribution de dimension de pores est encore plus grande ; la dimension des plus gros pores est de $6 \mu\text{m}$ avec une taille moyenne à $3 \mu\text{m}$. La turbidité finale est de $67,1 \pm 0,6$ NTU, ce qui est très élevé. Cela laisse à penser que les plus gros pores permettent le passage d'impuretés, empêchant la réduction de la turbidité.

3.2 Régénération des non-tissés

Après la filtration, les non-tissés sont nettoyés chimiquement selon le protocole précisé dans la Partie 2, afin de savoir s'ils sont potentiellement réutilisables. L'efficacité de régénération est mesurée en comparant les perméabilités des media neufs et celles après

régénération. Deux cycles de filtration et régénération ont été effectués et les résultats sont présentés en Figure 138.

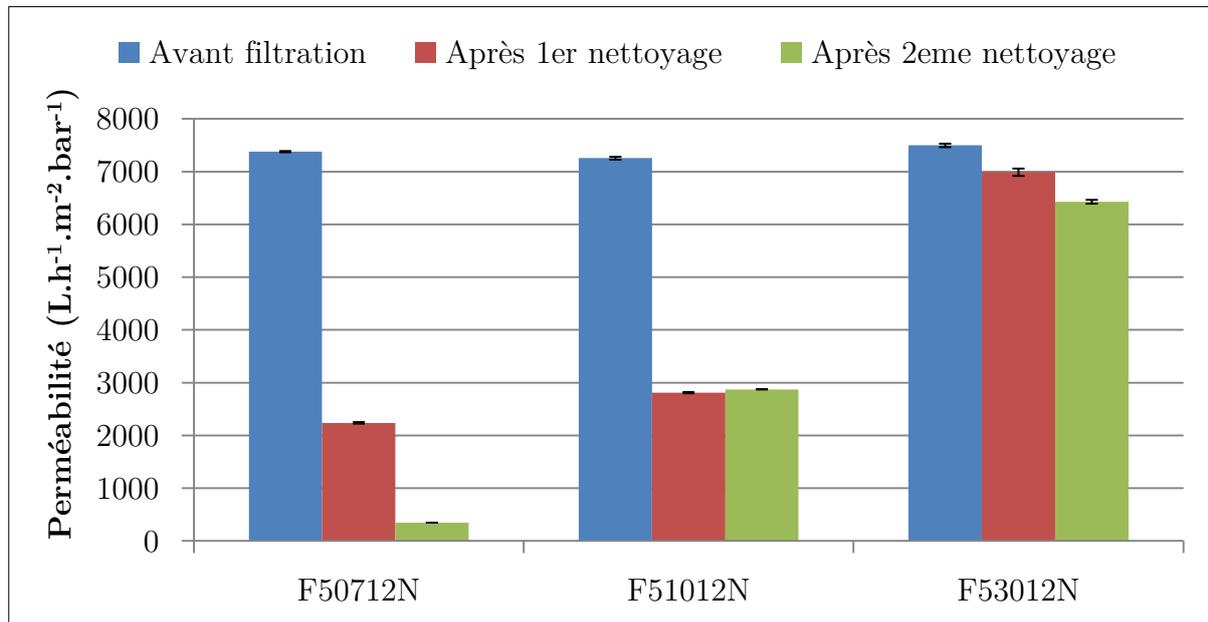


Figure 138 Perméabilité à l'eau des media après 2 cycles filtration/régénération

Les comportements des 3 échantillons testés diffèrent. Pour l'échantillon F50712N, la perméabilité à l'eau diminue de 70 % après le premier cycle filtration/régénération passant de 7380 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 2237 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, puis de 85 % après le second cycle, passant de 2237 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 345 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. En cumulé, la perméabilité à l'eau a été réduite de plus de 95 % en 2 cycles. Avec la procédure de nettoyage appliquée, une faible partie du colmatage est réversible et la partie irréversible du colmatage augmente avec le nombre de cycles. La régénération du media est impossible dans les conditions testées.

Pour les media F53012N, les mêmes observations peuvent être faites, avec toutefois un colmatage plus limité que pour F50712N. La perméabilité diminue progressivement de 7% après le premier nettoyage, passant de 7498 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 6990 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, puis de 8% après le second cycle, passant de 6990 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 6429 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. La part du colmatage irréversible augmente au fur et à mesure des cycles.

En ce qui concerne l'échantillon F51012N, la perméabilité diminue de 61 % après le premier nettoyage, passant de 7255 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ à 2811 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. Après le second cycle filtration/régénération, la perméabilité reste quasiment constante, 2870 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. Pour cet échantillon, il semble qu'il y ait une part du colmatage qui soit

réversible et une part irréversible. La part de colmatage irréversible n'évolue pas après les deux nettoyages.

4 Conclusions du chapitre

Les media filtrants en Meltblown sont déjà utilisés dans des applications de préfiltration des liquides. Dans cette partie, différents paramètres de fabrication ont été étudiés afin de produire des media avec des tailles de pores plus faibles, en procédé Meltblown et en procédé Nano-Meltblown. Pour les media Meltblown, différents paramètres de fabrication ont été étudiés afin de réduire la dimension des pores du media (masse surfacique, empilement et vitesse de l'air). Les dimensions de pore moyennes obtenues sont comprises entre 12 et 20 μm , mais la dimension maximale atteint 250 μm . Les media offrent de fortes perméabilités, mais sont très hétérogènes. Le procédé atteint ses limites en termes de diminution de tailles de fibres et de tailles de pores. Concernant le procédé de Nano-Meltblown, différents paramètres de fabrication ont également été étudiés (masse surfacique, vitesse de l'air et distance entre la filière et le collecteur). Les dimensions de pores moyennes atteintes avec ce procédé sont comprises entre 7 et 12 μm . Ces dimensions sont plus faibles que celles obtenues par procédé Meltblown classique. Comme pour les media en Meltblown, sur les media formés, les dimensions maximales de pores atteignent des valeurs de 130 μm . L'hétérogénéité du voile formé ainsi que les dimensions de pores importantes rendent les média Meltblown et Nano-Meltblown incompatibles avec des applications de microfiltration.

L'intérêt pour les media filtrants formés par électrospinning est grandissant. Cependant ces media initialement développés pour l'air doivent être adaptés afin d'être utilisables pour la filtration des liquides. Dans ce chapitre, il a été vu que la fabrication d'électrospun en PA11, polyamide biosourcé, est possible. Les dimensions de pores obtenues sont en moyenne de 1 à 2 μm , ce qui est encore trop important pour une utilisation en microfiltration du vin. Cependant, il serait souhaitable de valider les méthodes de mesure de dimension des pores. Contrairement aux media formés par Meltblown, les distributions de dimensions de pores sont plus resserrées autour de la valeur moyenne (1,5 μm).

Les media formés par électrospinning offrent de nombreux avantages :

- De fortes porosités, entraînant des débits de filtration plus élevés en comparaison avec des membranes classiques.
- Une structure de pores interconnectés, limitant le colmatage (Homaeigohar et al., 2010).

- L'adaptabilité du procédé, permettant d'électrospinner une gamme de matériaux très variée dans des conditions elles aussi variables avec la possibilité d'adapter les caractéristiques du media filtrant (angle de contact, adsorption, taille de fibres...) à la solution à filtrer.
- Un coût de fabrication inférieur à celui des membranes de filtration classiques, de l'ordre de 20 €/m² pour les media électrospinnés, contre 50 €/m² pour les membranes (Bjorge et al., 2009).

Les media commerciaux Finetex ont été testés en filtration liquide. Les mêmes mécanismes de colmatage ont été observés pour les media non-tissés et pour les membranes. Cependant les dimensions de pores proposées par ce fabricant sont encore élevées et ne permettent pas de les utiliser pour la stabilisation microbiologique du vin. Les membranes Spurtex® présentent des tailles de pores comprises entre 0,3 et 0,6 µm, il serait intéressant de poursuivre cette étude par des essais de filtration avec ces media et d'améliorer les protocoles de nettoyage.

Différentes améliorations sont encore à effectuer sur les media biosourcés fournis par l'ICPEES afin d'avoir un media capable de rivaliser avec les membranes classiques. Plus spécifiquement, il apparaît nécessaire de produire des media plus résistants mécaniquement avec des fibres de faible dimension (100 µm au moins).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La filtration est un procédé largement utilisé en œnologie et ce pour divers types de filtration allant de la clarification à la stabilisation microbiologique. Ce travail présentait deux objectifs :

- Proposer un matériau alternatif aux diatomites avec moins d'impact environnemental, puisque biosourcé et régénérable afin de pouvoir réaliser les différents types de filtration
- Proposer de nouveaux media ayant une forte porosité afin d'augmenter les débits de filtration en mode tangentiel.

La majeure partie de la clarification du vin est réalisée par filtration sur précouche. Les Rilsan[®], particules biosourcées en polyamide 11, fournies par l'entreprise Arkema, sont étudiées comme alternative aux adjuvants de filtration classiques que sont les diatomites. Les observations sur les Rilsan[®] et les diatomites montrent que les particules de Rilsan[®] sont denses contrairement aux diatomites qui sont poreuses. Cette propriété rend envisageable leur régénération. Elles présentent un facteur de forme similaire (0,65), mais leur potentiel zêta au pH du vin est différent. Les diatomites présentent un potentiel zêta négatif allant de -20 mV à pH 2,9 à -40 mV à pH 4,2. Les Rilsan[®] ont un potentiel zêta positif à 10 mV à pH 2,9 et négatif entre -5 et -15 mV à pH 4,2 avec un point isoélectrique à un pH de 3.9. A l'exception des faibles perméabilités (de 0,07 à 0,42 Darcy), les différents grades de particules de Rilsan[®] permettent de couvrir la gamme de perméabilité des diatomites utilisées pour la filtration du vin (de 0,71 à 4,83 Darcy). Dans le cas des faibles perméabilités, les Orgasol[®] sont alors utilisés (perméabilités de 0,05 et 0,24 Darcy). Ce travail a permis de montrer expérimentalement que pour un grade donné, les petites particules de Rilsan[®] ne se déposent pas intégralement lors de la formation de la précouche malgré de nombreuses recirculations. L'analyse des distributions granulométriques des Rilsan[®] et des diatomites a permis de mettre en évidence l'existence d'une fraction de grosses particules (45 – 100 µm) présente dans le cas des diatomites et absente chez les Rilsan[®], qui serait à l'origine de ce problème de formation de la précouche. Des mélanges de Rilsan[®] sont donc proposés, ce qui permet à la fois de résoudre ce problème, et de proposer une multitude de grades différents.

Les dépôts formés avec des mélanges de deux grades à des proportions différentes en petites et grosses particules ont montré que la perméabilité diminue avec la fraction

volumique en petites particules pour atteindre un minimum pour une fraction de 50 à 70 %. Passée cette fraction, la perméabilité augmente légèrement. La tortuosité et la perméabilité sont inversement proportionnelles. Cette dernière est maximale pour une fraction en petites particules de 50 à 70 %. Les variations obtenues ont pu être expliquées par les modèles de ségrégation maximale et minimale. Pour une fraction volumique inférieure à 0,3 - 0,4, les petites particules se placent entre les grosses particules qui restent jointives, pour une fraction supérieure, les grosses particules sont isolées dans un lit de petites particules. Les observations au microscope avec des particules colorées ont confirmé ces modèles. Ce travail a permis de mettre en évidence l'influence de la tortuosité sur la rétention des levures. Cette dernière est minimale (réduction de 1,5 log UFC/mL) pour une tortuosité de 4,5 et est maximale (réduction de 3,5 log (UFC/mL)) lorsque la tortuosité est de 6,63.

Suite aux différents essais aux échelles laboratoire et pilote, un essai à l'échelle industrielle a été réalisé sur un vin rouge jeune. La filtration sur précouche de Rilsan® comparée à celle de Diatomyl P2 a montré les mêmes efficacités en termes de réduction de turbidité (> 80 %), de levures (réduction de 2 log UFC/mL) et de bactéries (réduction de 1 log UFC/mL). D'autre part, la teneur en polyphénols, tanins et la couleur du vin ont été modifiés après filtration dans les mêmes proportions pour P2 et Rilsan®. Pour les deux types d'adjuvants de filtration, les capacités d'adsorption sont rapidement saturées lors de la filtration d'importants volumes de vins et l'impact sur la réduction de la teneur en molécules d'intérêt, comme les polyphénols, est non mesurable. L'analyse sensorielle des vins avant et après filtration, mais aussi la comparaison entre le vin filtré par Diatomyl® et celui filtré par Rilsan® n'a pas montré de différence significative.

