



**HAL**  
open science

# Microfiltration tangentielle appliquée à l'oenologie : compréhension et maîtrise des phénomènes de colmatage

Youssef El Rayess

► **To cite this version:**

Youssef El Rayess. Microfiltration tangentielle appliquée à l'oenologie : compréhension et maîtrise des phénomènes de colmatage. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2011. Français. NNT : 2011INPT0089 . tel-04241263

**HAL Id: tel-04241263**

**<https://theses.hal.science/tel-04241263>**

Submitted on 13 Oct 2023

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**  
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**  
Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**  
Youssef EL RAYESS

**le :** jeudi 27 octobre 2011

**Titre :**

Microfiltration tangentielle appliquée à l'oenologie: compréhension et maîtrise des phénomènes de colmatage

---

**Ecole doctorale :**  
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**  
Laboratoire de Génie Chimique - UMR 5503

**Directeur(s) de Thèse :**  
Claire Albasi (Directeur de Recherche, Université de Toulouse)  
Audrey Devatine (Ingénieur de Recherche, Université Bordeaux Segalen)

**Rapporteurs :**  
Carme Güell Saperas (Professeur, Universitat Rovira i Virgili)  
Marie-Pierre Belleville (Maître des conférences, Université Montpellier 2)

**Autre(s) membre(s) du jury**  
Martine Mietton-Peuchot (Professeur, Université Bordeaux Segalen)  
Geneviève Gésan-Guiziou (Directeur de Recherche, INRA Rennes)  
Patrice Bacchin (Professeur, Université de Toulouse)  
Jean-Luc Favarel (Ingénieur de Recherche, PERA)

## **Résumé**

La clarification des vins par procédés membranaires en particulier la microfiltration tangentielle a toujours été limitée par le colmatage, générant des flux de perméation faibles incompatibles avec la rentabilité économique. La compréhension, la maîtrise, ainsi que l'anticipation des phénomènes de colmatage font l'objet de ce travail. Dans un premier temps, la contribution individuelle puis en mélange des composés du vin (tannins, pectines, mannoprotéines et levures) au colmatage d'une membrane céramique multicanaux a été évaluée. Une approche fondamentale a permis de proposer des mécanismes de colmatage : la présence des pectines induit les flux de perméation les plus faibles en formant un gel à la surface de la membrane tandis que les levures semblent au contraire avoir un effet protecteur dans le cas d'un vin brut.

Parce qu'il représente le flux au-delà duquel un colmatage irréversible apparaît à la surface de la membrane, le flux critique pour l'irréversibilité est un paramètre clef pour contrôler le colmatage. Dans le cas de la filtration de vin, aucun flux critique n'a pu être déterminé ce qui a conduit à définir un critère identifiant une zone de travail où le degré de colmatage reste acceptable. La dernière partie de cette thèse est consacrée à l'étude de la filtration dynamique (RVF) pour une éventuelle application dans le secteur vinicole. Cette technique est testée en présence de deux membranes organiques différentes: PES (hydrophile) et PTFE (hydrophobe). Les observations ont permis de mettre en évidence l'efficacité du système contre le colmatage des membranes PES induite par l'action de l'agitateur. Le colmatage des membranes PTFE est énormément affecté par les interactions molécules/membrane rendant la filtration dynamique inefficace pour lutter contre le colmatage de ces membranes.

Mots clés: Microfiltration tangentielle, vin, colmatage, tannins, pectines, mannoprotéines, flux critique, filtration dynamique

## **Abstract**

Wine clarification by membrane processes mainly cross-flow microfiltration has been limited by membrane fouling generating low permeate fluxes with economic efficiency. Understanding, controlling and anticipation of fouling are the main goals of this work. In a first time, the individual contribution of wine compounds (tannins, pectins, mannoproteins and yeasts) to a multichannel ceramic membrane fouling was evaluated. The fouling mechanisms were analyzed using a fundamental approach. The presence of pectins induce the lowest fluxes by a gel-type formation at the membrane surface while yeasts presence tends to reduce fouling in the case of crude wine (case of mixed components).

Because it represents the flux beyond which irreversible fouling appears on the membrane surface, the critical flux for irreversibility is a key parameter to control fouling. No critical flux for irreversibility could be measured, hence a criterion that identifies a range of operating conditions where the degree of fouling remains acceptable was proposed. The last part of this work was devoted to the study of dynamic filtration (RVF) for further application in wine sector. This technique was tested with two different membranes: hydrophilic PES and hydrophobic PTFE. Results have allowed to demonstrate the efficiency of the system to reduce fouling in the case of PES membrane. Fouling of PTFE membrane is greatly influenced by molecules / membrane interaction making dynamic filtration ineffective in reducing of membrane fouling.

Keywords: Cross-flow microfiltration, wine, fouling, tannins, pectins, mannoproteins, critical flux, dynamic filtration.

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, au sein du département Bioprocédés et Systèmes Microbiens (BioSyM). Je souhaite donc tout d'abord remercier Joël BERTRAND, Pierre AIMAR et Béatrice BISCANS directeurs du laboratoire, de m'avoir accueilli au cours de ces trois années.

Ces travaux de recherche se sont déroulés dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique et l'équipe procédés de la faculté d'œnologie de Bordeaux en partenariat avec la société PERA. Je remercie Xavier PERA pour le soutien financier de la thèse ainsi que Jean Luc FAVAREL et Aude BESSIERE pour leur soutien technique et scientifique pendant les travaux. J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel de PERA pour l'aide apportée tout au long de cette thèse.

La direction de ce travail a été assurée par Claire ALBASI et Audrey DEVATINE que je remercie pour le recul qu'elles ont su apporter ainsi que pour les discussions scientifiques que nous avons eues et qui m'ont beaucoup appris, notamment à avoir un regard critique et à se poser toujours la question de la pertinence de l'objectif fixé. Je tiens également à les remercier aussi pour leurs disponibilités tout au long de ces trois années, en particulier lorsque je me suis confronté aux doutes. Je tiens également à souligner la grande confiance qu'elles m'ont accordée ainsi que les opportunités de collaborations avec des partenaires nationaux qu'elles m'ont offertes.

Je tiens à remercier Martine MIETTON-PEUCHOT d'avoir présidé le jury de soutenance ainsi que pour les discussions scientifiques pendant ces trois années de thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Carme GUELL-SAPERAS et Marie PIERRE-BELLEVILLE d'avoir accepté de lire et juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Patrice BACCHIN, Geneviève GESAN-GUIZIOU et Jean-Luc FAVAREL d'avoir accepté de siéger au jury de cette thèse.

Un grand merci à Patricia TAILLANDIER pour son apport scientifique en ce qui concerne la chimie du vin ; mais aussi pour sa confiance en moi et pour l'opportunité qu'elle m'a offerte pour découvrir le monde de l'enseignement.

J'exprime ma gratitude à Patrice BACCHIN pour son apport scientifique en ce qui concerne la physico-chimie des solutions, la pression osmotique et les flux critiques. Je lui suis très reconnaissant pour son savoir qu'il a su me faire partager.

Je tiens à remercier aussi Luc FILLAUDEAU d'avoir accepté de nous prêter gracieusement le pilote de filtration dynamique ainsi de son aide et des ses conseils pour réaliser les filtrations dynamiques.

Je voudrais remercier les responsables et le personnel de la cave coopérative de Rabastens spécialement Jean-Noel BARRAU et Cédric MONVIEL d'avoir pris soin de la cuve du vin stockée à la cave. Je tiens également à remercier Sébastien DURAND de Purpan pour l'analyse des composés phénoliques.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire spécialement le service technique : Jean-louis Nadalin, Christine Rey-Rouch, Marie-Line Pern, Marie Morère et Bernard Gali. Je remercie aussi l'ensemble des permanents et doctorants qui ont rendu ces trois années très conviviales.

Je n'oublierai jamais les bons moments passés au laboratoire en compagnie de tous mes collègues. Une pensée plus particulière à Jordan, Etienne, Marjorie, Claudia, Omar, Noura, Laurence, Julien, Amandine, Raphaël, Diana, Joyce, Anne Laure, Marianne et Aurélie.

Je remercie aussi la communauté libanaise de Toulouse : Georges, Joseph, Marlène, Fadi, Nadine, Phéломène, Hikmat, Micheline, Jack, Fares, Serge, Maha, William, Wissam, Rana, Rania et Nancy pour leur amitié.

Pour finir, un merci dans égal à mes parents et mes sœurs pour votre soutien inconditionnel : sans vous rien n'était possible....

*A ma famille et à tous qui ont cru en moi*

## Table des matières

Nomenclature .....	i
Liste des figures .....	iii
Liste des tableaux .....	ix
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique</b> .....	5
Préambule.....	6
1. Introduction .....	9
2. Wine's composition.....	11
2.1. Wine colloids.....	12
2.1.1. Phenolic compounds.....	12
2.1.2. Polysaccharides .....	13
2.1.3. Proteins .....	14
2.2. Wine particles.....	15
2.2.1. Yeasts .....	15
2.2.2. Bacteria.....	15
2.2.3. Tartrate crystals .....	16
2.2.4. Colloidal aggregates .....	16
3. CFMF principle and its applications in oenology .....	17
3.1. Wine final filtration.....	18
3.2. Other applications.....	19
4. CFMF fouling mechanisms in oenology .....	20
4.1. Mathematical description of fouling .....	23
4.2. Fouling by wine components.....	24
4.2.1. Fouling by wine colloids .....	25
4.2.1.1. Fouling by wine's polysaccharides.....	27
4.2.1.2. Fouling by wine polyphenols .....	28
4.2.1.3. Fouling by wine proteins .....	30
4.2.2. Fouling by wine particles .....	31
4.3. Parameters influencing membrane fouling.....	33
4.3.1. Operating conditions .....	33
4.3.1.1. Transmembrane pressure.....	33

4.3.1.2. Permeate flux.....	34
4.3.1.3. Cross-flow velocity .....	35
4.3.1.4. Temperature.....	36
4.3.2. Membrane characteristics .....	37
4.3.3. Fluid characteristics.....	40
5. Membrane cleaning .....	42
5.1. Hydraulic and mechanical techniques .....	42
5.2. Chemical techniques.....	43
6. Innovations and commercial proposal.....	44
7. Conclusion.....	47
References .....	48
Conclusion du chapitre.....	54
<b>Chapitre II: Matériel et Méthodes</b> .....	<b>56</b>
1. Matériel et procédure de filtration tangentielle .....	57
1.1. Pilote de filtration tangentielle .....	57
1.2. Membrane de microfiltration tangentielle .....	60
2. Les vins expérimentaux.....	61
3. Protocoles et conditions de filtrations .....	62
3.1. Les filtrations tangentielles à pression constante .....	62
3.2. Détermination du flux critique .....	65
3.3. Les filtrations frontales.....	67
3.4. Filtrations dynamiques .....	68
4. Méthodes d'analyses des vins .....	68
4.1. Mesure de la turbidité.....	68
4.2. Indice des polyphénols totaux .....	68
4.3. Les caractéristiques chromatiques du vin.....	69
4.4. Dosage des anthocyanes totaux .....	69
4.5. Dosage des tanins totaux .....	70
4.6. Dosage des tanins par UHPLC .....	71
4.7. Dosage des polysaccharides totaux .....	72
4.8. Granulométrie laser .....	73
4.9. Mesure de viscosité dynamique.....	73
5. Culture de levures.....	73
Références .....	75
<b>Chapitre III: Molécules du vin et colmatage</b> .....	<b>76</b>



Préambule.....	77
Partie III.1.....	79
1. Introduction.....	81
2. Theory.....	83
3. Materials and methods.....	87
3.1. Red wine.....	87
3.2. Chemicals and yeast culture.....	87
3.3. Wine analytical.....	88
3.4. Cross-flow microfiltration pilot.....	88
3.5. Microfiltration experiments procedure.....	90
3.5.1. Cross-flow filtrations.....	90
3.5.2. Dead-end filtrations.....	90
3.5.3. Chemical cleaning.....	91
4. Results and discussion.....	92
4.1. Impact of wine molecules.....	92
4.1.1. Filtered Wine.....	92
4.1.2. Impact of added tannins.....	93
4.1.3. Impact of added pectins.....	95
4.1.4. Impact of added mannoproteins.....	98
4.1.5. Impact of yeasts.....	100
4.1.6. Analysis of the initial fluxes.....	102
4.2. Fouling analysis.....	103
4.2.1. Fouling by tannins molecules.....	103
4.2.2. Fouling with wine polysaccharides.....	106
4.3. Influence of CFMF on chemical composition of wines.....	110
4.4. Initial turbidity: a factor for predicting microfiltration performance?.....	114
5. Conclusion.....	115
References.....	116
Partie III.2.....	119
1. Introduction.....	120
2. Résultats et discussion.....	121
2.1. Incidence des lies de levures.....	121
2.2. Impact du vin brut.....	123
3. Conclusion.....	129
Références.....	130

<b>Chapitre IV: Conditions critiques de colmatage</b> .....	132
Préambule .....	133
1. Introduction .....	135
2. Background .....	137
3. Materials and Methods .....	140
3.1. Red wine .....	140
3.2. Chemicals .....	140
3.3. Wine components analysis .....	140
3.4. Experimental apparatus .....	142
3.5. Critical flux determination: the method of SWB.....	144
3.6. Calculation method of the irreversible and reversible resistance .....	145
4. Results .....	145
4.1. Determination of the critical flux for filtered wine (FW).....	145
4.2. Effect of the added molecules .....	147
4.2.1. Impact of tannins on the evolution of the critical flux.....	147
4.2.2 Impact of polysaccharides on the evolution of the critical flux.....	149
5. Discussion .....	152
6. Conclusion.....	157
References .....	157
Conclusion du chapitre.....	160
<b>Chapitre V: Filtration Dynamique</b> .....	161
1. Introduction.....	162
2. Matériel et Méthodes .....	164
2.1. Pilote de filtration dynamique .....	164
2.2. Module de filtration dynamique RVF et membranes .....	167
2.3. Fluides filtrés et protocoles expérimentaux.....	168
3. Résultats et discussion .....	169
3.1. Pertes de charge linéiques et pressions transmembranaires imposée, locale et moyenne ....	169
3.2. Perméabilités à l'eau.....	171
3.3. Vin filtré .....	173
3.4. Vin brut (VF + Mél. A) .....	176
4. Conclusion .....	182
Références .....	183
<b>Conclusions générales et perspectives</b> .....	185

REFERENCES .....	191
ANNEXE I : Compression osmotique et filtration .....	203
III. Résultats .....	207
ANNEXE II: Chromatogrammes de Thiolyse .....	209
ANNEXE III : Résultats de la Granulométrie.....	212
ANNEXE IV: Viscosité du vin .....	214

## Nomenclature

A	Surface de la membrane colmatée à un temps t	$m^2$
$A_0$	Surface de la membrane	$m^2$
D	Diamètre du canal	m
f	Facteur de friction	
FCV	Facteur de concentration volumique	
J	Flux de perméat	$m^3/m^2/s$ ou m/s
$J_0$	Flux initial de la membrane	m/s
$J_{ci}$	Flux critique pour l'irréversibilité	m/s
$K_c$	Coefficient de résistance du modèle de blocage complet des pores	
$K_S$	Coefficient de résistance du modèle de blocage standard des pores	
$K_i$	Coefficient de résistance du modèle de colmatage intermédiaire des pores	
$K_g$	Coefficient de résistance du modèle de filtration sur gâteau	
$K_A$	Surface bloquée de la membrane par unité de volume total filtré	$m^2/m^3$
$K_B$	Surface bloquée de la section transversale par unité de volume total filtré	$m^2/m^3$
$K_D$	Surface occupée par le gâteau formé par unité de volume total filtré	$m^2/m^3$
L	Longueur de la membrane	m
$L_p$	Perméabilité	l/h.m <sup>2</sup> .bar
N	Fréquence de rotation	Hz
n	Blocking index	
Q	Débit volumique	l/h
$R_m$	Résistance hydraulique de la membrane neuve	$m^{-1}$
$R_{ads}$	Résistance hydraulique due à l'adsorption	$m^{-1}$
$R_{ht}$	Résistance hydraulique totale	$m^{-1}$
$R_f$	Résistance hydraulique due au colmatage	$m^{-1}$
$R_{rf}$	Résistance hydraulique réversible	$m^{-1}$
$R_{if}$	Résistance hydraulique irréversible	$m^{-1}$

$R_g$	Résistance hydraulique du gâteau	$m^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	
S	Section de passage	$m^2$
t	Temps	s
$TMP_{moy}$	Pression transmembranaire moyenne	Pa ou bar
V	Volume	$m^3$ ou ml
VRR	Volumetric reduction ratio	
$\mu$	Viscosité	$Pa \cdot s^{-1}$
$\Delta P$	Pression transmembranaire (chapitre 1,3,4) Perte de charge (chapitre 2,5)	Pa ou bar
$\Delta \Pi$	Pression osmotique	Pa ou bar
$\Delta P_{ag}$	Pression additionnelle due à l'agitation	Pa ou bar
v	Vitesse tangentielle	m/s
$\rho$	Masse volumique	$Kg/m^3$
$\tau_w$	Taux de cisaillement	Pa

## Liste des figures

Figure I.1: Crude wine compounds classified according to their sizes.....	9
Table I.1: Correlation between wine turbidity (NTU) and visual aspect of wine .....	10
Table I.2: Average composition of wines .....	11
Figure I.2: Summary of wine's phenolic compounds.....	13
Figure I.3: Main wine polysaccharides classified according to their origin.....	14
Figure I.4: a) Principle of cross-flow microfiltration; b) Representation of the quasi-steady filtrate flow.....	17
Figure I.5: The processes of red and white wines making and the uses of CFMF as alternative technique.....	19
Figure I.6: A schematic presentation of red wine filtration at 800 mbar with multichannel ceramic membrane (0.2 $\mu\text{m}$ ) (Personal data).....	20
Figure I.7: Schematic description of fouling mechanisms during filtration of wine.....	21
Figure I.8: The effects of the driving force (transmembrane pressure) and the colloid size on the fouling mechanisms .....	23
Figure I.9: Schematic representation of the filtration protocol used to determine resistances-in-series adapted to wine filtration from .....	24
Figure I.10: Schematised phase diagram of a colloidal dispersion .....	26
Figure I.11: Influence of protein content on the wine permeate flux during microfiltration using different treatments .....	31
Figure I.12: Proposed mechanisms for microfiltration membrane fouling by colloids with and without particles .....	32
Table I.3: Summary of the parameters influencing membrane fouling .....	33
Figure I.13: Summarizing of membrane fouling state depending on the system forces.....	35
Table I.4: Variation of dynamic viscosity of 3 different wines with temperature .....	36
Table I.5: Main membranes used in microfiltration of wine.....	38
Figure I.14: Different configurations of ceramic membranes adapted for different types of wine.....	45
Figure I.15: Flavy FX tandem filter .....	46
Figure I.16: Tangential Integrated System (TIS) .....	47