Un des points majeurs de l'utilisation des Rilsan® comme alternative aux diatomées est leur régénération. Celle-ci a été étudiée à la fois chimiquement et physiquement. La régénération chimique par lavage à la soude puis à l'acide a permis de retrouver les efficacités de filtration des Rilsan® neufs. La régénération physique par hydrocyclonage a été testée expérimentalement avec un hydrocyclone commercial et a permis de séparer les Rilsan® à 94 %. Plusieurs passages successifs dans cet hydrocyclone permettraient d'affiner cette séparation. Une autre possibilité pour optimiser la régénération est l'utilisation d'un hydrocyclone dimensionné à la séparation souhaitée. Cela a été réalisé en modélisant un hydrocyclone à l'aide du logiciel FLUENT. Ce travail a permis de simuler un hydrocyclone capable de séparer tous les Rilsan® par la sousverse et une partie des impuretés par la surverse. Les prochaines étapes de cette régénération, non réalisées dans ce travail, sont de rechercher par modélisation les

conditions améliorant la séparation des impuretés et de fabriquer l'hydrocyclone optimisé afin de le tester expérimentalement.

Les Rilsan® utilisés en mélanges apparaissent donc comme étant une alternative aux diatomites en termes d'efficacité de filtration. De plus, ces particules sont utilisables avec les installations de filtration existantes. L'utilisation des Rilsan® comme adjuvants de filtration permettrait : une réduction de la quantité des déchets (diatomites usagées) ainsi qu'une réduction des risques sanitaires liés à l'utilisation d'adjuvants constitués de silice. D'autres essais industriels sur différents types de vins sont encore nécessaires pour valider leur utilisation à l'échelle industrielle. Ce travail a permis de voir que leur régénération est possible par procédés chimiques, cela doit être confirmé pour les procédés physiques. D'autres procédés physiques pourraient être testés comme les ultrasons.

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée en œnologie. Les faibles débits dus au colmatage des membranes est un frein à leur développement pour la filtration du vin. Les non-tissés formés par Meltblown, Nano-Meltblown et Electrospinning sont étudiés comme alternatives aux membranes organiques non-fibreuses classiques. Différents paramètres de fabrication ont été étudiés dans le cas de la fabrication par le CETI de non-tissés par procédé Meltblown et Nano-Meltblown comme : la vitesse de l'air, la distance entre la filière et le collecteur ou encore la masse surfacique du non-tissé formé. Ces paramètres sont connus comme ayant une influence notamment sur le diamètre des fibres, et par conséquent sur le diamètre des pores. Dans les conditions testées, l'hétérogénéité des media n'a pas permis de tirer des conclusions concernant l'influence des différents paramètres de fabrication. Les dimensions de pores mesurées sur ces différents media sont encore élevées (entre 6 et 12 μm) et les distributions de dimensions de pores observées sont adaptées pour une préfiltration, mais non à une microfiltration. L'ICPEES a étudié la fabrication de non-tissés formés par électrospinning et a permis la fabrication de voiles en polyamide 11, biosourcé. Ces non-tissés ont été caractérisés en termes de dimensions de pores et de perméabilité à l'eau. La grande fragilité des media présentant les fibres les plus fines (100 nm) rend leur manipulation délicate. Les dimensions de pores obtenues pour les media les plus résistants, de diamètre de fibres 500 nm, sont de l'ordre de 3 μm ; ce qui est encore loin de l'objectif de 0,2 μm fixé par le projet CLARIFIL. Les distributions de dimension de pores sont toutefois plus resserrées que pour les media en Meltblown et Nano-Meltblown. Les résultats en termes de perméabilité à l'eau (24 000 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature et sont supérieurs à ceux

obtenus avec des membranes classiques. Cette amélioration de la perméabilité à l'eau est en partie liée à la forte porosité qu'offrent ces medias (70 – 85 %).

Les perspectives pour cette partie du projet sont le développement de voile électrospinné plus résistant mécaniquement permettant leur utilisation en filtration liquide avec un abaissement du diamètre des fibres permettant d'atteindre les dimensions de pores classiquement utilisés pour la filtration membranaire des vins.

Ce travail de thèse a donc permis de répondre aux objectifs, à savoir :

- De proposer un matériau alternatif aux diatomites, biosourcé et régénérable, pour la clarification des vins. L'utilisation de mélanges de Rilsan®, approche innovante, permet d'adapter la précouche au type de filtration désiré. Pour aller plus loin, il est nécessaire de confirmer leur régénération par procédé physique d'hydrocyclonage.
- Concernant la filtration membranaire, le développement des non tissés en électrospinning permet d'obtenir une distribution de dimension de pores plus resserrée autour de la moyenne que pour les autres types de média non-tissés. Ces travaux ont également montré qu'il est possible de fabriquer ces nouveaux média en polymère biosourcé. Les perspectives de ce travail sont donc de diminuer le diamètre des fibres afin de réduire la dimension des pores ce qui permettrait d'atteindre l'objectif de 0,2 µm.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Afkham, S., Raisi, A., & Aroujalian, A. (2016). Reducing fouling of polyethersulfone microfiltration membranes by corona air plasma. *Desalination and Water Treatment*, 57(56), 26976-26992.
- Ahmad, A. L., Yasin, N. H. M., Derek, C. J. C., & Lim, J. K. (2013). Microfiltration of *Chlorella* sp.: Influence of material and membrane pore size. *Membrane Water Treatment*, 4(2), 143-155.
- Ahmed, F. E., Lalia, B. S., & Hashaikeh, R. (2015). A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, 356, 15-30.
- Ahn, Y. C., Park, S. K., Kim, G. T., Hwang, Y. J., Lee, C. G., Shin, H. S., & Lee, J. K. (2006). Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. *Current Applied Physics*, 6(6), 1030-1035.
- Aimar, P., Bacchin, P., & Maurel, A. (2010). Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. *Techniques de l'ingénieur : Procédés chimie - bio - agro | Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, (ref. article : j2790), 20.
- Ansys. (2014). Mesh-Intro 15.0 L07 Mesh Quality and Advanced Topics | Tetrahedron | Geometry. URL : <https://fr.scribd.com/document/265166192/Mesh-Intro-15-0-L07-Mesh-Quality-and-Advanced-TopicsANSYS>.
- Asmatulu, R., Muppalla, H., Veisi, Z., Khan, W. S., Asaduzzaman, A., & Nuraje, N. (2013). Study of hydrophilic electrospun nanofiber membranes for filtration of micro and nanosize suspended particules. *Membranes*, 3(4), 375-88.
- Aussawasathien, D., Teerawattananon, C., & Vongachariya, A. (2008). Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. *Journal of Membrane Science*, 315(1-2), 11-19.
- Azari, S., Zou, L., Cornelissen, E., & Mukai, Y. (2013). Facile fouling resistant surface modification of microfiltration cellulose acetate membranes by using amino acid L-DOPA. *Water Science & Technology*, 68(4), 901.

- Bazargan, A. M., Keyanpour-rad, M., Hesari, F. A., & Ganji, M. E. (2011). A study on the microfiltration behavior of self-supporting electrospun nanofibrous membrane in water using an optical particle counter. *Desalination*, 265(1), 148-152.
- Belfort, G., Davis, R. H., & Zydney, A. L. (1994). The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 96(1-2), 1-58.
- Belleville, M.-P., Brioulet, J.-M., Fuente, B. T., & Moutounet, M. (1992). Fouling Colloids During Microporous Alumina Membrane Filtration of Wine. *Journal of Food Science*, 57(2), 396-400.
- Belloin, J. C., & FAO. (1993). *L'hygiène dans l'industrie alimentaire: les produits et l'application de l'hygiène*. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. 133
- Ben Aïm, R., & Le Goff, P. (1968). Effet de paroi dans les empilements désordonnés de sphères et application à la porosité de mélanges binaires. *Powder Technology*, 1(5), 281-290.
- Ben Aïm, R., & Le Goff, P. (1969). Porosité des mélanges binaires de sphères et d'objets à symétrie cylindrique. *Powder Technology*, 2(3), 169-174.
- Ben Aïm, R., Le Goff, P., & Le Lec, P. (1971). La perméabilité de milieux poreux formés par empilement de mélanges binaires de grains sphériques. *Powder Technology*, 5(1), 51-60.
- Berger, S. (2004). *Contribution à la caractérisation des milieux poreux par des méthodes acoustiques: estimation des paramètres physiques*. Thèse de Doctorat, Université du Maine. 258
- Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347.
- Bhaskar, K. U., Murthy, Y. R., Raju, M. R., Tiwari, S., Srivastava, J. K., & Ramakrishnan, N. (2007). CFD simulation and experimental validation studies on hydrocyclone. *Minerals Engineering*, 20(1), 60-71.
- Bjorge, D., Daels, N., De Vrieze, S., Dejans, P., Van Camp, T., Audenaert, W., Hogie, J., Westbroek, P., De Clerck, K., & Van Hulle, S. W. H. H. (2009). Performance

- assessment of electrospun nanofibers for filter applications. *Desalination*, 249(3), 942-948.
- Bjorge, D., Daels, N., De Vrieze, S., Dejans, P., Van Camp, T., Audenaert, W., Westbroek, P., De Clerck, K., Boeckaert, C., & Van Hulle, S. W. H. (2010). Initial testing of electrospun nanofibre filters in water filtration applications. *Water SA*, 36(1), 151-155.
- Blades, H., & White, J. R. (1963). Fibrillated strand. Brevet : US 3081519.
- Boittelle, C. (2005). *Recherche de nouveaux media filtrants régénérables ou valorisables : application à la filtration du vin*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux. 165
- Boving, T. B., & Grathwohl, P. (2001). Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 85-100
- Bradley, D. (1965). *The hydrocyclone* (1^{re} éd.). London: Pergamon Press. 330
- Brownell, L. E., Gami, D. C., Miller, R. A., Nekarvis, W. F., Brownell, E., Gami, D. C., Miller, R. A., & Nekarvis, W. F. (1956). Pressure Drop Through Porous Media. *AIChE Journal*, 2(1), 79-81.
- Carpintero-Tepole, V., Brito-de la Fuente, E., & Torrestiana-Sánchez, B. (2017). Microfiltration of oil in water (O/W) emulsions: Effect of membrane microstructure and surface properties. *Chemical Engineering Research and Design*, 126, 286-296.
- Causserand, C. (2006). Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Caractérisation des membranes. *Techniques de l'ingénieur : Environnement - Sécurité | Technologies de l'eau*, (ref. article : W4100 V1), 16.
- Causserand, C., Nyström, M., & Aimar, P. (1994). Study of streaming potentials of clean and fouled ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 88(2-3), 211-222.
- CFF GmbH Co. KG. (s. d.). DIACEL® range | CFF GmbH & Co. KG - Passionate about Fibres. URL : <http://www.cff.de/en/Products/DIACEL>.
- Choong, L. T., Khan, Z., & Rutledge, G. C. (2014). Permeability of electrospun fiber mats under hydraulic flow. *Journal of Membrane Science*, 451, 111-116.

- Claxton, D., Svarovsky, L., & Thew, M. T. M. (1996). *Hydrocyclones '96*. Mechanical Engineering Publications. 434
- Cogliano, V. J., Baan, R., Straif, K., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Freeman, C., Galichet, L., & Wild, C. P. (2011). Preventable Exposures Associated With Human Cancers. *Journal of the National Cancer Institute*, 103(24), 1827-1839.
- Comiti, J., & Renaud, M. (1989). A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles. *Chemical Engineering Science*, 44(7), 1539-1545.
- Cooper, A., Oldinski, R., Ma, H., Bryers, J. D., & Zhang, M. (2013). Chitosan-based nanofibrous membranes for antibacterial filter applications. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 254-259.
- Daels, N., De Vrieze, S., Sampers, I., Decostere, B., Westbroek, P., Dumoulin, A., Dejans, P., De Clerck, K., & Van Hulle, S. W. H. W. H. (2011). Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter. *Desalination*, 275(1-3), 285-290.
- Daoust, D., Biebuyck, J.-J., Slavovs, M., Libouton, M., & Van Nedervele, L. (2009). Method for filtering a liquid. Brevet : US 20100285192 A1.
- Daufin, G., René, F., & Aimar, P. (1998). *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. Paris, Londres, New York: Tec & doc-Lavoisier. 592
- Davailles, A. (2011). *Effet de la concentration en solide sur les performances de séparation d'un hydrocyclone (simulations numériques et expériences de références)*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse.
- De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P., & De Clerck, K. (2009). The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of Materials Science*, 44(5), 1357-1362.
- Delgadillo, J. A., & Rajamani, R. . (2007). Exploration of hydrocyclone designs using computational fluid dynamics. *International Journal of Mineral Processing*, 84(1-4), 252-261.