Figure II.1: Le pilote de microfiltration tangentielle et le matériel associé .....	57
Tableau II.1: Etalonnage de la vitesse tangentielle .....	58
Figure II.2: Schéma du montage du pilote de microfiltration tangentielle .....	59
Figure II.3: Membrane céramique multicanaux de Novasep .....	60
Tableau II.2: Caractéristique de la membrane céramique utilisée .....	60
Figure II.4: Schéma de vinification et des traitements pour la production de la matrice de base .....	61
Tableau II.3: Les concentrations des composés étudiés en filtration tangentielle.....	62
Tableau II.4: La composition des mélanges de molécules du vin étudiés .....	62
Tableau II.5: Procédure du lavage chimique de la membrane. ....	63
Tableau II.6: Caractéristiques hydrodynamiques pour une filtration effectuée à une vitesse tangentielle de 2 m/s.....	64
Figure II.5: Evolution du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds .....	65
Figure II.6: Présentation schématique du principe des échelons de pression .....	65
Figure II.7: L'évolution du flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire, technique de SWB .....	66
Tableau II.7: Les composés étudiés en filtration frontale et leurs concentrations .....	68
Figure II.8: Structure du noyau 2-phenyl benzopyrone (structure de base des anthocyanes et des tanins).....	69
Tableau II.8: Gradient de solvants utilisé lors des analyses de thiolysse .....	72
Tableau II.9: Composition du milieu de culture synthétique .....	74
Figure III.1.1: Illustration of the fouling mechanisms considered by the blocking laws.....	84
Table III.1.1: The blocking models and their schematic representation .....	86
Figure III.1.2: Vinification scheme used to elaborate the red wine .....	87
Figure III.1.3: a) Scheme of the experimental setup used in this study. b) The configuration of the multi-channel ceramic membrane (P = pressure sensor; T= temperature sensor). ....	89
Figure III.1.4: A summary of cross-flow microfiltration experiments. ....	90
Figure III.1.5: A summary of dead-end microfiltration experiments.....	91
Table III.1.2: Chemical cleaning procedure after filtration experiment.....	91

Figure III.1.6: Permeate flux profiles of FW at 0.5 and 1 bars. ....	92
Figure III.1.7: Variation of permeate flux during cross-flow microfiltration of wines loaded with different concentration of tannins at different transmembrane pressure.....	94
Figure III.1.8: Effect of tannins concentration and transmembrane pressure on total resistance .....	95
Figure III.1.9: Permeate flux versus permeate volume data obtained during cross-flow microfiltration of all wines added with pectins.....	96
Figure III.1.10: Total resistance during wines containing pectins at different concentrations (0.05, 0.25 and 0.5 g/l) and transmembrane pressure (0.5 and 1 bars). ....	97
Figure III.1.11: Impact of adding enzymes on filtration performances .....	98
Figure III.1.12: Permeate fluxes versus permeate volume during filtration wines added with mannoproteins .....	99
Figure III.1.13: Total resistance versus permeate volume during filtration wines added with mannoproteins .....	100
Figure III.1.14: Permeate fluxes versus permeate volume during filtration wines added with yeasts .....	101
Figure III.1.15: Total resistance versus permeate volume during filtration wines added with yeasts .....	101
Table III.1.3: Summary of the initial fluxes obtained with different filtrations.....	102
Table III.1.4: Summary of parameters associated to various blocking models for FW added with tannins .....	104
Figure III.1.16: Linearized plot of permeate flux versus time for different pore blocking models for FW added with tannins: (a) complete pore blocking, (b) intermediate pore blocking, (c) standard pore blocking and (d) cake filtration. ....	105
Figure III.1.17: A plot of $d^2t/dV^2$ vs. $dt/dV$ curves for wine added with tannins.....	106
Table III.1.5: Summary of parameters associated to various blocking models for FW added with polysaccharides .....	107
Figure III.1.18: Linearized plot of permeate flux versus time for different pore blocking models for FW added with polysaccharides (0.2 g/l mannoproteins or 0.25 g/l pectins): (a) complete pore blocking, (b) intermediate pore blocking, (c) standard pore blocking and (d) cake filtration.....	108
Figure III.1.19: A plot of $d^2t/dV^2$ vs. $dt/dV$ curves for FW added with polysaccharides (0.2 g/l mannoproteins or 0.25 g/l pectins).....	109
Table III.1.6: Analytical composition of different wines before and after filtration.....	112



Table III.1.7: Tannins subunits (mg/l) profiles before and after filtration of wines added with tannins (mDP = mean degree of polymerization, %gal = fraction of galloylation, % EGC = % epicatechin). .....	113
Table III.1.8: The possible relationship between permeate fluxes at 0.5 bar and the initial turbidity (obtained after filtering a volume of 3000 ml) .....	114
Figure III.2.1 : Les effets de la présence des lies sur les flux de perméation.....	122
Figure III.2.2: Evolution des résistances hydrauliques en présence des lies de levures .....	123
Figure III.2.3 : Flux de perméation en fonction du volume lors de la MFT à 0.5 et 1 bar du vin brut .....	124
Figure III.2.4 : Résistances hydrauliques totales obtenues lors de la filtration du vin brut à 0.5 et 1 bar.....	125
Tableau III.2.1 : Analyses des caractéristiques du vin brut avant et après filtration.....	126
Figure III.2.5 : Impact des levures sur la filtration des vins bruts.....	127
Figure III.2.6 : Impact de la présence des levures sur les résistances hydrauliques totales obtenues.....	128
Figure III.2.7:Schéma illustrant les mécanismes de colmatage en absence et en présence des levures. ....	129
Figure IV.1: Diagram representing the state of colloidal system at different flux values where $R_m$ = membrane resistance, $R_{ads}$ = resistance due to adsorption, $R_{rf}$ = reversible resistance and $R_{if}$ = irreversible resistance. ....	138
Figure IV.2: Schematic representation, as seen by authors, of the critical flux of irreversibility and its relationship with the strong form and weak form of critical flux ( $R_f$ = fouling resistance).....	139
Table IV.1: Analytical composition of wine added with tested molecules.....	141
Figure IV.3: a) Scheme of the experimental setup for the critical flux determination b) the multi-channel ceramic membrane configuration.....	143
Table IV.2: Chemical cleaning procedure after filtration experiment. ....	143
Figure IV.4: Square wave barovelocimetry method to measure the critical flux .....	144
Table IV.3: Number of steps and the associated pressure.....	144
Figure IV.5: Permeate flux and $\Delta P$ evolution during filtration of FW and their associated steps numbers. ....	146
Figure IV.6: Evolution of reversible $R_{rf}$ and irreversible $R_{if}$ fouling resistance during filtration of FW and the associated transmembrane pressure (mbars). ....	147

Figure IV.7: Permeate flux evolution during $\Delta P$ stepping performed with FW containing 1.25 g/l and 2.5 g/l tannins. ....	148
Figure IV.8: Impact of tannins on reversible $R_{rf}$ (■) and irreversible $R_{if}$ (●) fouling. ....	149
Figure IV. 9: Permeate flux evolution during $\Delta P$ stepping performed with FW + 0.1 g/l mannoproteins, FW + 0.2 g/l mannoproteins, FW + 0.25 g/l pectins and FW + 0.5 g/l pectins. ....	150
Figure IV.10: Pectins's impact on reversible $R_{rf}$ (■) and irreversible $R_{if}$ (●) fouling. ....	151
Figure IV.11: Mannoproteins' impact on reversible $R_{rf}$ (■) and irreversible $R_{if}$ (●) fouling. ....	152
Figure IV.12. A- Pectic gel layer at membrane surface B- Pectic gel layer compaction C- Unstructured pectic gel layer.....	155
Figure IV.13. Comparison of critical flux for irreversibility (the bar gives here the lower value of critical flux for FW and the upper value of critical flux for FW with added molecules) and the threshold flux.....	156
Figure V.1 : Comparaison des principes de filtration frontale, filtration tangentielle et filtration dynamique .....	163
Figure V.2 : Illustration du dispositif expérimental de filtration dynamique.....	166
Figure V.3: Le module RVF contenant 4 membranes (M1, M2, M3 et M4) et 2 hélices (H1 et H2).....	167
Tableau V.1 : Déroulement des campagnes de filtration dynamique ( $TMP_{moy.}$ = pression transmembranaire moyenne (cf.V.3.1) et N = fréquence de rotation). ....	169
Figure V.4 : Evolution de la perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction des débits massiques (Q) dans la boucle de circulation. ....	170
Tableau V.2 : Les valeurs de la moyenne des pressions additionnelles en fonction de la fréquence d'agitation [12] .....	171
Figure V.5 : Perméabilités à l'eau en fonction de la fréquence de rotation : a) campagne PES ; b) campagne PTFE. ....	173
Figure V.6. : Evolution de la perméabilité lors de la filtration du VF sur membranes PES et PTFE.....	174
Figure V.7 : Evolution de la résistance hydraulique totale en fonction du volume filtré pendant la filtration du VF sur membranes PES et PTFE .....	175
Figure V.8 : Perméabilités à l'eau à 0 Hz après filtration de VF .....	176
Figure V.9 : Performances du système RVF pendant la filtration du VF + Mél. A sans et avec agitation à des fréquences différents : a) campagne PES ; b) campagne PTFE.....	178

Figure V.10 : Evolution de la résistance hydraulique totale durant la filtration du VF+ Mél.A sur membranes PES et PTFE. ....	179
Figure V.11 : Représentation graphique de la dérivée de la résistance par rapport à la dérivée du volume filtré en fonction de la fréquence de rotation .....	181
Figure V.12 : Perméabilités obtenues lors de la filtration VF + Mél. A sur membranes PES avec une fréquence de rotation de 40 Hz en diminuant progressivement la pression transmembranaire. ....	182
Figure V.13 : Facteurs affectant le colmatage des membranes PTFE et PES.....	183

## Liste des tableaux

Table I.1: Correlation between wine turbidity (NTU) and visual aspect of wine .....	10
Table I.2: Average composition of wines .....	11
Table I.3: Summary of the parameters influencing membrane fouling .....	33
Table I.4: Variation of dynamic viscosity of 3 different wines with temperature .....	36
Table I.5: Main membranes used in microfiltration of wine.....	38
Tableau II.1: Etalonnage de la vitesse tangentielle .....	58
Tableau II.2: Caractéristique de la membrane céramique utilisée .....	60
Tableau II.3: Les concentrations des composés étudiées en filtration tangentielle.....	62
Tableau II.4: La composition des mélanges de molécules du vin étudiés .....	62
Tableau II.5: Procédure du lavage chimique de la membrane. ....	63
Tableau II.6: Caractéristiques hydrodynamiques pour une filtration effectuée à une vitesse tangentielle de 2 m/s.....	64
Tableau II.7: Les composés étudiés en filtration frontale et leurs concentrations .....	68
Tableau II.8: Gradient de solvants utilisé lors des analyses de thiolysé .....	72
Tableau II.9: Composition du milieu de culture synthétique .....	74
Table III.1.1: The blocking models and their schematic representation .....	86
Table III.1.2: Chemical cleaning procedure after filtration experiment.....	91
Table III.1.3: Summary of the initial fluxes obtained with different filtrations.....	102
Table III.1.4: Summary of parameters associated to various blocking models for FW added with tannins .....	104
Table III.1.5: Summary of parameters associated to various blocking models for FW added with polysaccharides .....	107
Table III.1.6: Analytical composition of different wines before and after filtration.....	112
Table III.1.7: Tannins subunits (mg/l) profiles before and after filtration of wines added with tannins. ....	113
Table III.1.8: The possible relationship between permeate fluxes at 0.5 bar and the initial turbidity (obtained after filtering a volume of 3000 ml) .....	114
Tableau III.2.1 : Analyses des caractéristiques du vin brut avant et après filtration.....	126

Table IV.1: Analytical composition of wine added with tested molecules.....	141
Table IV.2: Chemical cleaning procedure after filtration experiment. ....	143
Table IV.3: Number of steps and the associated pressure.....	144
Tableau V.1 : Déroulement des campagnes de filtration dynamique (TMP <sub>moy.</sub> = pression transmembranaire moyenne (cf.V.3.1) et N = fréquence de rotation). ....	169
Tableau V.2 : Les valeurs de la moyenne des pressions additionnelles en fonction de la fréquence d'agitation .....	171

# Introduction générale

En fin de fermentations alcoolique et malolactique le vin brut contient des particules en suspension de différentes origines qui sont responsables de sa turbidité. Ces particules ont tendance à sédimenter, à flocculer ou rester en suspension et sont en partie éliminées par décantation et soutirage. Cette phase de clarification spontanée peut être accélérée par des techniques de filtration et décantation. Un vin clarifié et stable a une valeur marchande plus élevée compte tenu de l'exigence du consommateur et du négoce qui peuvent rejeter un vin présentant un aspect trouble. La limpidité est par ailleurs indispensable à l'appréciation organoleptique du vin.

Dans les opérations du processus de vinification, la filtration des vins est une étape importante pour une présentation du vin adaptée au goût du consommateur (respect qualitatif et organoleptique, stabilité microbiologique). Traditionnellement, l'obtention de la limpidité nécessite plusieurs passages sur des filtres à plateaux ou des filtres à plaques, matériels qui consomment des quantités importantes d'adjuvants de filtration. La pression réglementaire en matière d'environnement est croissante depuis quelques années dans le secteur vinicole. Celle-ci concerne tous types de déchets solides (produits issus de la transformation du raisin, médias filtrants, etc) dû à la fermeture des décharges en 2002 ou liquides sous forme d'effluents, obligeant alors les professionnels à réduire le taux des polluants et à favoriser les technologies dites propres.

A ce jour et par rapport à ces opérations technologiques traditionnelles de clarification, la microfiltration tangentielle (MFT) constitue une véritable alternative permettant, en un seul passage, l'obtention d'un vin brillant et microbiologiquement pauvre en germes. En outre, cette technique est automatisable et limite l'utilisation de terres de filtration, plaques et lentilles. Si les principales applications de la MFT sont la clarification et la stabilité microbiologique avant la mise en bouteilles, cette technique peut intervenir à différents stades du schéma de vinification. Elle peut limiter toute déviation microbiologique si elle est utilisée de façon précoce après fermentations ou avant par la clarification des moûts. Cette dernière reste encore un challenge pour la MFT.

Malgré ses avantages, ce procédé a longtemps souffert d'une mauvaise réputation dans le secteur œnologique, ce qui a freiné son développement. En effet, les premiers essais menés sur le vin ont montré une chute rapide et très importante des flux de perméation ainsi que des rétentions excessives des composés du vin malgré le flux tangentiel. Ces observations ont été reliées au colmatage des membranes par les différents constituants du vin retenus lors de cette

opération, affectant ainsi la rentabilité économique du procédé et la qualité organoleptique du produit ainsi que des difficultés de régénération des membranes. Ceci était lié à une inadéquation entre les matériaux membranaires utilisés, les seuils de coupure, le choix des conditions opératoires (vitesse tangentielle et pression transmembranaire) et les caractéristiques du vin.

Ces constats ont aussi conduit au développement de travaux de recherche dans le but d'identifier les composés du vin impliqués réellement dans le colmatage, d'identifier des matériaux membranaires adaptés et de mettre en œuvre des techniques de décolmatage adéquates. Les premiers travaux ont été conduits sur des membranes minérales et se sont intéressés au rôle joué par les polysaccharides du vin. Des travaux se sont ensuite enchaînés sur des membranes organiques en prenant en compte les polysaccharides et les composés phénoliques. Puis les chercheurs se sont intéressés au rôle des particules présentes dans le vin (levures, bactéries et agrégats colloïdaux). Enfin, l'impact de la nature du matériau membranaire dans les phénomènes d'adsorption des molécules du vin a été étudié.

Tous ces travaux ont permis de mettre en évidence le développement d'un colmatage irréversible des membranes par les composés du vin. Les analyses effectuées sur les membranes ont permis d'identifier la présence des polysaccharides et des composés phénoliques. Des observations réalisées au MEB ont mis en évidence la présence d'un dépôt de matière organique, hétérogène et adhérent au matériau membranaire. En effet, des interactions physico-chimiques peuvent se développer à l'interface matériaux/vins et entre les molécules elles-mêmes induisant des chutes importantes de flux de perméation. Par ailleurs, les travaux ont souligné l'impact du matériau membranaire et le rôle joué par les propriétés de surface sur la formation et la réversibilité du colmatage.

Malgré les contributions apportées par les travaux de recherche antérieurs, il existe encore peu de connaissances fondamentales du procédé. Même s'il est admis que les macromolécules comme les polysaccharides, les composés phénoliques et les protéines ainsi que les particules sont impliquées dans l'encrassement de la membrane, l'impact et la contribution individuels des composés sont méconnus à ce jour. De même, les mécanismes impliqués dans le colmatage ne sont pas identifiés ; par exemple, la formation d'une seconde membrane par les particules ayant sa propre sélectivité pourrait même protéger partiellement la membrane du blocage interne de ses pores.



L'étude présentée dans ce manuscrit est axée sur l'identification et la compréhension des phénomènes de colmatage ainsi que sur la détermination des mécanismes de colmatage impliqués afin d'optimiser et de maîtriser les procédés existants de filtration tangentielle. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, l'équipe de génie des procédés de la faculté d'œnologie de l'université de Bordeaux et la société « PERA ». Le travail de recherche développé au cours de cette thèse est organisé autour de 3 objectifs principaux, interdépendants :

- L'étude de l'impact individuel des molécules du vin sur le colmatage d'une membrane céramique multicanaux ainsi que l'identification des mécanismes de colmatage impliqués dans ces filtrations.
- La recherche des conditions opératoires critiques de filtration afin de limiter ou contrôler le colmatage.
- L'application d'une technologie novatrice pour la filière œnologique : la filtration dynamique RVF puisque les filtres tangentiels semblent toucher leurs limites de progrès.