- Desai, K., Kit, K., Li, J., Michael Davidson, P., Zivanovic, S., & Meyer, H. (2009). Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications. *Polymer*, 50(15), 3661-3669.
- Desenne, A. (2004). Les filtrations: une pollution différente selon le type de filtre. *Matévi France*, 5.
- Dosunmu, O. O., Chase, G. G., Kataphinan, W., & Reneker, D. H. (2006). Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. *Nanotechnology*, 17(4), 1123-1127.
- Dubourdiou, D., Lefebvre, A., & P., R. G. (1976). Influence d'un traitement physique d'ultra-dispersion sur la filtration des vins. *Connaissance Vigne Vin*, 73-92.
- DuPont™. (2007). DuPont™ Flashspun HDPE Filtration Media. URL : http://www2.dupont.com/Separation_Solutions/en_US/assets/downloads/K17043HDPE.pdf.
- Dutton, K. C. (2008). Overview and Analysis of the Meltblown Process and Parameters. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 6(1), 25.
- EATON. (s. d.). Becocel® filter cellulose. URL : <http://www.eaton.com/Eaton/ProductsServices/Filtration/FilterAids/Celluloses/index.htm>.
- Ediz, N., Bentli, İ., & Tatar, İ. (2010). Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *International Journal of Mineral Processing*, 94(3), 129-134.
- Elkhaldi, R. M., Guclu, S., & Koyuncu, I. (2016). Enhancement of mechanical and physical properties of electrospun PAN nanofiber membranes using PVDF particles. *Desalination and Water Treatment*, 57(54)1-11.
- El Rayess, Y. (2011). *Microfiltration tangentielle appliquée à l'oenologie : compréhension et maîtrise des phénomènes de colmatage*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse. 215
- El Rayess, Y., Albasi, C., Bacchin, P., Taillandier, P., Mietton-Peuchot, M., & Devatine, A. (2011). Cross-flow microfiltration of wine: Effect of colloids on critical fouling conditions. *Journal of Membrane Science*, 385-386, 177-186.

- El Rayess, Y., Albasi, C., Bacchin, P., Taillandier, P., Mietton-Peuchot, M., & Devatine, A. (2012). Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 16, 398-408.
- Ellison, C. J., Phatak, A., Giles, D. W., Macosko, C. W., & Bates, F. S. (2007). Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer*, 48(11), 3306-3316.
- Escudier, J. L., Moutounet, M., & Vernhet, A. (2012). Application des membranes dans la filiere oenologique. *Techniques de l'ingénieur : Procédés chimie - bio - agro / Agroalimentaire*, (ref. article : F3270 V1), 20.
- Evans, W. K., Suksangpanomrung, A., & Nowakowski, A. F. (2008). The simulation of the flow within a hydrocyclone operating with an air core and with an inserted metal rod. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 51-61.
- Ferreira, R. B., Piçarra-Pereira, M. A., Monteiro, S., Loureiro, V. B., & Teixeira, A. R. (2001). The wine proteins. *Trends in Food Science & Technology*, 12(7), 230-239.
- Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., & Daufin, G. (2006). Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, 14, 463-471.
- Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., & Moll, M. (2011). Techniques en brasserie Technologies associées à la clarification. *Techniques de l'ingénieur : Procédés chimie - bio - agro / Agroalimentaire*, (ref. article : F3260 V2), 13.
- Fillaudeau, L., & Yazdanshenas, M. (2010). *L'opération de clarification dans l'industrie brassicole : innovations et réalité industrielle. MEMPRO IV Récents Progrès en Génie des Procédés*. Aix-en-Provence, France: Société française de Génie des Procédés. 100
- Fong, H., & Reneker, D. H. (1999). Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(24), 3488-3493.
- Freudenberg Filter. (2015). Highest purity and efficiency in coolant and lubricant filtration with Viledon® Cooltexx. URL : https://www.freudenberg-filter.com/fileadmin/files/general/download_center/EN_downloads/BR/Liquid_Filtration/Cooltexx_BR_02-CT-227-August_-2015-EN_low.pdf.

- Fuenmayor, C. A., Lemma, S. M., Mannino, S., Mimmo, T., & Scampicchio, M. (2014). Filtration of apple juice by nylon nanofibrous membranes. *Journal of Food Engineering*, 122, 110-116.
- Gautam, A. K., Lai, C., Fong, H., & Menkhaus, T. J. (2014). Electrospun polyimide nanofiber membranes for high flux and low fouling microfiltration applications. *Journal of Membrane Science*, 466, 142-150.
- Ghadirian, M., Afacan, A., Hayes, R. E., Mmbaga, J. P., Mahmood, T., Xu, Z., & Masliyah, J. (2015). A Study of the Hydrocyclone for the Separation of Light and Heavy Particles in Aqueous Slurry. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(9), 1667-1677.
- Ghanbarian, B., Hunt, A. G., Ewing, R. P., & Sahimi, M. (2013). Tortuosity in Porous Media: A Critical Review. *Soil Science Society of America Journal*, 77(5), 1461.
- Ghodrat, M., Kuang, S. B., Yu, A. B., Vince, A., Barnett, G. D., & Barnett, P. J. (2014). Numerical analysis of hydrocyclones with different conical section designs. *Minerals Engineering*, 62, 74-84.
- Ghodrat, M., Qi, Z., Kuang, S. B., Li, L., & Yu, A. B. (2016). Computational investigation of the effect of particle density on the multiphase flows and performance of hydrocyclone. *Minerals Engineering*, 90, 55-69.
- Goeminne, H. (1974). The Geometrical and Filtration Characteristics of Metal-Fiber Filters – A Comparative Study. *Filtration and Separation*, 350-355.
- González-Centeno, M. R., Jourdes, M., Femenia, A., Simal, S., Rosselló, C., & Teissedre, P.-L. (2012). Proanthocyanidin Composition and Antioxidant Potential of the Stem Winemaking Byproducts from 10 Different Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(48), 11850-11858.
- Gonzalez-Centeno, M. R., Knoerzer, K., Sabarez, H., Simal, S., Rosselo, C., & Femenia, A. (2014). Effect of acoustic frequency and power density on the aqueous ultrasonic-assisted extraction of grape pomace (*Vitis vinifera* L.) – A response surface approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(6), 2176-2184.
- Gopal, R., Kaur, S., Feng, C. Y., Chan, C., Ramakrishna, S., Tabe, S., & Matsuura, T. (2007). Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal. *Journal of Membrane Science*, 289(1-2), 210-219.

- Gopal, R., Kaur, S., Ma, Z., Chan, C., Ramakrishna, S., & Matsuura, T. (2006). Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science*, 281(1-2), 581-586.
- Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2008). *Functional Self-Assembled Nanofibers by Electrospinning*. (T. Shimizu, Éd.) *Self-Assembled Nanomaterials I*. Springer Berlin Heidelberg. 107-171
- Griffiths, H., Shen, H., Li, N., Rojas, S., Perkins, N., & Liu, M. (2017). Vineyard management in virtual reality: autonomous control of a transformable drone. In *Autonomous Air and Ground Sensing Systems for Agricultural Optimization and Phenotyping II* (Vol. 10218). International Society for Optics and Photonics.
- Guadalupe, Z., & Ayestarán, B. (2007). Polysaccharide Profile and Content during the Vinification and Aging of Tempranillo Red Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(26), 10720-10728.
- Guo, L., Liu, Y., & Yao, J. (2010). A Review on Existing Tecgnology of Electrospinning at Large Scale. In *2010 International Conference on Information Technology and Scientific Management*. Scientific Research Publishing, USA.
- Gupta, R., Kaulaskar, M. D., Kumar, V., Sripriya, R., Meikap, B. C., & Chakraborty, S. (2008). Studies on the understanding mechanism of air core and vortex formation in a hydrocyclone. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), 153-166.
- Hagerman, A. E., & Butler, L. G. (1980). Determination of protein in tannin-protein precipitates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(5), 944-947.
- Hammami, M. A., Krifa, M., & Harzallah, O. (2014). Centrifugal force spinning of PA6 nanofibers – processability and morphology of solution-spun fibers. *The Journal of The Textile Institute*, 105(6), 637-647.
- Haynes, B. (1991). *An Experimental and Analytical Investigation on the Production of Microfibers Using a Single Hole Melt Blowing Process*. Thèse de Doctorat, University of Tennessee, Knoxville. 267
- Haynes, B. D. (1987). *An Experimental Investigation of the Air Drag on Monofilament Fibers and Flowfield Behavior Resulting from Two Convergent High Velocity Jets: Melt Blowing Application*. Thèse de Master, University of Tennessee, Knoxville. 113

- Hejazi, F., & Mousavi, S. M. (2016). Electrospun nanofibrous composite membranes of chitosan/polyvinyl alcohol-polyacrylonitrile: preparation, characterization, and performance. *Desalination and Water Treatment*, 57(5), 1959-1966
- Hirt CW and Nichols BD (1981). Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational Physics*, 39. 201–225
- Homaeigohar, S., & Elbahri, M. (2014). Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation. *Materials*, 7(2), 1017-1045.
- Homaeigohar, S., Koll, J., Lilleodden, E. T., & Elbahri, M. (2012). The solvent induced interfiber adhesion and its influence on the mechanical and filtration properties of polyethersulfone electrospun nanofibrous microfiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 98, 456-463.
- Homaeigohar, S. S., Buhr, K., & Ebert, K. (2010). Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. *Journal of Membrane Science*, 365(1-2), 68-77.
- Hsieh, K. T. (1988). *Phenomenological model of the hydrocyclone*. Thèse de Doctorat, University of Utah.
- Hsieh, K. T., & Rajamani, R. K. (1991). Mathematical model of the hydrocyclone based on physics of fluid flow. *AIChE Journal*, 37(5), 735-746.
- Huang, C., Chen, S., Lai, C., Reneker, D. H., Qiu, H., Ye, Y., & Hou, H. (2006). Electrospun polymer nanofibres with small diameters. *Nanotechnology*, 17(6), 1558-1563.
- Huang, L., Arena, J. T., Manickam, S. S., Jiang, X., Willis, B. G., & McCutcheon, J. R. (2014). Improved mechanical properties and hydrophilicity of electrospun nanofiber membranes for filtration applications by dopamine modification. *Journal of Membrane Science*, 460, 241-249.
- Huang, L., Manickam, S. S., & McCutcheon, J. R. (2013). Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water filtration using solvent vapor. *Journal of Membrane Science*, 436, 213-220.
- Huang, Z.-M. M., Zhang, Y.-Z. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.

- Hussain, D., Loyal, F., Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2010). Structure property correlations for electrospun nanofiber nonwovens. *Polymer*, 51(17), 3989-3997.
- Hutten, I. M., Pelletier, G., Smaldon, G., Simpson, J., Dawes, C., & Jones, L. (2007). *Handbook of Nonwoven Filter Media*. Elsevier. 71-102
- Ibrahim, S. S., & Selim, A. Q. (2011). Evaluation of Egyptian diatomite for filter aid applications. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 47, 113-122.
- IFV. (2010). Optidose®. URL : <https://www.vignevin-epicure.com/index.php/fre/optidose2/optidose>.
- INRA. (2017). Ephytia. URL : <http://ephytia.inra.fr/fr/C/24094/Vigne-Confusion-sexuelle>.
- Interbrew. (1996). Adjuvants de filtration, supports de filtration, procédé de filtration les utilisant et procédé de régénération desdits adjuvants. Brevet : WO1996035497 A1.
- Jacquet, C. (1991). *Caractérisation géométrique et propriétés de transport de milieux poreux consolidés*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. 150
- JRS. (s. d.). JRS - Produits Filtration. URL : http://www.jrsfr.com/jrs_fr/solutions-fibres/bu-filtration/produits/.
- Kaur, S., Rana, D., Matsuura, T., Sundarrajan, S., & Ramakrishna, S. (2012a). Preparation and characterization of surface modified electrospun membranes for higher filtration flux. *Journal of Membrane Science*, 390-391, 235-242.
- Kaur, S., Sundarrajan, S., Rana, D., Matsuura, T., & Ramakrishna, S. (2012). Influence of electrospun fiber size on the separation efficiency of thin film nanofiltration composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 392, 101-111.
- Kelsall, D.F.. (1952). A study of the motion of solid particles in a hydraulic cyclone. *Chemical Engineering Research and Design*, 30(a), 87-108
- Kelsall, D.F.. (1953). A further study of the hydraulic cyclone. *Chemical Engineering Science*, 2(2), 254-272

- Khamforoush, M., Pirouzram, O., & Hatami, T. (2015). The evaluation of thin film composite membrane composed of an electrospun polyacrylonitrile nanofibrous mid-layer for separating oil-water mixture. *Desalination*, 359, 14-21.
- Kim, H.-C., Choi, B. G., Noh, J., Song, K. G., Lee, S., & Maeng, S. K. (2014). Electrospun nanofibrous PVDF-PMMA MF membrane in laboratory and pilot-scale study treating wastewater from Seoul Zoo. *Desalination*, 346, 107-114.
- Kimberly-Clark. (s. d.). Liquid Filtration. URL : <http://www.kcprofessional.com/products/nonwoven-fabrics/filtration-media/liquid-filtration>.
- Krifa, M., & Yuan, W. (2016). Morphology and pore size distribution of electrospun and centrifugal forcespun nylon 6 nanofiber membranes. *Textile Research Journal*, 86(12), 1294-1306.
- Lallier, D. (2005). Filtration frontale avec adjuvants. *Technique de l'ingénieur : Procédés chimie - bio - agro / Agroalimentaire*, (ref. article : F2940 V1), 12.
- Lawrence, N. D., Perera, J. M., Iyer, M., Hickey, M. W., & Stevens, G. W. (2006). The use of streaming potential measurements to study the fouling and cleaning of ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 48(2), 106-112.
- Launder, B.E., Reece, G.J., & Rodi, W.. (1975). Progress in the development of a reynolds-stress turbulence closure. *Journal of Fluid Mechanics*, 68(03), 537-566
- Lebleu, N., Roques, C., Aimar, P., & Causserand, C. (2009). Role of the cell-wall structure in the retention of bacteria by microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 326(1), 178-185.
- Lee, Y., & Wadsworth, L. C. (1990). Structure and filtration properties of melt blown polypropylene webs. *Polymer Engineering and Science*, 30(22), 1413-1419.
- Leitschkis, I., & Rammensee, W. (1999). Influence of zeta-potential on the filtration efficiency of aqueous suspension on precoat filters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(2-3), 405-412.
- Li, J., Kuang, S. B., Qi, Z., Wang, Y., Chen, J., & Yu, A. B. (2017). Computational analysis and optimization of hydrocyclone size to mitigate adverse effect of particle density. *Separation and Purification Technology*, 174, 251-263.