Ce manuscrit rapportant l'ensemble de ces résultats est organisé en 5 chapitres. Le premier chapitre expose à travers une synthèse bibliographique, présentée sous forme d'un article scientifique (El RAYESS et al., Cross-flow microfiltration applied to œnology : a review : Journal of Membrane Science 382 2011 1-19), la problématique liée au colmatage des membranes par les molécules du vin ainsi que les différents paramètres influençant les performances de la microfiltration tangentielle. Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés au cours de ce travail, détaillant le pilote de filtration, le vin étudié et les molécules modèles utilisées, les conditions de filtration et les analyses effectuées sur le vin. Le chapitre III est consacré aux résultats obtenus lors de la filtration des molécules modèles afin d'étudier leurs impacts individuels et les mécanismes de colmatage ainsi que leurs impacts en mélange de molécules. Le chapitre IV, présenté sous forme d'un article scientifique (resoumis au Journal of Membrane Science après une première évaluation), détaille les résultats obtenus lors de la recherche des conditions critiques de colmatage spécialement le flux critique d'irréversibilité lors de la filtration du vin. Dans le chapitre V, les performances d'un module de filtration dynamique (RVF) seront évaluées dans le cadre de la filtration du vin en présence de deux matériaux membranaires différents. Enfin, les conclusions de ce travail et les perspectives qui en découlent seront développées.

# **Chapitre I:**

# **Synthèse bibliographique**

## Préambule

Cette première partie de la thèse a été consacrée à une étude bibliographique sur l'ensemble des travaux de recherche menés sur la microfiltration tangentielle du vin. Cette étude sera présentée sous forme d'une review scientifique publiée dans *Journal of Membrane Science* (El RAYESS et al., Cross-flow microfiltration applied to œnology : a review : *Journal of Membrane Science* 382 (2011) 1-19).

La microfiltration tangentielle permet de réaliser simultanément la clarification et la stabilisation microbiologique des vins. Ce procédé présente une alternative aux techniques de filtration traditionnelles utilisées en œnologie, tant en termes de respect de l'environnement que par sa polyvalence.

En dépit de ses avantages, le développement de cette technique dans le secteur est limité par des faibles performances de filtration dues au colmatage des membranes par les composés du vin. Ce colmatage peut avoir plusieurs conséquences: i) une diminution importante des flux de perméation et des problèmes de régénération des matériaux membranaires, ayant un impact négatif sur la rentabilité économique du procédé, ii) des rétentions importantes en molécules du vin par formation possible d'une seconde membrane ayant sa propre sélectivité.

Ces problèmes ont conduit au développement des travaux de recherche sur l'identification des molécules responsables du colmatage et la compréhension des mécanismes de colmatage mis en jeu. Les premières études ont identifié le rôle colmatant des polysaccharides du vin sur les membranes minérales. Puis, ces mêmes composés associés aux composés phénoliques ont été mis en cause lors d'essais de filtration sur des membranes organiques. Des travaux plus récents ont montré le rôle important joué par les particules du vin (levures, bactéries lactiques et agrégats colloïdaux) sur le colmatage des membranes.

Les travaux de recherche ont aussi souligné le rôle des propriétés physico-chimiques de la membrane et des interactions entre les molécules du vin et la membrane, sur l'adsorption initiale des constituants du vin et la structuration du colmatage. Compte tenu de la diversité des composés présents dans le vin et de leur comportement physico-chimique différent, il semble que les matériaux polaires présentent moins d'affinité vis-à-vis des polyphénols. Cependant, des travaux plus récents désignent les matériaux apolaires comme étant moins favorables à l'adsorption des composés du vin sur les membranes.

Pour mieux décrire et illustrer toutes les avancées scientifiques faites dans le domaine, ce chapitre a été divisé en 7 sous-chapitres. Après une introduction présentant un aperçu historique de l'introduction de la microfiltration tangentielle dans le secteur œnologique, la composition chimique du vin a été résumée vue l'implication de ces composés dans le colmatage des membranes. Une troisième partie est dédiée aux principes de la microfiltration tangentielle, à sa polyvalence et à ses avantages pour le secteur vinicole. Ensuite, le problème de colmatage des membranes pendant cette opération est évoqué en détaillant le rôle joué par les composés du vin ainsi que les paramètres influençant la formation du colmatage. Le cinquième sous-chapitre est consacré aux techniques chimiques et mécaniques mises en place pour limiter le colmatage et pour régénérer les membranes. Les derniers modèles de filtres tangentiels proposés par les constructeurs ainsi que leurs avancées technologiques sont exposés dans le sixième sous-chapitre. Le dernier sous-chapitre conclut par une vue générale sur les points qui font défaut dans le domaine œnologique pour mieux comprendre le colmatage et pour pouvoir augmenter les performances de la microfiltration tangentielle.

## **Cross-flow Microfiltration applied to oenology: A review**

(Article accepté au Journal of Membrane Science 382 (2011) 1-19)

### Abstract

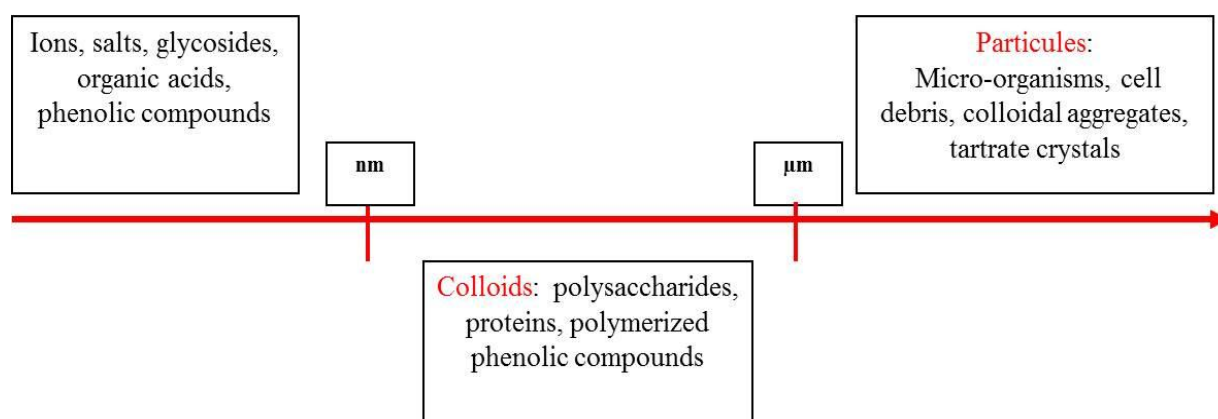
The cross-flow microfiltration applied to wine filtration has become a legitimate alternative to conventional filtration processes. However, membrane fouling which affects the operating costs and the plant maintenance, limit the widespread application of this technique. The aim of this review is to provide a better understanding of the development of the cross-flow microfiltration in wine industry, as well as the complexity of wine composition and its consequences on membrane fouling. This review covers also the impact of the operating conditions and the membrane characteristics on fouling mechanisms. Strategies to limit fouling as well as the latest innovations and commercial proposal are discussed in this paper.

**Keywords:** cross-flow microfiltration, wine, fouling, polysaccharides, polyphenols.

## 1. Introduction

Filtration as a means of wine clarification goes back to ancient times. After alcoholic and malolactic fermentations, the crude wine is a complex medium presenting a turbid aspect. This latter is not well accepted by the consumer and wine needs to be clarified. Three groups of compounds have been identified in a crude wine according to compounds sizes as shown in figure I.1:

- *Solutes* (size less than 1 nm) include ions, salts, organic acids and phenolic compounds.
- *Colloids* (size range between 1 nm and 1  $\mu\text{m}$ ) contain polysaccharides, proteins, polymerized phenolic compounds and colloidal aggregates.
- *Particles* (size higher than 1  $\mu\text{m}$ ) include microorganisms (yeast and bacteria chains), cell debris, colloidal aggregates and potassium tartrate crystals.



**Figure I.1: Crude wine compounds classified according to their sizes.**

When wine is cloudy, or when a deposit remains at the bottom of the bottles, it is perceived as a sign of product deterioration. Indeed, limpidity of wine is the first visual quality a consumer expects from wine. It must be a permanent quality during all the storage period (even in tank or bottle) whatever the storage conditions are (aeration, lighting, temperature, etc). The key roles of filtration are to provide limpidity and also microbiological stabilization of wines.

Wine limpidity is assessed by measuring turbidity which is expressed by Nephelometric Turbidity Unit (NTU). Table I.1 summarized the wines turbidity and its correlation with the visual aspect of the wines. After filtration, the turbidity of wines must be less than 2 NTU.

**Table I.1: Correlation between wine turbidity (NTU) and visual aspect of wine [2]**

	Brilliant	Haziness
White wine	< 1.1 NTU	> 4.4 NTU
Rosé wine	< 1.4 NTU	> 5.8 NTU
Red wine	< 2.0 NTU	> 8.0 NTU

Stabilization could be divided into physico-chemical and microbiological stabilization. Physico-chemical stabilization (not insured by filtration) prevents the formation of organic and inorganic hazes and deposits after packaging. Microbiological stabilization by microfiltration is guaranteed by eliminating yeasts and bacteria that can destroy or modify a wine's taste. Wine stability is defined as a state or a condition such as the wine will not, for some definite period of time, exhibit undesirable physical, chemical, or organoleptic changes [1]. These undesirable changes that denote wine instability were listed by: browning or other color deterioration, haziness or very slight cloudiness, cloudiness, deposits and undesirable taste or odor [1,2]. Many examples of colloidal instability had been identified in wines, for example the protein and polyphenols instability, iron and copper cloudiness, pectins and yeast polysaccharides haziness... [1,2].

Early, wineries were equipped with diatomaceous earth filters. This technique showed quickly its limits in terms of wine quality, wine loss and its implementation especially in cooperative cellars (non-automated process). In the mean time, cross-flow microfiltration (CFMF) was widespread used in food industry and biotechnology. It appeared as a promising process to replace the traditional filtration methods.

The first wine filtration tests using membrane goes back to 1960 in California and to 1964 in France. The first trials of cross-flow microfiltration have been conducted in oenology at the beginning of the 80's. The used membranes at the time migrated from other industries and were not specific to wine [3,4]. This resulted in affecting the organoleptic quality of wines and increased temperatures during the process. In the mid-80's, ultrafiltration (UF) and CFMF of wine have been the focus of large interest and research effort [5,6]. The ultrafiltration technique was unsuitable for wine filtration due to the loss of wine quality [6]. From 1990, large progress on wine CFMF was realized by the constructors especially on organic membrane [7,8]; The development of membrane materials associated with a better understanding of the compounds involved in the membrane fouling led to the selection of membranes suitable for wine filtration [7,8].

Nowadays, this technique is well accepted in wine industry and becomes to be widely used in cellars. Despite the progress made, however, the large-scale development of CFMF is still hampered by the technological and economical barriers induced by membrane fouling.

The purpose of this paper is to provide an overview on the CFMF process applied to oenology in order to highlight the application, the problems and the progress of this technique in oenology sector. Given the complexity of wine composition, wine compounds which are susceptible to have an impact on membrane fouling are presented. The implement and the application of the CFMF in oenology are then discussed. This section will be followed by a summary of the fouling mechanisms that hamper the development of this technique in oenology. The review will also deal with the role of wine chemistry in fouling phenomena as well as the impact of the operating parameters. To conclude, strategies to limit fouling are revised as well as the latest progress and propositions to improve CFMF at the industrial scale.

## 2. Wine's composition

Wines are alcoholic drinks obtained from the fermentation of grapes. Their composition is determined by the composition of the grape, which depends on genetic characters, on vine growing conditions, on grape ripeness at harvest, and on wine-making practices. These latter involve a series of successive operations, the sequence of which varies considerably depending on the wine type. Wines' composition depends also on yeast and bacterial strains and their metabolism. The average composition of wines (white and red) is showed in table I.2.

**Table I.2: Average composition of wines [2,9]**

		Concentration (g.l <sup>-1</sup> )		
<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> </div>	Solutés	Water	750 – 900	
	Ethanol	69 – 121		
	Glycerol	5 - 20		
	Organic acids	3 – 20		
	Minerals	0.6 – 2.5		
	Nitrogen compounds <i>(amino acids and proteins)</i>	0.5 – 5		
	Colloids		White wine	Red wine
		Phenolic compounds	0.1 – 0.3	1.5 – 6
		Polysaccharides	0.4 – 0.7	



In the following paragraphs, colloids and particles will be only presented due to their implication in the fouling phenomena during CFMF.

## 2.1. Wine colloids

### 2.1.1. Phenolic compounds

The phenolic compounds in wine include a diverse group of naturally occurring compounds, known as polyphenols. Phenolic compounds in grapes and wine could be divided into non-flavonoid compounds and flavonoid compounds as shown in figure I.2 [2,9]. Flavonoid group contains anthocyanins and tannins which are the most abundant phenolic compounds in the red wines. Contrariwise, little quantities of tannins are found in white wines while anthocyanins are completely absent. Grape flavanols, also called flavan-3-ols (tannins) as they are hydroxylated in the 3<sup>rd</sup> position, are found as monomers but also as oligomers and polymers with different degrees of polymerization [10,11]. Non-flavonoid group includes phenolic acids such as benzoic acids and hydroxycinnamic acids and stilbenes such as resveratrol [2,9]. In white wine, the most important phenolic compounds are the hydroxycinnamic acids and of minor quantities, the flavan-3-ol monomers.

Major changes in phenolic compounds occur during wine elaboration and ageing. These changes are mostly related to their chemical reactivity and less to specific enzymes. Phenolic compounds can react with each other as tannin-anthocyanin linkage. Physico-chemical interactions may occur between phenolic compounds themselves as tannin-tannin and anthocyanin-anthocyanin self-association [2,9]. It may occur also between phenolic compounds and other wine compounds such complexes of tannin-proteins or tannin-polysaccharides [2,9-13]. These interactions and associations modify the average size of these compounds and no data concerning these latter is available in the literature.

It should be noted, however, that grape phenolic compounds besides their antioxidant properties are very important constituents of wines since they contribute to color, astringency and bitterness, oxidation reactions, interactions with proteins and ageing behaviour of wines [2,10,12,14].

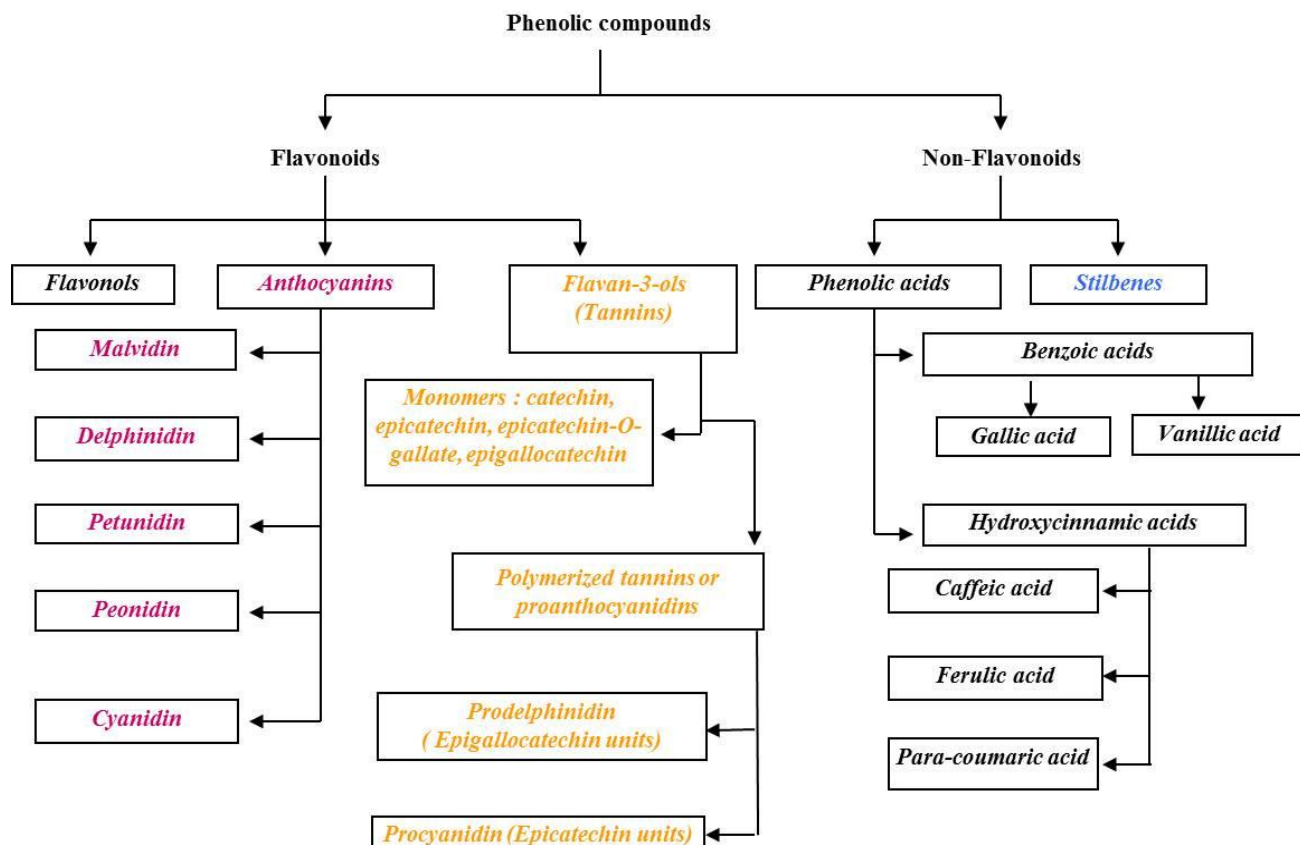


Figure I.2: Summary of wine's phenolic compounds.