- Li, L., Hashaikheh, R., & Arafat, H. A. (2013). Development of eco-efficient micro-porous membranes via electrospinning and annealing of poly (lactic acid). *Journal of Membrane Science*, 436, 57-67.
- Li, P., Liu, Y., & Yao, J. (2010). A Review on the Research Status of Massive Production of Nanofibers via Electrospinning Technology. In *2010 International Conference on Information Technology and Scientific Management*. Scientific Research Publishing, USA.
- Li, X., Zhang, Y., Li, H., Chen, H., Ding, Y., & Yang, W. (2014). Effect of oriented fiber membrane fabricated via needleless melt electrospinning on water filtration efficiency. *Desalination*, 344, 266-273.
- Li, Z., Li, T., An, L., Liu, H., Gu, L., & Zhang, Z. (2016). Preparation of chitosan/polycaprolactam nanofibrous filter paper and its greatly enhanced chromium(VI) adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 494, 65-73.
- Lim, H. (2010). A Review of Spunbond Process. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 6(3), 1-13.
- Lin, Q., Wang, J., Qin, D., & Bergenståhl, B. (2007). Influence of amphiphilic structures on the stability of polyphenols with different hydrophobicity. *Science in China Series B: Chemistry*, 50(1), 121-126.
- Liu, Y., Wang, R., Ma, H., Hsiao, B. S. B. S., & Chu, B. (2013). High-flux microfiltration filters based on electrospun polyvinylalcohol nanofibrous membranes. *Polymer*, 54(2), 548-556.
- Liu, Z. ., Tingry, S., Innocent, C., Durand, J., Xu, Z. ., & Seta, P. (2006). Modification of microfiltration polypropylene membranes by allylamine plasma treatment: Influence of the attachment route on peroxidase immobilization and enzyme efficiency. *Enzyme and Microbial Technology*, 39(4), 868-876.
- Loulergue, P. (2012). *Caractérisation In-Situ de dépôts formés en filtration membranaire de suspensions particulaires et de biofluides: interaction entre structure locale et performances du procédé*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse. 258
- Lozano, K., & Sarkar, K. (2009). Methods and apparatuses for making superfine fibers. Brevet : US 20090280325 A1.

- Luck, G., Liao, H., Murray, N. J., Grimmer, H. R., Warminski, E. E., Williamson, M. P., Lilley, T. H., & Haslam, E. (1994). Polyphenols, astringency and proline-rich proteins. *Phytochemistry*, 37(2), 357-371.
- Ma, H., Burger, C., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2011). Ultra-fine cellulose nanofibers: new nano-scale materials for water purification. *Journal of Materials Chemistry*, 21(21), 7507-7510.
- Ma, H., Burger, C., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2012). Nanofibrous Microfiltration Membrane Based on Cellulose Nanowhiskers. *Biomacromolecules*, 13(1), 180-186.
- Ma, H., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2014). Functionalized electrospun nanofibrous microfiltration membranes for removal of bacteria and viruses. *Journal of Membrane Science*, 452, 446-452.
- Ma, L., Ingham, D. B., & Wen, X. (2000). Numerical modelling of the fluid and particle penetration through small sampling cyclones. *Journal of Aerosol Science*, 31(9), 1097-1119.
- Ma, W., Zhang, Q., Hua, D., Xiong, R., Zhao, J., Rao, W., Huang, S., Zhan, X., Chen, F., & Huang, C. (2016). Electrospun fibers for oil-water separation. *RSC Advances*, 6(16), 12868-12884.
- Ma, Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, 265(1-2), 115-123.
- Macdonald, I. F., El-Sayed, M. S., Mow, K., & Dullien, F. A. L. (1979). Flow through Porous Media-the Ergun Equation Revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 18(3), 199-208.
- Manninen M, Taivassalo V and Kallio S (1996). On the mixture model for multiphase flow. *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus*, Espoo, Finland. 67
- Mahanta, N., & Valiyaveettil, S. (2011). Surface modified electrospun poly(vinyl alcohol) membranes for extracting nanoparticles from water. *Nanoscale*, 3(11), 4625-4631.
- Martinovic, S., Vlahovic, M., Boljanac, T., & Pavlovic, L. (2006). Preparation of filter aids based on diatomites. *International Journal of Mineral Processing*, 80, 255-260.

- Marty, A., Causserand, C., Roques, C., & Bacchin, P. (2014). Impact of tortuous flow on bacteria streamer development in microfluidic system during filtration. *Biomicrofluidics*, 8(1), 14105-1-14105-12.
- Mauret, E., & Renaud, M. (1997). Transport phenomena in multi-particle systems—I. Limits of applicability of capillary model in high voidage beds-application to fixed beds of fibers and fluidized beds of spheres. *Chemical Engineering Science*, 52(11), 1807-1817
- McManus, J. P., Davis, K. G., Lilley, T. H., & Haslam, E. (1981). The association of proteins with polyphenols. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 309.
- Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J., & Mattoso, L. H. C. (2009). Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(4), 2322-2330.
- Metivier, R. P., Francis, F. J., & Clydesdale, F. M. (1980). Solvent extraction of anthocyanins from wine pomace. *Journal of Food Science*, 45(4), 1099-1100.
- Milin, L.. (1993). *Advances in the fluid flow modeling of the hydrocyclone*. Thèse de Master, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah.
- Monredon, T.. (1990). *Hydrocyclone : investigation of the fluid-flow model*. Thèse de Doctorat, Department of Metallurgical Engineering, University of Utah
- Moreno-Arribas, M. V., Pueyo, E., & Polo, M. C. (2002). Analytical methods for the characterization of proteins and peptides in wines. *Analytica Chimica Acta*, 458(1), 63-75.
- Mota, M., Teixeira, J. A., Bowen, W. R., & Yelshin, A. (2003). Interference of coarse and fine particles of different shape in mixed porous beds and filter cakes. *Minerals Engineering*, 16(2), 135-144.
- Mota, M., Teixeira, J. A., Bowen, W. R., & Yelshin, A. (2001). Binary spherical particle mixed beds: porosity and permeability relationship measurement. *Transactions of the Filtration Society*, 1(4), 101-106.
- Mota, M., Teixeira, J. A., Yelshin, A., & Cortez, S. (2006). Utilisation of controlled pore topology for the separation of bioparticles in a mixed-glass beads column. *Journal of Chromatography B*, 843(1), 63-72.

- Mousavian, S. M., & Najafi, A. F. (2009). Influence of geometry on separation efficiency in a hydrocyclone. *Archive of Applied Mechanics*, 79(11), 1033-1050.
- Murthy, Y. R., & Bhaskarb, K. U. (2012). Parametric CFD studies on hydrocyclone. *Powder Technology*, 230, 36-47.
- Narasimha, M., Brennan, M., & Holtham, P. N. (2007). A review of CFD Modelling for Performance Predictions of Hydrocyclone. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 1(2), 109-125.
- Narasimha, M., Sripriya, R., & Banerjee, P. K. (2005). CFD modelling of hydrocyclone—prediction of cut size. *International Journal of Mineral Processing*, 75(1-2), 53-68.
- Nayak, R., Padhye, R., Kyratzis, I. L., Truong, Y. B., & Arnold, L. (2012). Recent advances in nanofibre fabrication techniques. *Textile Research Journal*, 82(2), 129-147.
- Negróni, J.-M. (2007). Diatomites. URL : http://www.lasim.org/images/doc_gratuite/diatomite.pdf *Imerys*.
- Norme AFNOR T90-105-2. *Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par centrifugation* (1997). France.
- Norme AFNOR X45-404. *Matériaux filtrants granulaires - Méthodes d'essais - Mesurage de la perméabilité d'un adjuvant de filtration*. (1996). France.
- Norme ISO 7218:2007. (2013). *Microbiologie des aliments -- Exigences générales et recommandations*. 69
- Oh, H. I., Hoff, J. E., Armstrong, G. S., & Haff, L. A. (1980). Hydrophobic interaction in tannin-protein complexes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28(2), 394-398.
- OIV. (2006). *Recueil international des méthodes d'analyses - OIV Caractéristiques Chromatiques*. Paris, France.
- Olajire, A. A. (2012). The brewing industry and environmental challenges. *Journal of Cleaner Production*, 1-21.
- Oliver, J. D. (1993). *Formation of Viable but Nonculturable Cells. Starvation in Bacteria*. Boston, MA: Springer US. 239-272

- Ortega-Rivas, E., Meza-Velásquez, F., & Olivás-Vargas, R. (1997). Reduction of solids by liquid cyclones as an aid to clarification in apple juice processing Reducción de sólidos mediante ciclones para líquidos en la clarificación de zumo de manzana. *Food Science and Technology International*, 3(5), 325-331.
- Overton, J. C., Weigang, A., & Howell, C. (2017). Passive flux recovery in protein-fouled liquid-gated membranes. *Journal of Membrane Science*, 539, 257-262.
- PALL. (2006). Melt Blown Filter Technology. URL : https://industrial-manufacturing.pall.com/content/dam/pall/industrial-manufacturing/literature-library/non-gated/MELTBLOWN_BROCHURE.pdf.
- Pasquier, S., & Cilliers, J. J. (2000). Sub-micron particle dewatering using hydrocyclones. *Chemical Engineering Journal*, 80(1-3), 283-288.
- PECO Facet. (2007). PEACH[®] 90 FILTRATION TECHNOLOGY. URL : <https://encrypted.google.com/patents/EP2086714B1?cl=un&hl=fr>.
- Peri, C., Malgarini, G., De-Paola, M., & Pagliarini, E. (1991). Deep bed filtration of wine I. development of a novel experimental methodology. *Italian Journal of Food Science*, 3(2), 127-136.
- Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C., & Pisignano, D. (2013). Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(5), 504-520.
- Petty, C. A., & Parks, S. . (2001). Flow predictions within hydrocyclones. *Filtration & Separation*, 38(6), 28-34.
- Raghavan, B., Soto, H., & Lozano, K. (2013). Fabrication of Melt Spun Polypropylene Nanofibers by Forcespinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 8(1), 52-60.
- Ramakrishna, S., Jose, R., Archana, P. S., Nair, A. S., Balamurugan, R., Venugopal, J., & Teo, W. E. (2010). Science and engineering of electrospun nanofibers for advances in clean energy, water filtration, and regenerative medicine. *Journal of Materials Science*, 45(23), 6283-6312.
- Rawal, A. (2010). Structural analysis of pore size distribution of nonwovens. *Journal of the Textile Institute*, 101(4), 350-359.
- Razumovskii, L. P., Markin, V. S., & Zaikov, G. Y. (1959). Diffusion coefficient of

water in aliphatic polyamides solubility and diffusion coefficient of water in aliphatic polyamides. *Polymer science U.R.S.S.*, 1(2), 341-346.

- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2012). *Traité d'oenologie - Tome 2 - 6e éd. - Chimie du vin. Stabilisation et traitements* (Vol. 5). Dunod. 624
- Rietema, K.. (1961). Performance and design of hydrocyclones, Part I to IV, *Chemical Engineering Science*, 15. 298-325
- Rivet, P. (1981). *Guide de la séparation liquide-solide*. (IDEXPO, Éd.). Cachan: Société Française de filtration. 373
- Romat, H., Descout, J.-J., & Guimberteau, G. (1986). Etude de l'utilisation des parois métalliques poreuses frittées pour la filtration des vins. *OENO One*, 20(4), 215-231.
- Rose, S. W., & Hughes, S. L. (1999). Filter sock for liquid filtration apparatus. Brevet : US 6355171 B1.
- Russell, S. J. (2007). *Handbook of nonwovens*. CRC Press. 530
- Sarkar, K., Gomez, C., Zambrano, S., Ramirez, M., de Hoyos, E., Vasquez, H., & Lozano, K. (2010). Electrospinning to Forcespinning™. *Materials Today*, 13(11), 12-14.
- Saucier, C., Glories, Y., & Roux, D. (2000). Interactions Tanins-colloïdes : Nouvelles avancées concernant la notion de bons et de mauvais tanins. *La Revue des Œnologues*, (94), 7-8.
- Serrano, M., Catherinaud, P., & Paetzold, M. (1987). Etude comparée de trente-huit diatomées de différentes origines. *OENO One*, 21(4), 279-287.
- Sevilla, E. M., & Branion, R. M. R. (1983). *The fluid dynamics of hydrocyclones*. *Journal of pulp and paper science* (Vol. 23). 85-93
- Shahabadi, S. M. S., Mousavi, S. A., & Bastani, D. (2016). High flux electrospun nanofibrous membrane: Preparation by statistical approach, characterization, and microfiltration assessment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 474-483.

- Silvestri, A.-C., Sabatier, J., & Ducruet, J. (2013). A new method of protein extraction from red wines. *OENO One*, 47(3), 213.
- Simmonds, G. E., Bomberger, J. D., & Bryner, M. A. (2007). Designing Nonwovens to Meet Pore Size Specifications. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2(1-15).
- Sinha-Ray, S., Yarin, A. L., & Pourdeyhimi, B. (2010). The production of 100/400nm inner/outer diameter carbon tubes by solution blowing and carbonization of core-shell nanofibers. *Carbon*, 48(12), 3575-3578.
- Sirvain, M. A. (2015). *Le Poromètre Fluide – Fluide: L'appareil capable de caractériser les pores des membranes jusqu'aux plus petits à 2 nm*. Foulayronnes. 5
- Sobieski, W., & Lipiński, S. (2017). The analysis of the relations between porosity and tortuosity in granular beds. *Technical Sciences*, 20(1), 75-85.
- Sopartec. (2009). A new regenerable polymeric filter aids for beer filtration. URL : <http://www.sopartec.com/fr/a-new-regenerable-polymeric-filter-aids-for-beer-filtration/160/2#.WSMOyWjyiUk>.
- Soro, D. (2012, décembre 17). *Couplage des procédés membranaires pour la clarification et la concentration du jus de pommes de cajou: performances et impacts sur la qualité des produits*. Thèse de Doctorat, SupAgro, Montpellier. 156
- Sripriya, R., Kaulaskar, M. D., Chakraborty, S., & Meikap, B. C. (2007). Studies on the performance of a hydrocyclone and modeling for flow characterization in presence and absence of air core. *Chemical Engineering Science*, 62, 6391-6402.
- Stengaard, F. F. (1988). Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. *Journal of Membrane Science*, 36, 257-275.
- Svarovsky, L. (1984). *Hydrocyclones*. Holt, Rinehart & Winston. 198
- Svarovsky, L., & Thew, M. (1992). *Hydrocyclones: Analysis and Applications*. Dordrecht: Springer. 421
- Svonja, G. (1997). *Reduction of the Environmental Impact of Wheat Starch and Vital Wheat Gluten Production*. *Cereals*. Boston, MA: Springer US. 177-183
- Szymczyk, A., Fievet, P., & Foissy, A. (2002). Electrokinetic Characterization of

- Porous Plugs from Streaming Potential Coupled with Electrical Resistance Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 323-331.
- Tang, Z., Qiu, C., McCutcheon, J. R., Yoon, K., Ma, H., Fang, D., Lee, E., Kopp, C., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2009). Design and fabrication of electrospun polyethersulfone nanofibrous scaffold for high-flux nanofiltration membranes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(22), 2288-2300.
- Tijing, L. D., Choi, J.-S., Lee, S., Kim, S.-H., & Shon, H. K. (2014). Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane. *Journal of Membrane Science*, 453, 435-462.
- Ulbricht, M., Ansorge, W., Danielzik, I., König, M., Schuster, O., König, M., Schuster, O., König, M., & Schuster, O. (2009). Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Separation and Purification Technology*, 68(3), 335-342.
- Usseglio-Tomasset, L. (1976). Les colloïdes glucidiques solubles des moûts et des vins. *OENO One*, 10(2), 193.
- Vakamalla, T. R., Koruprolu, V. B. R., Arugonda, R., & Narasimha, M. (2017). Development of novel hydrocyclone designs for improved fines classification using multiphase CFD model. *Separation and Purification Technology*, 175, 481-497.
- Vakamalla, T. R., & Narasimha, M. (2017). Numerical simulation of industrial hydrocyclones performance: Role of turbulence modelling. *Separation and Purification Technology*, 176, 23-39.
- Venturini Filho, W. G., Dornier, M., & Belleville, M. P. (2003). Tangential microfiltration of orange juice in bench pilot. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23(3), 330-336.
- Vernhet, A. & Moutounet, M. (2002). Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties. *Journal of Membrane Science*, 201(1-2), 103-122.
- Vernhet, A., Bellon-Fontaine, M.-N., Brillouet, J.-M., Roesink, E., & Moutounet, M. (1997a). Wettig properties of microfiltration membrane: determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins. *Journal of Membrane Science*, 128(2), 163-174.

- Vernhet, A., Bellon-Fontaine, M.-N. M.-N., Brillouet, J.-M. J.-M., Roesink, E., & Moutounet, M. (1997b). Wettig properties of microfiltration membrane: determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins. *Journal of Membrane Science*, 128(2), 163-174.
- Vernhet, A., Pellerin, P., Prieur, C., Osmianski, J., & Moutounet, M. (1996). Charge Properties of Some Grape and Wine Polysaccharide and Polyphenolic Fractions. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47(1).
- Wang, B., Chu, K. W., & Yu, A. B. (2007). Numerical Study of Particle–Fluid Flow in a Hydrocyclone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(13), 4695–4705.
- Wang, B., & Yu, A. B. (2006). Numerical study of particle–fluid flow in hydrocyclones with different body dimensions. *Minerals Engineering*, 19(10), 1022-1033.
- Wang, N., Burugapalli, K., Song, W., Halls, J., Moussy, F., Zheng, Y., Ma, Y., Wu, Z., & Li, K. (2013). Tailored fibro-porous structure of electrospun polyurethane membranes, their size-dependent properties and trans-membrane glucose diffusion. *Journal of membrane science*, 427, 207-217.
- Wang, R., Liu, Y., Li, B., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2012). Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 392, 167-174.
- Wang, X. F., Chen, X. M., Yoon, K., Fang, D. F., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2005). High Flux Filtration Medium Based on Nanofibrous Substrate with Hydrophilic Nanocomposite Coating. *Environmental Science & Technology*, 39(19), 7684-7691.
- Wang, X., Yu, J., Sun, G., & Ding, B. (2016). Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation. *Materials Today*, 19(7), 403-414.
- Wang, Y., Kim, J.-H., Choo, K.-H., Lee, Y.-S., & Lee, C.-H. (2000). Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*, 169, 269-276.
- Ward, G. (2005). Nanofibres: media at the nanoscale. *Filtration & Separation*, 42(7), 22-24.

- Waters, E. J., Peng, Z., Pocock, K. F., & Williams, P. J. (1995). Proteins in white wine, I: Procyanidin occurrence in soluble proteins and insoluble protein hazes and its relationship to protein instability. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 1(2), 86-93.
- Wrotnowski, A. (1962). Nonwoven filter media. *Chemical Engineering Progress*, 58(12), 61-67.
- Wrotnowski, A. (1968). Felt filter media. *Filtration and Separation*, (Sept./Oct.), 426-431.
- Yang, X., Shouyong, Z., Meisheng, L., Rong, W., & Zhao, Y. (2017). Purification of cellulase fermentation broth via low cost ceramic microfiltration membranes with nanofibers-like attapulgite separation layers. *Separation and Purification Technology*, 175, 435-442.
- Yazdanshenas, M., Soltanieh, M., Tabatabaei Nejad, S. A. R., & Fillaudeau, L. (2010). Cross-flow microfiltration of rough non-alcoholic beer and diluted malt extract with tubular ceramic membranes: Investigation of fouling mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 362(1-2), 306-316.
- Yoon, K., Kim, K., Wang, X. F., Fang, D. F., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2006). High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer*, 47(7), 2434-2441.
- You, H., Li, X., Yang, Y., Wang, B., Li, Z., Wang, X., Zhu, M., & Hsiao, B. S. (2013). High flux low pressure thin film nanocomposite ultrafiltration membranes based on nanofibrous substrates. *Separation and Purification Technology*, 108, 143-151.
- Yu, A.-B., Standish, N., & McLean, A. (1993). Porosity Calculation of Binary Mixtures of Nonspherical Particles. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11), 2813-2816.
- Yu, A. B., & Standish, N. (1993). Characterisation of non-spherical particles from their packing behaviour. *Powder Technology*, 74(3), 205-213.
- Yu, A. B., Zou, R. P., & Standish, N. (1996). Modifying the Linear Packing Model for Predicting the Porosity of Nonspherical Particle Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(10), 3730-3741.

- Yu, M., Dong, R.-H., Yan, X., Yu, G.-F., You, M.-H., Ning, X., & Long, Y.-Z. (2017). Recent Advances in Needleless Electrospinning of Ultrathin Fibers: From Academia to Industrial Production. *Macromolecular Materials and Engineering*, 1700002.
- Zanchi, D., Poulain, C., Konarev, P., Tribet, C., & Svergun, D. I. (2008). Colloidal stability of tannins: astringency, wine tasting and beyond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(49), 494224.
- Zhang, L., Kopperstad, P., West, M., Hedin, N., & Fong, H. (2009). Generation of polymer ultrafine fibers through solution (air-) blowing. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(6), 3479-3486.
- Zheng, J., & Hryciw, R. D. (2015). Traditional soil particle sphericity, roundness and surface roughness by computational geometry. *Géotechnique*, 65(6), 494-506.
- Zhou, F.-L., & Gong, R.-H. (2008). Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns. *Polymer International*, 57(6), 837-845.
- Zhou, Z., Lin, W., & Wu, X.-F. (2016). Electrospinning ultrathin continuous cellulose acetate fibers for high-flux water filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 494, 21-29.
- Zhuang, X., Shi, L., Jia, K., Cheng, B., & Kang, W. (2013). Solution blown nanofibrous membrane for microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 429, 66-70.
- Zhuang, X., Yang, X., Shi, L., Cheng, B., Guan, K., & Kang, W. (2012). Solution blowing of submicron-scale cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 982-987.
- Zularisam, A. W., Ismail, A. F., & Salim, R. (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, 194(1-3), 211-231.

ANNEXES

ANNEXE 1 NON-TISSES FABRIQUES PAR VOIE SECHE COMMERCIALISES POUR LA FILTRATION DES LIQUIDES.....	253
ANNEXE 2 NON-TISSES FABRIQUES PAR VOIE HUMIDE COMMERCIALISES POUR LA FILTRATION DES LIQUIDES.....	254
ANNEXE 3 NON-TISSES SPUNBOND COMMERCIALISES POUR LA FILTRATION DES LIQUIDE.....	256
ANNEXE 4 NON-TISSES MELTBLOWN COMMERCIALISES POUR LA FILTRATION DES LIQUIDES.....	257
ANNEXE 5 ANALYSES CHIMIQUES ET SENSORIELLES	259
ANNEXE 6 METHODE DE MODELISATION CFD D'UN HYDROCYCLONE	268

Annexe 1 - Non-tissés fabriqués par voie sèche commercialisés pour la filtration des liquides

Entreprise	Produit	Matériaux	Épaisseur	Seuil de coupure	Applications
Konus Korex	Kofil®	Polypropylène	1,6 - 2,7 mm	Variable et adaptable aux applications	Industrie chimique, sucrière, pharmaceutique
Sandler	Sawaloom®	Polyester	1 – 30 mm	≥ 10 µm (Filtration de l'air grade G2 à F5)	Filtration liquide
Avintiv - Fiberweb	Fiberweb® carded	Fibres synthétiques, naturelles, recyclées	Variable et adaptable aux applications		Filtration liquide
Fibertex	Fibertex filter en feutre aiguilleté	Matériaux conformes aux normes FDA	n/a	1 – 200 µm	Industrie chimique, agroalimentaire, huiles
Taizhou Haotian industrial fabric Co.Ltd	Filtre en feutre aiguilleté	Polyester, Polypropylène, Polyamide-Nylon	1,5 – 6 mm	1, 5, 10, 25, 50, 100 and 200 µm	Industrie chimique, agroalimentaire, huiles

Annexe 2 Non-tissés fabriqués par voie humide commercialisés pour la filtration des liquides