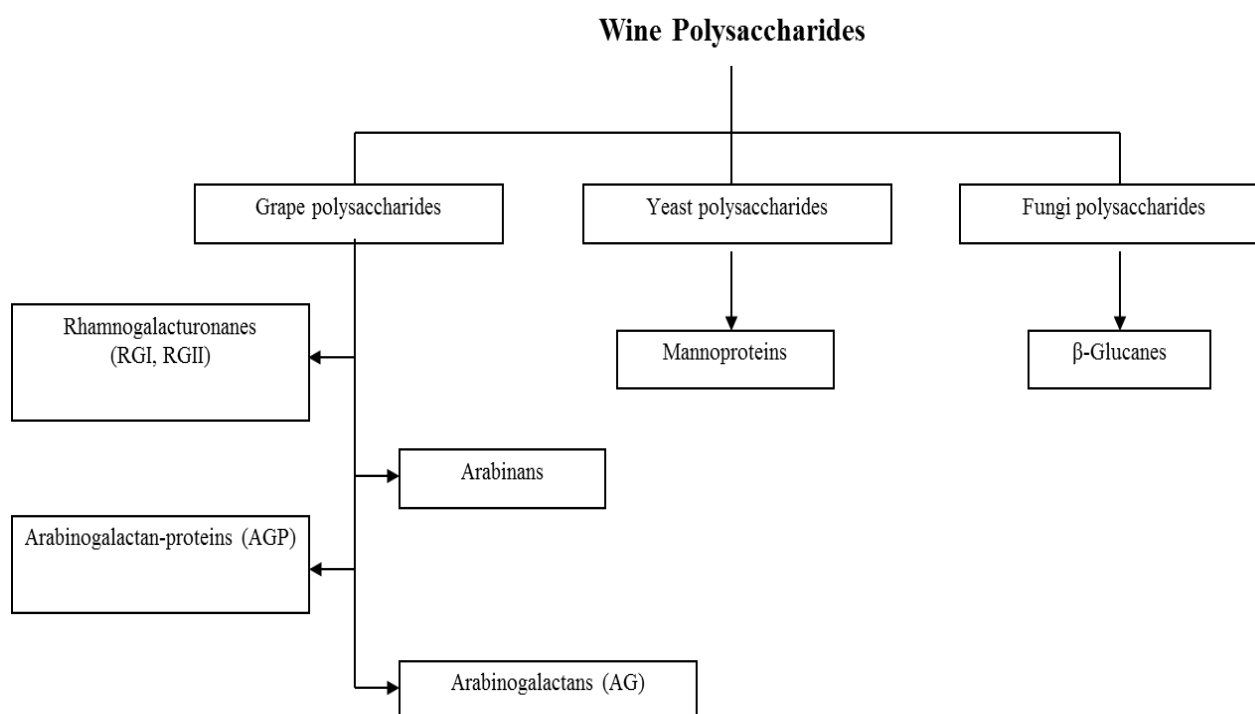
### 2.1.2. Polysaccharides

Polysaccharides constitute one of the main groups of macromolecules found in wine and contribute to increase its viscosity and the stability of the colloidal system [2,9]. Their presence in wines is due to the contribution of the cell walls of either micro-organisms during alcoholic fermentation or grape berries after hydrolysis of pectic chains by pectolytic enzymes during grape maturation or during winemaking [9,15-18]. The polysaccharides may be divided into 3 groups depending on their origin (figure I.3):

- *Grape polysaccharides*: they include pectins, which are chains formed almost exclusively of galacturonic acid (homogalacturonane), and pectic substances such as arabinanes, arabinogalactanes, arabinogalactan-proteins (AGP) and rhamnogalacturonans (RG-I, RG-II) with a molecular weight ranging between 40 and 250 kDa [15-18]; Pectins are rarely found in wines because of the activity of endogenous or commercial enzymes.
- *Yeast polysaccharides*: their concentration increase during fermentation due to the lysis of yeast cell. This group is represented by mannoproteins (10-450 kDa) and less

by mannanes [19-20]. Nowadays, mannoproteins can be added to the wine at doses ranging from 15 g/hl to 25 g/hl in order to inhibit potassium bitartrate precipitation. The added mannoproteins are highly glycosylated with molecular masses ranging between 30 and 40 kDa [21];

- *Fungi polysaccharides*: the best-known molecule of this group is beta-glucane deriving from *Botrytis cinerea* and accidentally from *Pediococcus*. This molecule has a molecular weight of 1 000 kDa, and is known to be a possible cause of problems in the filtration of wine [9].



**Figure I.3: Main wine polysaccharides classified according to their origin.**

### 2.1.3. Proteins

Together with amino acids and peptides, proteins constitute the main components of nitrogenous fraction of musts and wines [22,23]. In this group, proteins will be only presented due to their negative effect on wine filtration. In the literature, some studies show that wine proteins are a mixture of grape proteins and proteins from autolyzed yeast [22]. Others refer that these macromolecules come only from grapes [24]. Red wines hardly contain any free proteins, as they are precipitated by tannins. White and rosé wines, on the other hand, may have variable protein concentrations of up to a few hundred (10-500) mg/l, mainly originating

from grapes [2]. Some of these proteins have been identified. They are pathogenesis-related proteins involved in the defense mechanism of plants against fungal attacks [22,24]. Among these proteins, the most abundant are chitinases and thaumatin-like proteins with low molecular masses ranging between 20 and 30 kDa. Instability of proteins in white wines is one of the most common non-microbial defects of commercial wines [21]. Denaturation of proteins in white wines may result from unfavorable storage conditions, leading to their aggregation [22]. The denatured protein can subsequently precipitate to form an amorphous sediment or deposit or flocculate and thus produce a suspended and unattractive haze in the bottled wine that reduces its commercial value, making it unacceptable for sale [22-25].

## 2.2. Wine particles

Suspended particles in wine play a major role in winemaking and especially in wine clarification. This group includes microorganisms (yeast and bacteria chains), cell debris, colloidal aggregates and tartrate crystals. They are retained by the filters but may be found accidentally in the final wine.

### 2.2.1. Yeasts

Yeasts are unicellular eukaryotic micro-organisms with an ovoid form and size range between 2 and 10  $\mu\text{m}$ . They carry out the alcoholic fermentation which is the anaerobic transformation of must sugars into alcohol. 16 yeast genera are associated with winemaking. *Saccharomyces cerevisiae* is the predominant yeast in winemaking [26]. Other yeasts, such as species of *Brettanomyces*, *Kluyveromyces*, *Schizosaccharomyces*, *Torulaspota*, *Zygosaccharomyces* and *Saccharomycodes*, may be present during the fermentation or ageing of the wine [26-28]. Wine alcoholic fermentations can be divided into two types: uninoculated (spontaneous or natural fermentations) with unpredictable results and directly inoculated by adding a selected yeast strain. At the beginning of vinification, the yeast population is  $10^5 - 10^6$  yeasts per milliliter of must to reach  $10^7 - 10^8$  yeasts per milliliter during alcoholic fermentation [25, 26]. A few weeks after the completion of fermentation, the yeast viable population is less than a few hundred cells per ml. Because of their size, yeasts settle easily and are partially removed by settling and racking operations.

### 2.2.2. Bacteria

Few species of bacteria are able to grow in wines. This is due to acidic pH (3.0 – 3.8) and ethanol concentration of these wines. Two distinct types of bacteria may play an important

role on the final quality of wines. These bacteria are lactic acid bacteria and acetic acid bacteria [25,26].

Lactic acid bacteria belong to the group of Gram-positive microorganisms. They are small cells (size between 0.5 and 1 micron) round shaped or slightly elongated forming pairs or chains. At the beginning of the alcoholic fermentation, there are  $10^3$  to  $10^4$  bacteria per ml. After the end of the alcoholic fermentation, the number of bacteria may reach  $10^6$ - $10^8$  bacteria per ml and perform the so-called malolactic fermentation [26]. This latter is the transformation of malic acid into lactic acid leading to a slight deacidification and a possible improvement of the organoleptic quality of wine [9,26]. The main specie of lactic acid bacteria in wine, responsible for carrying out the malolactic fermentation, is *Oenococcus oeni*.

The presence or growth of acetic acid bacteria (Gram-negative) is undesirable since it has generally been related to wine spoilage, mostly by increasing the acetic acid and thus, the volatile acidity. The main specie found in wines is *Acetobacter* and it may reach  $10^8$  bacteria per ml in contaminated wines.

### 2.2.3. Tartrate crystals

Tartaric acid and its salts (potassium bitartrate and calcium tartrate) are normal constituents of musts and wines. Musts are usually saturated with potassium bitartrate. The formation of alcohol during fermentation acts to decrease the solubility of potassium bitartrate and calcium tartrate, thus, producing a supersaturated solution in the wine [2]. This may result in crystallization of tartrate salts when the wine is bottled and stored at low temperatures [9,21]. Such crystallization is considered undesirable and generally do not meet with consumer acceptance. Consequently, winemakers employ various treatment methods before bottling a wine to prevent this problem. The most extensively used methods are cold stabilization, ion-exchange process and electro-dialysis.

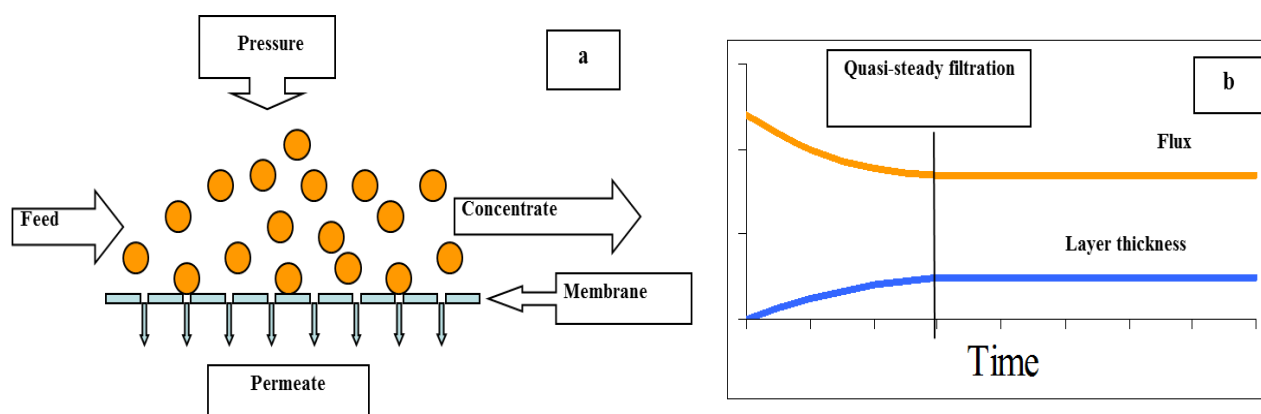
### 2.2.4. Colloidal aggregates

Colloidal aggregates are the result of the agglomeration of the macromolecules of wines. This resulted in instability and it is responsible for most physico-chemical disorders and deposits in wines. Phenolic compounds, polysaccharides and proteins are the main constituents of these macromolecules as well as traces of many other compounds. The exact composition of these

aggregates, the mechanisms involved and the parameters influencing the aggregations are not completely known yet and lack much information about this topic.

### 3. CFMF principle and its applications in oenology

In CFMF, the fluid to be filtered flows parallel to the membrane surface and permeates through the membrane by mean of a pressure drop. The shear exerted by the feed solution flowing parallel to the membrane surface can sweep the deposited particles towards the concentrate or retentate side so that the cake layer remains relatively thin (figure I.4-a). In the case of CFMF, a cake layer will be built up gradually. After some time, a quasi-steady state is reached and a quasi-steady filtrate flow is obtained for a long time as shown in figure I.4-b. This fact is due to the equilibrium between the transport of particles to the cake layer and the back transport of particles into the feed stream.



**Figure I.4: a) Principle of cross-flow microfiltration; b) Representation of the quasi-steady filtrate flow.**

The liquid amount that passes through the membrane is called permeate while the retained molecules and solvent constitute the retentate which is concentrated progressively during filtration cycles (figure I.4-a). Today this operation mode is a standard operation in many food industries (milk, cheese, wine, vinegar, beer, juice, vegetable oils, etc)[29].

The permeate flux is governed by the so-called general filtration equation (Darcy's law) given

as:  $J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu \cdot R_h}$  where  $J$  ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ ) is the permeate flux,  $\Delta P$  (Pa) the applied pressure,  $\Delta \Pi$  the

osmotic pressure,  $\mu$  (Pa.s) the solvent viscosity and  $R_h$  ( $\text{m}^{-1}$ ) the hydraulic resistance. In wine CFMF, the membranes used have  $0.2 \mu\text{m}$  as average pore size. Thus, they retain only colloids

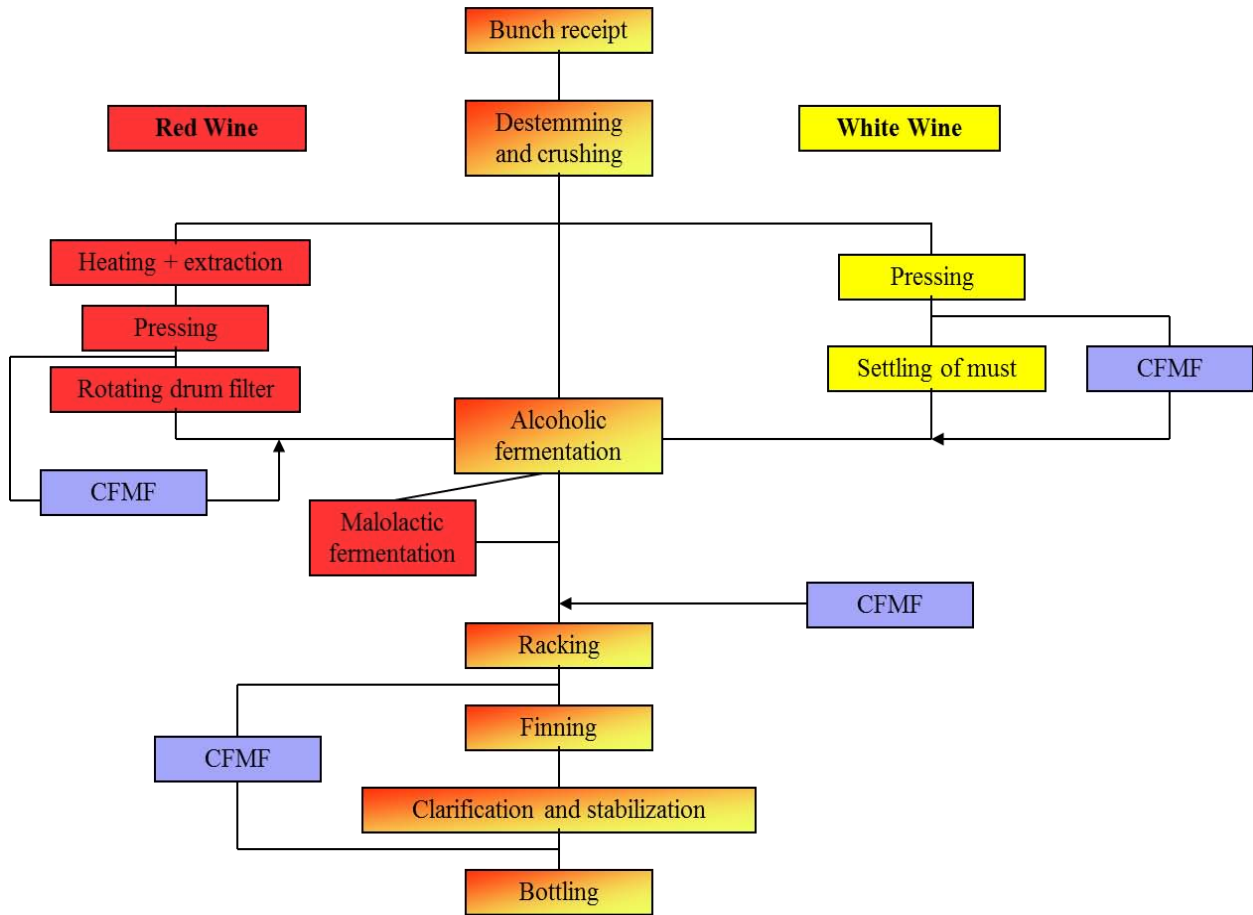
and particles while the solutes and salts pass through the membrane. Therefore,  $\Delta\Pi$  could be considered as negligible (Annexe 1) in this case and Darcy's law could be given as:  $J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_h}$

### 3.1. Wine final filtration

In order to have a limpid wine before bottling, the wine makers implement successive solid-liquid separations using traditional technologies such as centrifugation, filtration on sheets, diatomaceous earth filtration and the use of exogenic additives. Diatomaceous earth filtration is the most used technique to clarify wines. Nowadays, diatomaceous earth is classified as dangerous substances due to the presence of crystalline silica. Massive exposure may cause eye and airways irritations [30]. Diatomaceous earth has also a negative impact on environment. After uses, it cannot be disposed but it must be transported to waste disposal sites to be treated. So, restrictions for environment and health force the oenology sector to search for alternative techniques to traditional filtrations, and cross-flow microfiltration could represent this alternative. Indeed, this technology can substitute in a one step procedure to the conventional processes which imply several filtration steps on diatomaceous earth previous to the final microbial stabilization obtained by dead end filtration on membranes. In addition to a great simplification of the wine processing line, cross-flow microfiltration offers a number of additional advantages such as elimination of earth use and its associated environmental problems as well as the combination of clarification, stabilization and sterile filtration in one single continuous operation.

Besides the technological advantages of cross-flow filtration in winemaking, there are also some economic and operational benefits to consider:

- Elimination of labor costs and saving time (cross-flow filters are highly automated);
- Elimination of sheets and kieselgur which reduces purchasing and storage costs, improve hygiene and work safety and reduce wastes;
- Reduction of wine loss and energy costs by substitution of several treatments in a single operation;
- Reduction/elimination of clarifying agents;
- Possibility of data recovery (high process automation).



**Figure I.5: The processes of red and white wines making and the uses of CFMF as alternative technique.**

### 3.2. Other applications

CFMF, even though it is used as final filtration before bottling, also allows to carry out other processes needed in wine making without compromising the organoleptic wine features. Figure I.5 illustrates the location of CFMF in the scheme of winemaking as an alternative technique for conventional processes. It may be used in white wine making to replace the step of settling of must which consists in separation of suspended materials by decantation but several developments are needed to achieve this purpose. Also, it avoids excessive sulfur dioxide utilization to inactivate wild micro-organisms inside fresh musts in order to carry out a controlled fermentation with selected yeast [31]. It can be used in the red winemaking to substitute the rotating drum filter in order to decrease the turbidity of the red must [32]. CFMF allows also the elimination of suspended material (colloid, particles and micro-organisms) during or after the fining phase. It may be used in sweet wines making to stop alcoholic fermentation without using excessive amount of sulfur dioxide.

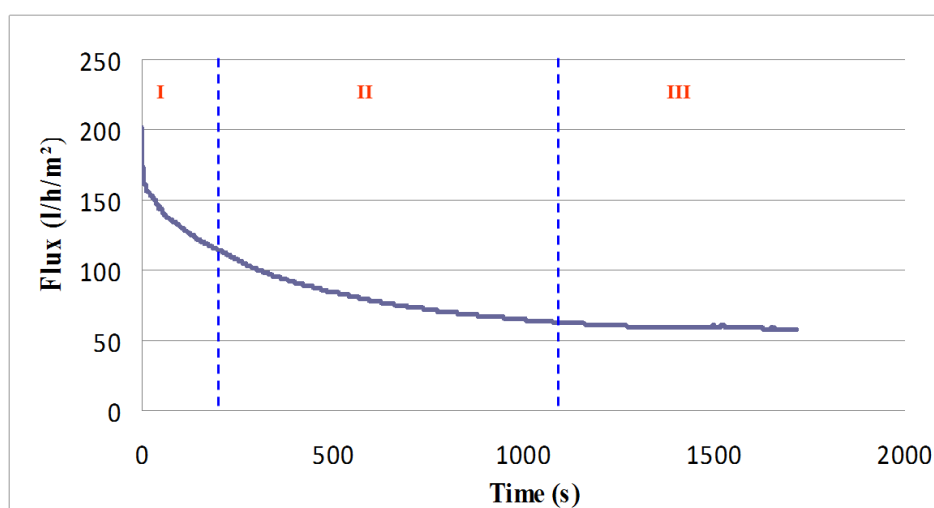


Note that, the clarification of musts is a quite different problem and remains a challenge in oenology, especially after flash-release, because it is not yet adapted to the industrial scale. Even, the pore sizes used for must clarification should not be the same used for wine clarification before bottling. Indeed, membranes with pore size  $0.2\ \mu\text{m}$  decrease hugely the turbidity ( $< 2\ \text{NTU}$ ) of the must while conventionally the turbidity of the must should range between 50 and 150 NTU. In other hand, membranes will be quickly and completely fouled while filtering musts because these latter are highly loaded with particles and their turbidity may exceed 2000 NTU.

#### 4. CFMF fouling mechanisms in oenology

Conventionally, the development of cross-flow microfiltration in oenology sector has long been hampered by significant fouling of the membrane despite definite advantages of membrane usage. The consequence of this is a reduction in permeation rates, affecting the economic viability of the process, and a risk of excessive retention of some components, which may affect the product quality.

Figure I.6 shows a curve of typical flux decline in time during wine CFMF process. This typical curve can be divided into three parts. First part (I) is characterized by a rapid initial drop from the flux of pure water filtration. It is followed by a long term gradual flux decrease in part II and ended with a steady-state flux in the third part (III) [33].



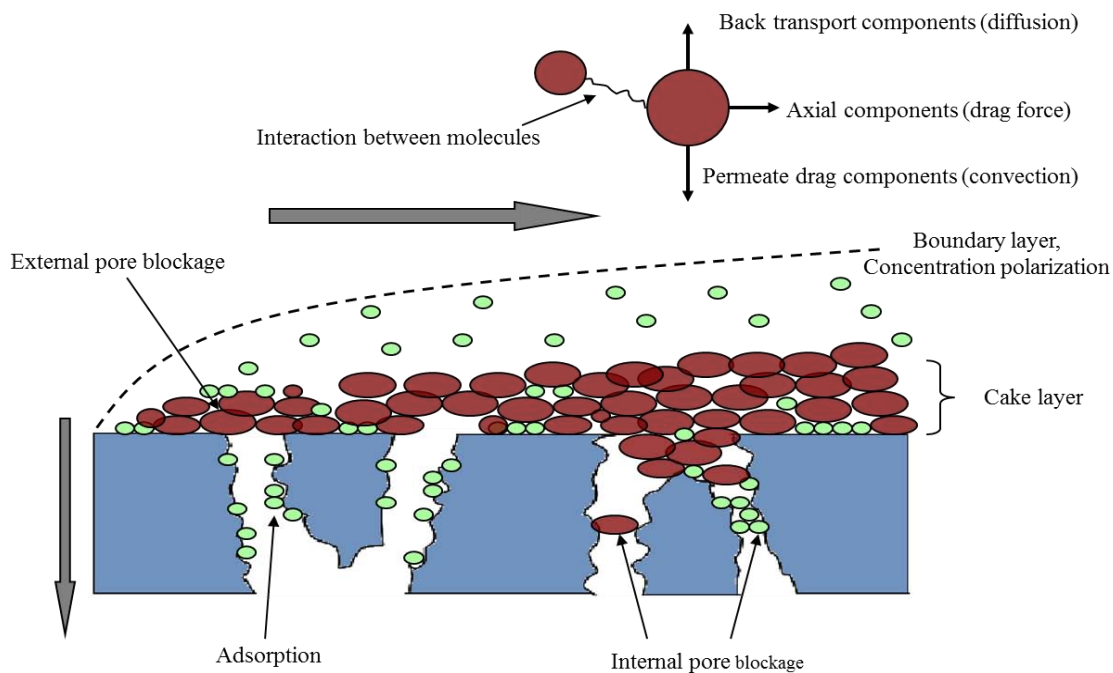
**Figure I.6: A schematic presentation of red wine filtration at 800 mbar with multichannel ceramic membrane ( $0.2\ \mu\text{m}$ ) (Personal data).**

For biological fluids such as wine, membrane fouling can be attributed to three different mechanisms [33-39] illustrated in figure I.7: *i)* concentration polarization and subsequent cake layer formation, *ii)* adsorption of solutes on to the membrane surface and pore walls and *iii)* blockage of pores.

Membrane fouling could be divided according to its localization relative to the membrane structure [40,41]:

- *Internal fouling* is caused by the adsorption and deposition of small particles and macromolecules within the internal structure of the pores;
- *External fouling* is caused by the deposition of large macromolecules and particles on the top surface of the membrane.

In microfiltration of complex fluids as wine, the model of concentration polarization is no longer applicable because the fluid contains macromolecules and particles which have low diffusion coefficient [40]. Therefore, back diffusion of components from the membrane surface into the bulk solution is slow and cannot counterbalance the convective mass transport towards the membrane. This results in the precipitation of the feed solution components at the membrane surface and the formation of a deposit layer on the membrane surface, which adds an additional hydrodynamic resistance to the membrane flux.



**Figure I.7: Schematic description of fouling mechanisms during filtration of wine.**

When the concentration of molecules at the surface increases, the molecules reaches its solubility limit and precipitates on the membrane surface to form solid gel [35,36]. In the field of oenology, the solid gel is well known and identified while filtering wines containing high quantities of pectic substances and where no pectolytic enzyme were added to these wines.

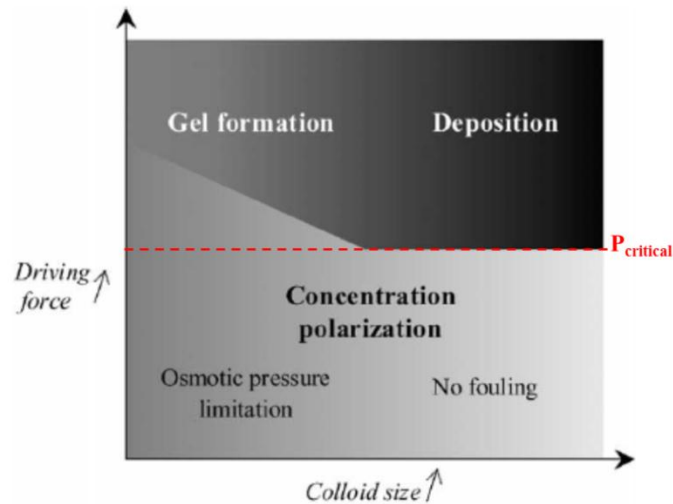
The cake layer formation mechanism was also identified during CFMF of wines [42-45]. The retained particles (yeast, bacteria, colloid aggregates, etc) accumulated on the membrane surface in a growing cake layer.

Pore blocking is one of the most frequently used mechanisms in explaining flux decline in membrane filtration. This mechanism was identified during CFMF of red wines and model wine-like solutions of polysaccharides and polyphenols through scanning electron microscopy observation of membrane surfaces [46].

Membrane fouling may be induced also by the adsorption of wine macromolecules and colloids to the membrane surface or within the membrane pores. This mechanism was reported by several studies during CFMF of wines or synthetic solutions imitating wine composition [43,44,46-49]. The implication of wine components in adsorption mechanism will be developed gradually latter in this review. Adsorption mechanism involves several forces which are:

- *Short range forces*: hydrophobic interactions, chemical bonds, dipole-dipole interactions, dipole induced dipole interactions, ion-dipole interactions and H-bridges;
- *Long range forces*: London van der Waals forces, electric double layer attraction/repulsive forces, steric repulsion forces and bridging.

Bacchin et al. [50] displayed in an operating diagram (figure I.8) the links between the driving force (transmembrane pressure), the colloid size and the fouling mechanisms. If the driven force is high enough, it can give rise to an irreversible fouling (gel formation and deposit). They concluded that the transition between reversible and irreversible fouling and its effect on flux is increasingly sharper as the colloid size increases.



**Figure I.8: The effects of the driving force (transmembrane pressure) and the colloid size on the fouling mechanisms [50].**

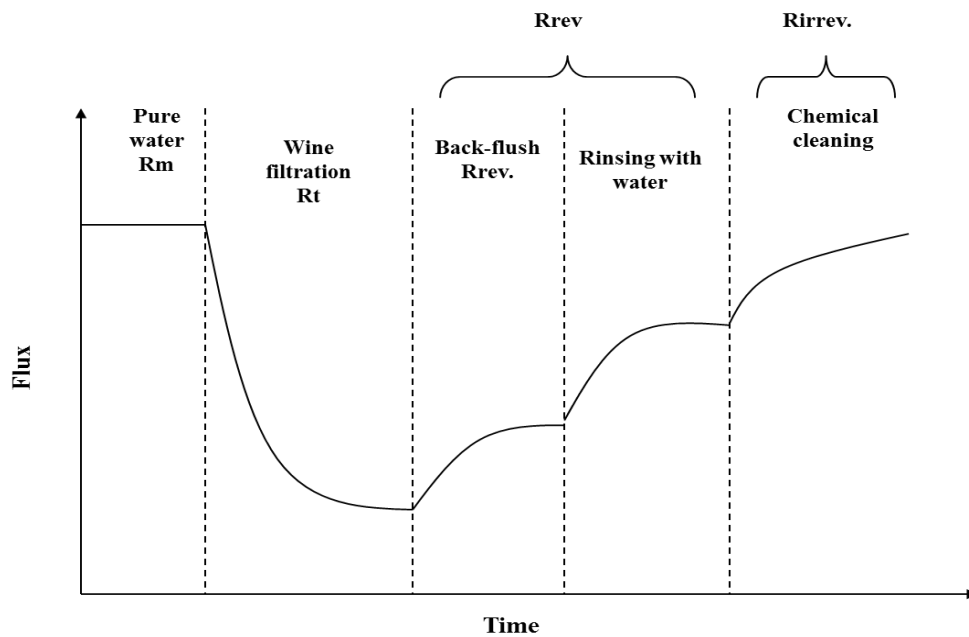
#### 4.1. Mathematical description of fouling

Modeling the flux during filtration provides better identification of membrane fouling. It provides also predictive tools for successful scale up or scale down of microfiltration systems. Many empirical and theoretical models have been proposed to describe the membrane fouling phenomena. Four filtration models or blocking laws, originally developed for dead-end filtration, have been proposed to describe the initial flux decline: standard blocking model, intermediate blocking model, complete blocking model and cake filtration model [51,52]. For tangential mode, theoretical research has focused on various mechanisms by which the tangential shear stops the cake growth, leading to different models (Brownian diffusion, inertial migration, shear-induced diffusion, and surface transport models) for predicting the permeate flux [36,40]. Resistance-in-series model is the simplest and the most applied for wine filtration [44-46,48,53-56]. The Darcy law, which can be used to estimate the flux decline of CFMF, is the earliest form of a resistance-in-series model,  $J = \frac{\Delta P}{\mu R_t}$  where  $R_t$  is

the total resistance including the intrinsic membrane resistance ( $R_m$ ) and the resistance caused by fouling ( $R_f$ ). According to this model, the flux is inversely proportional to the total resistance, the latter being the sum of individual resistances. Later, it was modified and developed by many researchers, and many different models were obtained. The more used models classified fouling resistance into reversible resistance and irreversible resistance and it is calculated as:  $R_t = R_m + R_{rev} + R_{irrev}$  where  $R_t$  is total resistance,  $R_m$  is membrane resistance,  $R_{rev}$  is reversible resistance and  $R_{irrev}$  is irreversible resistance. Other models classified total

resistance into membrane resistance, adsorption resistance, pore blocking resistance, concentration polarization resistance, internal fouling resistance, external fouling resistance and resistance of the cake layer [35,57].

These different resistances are conventionally measured through a series of filtration experiments, as shown in figure I.9, comprising: pure-water filtration, the complex liquid filtration, and pure water filtration following cake removal. However, such experiments are not always practical and, in any case, assume complete decoupling of all resistances.



**Figure I.9: Schematic representation of the filtration protocol used to determine resistances-in-series adapted to wine filtration from [57].**

#### 4.2. Fouling by wine components

Wines show considerable variation in filtration performance due to the complex mixture of suspended and colloidal matter that comes from components naturally present in the grape juice, those developed during fermentations and those introduced during fining treatments.

Membrane fouling during filtration of biological origin solutions such as wine, results from a combination of several mechanisms: adsorption on membrane material, internal fouling of the pores (pore blocking) by macromolecules and small particles, and external pore fouling by particles and retained species forming a cake [40]. The impact of these different mechanisms and the transition from one to another depend on the composition of the fluid to be filtered, hydrodynamic conditions, characteristics of the membrane, the physico-chemical interactions that occur between wine constituents and the surface membrane, and the physicochemical interactions between the constituents themselves [58-60]. For the following, fouling by wine

components will be divided into 2 parts: fouling by wine colloids and fouling by wine particles.

#### 4.2.1. Fouling by wine colloids

The colloidal state in wines is not accurately defined at this time. A wide range of unrelated substances with very different origins and chemical compositions are able to form colloidal dispersions. Colloids in wine are pectic substances, yeast polysaccharides, proteins, and molecular aggregates resulting from the association of small solutes such as polyphenol aggregates. The colloid dispersions in wine during filtration may be stable or unstable depending on several physico-chemical parameters (pH, surface interactions, hydrodynamic conditions, etc). Vernhet et al. [44] showed that the macromolecular compounds present in wines induce a sharp and irreversible fouling. The importance of this fouling is dependent on the composition of wine colloids and their complexes and aggregates; there is a lack of information concerning their composition, size distribution and volume fraction.

In the following part, a special attention will be made to the general knowledge on colloids given the limited information available on wine colloids. It is also essential for understanding and explaining some fouling behaviours.

The phenomena of adsorption, adhesion and aggregation in liquid media result from a complex balance between the interactions that occur between the different colloids, surfaces and solvents. The interactions involved in these phenomena are:

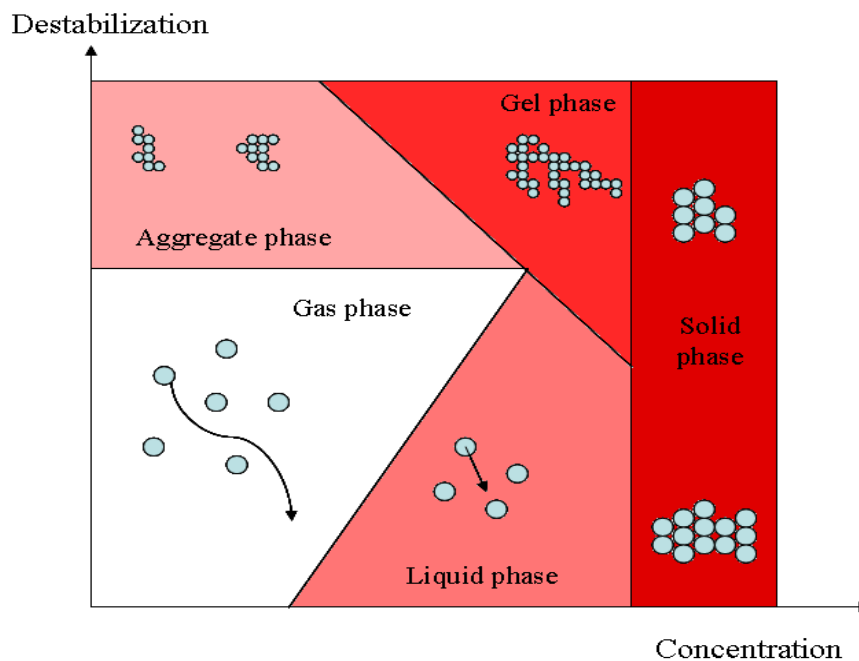
- Interactions of Lifshitz-van der Waals;
- Electrostatic repulsion related to the recovery of electrical double layer surrounding two charged constituents in the solution;
- Polar interactions or acid-base Lewis character;
- Forces associated to Brownian motion.

A major characteristic of colloidal systems is to have properties very changeable depending on their volume fraction or concentration. Five different phases appear relative to the concentration and the degree of destabilization as shown in figure I.10 [50,60]

- “*Gas*” phase: diluted dispersion of stable particles having a free and random motion;
- “*Liquid*” phase: network of stable colloids interacting by repulsion then moving from and towards equilibrium position;

- *Aggregate phase*: diluted suspension of aggregate;
- *Gel phase*: network of colloids interacting by attraction characterized by elastic behaviour;
- *Solid phase*: solid structure where colloids are in contact.

The transition may occur between these phases when the dispersion is unstable and the volume fraction of colloids in the medium increases. An irreversible transition can take place and leads to solid structures when the colloids come into contact with the van der Waals interactions. During filtration, the volume fraction of retained compounds increases from within the suspension to the surface of the membrane, which can cause aggregation and eventually membrane fouling.