Entreprise	Produit	Matériaux	Épaisseur	Seuil de coupure	Perméabilité à l'eau	Applications
Freudenberg Filtration Technologies SE & Co. KG	Nutritexx	Polyester (certain avec fibres de cellulose)	0,24 – 38 mm	n/a	(seules les valeurs de perméabilité à l'air sont disponibles : 150 – 3500 l.s ⁻¹ .m ⁻²)	Industrie agroalimentaire
	Cooltexx	Polyester (certain avec fibres de cellulose)	0,28 - 1 mm	30 – 40 µm	(seules les valeurs de perméabilité à l'air sont disponibles : 900 – 2000 l.s ⁻¹ .m ⁻²)	Filtration des lubrifiants et des fluides de refroidissement
	Micro-Aire® (LF-4/LF-11/LF-16)	Filtre en microfibres de verre	2,7 - 17,3 mm	n/a	n/a	Filtration liquide industrielle
Ahlstrom Filtration	Trinitex® oil filter media	100 % Cellulose ou Cellulose + Mélange de fibres synthétiques	0,5 – 1 mm	27 - 45 µm	Vitesse de filtration : 435 – 1400 mL/min (aucunes informations sur la pression appliquée ou la surface filtrante utilisée pour la mesure)	Filtration d'huiles
	Trinitex® milk filter media	PET	0,21 – 0,85 mm	2 – 43 µm	(seules les valeurs de perméabilité à l'air sont disponibles : 2060 – 5800 l.s ⁻¹ .m ⁻²)	Filtration du lait

	Filtre agroalimentaire et industriels	Cellulose et mélange de fibres synthétiques	0,16 – 1,27 mm	1,5 - 45 µm	Vitesse de filtration : 14 – 1400 mL/min (aucunes informations sur la pression appliquée ou la surface filtrante utilisée pour la mesure)	Industrie agroalimentaire, filtration liquide industrielle	
	Papier filtre	Fibres de Linter et de Cellulose	n/a	1,5 – 40 µm	$2,0 \times 10^4 - 1,9 \times 10^6$ L.h ⁻¹ .m ⁻²	Filtration de laboratoire	
	Microfibres de verre	Verre	n/a	0,7 – 3,1 µm	$1,0 \times 10^5 - 1,2 \times 10^6$ L.h ⁻¹ .m ⁻²	Filtration de laboratoire	
GE life science	Whatman®	Papier filtre	Cellulose	0,12 – 0,42 mm	<2 – 30 µm	$2,5 \times 10^4 - 1,3 \times 10^6$ L.h ⁻¹ .m ⁻²	Filtration de laboratoire
		Microfibres de verre	Verre	0,26 – 0,73 mm	0,7 – 1,6 µm	n/a	
Hollingsworth and Vose Company	Microfibres de verre	Glass	0,3 – 1,4 mm	0,8 – 5 µm	n/a	Filtration de laboratoire	
PALL	Seitz® K Series Depth Filter Sheets	Cellulose + adjuvants de filtration	3,7 – 4,3 mm	0,2 – 20 µm	$1,7 \times 10^3 - 1,02 \times 10^5$ L.h ⁻¹ .m ⁻² (à utiliser entre $0,5 \times 10^5 - 1 \times 10^5$ Pa)	Industrie agroalimentaire	
Laffort	Serie L	Cellulose + adjuvants de filtration	3,7 – 4,0 mm	0,35 – 3 µm	$2,4 \times 10^3 - 3,12 \times 10^4$ L.h ⁻¹ .m ⁻² (à utiliser entre $0,5 \times 10^5 - 1 \times 10^5$ Pa)	Industrie agroalimentaire	
Lydall	Manniweb®	n/a	0,2 – 0,7 mm	n/a	(only air permeability values : 608 – 2780 l.s ⁻¹ .m ⁻²)	Préfiltration	

Annexe 3 Non-tissés Spunbond commercialisés pour la filtration des liquides

Entreprise	Produit	Matériaux	Épaisseur	Seuil de coupure	Seules les valeurs de perméabilité à l'air sont disponibles	Applications
Ahlstrom Filtration	Ahlstrom Hollytex®	Polyester, PE	0,058 - 0,368 mm	n/a	40 – 7040 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Pre-filtration
Freudenberg Filtration Technologies SE & Co. KG	Viledon® cooltexx 7230 / 7250 / 7270 / H7210/6430 / 6450 / 6470/6534 / 6550 / 6570	Polyester	0,14 - 0,38 mm	56 µm	885 – 4420 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration de réfrigérants et lubrifiants
	Viledon® cooltexx 3440 / 3450 / 3470	Polypropylène	0,38 – 0,50 mm	n/a	750 – 3350 l.s ⁻¹ .m ⁻²	
Johns Manville	Evalith® Polyester spunbond	Polyester	0,15 – 1,13 mm	n/a	n/a	Filtration de réfrigérants et lubrifiants
	SpunFil® and C-Clear®	Polyester	0,33 – 0,90 mm	n/a	2591 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration liquide
Bonar	Colback®	Polyester	-	n/a	1041 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration liquide
AVINTIV – Technical Nonwoven	Reemay®	Polyester	0,13 – 0,81 mm	n/a	845 – 7110 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration liquide
	Typar®	Polypropylène	0,20 – 0,64 mm	n/a	60 – 3302 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration liquide

Annexe 4 Non-tissés Meltblown commercialisés pour la filtration des liquides

Entreprise	Produit	Matériaux	Épaisseur	Seuil de coupure	Seules les valeurs de perméabilité à l'air sont disponibles	Applications
DelStar	DelPore® membranes	PP, PBT, PA, PE (et autres)	0.08 – 7,62 mm	n/a	3810 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration d'eau potable, fluides industriels, boissons et aliments, produits pharmaceutiques et d'agents biologiques
AVINTIV – Technical Nonwoven	Fiberweb® Meltblown membranes	n/a	n/a	n/a	n/a	Filtration liquide
Johns Manville	DynaWeb® membranes	PP, polyester	0,1 - 3,30 mm	2,5 – 10 µm	1,2 - 2542 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration de fluides industriels, boissons et aliments et produits pharmaceutiques
Sandler	sawascreen® membranes	PP	2 - 7 mm	≈ 3µm (Filtration d'air grade F5 – F6)	1400 - 2800 l.s ⁻¹ .m ⁻²	Filtration liquide
Mogul	membranes	PP, PBT, PE, PLA et TPU	n/a	n/a	n/a	Filtration de boissons et aliments, de piscines et spa, de réfrigérants et de lubrifiants

Pegas Nonwovens s.r.o	Pegatex® SMS BICO membranes	Couche Meltblown: PP, Couche Spunbond : PP (core) et PE (gaine)	n/a	n/a	n/a	Filtration liquide
Hollingsworth and Vose Company	Meltblown media	PP, PBT, Nylon 6	0,07 – 0,81 mm	1 – 15 µm	4 – 405 l.s ⁻¹ .m ⁻²	
Lydall	LyPore® MB Liquid Filtration Media	PP	0,15 – 0,69 mm	7 – 15 µm	(seules les valeurs de perméabilité à l'air sont disponibles : 0,36 – 3,01 l.s ⁻¹ .m ⁻²)	Filtration d'eau, de produits pharmaceutiques et de boissons et aliments
	Melt Blown Depth Filter Technology	PP	Cartouches de filtration	1 – 200 µm	0,02 – 0,86 l.h ⁻¹ .Pa ⁻¹ (10-inch cartouche / max ΔP entre 2x10 ⁵ Pa et 4x10 ⁵ Pa selon la température)	Filtration liquide
PALL	Melt Blown Pleated Filter Technology	PP	Cartouches de filtration	3 – 90 µm	0,05 – 0,75 l.h ⁻¹ .Pa ⁻¹ (10-inch cartouche / max ΔP entre 2x10 ⁵ Pa et 3,5x10 ⁵ Pa selon la température)	Filtration liquide
	Nexis cartridge with CoLD™ Melt fiber technology	PP	Cartouches de filtration	0,5 – 200 µm	0,02 – 0,9 l.h ⁻¹ .Pa ⁻¹ (10-inch cartouche / max ΔP entre 1x10 ⁵ Pa et 3,45 x10 ⁵ Pa selon le seuil de coupure)	Filtration liquide
GE water	Hytrex	PP	Cartouches de filtration	1 – 100 µm	0,03 – 0,35 l.h ⁻¹ .Pa ⁻¹ (10-inch cartouche)	Filtration liquide

Annexe 5 - Analyses chimiques et sensorielles des vins

1. Analyses chimiques

1.1. Caractéristiques chromatiques

Les spectres des vins rouges jeunes présentent un maximum d'adsorption à 520 nm, longueur d'onde correspondant à la couleur rouge et un minimum autour de 420 nm, correspondant à la couleur jaune. Un troisième pic non négligeable est visible à 620 nm, correspondant à la couleur mauve. Pour caractériser la couleur d'un vin, différents coefficients sont calculés, basés sur les densités optiques à ces longueurs d'onde.

IC et IC'

L'intensité colorante (IC) correspond à la somme des densités optiques à 520 nm et 420 nm. La couleur mauve n'est pas prise en compte. L'intensité colorante modifiée (IC') représente l'intégralité de la couleur du vin en ajoutant à l'IC la densité optique à 620 nm (OIV, 2006). La mesure d'IC' est privilégiée dans le cas d'un vin jeune.

$$IC = DO_{520nm} + DO_{420nm} \quad (1)$$

$$IC' = DO_{520nm} + DO_{420nm} + DO_{620nm} \quad (2)$$

Les valeurs sont normalement comprises entre 0,7 et 1,5.

1.2. Dosage des composés phénoliques

1.2.1. Indice Polyphénols Totaux (IPT)

Les composés phénoliques (tanins, anthocyanes et acides-phénols) sont dosés par spectrophotométrie à 280 nm. Il s'agit d'un dosage global de l'ensemble de ces molécules. Ces mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 25.

L'échantillon de vin rouge est dilué afin d'avoir une absorbance comprise entre 0 et 1 (généralement 100 fois pour un vin rouge), et la DO_{280} est mesurée dans une cuve de 1 cm. Cette valeur est ensuite multipliée par la valeur de la dilution (Equation 3).

$$IPT = DO_{280} \times 100 \quad (3)$$

1.2.2. Tanins totaux

Le protocole est basé sur la transformation de procyanidines en anhocyanidines par méthode chimique. La quantité de tanins totaux est obtenue par différence entre une hydrolyse à chaud et une à froid avec les mêmes réactifs. Sont ajoutés dans 2 tubes à essai :

- 4 mL de vin 50 fois dilué
- 2 mL d'H₂O distillée
- 6 mL d'HCl concentré (12N)

Les deux tubes sont fermés hermétiquement avec un bouchon et l'un des deux est placé pendant 30 minutes dans un bain-marie à 100°C pendant que l'autre reste à température ambiante.

Après avoir laissé refroidir le tube chauffé, 1 mL d'éthanol est ajouté à chacun des 2 tubes afin de fixer les couleurs. Enfin, la DO_{550} est mesurée dans une cuve de quartz de 1 cm. La concentration en tanins totaux, en $g.L^{-1}$, est obtenue selon l'équation suivante (Equation 4).

$$[Tanins\ totaux] = 19.33 \times DO_{550} \quad (4)$$

1.2.3. Dosage des composés phénoliques, Indice Folin Ciocalteu

Cette méthode de dosage est utilisée pour évaluer la composition phénolique de la solution d'extraction dans laquelle les Rilsan[®] « sales » sont mis à agitation. La composition totale en polyphénols solubles est dosée par spectrophotométrie par la méthode de Folin Ciocalteu adaptée au dosage par microplaques (96 puits) (González-Centeno et al., 2012, 2014). Le protocole consiste à introduire, 184 μ L d'eau distillée dans chacun des puits puis d'ajouter 24 μ L d'extrait, 12 μ L de réactif de Folin Ciocalteu et 30 μ L de carbonate de sodium (Na_2CO_3) 20% (w/v). La plaque est ensuite incubée pendant 1h à l'abri de la lumière à une température de 25°C puis lue par un spectrophotomètre MultiSkan Spectrum (Thermo Fisher Scientific, Vanda, Finland) à une longueur d'onde de 765 nm. Une solution d'acide gallique de (0 à 100 mg/L) est utilisée pour obtenir une courbe de calibration (Figure 1) et le résultat est exprimé en mg/L.