**Figure I.10: Schematised phase diagram of a colloidal dispersion [60]**

The stability of colloidal solutions defined by their ability not to aggregate over time is explained by D.L.V.O. theory which consists into 2 antagonistic effects: a repulsive effect that tends to keep particles dispersed and an attractive effect that promotes aggregation of particles. According to this theory, the stability of colloidal suspensions is determined by the balance between attractive energy of Van der Waals and electrostatic repulsion. In wine, electrical charges play a secondary role in colloidal stability while macromolecular colloids as polysaccharides have the most important role. In fact, wine polysaccharides are known as “protective colloids”[2]. This protective effect is attributed to a coating of the colloid particles

that prevents them from agglomerating. This was highlighted by the effect of mannoproteins on wine protein stability [61] and on tartaric stability [62]. This protective effect is not only specific to mannoproteins but also to pectic polysaccharides. When decomposing the pectic polysaccharides by adding pectolytic enzymes, the system becomes unstable and colloids (as proteins, tannins, ferrous phosphate, ferric ferrocyanide and copper sulfide) tend to flocculate. Therefore, wine clarification becomes easier to process.

#### 4.2.1.1. Fouling by wine's polysaccharides

Several studies [5, 43,44,46-49,63-66] have reported the incidence of wine polysaccharides on the performance of microfiltration membranes. They have demonstrated their negative effect on the permeation flux. Feuillat et al. [5] pointed out while filtering 2 red wines on 0.2  $\mu\text{m}$  ceramic membrane, big losses in polysaccharides up to 66 %.

The researchers noticed that the membrane fouling by a given wine is not directly related to its total polysaccharides content but rather to the composition, structure of these polysaccharides and the balance between different groups of polysaccharides [47,65]. At wine pH, wine polysaccharides are essentially basic (donor of electron pair,  $\text{H}^+$  acceptor) and hydrophilic macromolecules. They are adsorbed in very small quantities due to unfavorable acid/base interactions. The adsorbed compounds are essentially arabinogalactan type II (AG-II) and mannoproteins [47]. While studying the effects of membrane surface properties on wine polysaccharides adsorption, it was shown that polysaccharides adsorption was negligible under static conditions and shown to be governed by membrane polarity. It decreased as surface polarity increased due to hydrophilic repulsion between surface and the hydrophilic macromolecules. However, it is well known that these results cannot be extrapolated to dynamic conditions during membrane filtration.

A recent study [49] had provided evidence that different membrane materials (polypropylene (PP) and polyethersulfone (PES)) exhibit different levels of adsorption of typical foulants in wine such as polysaccharides. In contradiction with [47], it was shown that larger amounts of polysaccharides were adsorbed to PES than to PP membrane. To notice that, PES membrane presents hydrophilic character while PP membrane has hydrophobic character.

The results of a study [65] on an organic membrane (PES) with synthetic solutions show that the effects of polysaccharides on fouling are not similar, due to the nature of polysaccharides fraction involved in the fouling. It was shown that the pectic polysaccharide of low molecular



weight (rhamnogalacturonan type II: RG-II) have no noticeable effect on the permeation flux, whereas mannoproteins play a crucial role in reducing the fluxes. It was shown that mannoproteins have the most pronounced fouling effect among the polysaccharides in wine. Their impact on the flow is dependent on their concentration. This effect results from their natural abundance and their high molecular weight. But their effect is reduced by sealing the presence of pectic polysaccharides, suggesting that the performance of the membrane will depend on the balance between the polysaccharides from the grapes and those from yeast.

Vernhet et al. [46] tested the effect of wine polysaccharides on three organic membranes (M1 and M2 made from PES+PVP with different amount of polyvinylpyrrolidone (PVP) and M4 made from polyvinylchloride (PVC)). They showed that the polysaccharides adsorption was negligible in static membranes for the three membranes. They related these results to membrane wetting and conditioning with the synthetic wine that promotes hydrophilic repulsion between materials and polysaccharides. By filtering wines enriched with polysaccharides, no significant differences were observed between the three membranes in terms of amount and nature of the deposited polysaccharides. A specific deposition of arabinogalactan-proteins type II (AGP-II) and mannoproteins was noticed on the surface of the membrane. Scanning electron microscopy observations revealed the presence of aggregates within the most external pores of the membranes, partially blocking these pores and leading to more or less regular surface deposits. Membrane fouling by polysaccharides is considered to be related to their accumulation on membranes, mostly at the pores entrance and on surface. The adsorption of polysaccharides is quantitatively very low because of unfavorable acid/base interactions with membrane (polysaccharides are hydrophilic and basic, donor of electron pair, molecules).

Belleville et al. [66] have shown while filtering a wine on mineral membrane that the RG-II presents an abnormally high fouling power even if it has a low molecular weight. It could be explained by its preferential adsorption in the positive charged membrane given its negative charge at pH of wine. Also, they have shown that an insoluble polysaccharide fraction (predominantly a linear arabinan) induces a significant reduction in filtration rate.

#### 4.2.1.2. Fouling by wine polyphenols

Several studies have reported the involvement of wine phenolic compounds in the membrane fouling during cross-flow microfiltration [3,43,46-49,55,64,66,67,68].

Poirier et al. [3] has repeatedly pointed out that the phenolic compounds of wine may play a role in membrane fouling while filtering a wine on alumina membrane. He also highlighted the adsorption of dye on the membrane, which could partly explain the obtained poor permeate fluxes. Other studies [64,66] have shown that the colloidal deposit on an alumina membrane showed an intense red color, and therefore it was not exclusively composed of polysaccharides but also probably contain polyphenols. According to Czekaj et al. [55], while filtering two white wines having the same initial turbidity, the different polyphenol concentrations of the 2 wines may explain the different performances observed during filtration.

The involvement of wine polyphenols in the membrane fouling has been identified by washing the fouled membrane with acidified methanol [43]. Significant increases in permeability were obtained. This fact can be attributed to the elimination of the layers of phenolic compounds because the other wine constituents are insoluble in this solvent. HPLC analysis of methanol extracts of fouled membrane revealed that during cross-flow microfiltration, polyphenols interact with the membrane material. It is worth to notice that polyphenols are amphipathic molecules with hydrophobic aromatic rings and hydrophilic phenolic hydroxyl groups. So their adsorption involves both hydrophobic effects and the formation of hydrogen bonds. The preferential adsorption of phenolic compounds with low polarity suggests the predominance of hydrophobic interactions.

Phenolic compounds have a much more important affinity for membranes than the polysaccharides and there are both quantitative and qualitative differences between the different materials tested. To better understand the impact of phenolic compounds on membrane fouling, some studies were investigating the relationship between the polarity of surfaces and adsorption of flavan-3-ols and procyanidins monomers [47,49]. The overall results show that flavan-3-ols and procyanidins mainly react as acidic compounds (acceptor of electron pair or donor of  $H^+$ ) due to their hydroxyl (OH) groups of phenolic nuclei and highlight the importance of the formation of H bonds in their physico-chemical reactivity. They also note that once the number of nuclei phenols is greater than two, the affinity of compounds to surfaces is greatly increased regardless of the polarity of the latter.

Polyphenol adsorption under static conditions increased with the polarity of the membrane and the ability of its surface to act as hydrogen acceptor (basic character) in hydrogen bonding which strengthens the interaction [47]. There is a direct relationship between membrane

polarity and the amount of adsorbed or deposited polyphenols. The adsorption of polyphenols seems to be governed by two mechanisms depending on membrane material: polar interactions (van der Waals interactions and electron donor-acceptor interactions) and hydrogen bonds [49].

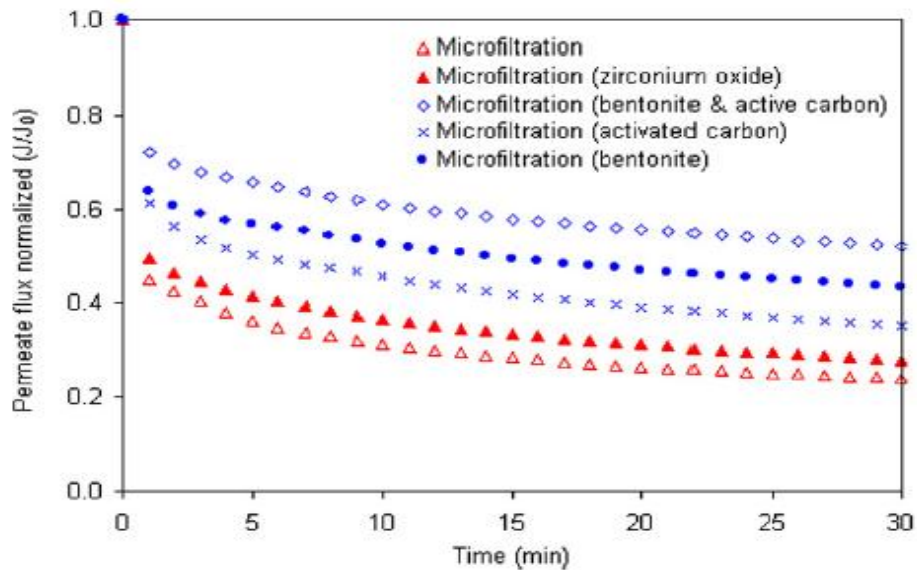
#### 4.2.1.3. Fouling by wine proteins

In the general case, membrane fouling by proteins has been extensively studied. Many authors have studied the fundamental mechanisms involved in membrane fouling by protein suspensions, which may be grouped as follows [40,52,69,70]:

- The formation of a gel layer due to concentration polarization;
- Adsorption of species on the membrane surface and inside the pore structure;
- Deposition and pore blocking after the formation of protein aggregates due to denaturation.

During winemaking, heat-unstable soluble proteins may become insoluble and precipitate causing the formation of undesirable hazes or deposits in white wines after bottling during the storage or when different white or rosé wines are blended. In wine filtration, the effect of wine proteins on membrane fouling was a little studied. This is due to their elimination before filtration by fining with bentonite (flocculation and sedimentation) [2]. Therefore, it is considered that proteins do not play an important role in membrane fouling. If wines are not fined, it was shown that the presence of proteins affected negatively the fluxes.

Salazar et al. [71] showed that the utilization of hybrid process comprising an adsorption step with zirconium oxide in a packed column followed by wine cross-flow microfiltration increases the permeate flux in Pinot Noir wine microfiltration increased by 15– 20% (figure I.11). Moreover, the protein stabilisation of the wine was better with the hybrid process than with conventional microfiltration and did not affect the color or phenolic compounds of the wine. It was shown also when fining with bentonite, the permeate flux increases by 75% due mostly to the elimination of proteins; when the wines are treated with bentonite and active carbon, an enhancement in permeate flux ( $\approx 90\%$ ) is observed due to the reduction of protein and polyphenols amounts (figure I.11).



**Figure I.11: Influence of protein content on the wine permeate flux during microfiltration using different treatments [71].**

Recently, El Rayess et al. [72] also showed the negative effect of wine proteins on permeate fluxes. They observed a strong decrease of the fluxes when 0.25 g/l of yeast extract (containing 300 mg/g of equivalent BSA proteins and no manoproteins) is added to the wine-like solution. Fouling was more important when the quantity of yeast extract is doubled. To point out this suspected “protein effect” on solution filterability, proteins were removed by fining with bentonite. Permeate fluxes obtained with the fined solutions were 25% higher than those containing 0.5 g/l of yeast extract.

#### 4.2.2. Fouling by wine particles

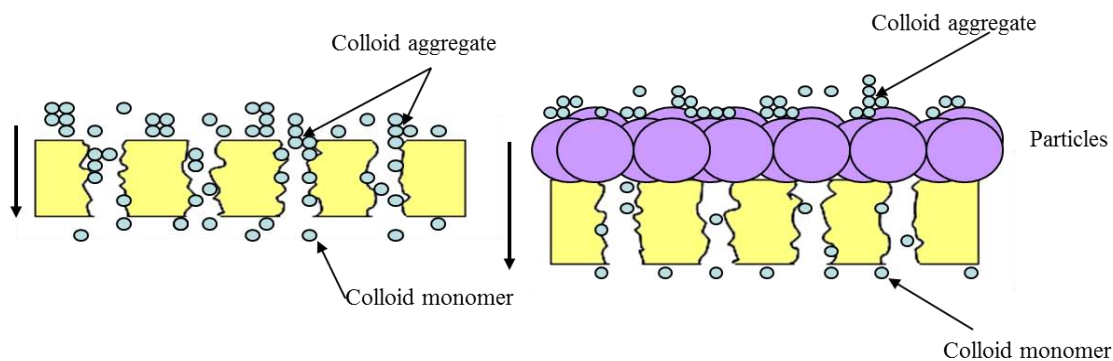
Suspended particles, as defined here, are elements with a linear dimension superior to 1  $\mu\text{m}$  and have a negligible osmotic pressure ( $\Pi$ ) as compared to the transmembrane pressure for microfiltration. The amount of particles in wine and their effect on membrane fouling will depend on the step of winemaking process (cf. figure I.4) at which the wine will be filtered and on the techniques used for the elaboration of wine like centrifugation, flash-release, racking, etc.

In the general case, several studies have investigated the effect of particles and yeast on membrane fouling [45,73-77]. It has been shown that in the cross-flow microfiltration of particles, a deposit cake layer tends to form on the membrane and this usually controls the performance of the filtration process.

Yeast cells have been shown to form compressible cakes under transmembrane pressure within the range 0 – 4 bars [77]. It was also shown that large particles in crude wine were only implied in reversible fouling while the removal of these particles did not modify the irreversible fouling [44]. During their experiments on cross-flow microfiltration of wine containing yeasts, Boissier et al. [45] proved that the increase in the total resistance related to yeast deposition is due to the compaction of the cake layer on the surface of the membrane. The same authors [45] found also that fouling is governed by fines particles (lactic bacteria and colloidal aggregates) more than yeast. The scanning electronic microscopy observations showed that these fines particles formed a coherent and adherent cake on the membrane surface. It must be noticed that the lactic bacteria concentrations are too high comparing those found in wines after malolactic fermentations or aged wines.

Czekaj et al. [54] studied the effect of particles and macromolecular aggregates of wine on the membrane fouling. They concluded that the removal of large particles, aggregates and high macromolecular weight fraction from the wine, led to a change in fouling behavior. They observed a reduction in the final total resistance (20 times lower).

Other works have investigated the effect of yeast and colloidal solutions (essentially proteins) on membrane fouling [74-76]. They showed that yeast cells would then lead to a less compact deposit at the membrane surface and enhance permeate flow compared to solutions containing only colloids. In fact, external cake of rejected particles plays an important role in filtration processes. It may act as a secondary or dynamic membrane which screens the first membrane from the more strongly fouling species of smaller size (figure I.12). However, it is depending on the yeast or particles concentration, on the membrane characteristics as well as on the hydrodynamic conditions [74,75].



**Figure I.12: Proposed mechanisms for microfiltration membrane fouling by colloids with and without particles [75].**

### 4.3. Parameters influencing membrane fouling

It is well known that several parameters of the CFMF process play a key role in membrane fouling. The control of fouling requires the implementation of technological solutions to compensate the decrease of productivity. This could be achieved through a judicious choice of the membrane material and an optimal choice of operating conditions used for filtration. The parameters influencing membrane fouling, summarized in table I.3, cover hydrodynamics and operating conditions, membrane characteristics as well as the fluid characteristics.

**Table I.3: Summary of the parameters influencing membrane fouling**

Parameters	
Operating conditions	Transmembrane pressure, permeate flux, cross-flow velocity and temperature
Membrane characteristics	Pore size, porosity, hydrophilicity / hydrophobicity character and surface free energy
Fluid characteristics	Physico-chemical interactions (electrostatic, polar, etc), pH, ionic strength, suspension concentration, suspension size and viscosity

#### 4.3.1. Operating conditions

##### 4.3.1.1. Transmembrane pressure

Darcy's law indicates that the flow rate of a liquid through a porous membrane is directly proportional to the applied pressure gradient. In fact, studies showed that this law is valid for free colloidal solutions or solutions containing large particles. Tarleton and Wakeman [78] found that the permeate flux is not proportional to the hydraulic pressure gradient during filtration and only small increases in flux are observed for increases in pressure when feeds contain a high proportions of particle fines. Jaffrin et al. [79] showed, while filtering red wine and white wine, that an increase in transmembrane pressure increases the fluxes of the both filtrations. The results highlight also that the flow rate was not proportional to the applied pressure. Same observations were found by Vernhet et al. [44] and Cassano et al. [56]. This can be explained by the high amount of colloids and fine particles in the crude wines.

Poirier et al. [3] revealed that the permeate flux of wine increases when the transmembrane pressure passes from 1 to 3 bar, then it remains almost identical when the pressure rises till 9 bar. Song and Elimelech [34] showed that if the applied pressure is smaller than a pressure which is named as "critical pressure", the particles brought to the membrane surface by

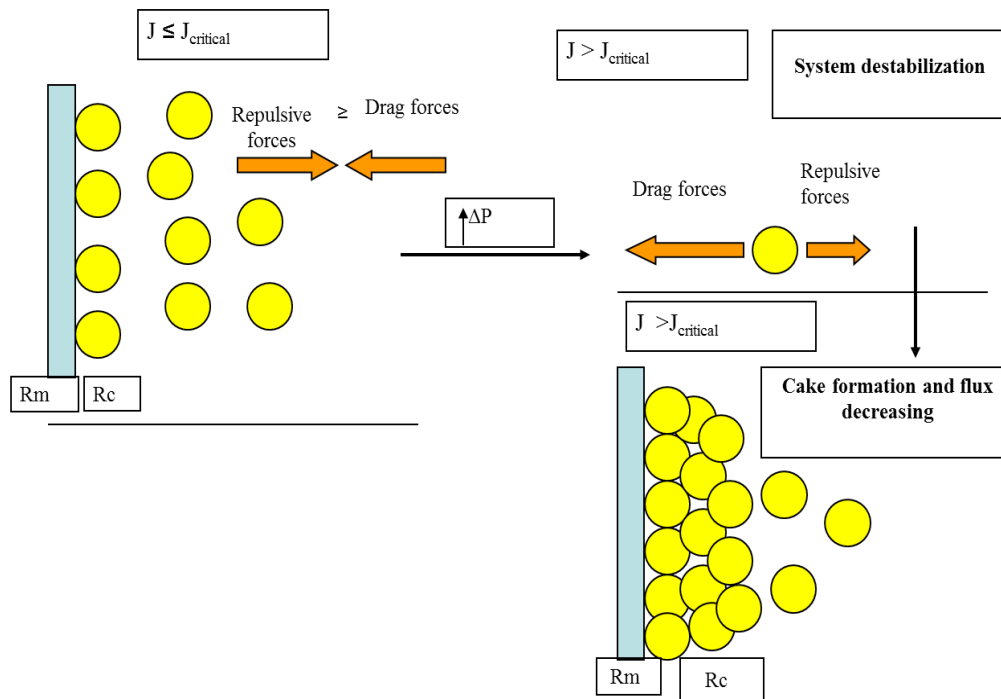
permeate flow can be transported back into the bulk suspension by diffusion and flow out of the filter. If the applied pressure is higher than the “critical pressure”, the particles in suspension have higher free energy than those on the membrane surface and tend to deposit and stick on the surface. This critical pressure can be visualized on figure 8. Below a given pressure, there is no fouling or a totally reversible fouling while above this pressure, the fouling will switch to irreversible fouling.

#### 4.3.1.2. Permeate flux

When operating at a constant pressure, the flux increases with the increasing of the transmembrane pressure to reach a given value called “limiting flux”. Limiting flux represents the maximum stationary permeation flux which can be reached when increasing the transmembrane pressure with a given solution or suspension [80].

It has been suggested that, in some membrane filtration systems, there may be a “critical flux” below which fouling does not occur. Field et al. [81] defined the critical flux as a flux below which a decline of flux with time does not occur; above it fouling is observed. Howell [82] described the critical flux as a flux below which there is no fouling by colloidal particles. In the case of wine filtration, this definition cannot be adopted because the adsorption of wine colloids on membrane materials almost always occurs, even in static conditions. The following definition could be the most appropriate for wine filtration; the critical flux is the flux above which an irreversible deposit appears at the membrane surface.

For colloidal suspensions, this critical flux phenomenon is generally explained by a balance of particle-particle or particle-membrane repulsive forces and permeate drag forces. Above a given value of flux (critical flux), the repulsive forces are overcome by the permeate drag forces, allowing the formation of a deposit on the membrane surface which creates an additional resistance to the permeate flow (figure I.13).



**Figure I.13: Summarizing of membrane fouling state depending on the system forces.**

In the literature, many researchers have been studying the critical flux, but only one paper can be found about critical flux concerning wine filtration [45]. The aim of this work was to evaluate, under different hydrodynamic conditions, the properties of the deposited layers formed by yeast and fine particles (lactic bacteria and colloidal aggregates). They found that fouling by yeast cells in synthetic solutions can be avoided by maintaining the permeate flux under  $2 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . They also found, when filtering solutions containing yeasts and wine macromolecules, that macromolecules enhance the hydraulic resistance by fouling internally the yeast cell cake formed at the membrane surface.

#### 4.3.1.3. Cross-flow velocity

Several studies have revealed cross-flow velocity to be a major influence on membrane fouling [3,42,79,83]. The cross-flow velocity affects the mass transport of particles away from the membrane surface, and thus the resultant cake layer thickness, by increasing the shear stress and so shear-induced diffusion. So, an increase in cross-flow velocity improves the permeate flow rate.

For wine filtration, Mietton-Peuchot et al. [42] observed that increasing in cross-flow velocity from 0.8 to 1.6 to 2.5 m/s doesn't affect significantly the permeate flux. Jaffrin et al. [79] also showed that for both wines studied (red and white wines); there is no systematic variation of fluxes with fluid velocity. Those both observations are in contradiction with the theory. In



opposition, Poirier et al. [3] and Lüdemann [83] found that increasing flow velocities improved flux rate. This improvement of permeate flux seems to be linearly with the increasing of the flow velocity [83]. But, it must be noticed that the used white wine was finned with bentonite, so it is impoverished in total colloids especially proteins and the amounts in colloidal particles/aggregates were lower.

The most used cross-flow velocity in wine cross-flow microfiltration is  $2 \text{ m.s}^{-1}$ . It insures satisfying shear stress and preserves the wine quality. In fact, any increase in cross-flow velocity induces a rise in the temperature of the wine and can alter the organoleptic characteristics of the wine.

#### 4.3.1.4. Temperature

The permeate flow in Darcy's law is inversely proportional to the viscosity ( $\mu$ ). The viscosity increases with solute concentration and decreases with temperature. So temperature impacts on membrane filtration through its influence on permeate fluid viscosity. A possible method for analyzing the influence of temperature on  $R$ , would be to do two series of flux measurements: one in which the viscosity of the feed liquid is increased by adding viscosity increasing solutes and one in which the viscosity of the feed liquid is increased by lowering the temperature. The temperature effect can then be separated from the viscosity effect.

A rise in temperature will affect positively the permeate flow. In other hand, it is well known that wine temperature should not exceed  $25^\circ\text{C}$ , in order to not modify the organoleptic characteristics. Recently, Romat & Jarny [84] tested the impact of temperature on wine viscosity. The results are shown in table I.4. The results showed an increase in wine viscosity when decreasing the temperature. This observation is more important for sweet wines.

**Table I.4: Variation of dynamic viscosity of 3 different wines with temperature [84]**

Sample	Dynamic viscosity (mPa.s)			
	20 °C	15 °C	10 °C	4 °C
Water	1.00	1.14	1.30	1.56
Bordeaux dry white wine	2.53	2.58	3.02	3.67
Bordeaux red wine	2.22	2.64	3.12	3.86
Bordeaux sweet white wine	3.84	4.52	5.41	6.88

The decrease in temperature doesn't only affect the viscosity but it decreases the Brownian movement of particles and favours the attraction between particles.

Lüdemann [83] showed, while filtering a fined white wine with a cross-flow microfiltration pilot, that an increase of the filtration temperature not only yields higher flux rates but also has a positive effect on back-flushing. This observation could be explained by an alteration of the colloidal systems in the wine and the reduction of the viscosity.

Jaffrin et al. [79] found that the total resistance decrease linearly when temperature increases. The rate of decrease is larger for the red wine. They related this fact also to the changes in the colloidal system of the deposited layer.

### 4.3.2. Membrane characteristics

It is well known that membrane characteristics such as pore size, porosity, surface free energy, charge, roughness, hydrophilicity / hydrophobicity, etc., have a direct impact on membrane fouling. There is a wide variety of membrane materials proposed for the tangential filtration of wines. They are divided into organic membranes and ceramic membranes. Table I.5 reports the main membrane materials used in wine filtration as mentioned in the literature.

Pore size and pore size distribution on membrane fouling are likely to be one of the parameters affecting membrane performance. A narrow pore size distribution is preferred to control membrane fouling in cross-flow microfiltration. The effects of pore size and pore size distribution on membrane fouling are strongly related to the feed solution characteristics and in particular the particle size distribution. Poirier et al. [3] tested 3 average pore sizes (0.2, 0.45 and 1.2  $\mu\text{m}$ ) for wine filtration and they found similar membrane performances in term of permeate flux. Also, Peri et al. [6] performed wine filtration with membranes having average pore diameter less than 0.2  $\mu\text{m}$  (0.2 $\mu\text{m}$ , 0.02  $\mu\text{m}$  and 0.005  $\mu\text{m}$ ). It was concluded that membrane with average pore diameter of 0.2  $\mu\text{m}$  showed the best results in term of permeate flux and wine quality. Chang et al. [85] found while investigating the effect of pore size on flux from alcohol-distillery wastes, that the flux produced from 0.05  $\mu\text{m}$  pore size to be higher than that from 0.4  $\mu\text{m}$  membrane. In general, a membrane with a higher porosity will have a better distribution of the permeate flux on the porous surface and should lead to less fouling.

**Table I.5: Main membranes used in microfiltration of wine**

	<b>Material</b>	<b>Pore size</b>	<b>Proprieties</b>	<b>References</b>
<b>Organic Membrane</b>	Cellulose acetate	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophilic	Urkiaga 2002 [86], Czekaj 2001 [55]
	Cellulose acetate	0.45 $\mu\text{m}$	Hydrophilic	El Rayess 2009 [72] Urkiaga 2002 [86]
	Polypropylene	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophobic	Boissier 2007 [50], Ulbricht 2009 [49]
	Polypropylene	1.2 $\mu\text{m}$	Hydrophobic	Arrigada-Carrazana 2005 [87]
	Polypropylene	5 $\mu\text{m}$	Hydrophobic	Urkiaga 2002 [86]
	Polyethersulfone	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophilic	Ulbricht 2009 [49], Urkiaga 2002 [86]
	Polyethersulfone + Polyvinylpyrrolidone	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophilic / Polar	Cameira Dos Santos 1995 [43], Vernhet 1997 [47], Vernhet 1999 [65], 2002 [46], 2003 [44]
	Polysulfone	0.2 $\mu\text{m}$		Czekaj 2001 [55], Cassano 2008 [56]
	Polyvinylidene difluorure	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophobic	Arrigada-Carrazana 2005 [87], Czekaj 2001 [55], Jaffrin 1993 [79]
	Polyvinylchloride	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophobic	Vernhet 1997 [47]
<b>Ceramic Membrane</b>	Zirconium Oxide	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophilic	Salazar 2007 [71]
	Alumina	0.2 $\mu\text{m}$		Belleville 1990, 1992 [64, 66]
	Titanium oxide	0.45 $\mu\text{m}$		
	Titanium oxide + Zirconium oxide	0.2 $\mu\text{m}$	Hydrophilic	Vernhet 2004 [88]

During filtration of activated sludge, Fang and Shi [89] tested the effects of membrane roughness and porosity on fouling behaviours by testing in parallel four microfiltration membranes with nominal pore sizes ranged between 0.2 and 0.22  $\mu\text{m}$ . They observed that the track-etched membrane, with its dense structure and uniform cylindrical pores, featured the lowest resistance due to pore fouling. In contrast, the other three membranes presented a sponge-like microstructure and trend to more pore fouling due to their highly porous network. In protein microfiltration, Ho and Zydney [90] demonstrated that membrane having straight trough (non-interconnected) pores showing a more rapid flux decline than membranes with an interconnected pore structure since the filtrate can flow under and around any surface blockage through the interconnected pores. They also showed that the initial rate of flux decline varied inversely with the surface porosity for track-etch membranes with well-defined cylindrical pores.

Kuiper et al. [91] noticed that beer filtration through slits gives a much higher flux than through circular pores. The difference in flux is approximately a factor 4 to 5. They attributed this observation to the fact that slit cannot be blocked completely by a spherical particle and particles have less membrane surface to adhere to. And, if a colloid layer grows on the inside of the pores, the flow resistance of a slit decreases much less than that of a circle.

In membrane science, materials always show different fouling behaviours due to their free surface energy and their hydrophilicity / hydrophobicity character. In general, membrane fouling occurs more readily on hydrophobic membranes than on hydrophilic ones because of the attractive hydrophobic interaction between foulants and membranes. As a result, much attention has been given to reduce fouling by modifying hydrophobic membranes to relatively hydrophilic. Recent experience [49,86] in wine filtration had indicated that membranes with the same pore structure and sizes but made from different membrane polymer (cf. table 5) had shown quite different filtration performance. Researchers have mentioned that the polysaccharides and tannins adsorption take part in irreversible fouling of membranes during the cross-flow microfiltration of wine. This adsorption is dependent on the membrane surface properties, especially its surface free energy, and could be minimized by the development of adequate materials. Belleville et al. [64,66] showed that the small chain of acidic polysaccharides (rhamnogalacturonans) were adsorbed on the alumina membrane and adsorption was attributed to electrostatic interactions between positively charged alumina and negatively charged polysaccharides at wine pH. Vernhet et al. [47] concluded that polysaccharides adsorption is governed by membrane polarity: it decreased as surface polarity increased due to hydrophilic repulsion between surface and the hydrophilic macromolecules. They also observed a direct relationship between the adsorption of polyphenols and membrane polarity. Polyphenols adsorption increased as the polarity and the basic component of the membrane surface free energy increased.

Ulbricht et al. [49] showed that the adsorption of polysaccharides and polyphenols occurs more on polar polyethersulfone (PES) membranes than on non-polar polypropylene membranes. In fact, polar interactions were much stronger with polyethersulfone membrane than with polypropylene membrane and hydrogen bonds towards the additive PVP in PES may further increase adsorption tendency. It is worth to notice that the polyphenol compound used by Ulbricht et al. [49] is tannic acid which not represents the true polyphenol groups in the wine.

So, the apolar character of the PP membrane results in a different behaviour of membrane fouling by wine macromolecules, which remains very limited. The total lack of polar bonds is therefore a decisive factor in sealing materials by the macromolecules of wine. Therefore, it is interesting to further study on the PP membranes (or other apolar material) which may enhance permeate fluxes during cross-flow microfiltration and results in longer service life.

#### 4.3.3. Fluid characteristics

It is well admitted that membrane fouling depends on the hydrodynamic conditions and membrane characteristics as well as on the composition and the characteristics of the fluid to be filtered. Fluid characteristics (pH, particles size, interactions, etc.) will strongly impact the physico-chemical interactions that occur between the fluid constituents and the membrane surface as well as the physico-chemical interactions between these constituents [92, 93].

As mentioned before, wine is a complex medium containing solutes, colloids and large particles. The main difficulties with a fluid such as wine are related to the unawareness of the whole particulate fraction and colloids which constitutes the fluid. It lacks information on the composition of the colloids, their stability, their size distribution and volume fraction that may represent. These parameters vary from one product to another, due to the type of cultivar, the climate, the techniques used for winemaking and the storage conditions.

Many fluid characteristics have an impact on wine filtration. These characteristics include pH, ethanol content, physico-chemical interactions and particle size.

It was shown that improvement of the permeation flux of water is obtained by increasing the repulsive forces between colloidal particles. This increase of repulsive forces is achieved by changing the pH of the solution which affects the surface charge of colloidal particles [94]. A feature of most of the colloidal compounds is that they generally have a charge. The overall charge of the main fractions of polysaccharides in wine and different fractions of phenolic compounds was determined. Generally, the wine has a pH range between 3 and 4 and the overall charge is neutral [95]. The polysaccharide fractions are negatively charged in hydro-alcoholic model solution at pH 3.5 but there are important differences in the absolute value of their negative charge density which is a function of pH. For mannoproteins, the charge density varies only slightly depending on the pH in the range tested (pH 2-9). Most of the mannoproteins present in wine are neutral. Instead of mannoproteins, pectic polysaccharides have a very significant increase of net negative charge in the pH range tested. This charge is

due to the carboxylic groups of uronic acids. Thus, electrostatic interactions that can develop between these polysaccharides and other macromolecules, as well as between themselves, are very dependent on the pH of wine.

The determination of the charge of phenolic compounds was only performed in hydro-alcoholic model solution at pH of 3.5. All the studied tannins exhibit negligible surface charges at wine's pH because the hydroxyl groups of tannins are not dissociated at this pH.

The interactions between molecules and surfaces as well as molecules themselves will depend on pH, but also on the physico-chemical properties of macromolecules. As mentioned in paragraph 4.2.1, there is considerable heterogeneity within each group of wine colloids (polysaccharides, proteins and polyphenols) and neither the structures nor the mechanisms involved in the formation of instabilities are known. So nowadays, little informations are available and the colloidal system remains little explored.

The alcohol content plays an important role in membrane filtration. Ethanol is considered as a wetting agent. It was shown when wetting membranes with ethanol before filtrations, higher fluxes are obtained due to pore activation and reduction of surface tension but there is no significant effect on fouling propensity [96]. Nowadays, there are no studies concerning the effect of ethanol content in wine on membrane filtration.

Particle size has been identified in literature to play a role in membrane fouling. Depending on the relative size of colloidal particles and membrane pores, fouling may occur due to either accumulation of particles on the membrane surface and build-up of a cake or penetration within the membrane pores. As a general rule, a reduced particle size in the feed resulted in lower overall flux levels. Boissier et al. [45] have shown that yeast alone always formed reversible deposits while fine particles induced very low permeate fluxes and formed an irreversible deposit.

The crude wine is a very polydispersed medium system containing particles with size range between 0.1  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$ . This very high polydispersity made the determination of the size distribution impossible. Another factor affecting the size distribution measure is the wavelength used (633 nm), especially for colloidal particles of red wine.

## 5. Membrane cleaning

In general, there have been many attempts to reduce membrane fouling and enhance the permeate flux during the CFMF of wine. Till now, few studies [97-100] are referenced in the literature concerning the cleaning of the membranes by mechanical or chemical techniques in enology. So, a summary of different cleaning techniques will be proposed in following.

### 5.1. Hydraulic and mechanical techniques

Various hydraulic and mechanical methods have been investigated to reduce the resistance caused by concentration polarization in order to improve the efficiency of the separation process and decrease operating cost. There are a number of non-chemical membrane cleaning techniques available, including back-flushing, cross-flushing and back-shocking [101-103]. In most previous work using these techniques, the flushing pulses have been applied to the feed space. Although these techniques, applied in a non-continuous way, can be successfully used to clean some foulant layers off membranes and (partially) restore the flux, they seem to be inefficient in the removal of adhesive foulants [55].

The cross-flushing is the simplest technique to be implemented. The permeate outlet is temporarily closed which cancels the permeate flux and hence the contribution of particles on the membrane. The shear stress erodes the deposit formed. The effectiveness of this method is limited to a little adhering deposit to the top surface of the membrane.

Back-flushing or back-washing is the common practice to minimize fouling. Filtrate is pumped back through the membrane into the feed channel to give a periodic backwash to lift deposited material off the membrane surface. The efficiency of this technique is limited to remove the deposits or cakes at the membrane surface. If the deposits adhere strongly or if pore fouling has occurred, it may be fairly ineffective.

Back-pulsing methods are relatively novel methods in comparison with the other methods. The principle of these methods is reversing the feed pressure at high frequency to force the fluid in reverse direction through/into the membrane. Back-pulsing is similar to the more familiar technique of back-flushing which is common commercially. However, in back-flushing, flow reversal through the membrane occurs for a few seconds once every several minutes, while in back-pulsing, flow reversal occurs every few seconds or less and reverse pressure pulses are applied for very short periods of time.