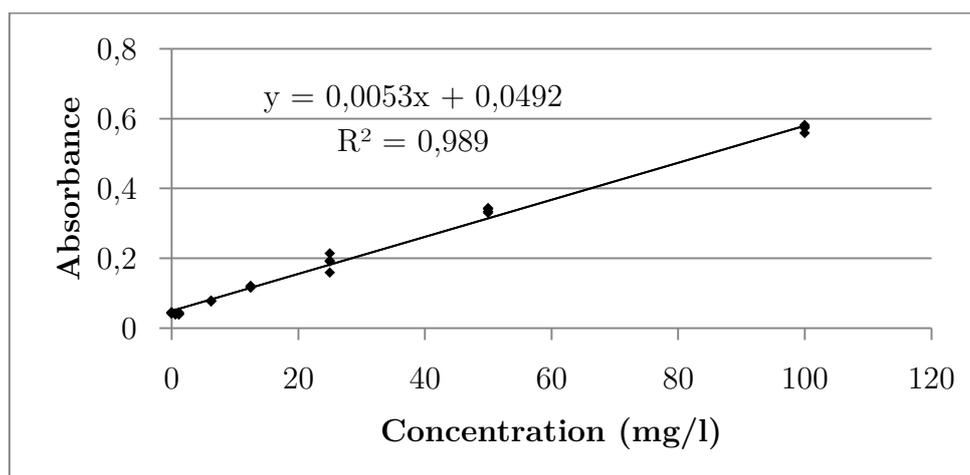


Figure 1 Courbe d'étalonnage dosage Folin Ciocalteu

1.3. Dosage du SO₂

Le SO₂ est un intrant capital dans la fabrication du vin. Il est utilisé pour ses propriétés antioxydantes et antiseptiques. Lors de l'ajout du SO₂ dans le moût ou dans le vin, une partie de ce dernier se combine à certains composés présents dans la solution (sucres, aldéhydes, cétones, etc.). C'est la fraction restant libre qui apporte les propriétés de conservation du SO₂.

$$SO_2total = SO_2libre + SO_2combiné \quad (5)$$

Le dosage du SO₂ libre est réalisé par titrage colorimétrique (procédé Ripper). Il suffit de rajouter aux 20 mL d'échantillon, 2 mL de H₂SO₄ 1/3. De l'iode N/100 est alors utilisé dans la burette graduée pour titrer la solution d'échantillon ; soit n mL versés, la concentration en SO₂ libre (en mg.L⁻¹) est calculée par l'équation (6).

$$SO_2libre = n \quad (6)$$

La fraction la plus active du SO₂ libre est appelée SO₂ actif et est composée du SO₂ moléculaire. La concentration en SO₂ actif dépend de différents paramètres ([SO₂ libre], température, pH et teneur en alcool TAV). La valeur recommandée pour un vin rouge est de 25 mg/L et pour un vin blanc 30 mg/L.

1.4. Dosage des polysaccharides

La méthode de dosage est basée sur les travaux de Usseglio-Tomasset et al. (1976), également utilisée dans la thèse de El Rayess (2011). Le principe de la méthode est de

précipiter les polysaccharides en milieu acide et en présence d'alcool (80%). Le protocole est précisé ci-dessous.

- Précipiter les polysaccharides en ajoutant 4 mL de HCl 36% dilué 1/1 (eau) à 20 mL de vin.
- Ajouter 80 mL d'éthanol 80%.
- Agiter avec un agitateur magnétique pendant 15 min.
- Laisser précipiter 24H à 4°C.
- Sécher les filtres (1,2 µm, GF/C, Whatman) à 40°C pendant 24H* ; peser les filtres (P₁).
- Filtrer sous vide la solution.
- Placer les filtres contenant les polysaccharides à 40°C pendant 4H* ; peser les filtres séchés (P₂).

* Placer les filtres dans le dessiccateur pour les faire revenir à température ambiante.

La concentration en polysaccharides totaux, en mg.L⁻¹, est alors calculée via l'équation

$$[\textit{Polysaccharides totaux}] = \frac{(P_2 - P_1)}{0.02} \quad (7)$$

1.5. Analyses Chimiques FOSS

Différents paramètres de la composition chimique des vins ont été analysés avec l'équipement OenoFOSS®. Cet appareil permet de réaliser de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en routine sur un vin et de mesurer : le degré d'alcool, la densité, l'acidité totale, l'acidité volatile et le pH.

1.6. Analyse des protéines

Le protocole de dosage des protéines est composé de deux étapes : l'extraction et le dosage.

1.6.1. Extraction des protéines

La méthode d'extraction adaptée du protocole de Silvestri (2013) permet la séparation protéines-tanins grâce à une émulsion méthanol/chloroforme en solution acide. Le protocole est précisé ci-dessous.

Pour un vin rouge

*Fixation et précipitation
des composés phénoliques*

- PVPP 1% + 20 mL de vin pendant 3h.
- Prélever 16 mL vin (surnageant), ajouter 8 mL chloroforme/méthanol (1/1) et 2 mL acide formique
- Vortexer 30 secondes
- Centrifuger 10 min à 9000 G et prélever l'interphase
- Centrifuger 10 min à 9000 G et prélever l'interphase, pooler avec la précédente
- En fonction du volume d'interphase extrait, ajouter 5 volumes d'acétate d'ammonium 0.1M/méthanol (3 854 g dans 500 mL méthanol)
- Laisser précipiter les protéines 1 nuit à -20°C
- Centrifuger 30 min à 9000 g à 4°C et récupération du culot de protéines
- Ajouter 1 mL d'acétate d'ammonium dans méthanol 0.1 M, vortexer et soniquer
- Ajouter 1 mL d'acétate d'ammonium dans méthanol 0.1 M en faisant couler sur les parois pour tout récupérer
- Transférer dans 1 tube Eppendorf® de 2 mL
- Centrifuger 20 min à 9000 G à 4°C

Séparation des tanins

Lavage 1

- Ajouter 1 mL de méthanol/HCl 95/5% v/v, vortexer et soniquer
- Centrifuger 10 min à 9000 G à 4°C
- Récupérer le culot de protéines

Lavage 2

- Ajouter 1 mL de méthanol froid
 - Vortex, soniquer, centrifuger 9000 G 10 min à 4°C
 - Récupération du culot de protéines
 - Ajouter 500 µL acétone 80% (enlevant traces solvant)
 - Centrifuger 5 min à 9000 G
 - Garder le culot et évaporer l'acétone
 - Dissoudre le culot dans 40 µL de tampon Tris HCl (0.16M pH 6.8)
-

1.6.2. Dosage des protéines

Une fois les protéines extraites il est nécessaire de les doser. La technique de dosage utilisée est la méthode de Bradford. Ce dosage est un dosage colorimétrique au bleu de Coomassie. En présence de protéines, ce réactif se complexe avec les acides aminés basiques (arginine, histidine, lysine) et avec les résidus hydrophobes des acides aminés présents dans les protéines. Les complexes formés ont un maximum d'absorption à 600 nm. Il existe une relation entre la teneur en protéines de l'extrait et sa densité optique. Afin de déterminer la concentration protéique, une courbe d'étalonnage est réalisée à partir du dosage de Bovine Serum Albumine (BSA) (Figure 2). Pour chaque échantillon, la densité optique à 600 nm est analysée trois fois.

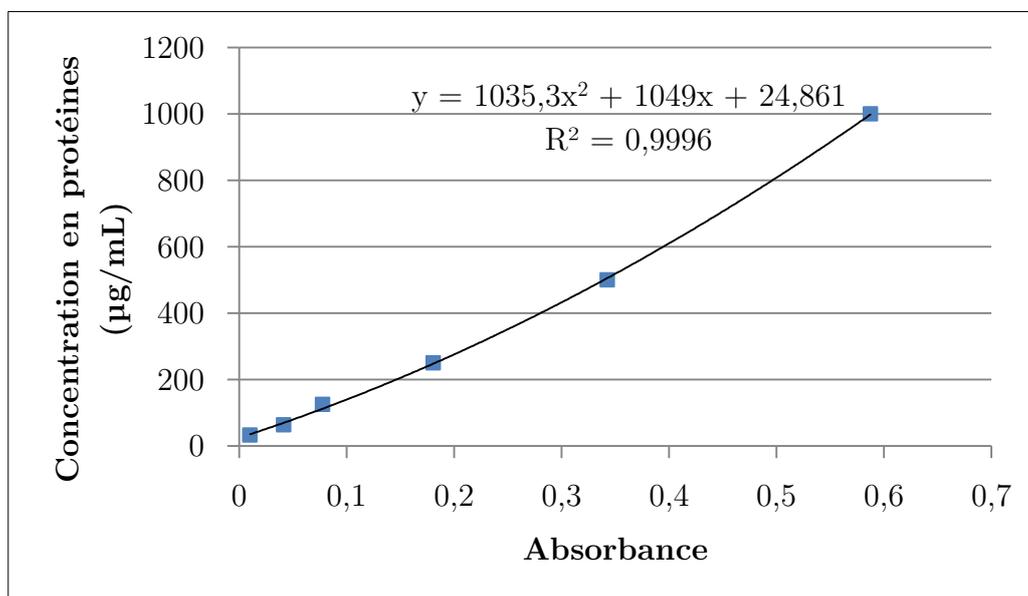


Figure 2 Courbe d'étalonnage pour le dosage des protéines par spectrophotométrie

Pour cette analyse, des kits de dosage *Protein quantification kit rapid* de la marque Sigma Aldrich ont été utilisés.

2. Analyses microbiologiques

Afin d'évaluer l'efficacité de la filtration en ce qui concerne la rétention des microorganismes, un dénombrement avant et après filtration est effectué. Selon les milieux de culture utilisés et les conditions de culture, trois types de microorganismes sont dénombrés : levures, bactéries lactiques et bactéries acétiques. Les cultures ont été effectuées sur milieu gélosé.

Cette technique ne permet cependant pas de mettre en évidence la présence de microorganismes viables, mais non cultivables (VNC) (Oliver, 1993). La préparation des milieux et l'ensemencement sont réalisés sous une hotte à flux laminaire. Les milieux ainsi que le matériel utilisé pour la microbiologie sont préalablement stérilisés par autoclave.

2.1. Préparation des milieux

2.1.1. Culture des levures

Pour la culture des levures, le milieu gélosé YPD (yeast extract peptone dextrose) a été utilisé. Il est composé de : 20 g.L⁻¹ de glucose, 10 g.L⁻¹ de bacto peptone, 10 g.L⁻¹ d'extrait de levures, eau distillée qsp 1 L. Le milieu solide est obtenu en ajoutant 20 g.L⁻¹ d'agar avant stérilisation, puis il est coulé dans des boîtes de Pétri. Du chloramphénicol et du biphényle sont ajoutés au milieu après stérilisation pour inhiber respectivement la croissance des bactéries et des moisissures.

2.1.2. Culture des bactéries

En ce qui concerne la culture des bactéries, du milieu jus de raisin a été utilisé. Il est composé de : 250 mL.L⁻¹ de jus de raisin rouge commercial (Jaffaden, E.Leclerc), 5 g/L⁻¹ d'extraits de levure, 1 mL.L⁻¹ de Tween80, eau distillée qsp 1 L. Le pH est ajusté à 4,8. Le milieu solide est obtenu en ajoutant 20 g/L d'agar avant stérilisation, puis il est coulé dans des boîtes de Pétri. Pour la culture des bactéries acétiques, de la pimarinine et de la pénicilline sont ajoutés au milieu après stérilisation pour inhiber respectivement la croissance des levures et des bactéries lactiques. Pour celle des bactéries lactiques, de la pimarinine est ajoutée pour inhiber la croissance des levures et des moisissures et les boîtes une fois ensemencées sont placées dans des jarres avec générateur d'atmosphère anaérobie, pour inhiber la croissance des bactéries acétiques.

2.2. Ensemencement

Les échantillons à analyser sont dilués de 1 à 10⁻⁵; seules les dilutions décimales adéquates sont mises en culture. Deux modes d'ensemencement ont été utilisés : l'étalement à l'aide de billes de verre ou l'ensemencement par quadrant. Pour l'étalement par billes de verre, 100 µL de la solution à analyser sont étalés ; dans le cas de l'ensemencement par quadrant, l'échantillon analysé est de 10 µL.

Une fois ensemencées, les boîtes sont retournées et incubées :
à 28-30°C pendant 2 jours pour les levures
à 25 °C pendant 5 – 7 jours pour les bactéries acétiques

à 25 °C pendant 8 – 10 jours pour les bactéries lactiques

2.3. Dénombrement

Les résultats les plus fiables proviennent du comptage de boîtes contenant de 10 à 300 colonies (Norme ISO 7218:2007, 2013). Le nombre N de microorganismes, en unité formant colonie (UFC) présente dans l'échantillon est calculé via l'équation (8).

$$N = \frac{C}{V \times d} \quad (8)$$

Avec C la somme des colonies comptées sur la boîte, V le volume d'inoculum placé dans chaque boîte (mL), d le facteur de dilution retenue.

2.4. Définition de la localisation du prélèvement témoin

La pilote de filtration utilisé pour les essais de rétention microbiologique présente un volume mort d'environ 7 litres. Afin de s'assurer que la solution à filtrer n'était pas diluée par ce volume mort, deux témoins sont prélevés : un dans la cuve d'alluvionnage et l'autre dans la cuve de filtration. La comparaison des résultats obtenus nous a permis de montrer que la solution réellement filtrée ne différait pas de la solution à filtrer introduite dans le filtre (Figure 3).

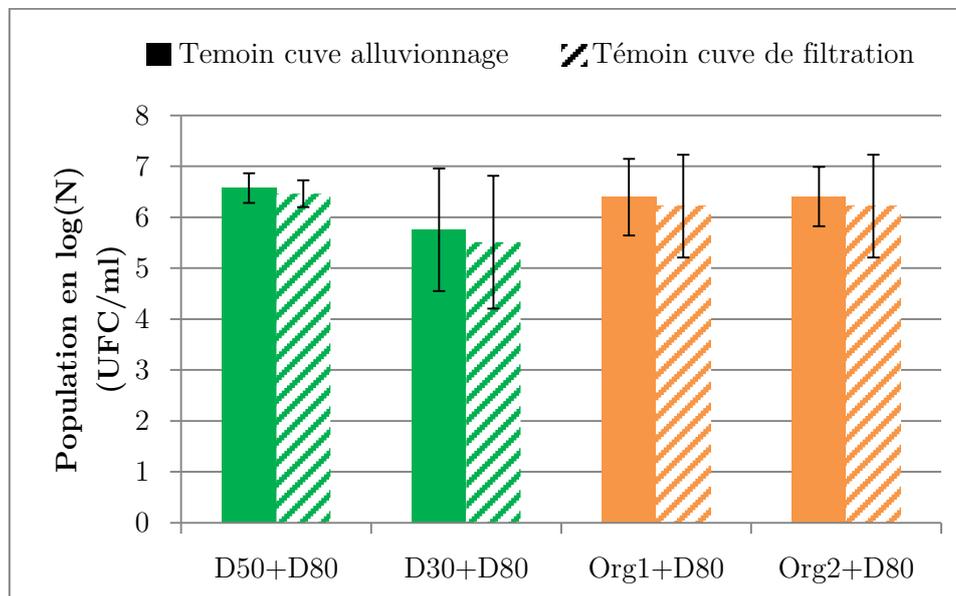


Figure 3 Influence de la localisation du prélèvement témoin

3. Analyses sensorielles

Afin d'évaluer l'impact des nouveaux media filtrants sur les qualités gustatives et olfactives du vin, des analyses sensorielles ont été effectuées. Le test utilisé pour les dégustations est un test triangulaire. Ce test permet de détecter la présence ou l'absence de différences sensorielles entre deux produits. Pour ce faire, trois verres anonymes sont présentés, dans un ordre défini, à chaque dégustateur. Parmi ces trois verres, deux sont identiques, le troisième est différent. Le dégustateur désigne le verre qui lui semble être différent des deux autres.

Les résultats sont analysés en comparant le nombre de bonnes réponses obtenues à celui qu'on aurait obtenus si tous les dégustateurs avaient répondu au hasard. Le nombre de bonnes réponses données au hasard est calculé grâce à la loi de probabilité Binomiale. En fonction des résultats, il est possible de conclure s'il existe ou non une différence entre des deux produits testés.

Annexe 6 - Méthode de modélisation CFD d'un hydrocyclone

Dans le cas de l'utilisation des hydrocyclones comme classificateurs de particules, seule l'expérience permet de déterminer les réelles efficacités (Svarovsky, 1984). La détermination de l'écoulement au sein de cet appareil est très complexe. Les premières études expérimentales datent des années 1950 (Kelsall 1952,1953) et utilisent des techniques d'optique. Toutefois, le recours à la simulation numérique afin de prédire les efficacités de séparation est de plus en plus utilisée. Les premiers travaux datent de la fin des années 1980, avec notamment les travaux de Hsieh (1988), Monredon (1990) ou Milin (1993). Depuis les années 2000 et le développement des techniques de calcul, les études de modélisation d'hydrocyclones sont très utilisées et des travaux récents témoignent de l'intérêt pour cette technique (Ghodrat et al., 2014, 2016; Li et al., 2017; Murthy & Bhaskarb, 2012; Vakamalla et al., 2017; Vakamalla & Narasimha, 2017).

Dans cette annexe seront détaillés les différentes étapes et modèles nécessaires pour modéliser un hydrocyclone par CFD.

1. Détermination de la géométrie

Le choix des dimensions caractéristiques de l'hydrocyclone a une forte influence sur l'efficacité de séparation de l'hydrocyclone et ce, selon l'application désirée (Svarovsky, 1984). Le choix de ces paramètres est donc capital dans la modélisation des performances. Plusieurs équipes de chercheurs ont travaillé sur ce sujet pour chaque application considérée (Delgadillo & Rajamani, 2007; Ghodrat et al., 2014; Murthy & Bhaskarb, 2012; Vakamalla et al., 2017; Wang & Yu, 2006).

Un autre paramètre important est la représentation de la colonne d'air qui se forme au cœur de l'hydrocyclone dans le cas d'une utilisation comme classificateur. Certains auteurs évoquent sa présence sans réellement l'étudier (Bhaskar et al., 2007; Narasimha et al., 2005). Ce cœur gazeux est toutefois étudié dans d'autres articles et pour la modélisation, il peut être modélisé par une colonne d'air au cœur de l'hydrocyclone (Evans et al., 2008; Gupta et al., 2008; Sripriya et al., 2007). La justification de l'emploi d'une telle structure en termes de modélisation est la diminution du temps de calcul, la modalisation de l'écoulement étant réduite à une phase comparée à la modélisation d'un écoulement bi-phasique (air-eau).

Le schéma de cette modélisation est présenté en Figure 1. Le diamètre de cette colonne a été estimé expérimentalement dans la thèse de Hsieh (1988) et modélisée dans ceux

de Davailles (2011). Les valeurs sont comprises en 70 et 95 % du diamètre de la sousverse et l'influence du choix de ce diamètre dans cette gamme n'a pas d'influence sur l'efficacité de séparation.

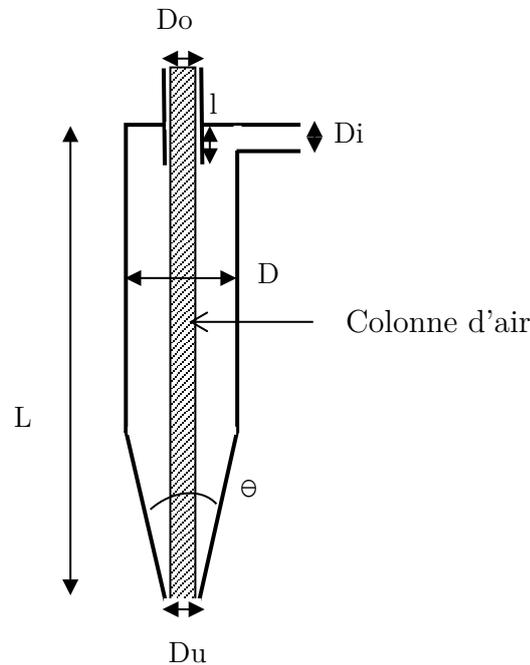


Figure 1 Modélisation de la colonne d'air dans l'hydrocyclone

2. Formation du maillage (« meshing »)

Le maillage est très important en modélisation afin d'obtenir des résultats de simulations significatifs (Ansys, 2014; Ghodrat et al., 2016). Trois facteurs influencent la qualité de ce dernier : le type de mailles, leur taille et leur arrangement.

L'utilisation d'un maillage « multizone » permet d'optimiser les calculs. Il est utilisé dans différents travaux (Ghodrat et al., 2016; Wang & Yu, 2006). L'hydrocyclone est divisé en plusieurs zones permettant d'affiner le maillage au niveau des parois et du vortex finder, zones où l'écoulement est particulier et la pression plus élevée.

La forme la plus utilisée dans la modélisation des hydrocyclones est la forme hexaédrique (Ghadirian et al., 2015; Ghodrat et al., 2016; Li et al., 2017; Murthy & Bhaskarb, 2012; Vakamalla et al., 2017; Vakamalla & Narasimha, 2017).

Une analyse de la qualité du maillage doit être réalisée avant de lancer la simulation et cela passe par l'étude du "skweness", c'est-à-dire facteur de distorsion ou encore inclinaison de nos éléments du maillage. D'après les concepteurs du logiciel, la qualité est divisée en six catégories (Ansys, 2014), précisées dans le Tableau 1.

Tableau 1 Spectre du facteur de distorsion

Excellent à très bon	Bon	Acceptable	Mauvais à inacceptable
0-0.5	0.5-0.8	0.8-0.94	0.95-1

3. Modèles mathématiques de l'écoulement

3.1. Modélisation des turbulences

L'écoulement au sein d'un hydrocyclone est turbulent (Narasimha et al., 2007) et différents modèles existent pour modéliser ces turbulences.

3.1.1. Modèle $k-\epsilon$

Ce modèle correspond à la modélisation des turbulences isotropiques. Ce type de modèle n'est pas adapté à la modélisation des hydrocyclones (Ma et al., 2000; Petty & Parks, 2001; Sevilla & Branion, 1983).

3.1.2. Modèle Reynold Stress Model (RSM)

Développé par Launder et al. (1975), ce modèle prend en compte les turbulences anisotropiques. Ce modèle est largement utilisé dans la littérature (Ghodrat et al., 2014; Murthy & Bhaskarb, 2012; Narasimha et al., 2007; Vakamalla et al., 2017; Vakamalla & Narasimha, 2017). Il s'agit du meilleur compromis entre le temps de calcul et les résultats obtenus.

3.1.3. Modèle Large Eddy Simulation (LES)

Ce modèle permet la résolution de larges structures turbulentes. Pour cela il est nécessaire d'avoir un maillage plus fin que pour le modèle RSM. Cela induit des temps de calcul plus importants. Ce modèle a montré de bonnes prédictions pour les hydrocyclones et est également utilisé dans la littérature (Davailles, 2011; Ghadirian et al., 2015). L'utilisation de ce modèle est limitée par les temps de calculs.

3.2. Modélisation de la trajectoire des particules

Une fois l'écoulement du fluide modélisé, il est nécessaire de calculer les trajectoires des particules au sein de l'hydrocyclone. Plusieurs options sont disponibles pour réaliser ceci tels que l'approche Eulérienne multiphasique, les modèles Eulérien simplifiés ou encore l'approche Lagrangienne.

3.2.1. Approche Eulérienne multi-phase

Ce modèle prend en compte la continuité, la quantité de mouvement et les turbulences pour chaque phase. Ce modèle est applicable pour les solutions très diluées. Il est très coûteux en temps de calcul. Pour réduire ces temps de calcul, les approches Eulériennes simplifiées ont été développées.

3.2.2. Approche Eulérienne simplifiée

Les principaux modèles développés sont le modèle en mélange, développé par Manninen et al. (1996), et le modèle Volume Of Fluid (VOF), développé par Hirt et al. (1981). Ces modèles sont principalement développés pour étudier la présence de la colonne d'air au centre de l'hydrocyclone. Le modèle Two fluid model (TFM) prend en compte les interactions particules-particules et particules-fluide. Ce modèle est particulièrement intéressant dans le cas des solutions chargées (Ghodrat et al., 2016).

3.2.3. Approche Lagrangienne

Dans ce modèle les forces considérées pour modéliser la trajectoire des particules sont la force de traînée, la force centrifuge et la force de Coriolis. Ce modèle donne de bonnes corrélations avec les mesures expérimentales (Hsieh & Rajamani, 1991). Un de ses principaux problèmes est la difficulté de modéliser les courts-circuits entre l'entrée et la surverse. L'approche Lagrangienne utilisée pour les hydrocyclones est la Discrete phase modeling (DPM) (Murthy & Bhaskarb, 2012; Vakamalla & Narasimha, 2017). Souvent, les auteurs commencent leur modélisation avec un modèle simple et une fois le calcul réalisé bascule avec des modèles plus précis, et ce pour les modèles de turbulences et de trajectoire. Ainsi, plusieurs auteurs commencent la modélisation avec un modèle $k-\varepsilon$, passent ensuite à un modèle RSM puis LES (Ghadirian et al., 2015; Ghodrat et al., 2016). Passer d'un modèle simple à un modèle plus précis, réduit le temps de calcul. Cette technique s'applique également à la modélisation des trajectoires des particules. C'est le cas de Ghadirian et al. (2015), qui commencent la modélisation avec un modèle de trajectoire VOF et affine la modélisation avec un TFM. Ce type de transition est également utilisé dans différents articles (Ghodrat et al., 2014, 2016; Li et al., 2017).

Une fois les modèles déterminés, les calculs peuvent être lancés et les résultats analysés. La convergence est un indicateur de la qualité des calculs. Pour une modélisation monophasique (comme celle de l'eau dans l'hydrocyclone si la colonne d'air est fixée), la convergence des résidus est évaluée par deux paramètres :

- Les résidus atteignent la valeur de 10^{-3}
- Les grandeurs physiques atteignent un plateau