Some researchers used the ultrasound waves to enhance the permeate flux [103,104]. The passage of ultrasounds waves through a suspension can cause many phenomena, including particle dispersion, viscosity reduction and changes in particle surface properties. Ultrasound waves can weaken the deposit and makes it more sensitive to the action of the shear stress. The application of the ultrasonic fields depends on the suspension concentration. Increasing the suspension concentration reduces the filtration rate enhancements possible with an ultrasonic field by attenuating the sound waves.

The use of an external electric field is a promising approach towards improving the permeate flux in cross-flow filtration. A superimposed electric field induces a force on charged biopolymers in order to reduce the surface layer on the membrane. Electrical field treatment can reduce membrane fouling by microbial inactivation and the enhancement of particle coagulation. Park [97] showed, while testing electric field on microfiltration in the wine-brewery industry, that the membrane resistances in the electro-microfiltration at 24 V were reduced by 85.1%. He showed also when the electric field was increased to 8 V, 15 V and 24 V the permeate velocities were increased by 60.0%, 95.5% and 133.3% respectively. This effectiveness of this technique is limited by the cross-flow velocity. It was noted that high cross-flow velocities do not guarantee a reduction in fouling [105].

Several studies on the use of gas bubbling have been reported to enhance ultrafiltration performance resulting in higher permeate fluxes [106]. In this technique, gas/air is dispersed in the liquid stream to generate two-phase flow which produces very high turbulences along the membrane surface. This high turbulence on the membrane surface reduces the deposition of solid particles on membrane surface and resultantly, the permeate flux increases. This technique is limited in wine filtration according to the gas used. Gases not containing oxygen can be used because wine quality is degraded with contact with oxygen.

Various researchers have used different turbulence promoting techniques in order to control the fouling on membrane surface. These techniques include: use of turbulence promoters; dynamic filtration; pulsating flows; jet flows and vortex waves [105-111].

## 5.2. Chemical techniques

Chemical cleaning is performed when the various hydraulic and mechanical cleaning techniques cannot restore flux. Cleaning agents divided into different categories:

- Acid ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , Citric acid...) – for dissolving mineral and salts;



- Base (NaOH) - for dissolving protein and other organic foulants;
- Oxidizing agents ( $H_2O_2$ , NaOCl) - for biological foulants;
- Surfactants, detergents (Ultrasil, Froclean, etc) - for organic foulants;
- Enzymes (Protease, Alpha amylase, Polygalacturonase) - for severe fouling.

In wine industry, sodium hydroxide is the most used in the range of 1-5 % depending on fouling level and membrane material. Reagents containing chloride molecules are banned in the food industry.

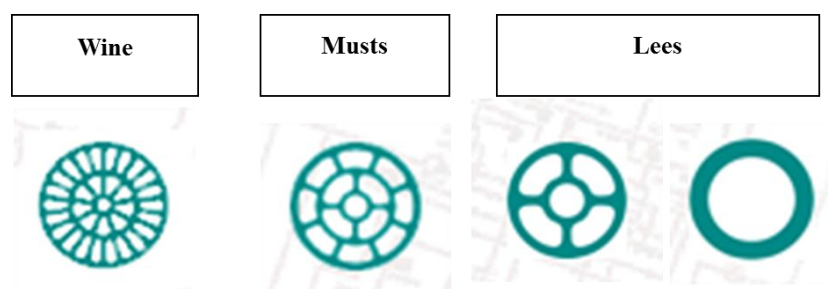
In wine filtration, enzymes are used to reduce membrane fouling and enhance permeate flux more than as cleaning technique. Several enzyme preparations are available on the market and all have pectolytic activity (hydrolysis of pectins). It was shown that breaking the pectins molecules into smaller components will expose some of the positively charged particles as proteins and leads to an electrostatic aggregation of oppositely charged and flocculation of the cloud. Humbert-gauffard et al. [98] tested the efficiency of a commercial enzyme preparation in wines in relation to filterability by measuring the  $V_{max}$ . They showed that adding 5 g/l of B-glucanase will increase the filterability of white wine by 55 % and red wine by 40 %. Several other studies have indicated the positive effect of pectolytic enzymes on wine filterability [99,100].

## 6. Innovations and commercial proposal

Many modifications have been made on tangential filters since the mid of 80's. The first CFMF of wine were realized with filters equipped with ceramic membranes. The results obtained were not satisfactory: flows per  $m^2$  were too low, the ratio filtration area over volume occupied by the membranes was low, and there was a significant loss in the quality of filtrated wines. Between 1990 and 2000, the filters were developed and set up, and equipped with organic membranes. Large progress of optimization was realized by the constructors, despite the inconvenience of organic membranes due to their fragility. This type of membranes was privileged because the ratio filtration area over volume occupied by the membranes was favourable (hollow fibres). The margin of progress has been made on the choice of membrane materials and their consistency with the physico-chemistry of wine.

In 2000, new ceramic hollow fibres membranes were developed specially for wine filtration in order to optimize the ratio filtration surface on membrane volume. The advantage of these

membranes (other than the advantages due to the membrane material) is that their shape can be adapted to the type of liquid (wine or must) to filter as shown in figure I.14.



**Figure I.14: Different configurations of ceramic membranes adapted for different types of wine**

After the development of membranes, manufacturers oriented their research into the filter design. All filters on the market are completely automated and equipped with a back-flush or back-pulse technique. Nowadays, several manufacturers propose filters with organic membrane. The most original concepts will be presented in following.

"Flavy FX tandem" (Bücher Vaslin) combines two filters dedicated and adapted to different filtration (figure I.15). The first filter performs the filtration of the crude wine while the second concentrates the retentate from the first filter. Each filter has specific hydrodynamic parameters and equipped with adapted membrane to each type of filtration. Thanks to this operation by successive stages, fouling is significantly reduced by decreasing the concentration factor in the recycling loop. The dead volumes are reduced and the loss of wine is only 0.1% or 0.05% of the volume of filtered wine, resulting in improved overall productivity.

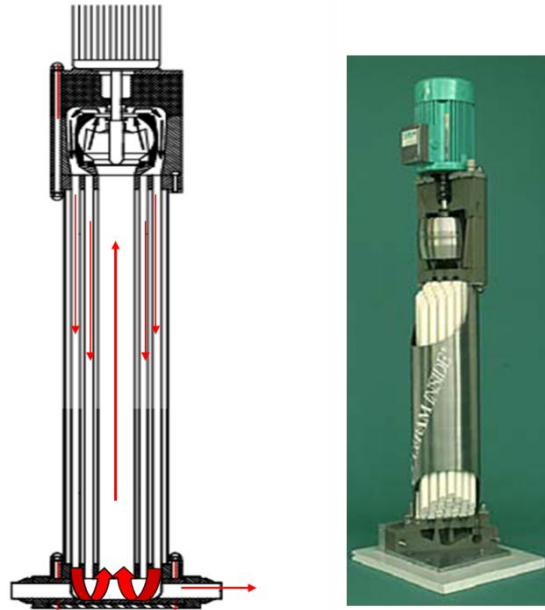
This same manufacturer offers with its "Flavy Leestar" a solution for the filtration of tank residues. The original idea based on the use of a filter membrane with tangential tubular stainless steel, capable of withstanding abrasive and viscous fluids (such as bentonite, activated carbon, etc.) with a large solid content. This design is especially dedicated to cooperative cellars (from 80 000 hl) to marketers and bottlers, which process high volumes.



**Figure I.15: Flavy FX tandem filter**

“Oenoflow XL” series (Pall) are equipped with proven PVDF membrane which offers approximately 145 % more filter area. The XL modules have at least twice the area of typical competitive hollow fiber membranes allowing the manufacturing of more compact and economical systems. In addition to increased surface area modules, the “Oenoflow XL” series incorporates a new and evolved flow distribution by a system which they named “Dynamic Solid Control”. With this new function, the system gradually, but continuously, modifies the percentage of the solids present in the recycling loop upstream of the separation membrane, which will oppose the stabilization of a gel layer. The system “Oenofine XL” is another design proposed by the same manufacturer which allows the stabilization and clarification of wine protein in one step, without going through the settling phase usually performed after treatment with bentonite. In fact, this design has the same characteristics of “Oenoflow XL” in addition with a small dosing skid of a proprietary activated bentonite, located upstream of the hollow fiber membranes. This system will provide in single step protein stabilization and wine clarification and will enable wineries to reduce bentonite consumption, eliminate settling time after bentonite fining, and reduce wine waste and lees volumes.

An original concept has also been developed for ceramic membrane for example “VINI-TIS” (SIVA). The Tangential Integrated System (TIS) is an autonomous module which integrates the membranes, the circulation loop and the pump, creating a tangential flow (figure I.16). The T.I.S. simplify the realisation of the systems, reduces the costs of manufacturing and its implantation is easy, due to its low space requirement. Due to its higher compactness, the T.I.S. reduces also the dead volumes.



**Figure I.16: Tangential Integrated System (TIS)**

The “VINI-TIS” units can also be used for the filtration of musts and lees. This versatility is possible because the TIS is an autonomous module in which the membranes can be changed easily, and because the large range of geometries of the ceramic membranes, make it possible to adapt to the load and viscosity of the products that need to be filtered.

## 7. Conclusion

In the wine industry, cross-flow microfiltration presents many advantages compared to the traditional techniques and becomes to be widely used. When cross-flow microfiltration for must clarification remains a challenge, this techniques for wine clarification still suffers from the poor permeate fluxes due to the fouling of the membrane by wine compounds. Membrane fouling depends on the composition of the wine, the operating conditions and the membrane type. Despite the progress and the research made to understand and resolve the problem of fouling, there is still relatively little fundamental knowledge about the problem. The lack of information concerns:

- the physico-chemical interactions between wine molecules themselves and between these molecules and the membrane
- the individual impact and contribution of wine compounds on fouling
- mechanisms causing membrane fouling by wine compounds
- methods or index to predict the degree of membrane fouling.

In oenology, it will also be interesting to test new type of filtration as the dynamic filtration or new membrane types as microsieves because the configurations and the principles of the conventional filters reach their limits.

## References

- [1] G. Thoukis, Chemistry of wine stabilization: a review, in: A. Dinsmoor Webb, chemistry of wine making, American Chemical society, Washington, 1974.
- [2] P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. dubourdiou., Handbook of enology Volume 2 : The chemistry of wine, stabilization and treatments, 2<sup>nd</sup> ed., Dunod, Paris, 2006.
- [3] D. Poirier, M. Bennasar, B. Tarodo de la Fuente, J. Gillot, D. Garcera, Clarification et stabilisations des vins par ultrafiltration tangentielle sur membranes minérales, Lait 64 (1984) 141-142.
- [4] M. Serrano, B. Pontens, P. Ribéreau-Gayon, Etude de différentes membranes de microfiltration tangentielle: comparaison avec la filtration sur précouche de diatomées, J. Int. Sci. Vigne Vin, 26 (2) (1992) 97-116.
- [5] M. Feuillat, D. Peyron, J.L. Berger, Influence de la microfiltration tangentielle des vins sur leur composition physico-chimique et leurs caractères sensoriels. Application aux vins de Bourgogne. Bulletin de l'OIV, 60 (1987) 227-244.
- [6] C. Peri, M. Riva, P. Decio, Crossflow membrane filtration of wines: comparison of performance of ultrafiltration, microfiltration and intermediate cut-off membranes, Am. J. Enol. Vitic. 39 (1988) 162-168.
- [7] B. Gautier, Une nouvelle approche révolutionnaire et performante de la filtration tangentielle des vins, Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques 109 (2003) 27-30.
- [8] A. Vernhet, A. Grangeon, Innovations dans la microfiltration des vins: membranes et procédés, Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques, 113 (2004) 37-40.
- [9] C. Flanzy, Œnologie : fondements scientifiques et technologiques, Lavoisier TEC&DOC, Paris, 1998.
- [10] R. Gawel, Red wine astringency: a review, Aust. J. Grape Wine R., 4 (1998) 74-95.
- [11] J.G. Handique, J.B. Baruah, Polyphenolic compounds: an overview, React. Funct. Polym. 52 (3) (2002) 163-188.
- [12] K. Chira, J.-H. Su, C. Saucier, P.-L. Teissède, Les polyphénols du raisin, Phytothérapie 6 (2008) 75-82.
- [13] R. Boulton, The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review, Am. J. Enol. Vitic. 52 (2001) 67-87.
- [14] E. Haslam, Vegetable tannins-lessons of a phytochemical lifetime, Phytochemistry 68 (2007) 2713-2721.
- [15] P. Pellerin, T. Doco, S. Vidal, P. Williams, J.M. Brillouet, M.A. Oneill, Structural characterization of red wine rhamnogalacturonan II. Carbohydr. Res. 290 (1996) 183-197.
- [16] S. Vidal, P. Williams, T. Doco, M. Moutounet, P. Pellerin, The polysaccharides of red wine: total fractionation and characterization. Carbohydr. Polym. 54 (2003) 439-447.

- [17] P. Pellerin, S. Vidal, P. Williams, J.M. Brillouet, Characterization of 5 type-II arabinogalactan-protein fractions from red wine of increasing uronic-acid content, *Carbohyd. Res.* 277 (1995) 135-143.
- [18] S. Vidal, P. Williams, M.A. O'Neill, P. Pellerin, Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. *Carbohyd.Polym.* 45 (2001) 315-323.
- [19] R.M. Llauberes, D. Dubourdieu, J.C. Villettaz, Exocellular polysaccharides from *Saccharomyces* in wine, *J. Sci. Food Agric.* 41 (1987) 277-286.
- [20] M. Feuillat, Yeast macromolecules: Origin, composition, and enological interest. *Am. J. Enol. Vitic.* 54 (2003) 211-213.
- [21] R. Marchal, P. Jeandet, Use of enological additives for colloids and tartrate salt stabilization in white wines and for improvement of sparkling wine foaming properties, in: M. Victoria Moreno-Arribas, M. Carmen Polo, Wine chemistry and biochemistry, Springer science, New york, 2009, pp. 127-158.
- [22] R.B. Ferreira, M.A. Piçarra-Pereira, S. Monteiro, V.B. Loureiro and A.R. Teixeira, The wine proteins, *Trends Food Sci. & Technol.* 12 (2002) 230–239.
- [23] H. Dawes, S. Boyes, J. Keene and D. Heatherbell, Protein instability of wines: Influence of protein isoelectric point, *Am. J. Enol. Vitic.* 45 (1994) 319–326.
- [24] R.B. Ferreira, S. Monteiro, M.A. Piçarra-Pereira, M.C. Tanganho, V.B. Loureiro and A.R. Teixeira, Characterization of the proteins from grapes and wines by immunological methods, *Am. J. Enol. Vitic.* 51 (2000) 2–28.
- [25] E.J. Waters, W. Wallace and P.J. Williams, Heat haze characteristics of fractionated wine proteins, *Am. J. Enol. Vitic.* 42 (1991) 123–127.
- [26] A. Lonvaud-Funel, V. Renouf, P. Strehaiano, *Microbiologie du vin : bases fondamentales et applications*, Lavoisier, Cachan, 2010.
- [27] H. König, G. Uden, J. Fröhlich, *Biology of microorganisms on grapes, in must and in wine*, Springer science, New York, 2009.
- [28] V. Renouf, Description et caractérisation de la diversité microbienne durant l'élaboration du vin : Interactions et équilibres – Relation avec la qualité du vin, Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [29] G. Daufin, J.L. Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau, M. Decloux, Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry, *Food Bioprod. Process.* 79 (2001) 89-102.
- [30] A.G. Cook, P. Weinstein, J.A. Centeno, Health effects of natural dusts: role of trace elements and compounds, *Biol. Trace Elem. Res.* 103 (2005) 1-15.
- [31] R. Irrmann, Microfiltration tangentielle : Application en œnologie, *Rev. Fr. Oenol.* 137 (1992) 17-19.
- [32] M. Blain, Clarification des moûts de chauffage de la vendange par filtration tangentielle: Expérimentations complémentaires sur les moûts et les vins, pour démontrer la polyvalence du même matériel, *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques*, 93S (1999) 41-43.
- [33] L.F. Song, Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling, *J. Membr. Sci.* 139 (1998) 183-200.
- [34] L.F. Song, M. Elimelech, Theory of concentration polarization in cross-flow filtration, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 3389-3398.
- [35] W.R. Bowen, F. Jenner, Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 56 (1995) 141-200.
- [36] J.G. Wijmans, S. Nakao, C.A. Smolders, Flux limitation in ultrafiltration: osmotic pressure model and gel layer model, *J. Membr. Sci.* 20 (1984) 115-124.



- [37] A.L. Zydney, C.H. Colton, A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Chem. Eng. Commun.* 47 (1986) 1-21.
- [38] A. Broeckmann, J. Busch, T. Wintgens, W. Marquardt, Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment, *Desalination* 189 (2006) 97-109.
- [39] I.G. Wenten, Mechanisms and control of fouling in cross-flow microfiltration, *Filtr. Separat.* 32 (1995) 252-253.
- [40] G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, The behaviour of suspensions and macromolecules solutions in cross-flow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 1-58.
- [41] Q. Gan, R.W. Field, M.R. Bird, R. England, J.A. Howell, M.T. McKechnie, C.L. Oshaughnessy, Beer clarification by cross-flow microfiltration: Fouling mechanisms and flux enhancement. *Chem. Eng. Res. Des.* 75 (1997) 3-8.
- [42] M. Mietton-Peuchot, V. Milisic, R. Ben Aim, Microfiltration tangentielle des boissons. Influence des caractéristiques hydrodynamiques, *Lait* 64 (1984) 121-128.
- [43] P.J. Cameira Dos Santos, Colmatage en microfiltration tangentielle: mise en évidence d'interactions entre les polysaccharides et les polyphénols d'un vin et des membranes polymériques, Ph. D. Thesis. University of Montpellier II. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 1995.
- [44] A. Vernhet, D. Cartalade, M. Moutounet, Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 357-370.
- [45] B. Boissier, F. Lutin, M. Moutounet, A. Vernhet, Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines-incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 276-286.
- [46] A. Vernhet, M. Moutounet, Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103-122.
- [47] A. Vernhet, M.N. BellonFontaine, J.M. Brillouet, E. Roesink, M. Moutounet, Wetting properties of microfiltration membrane: Determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins, *J. Membr. Sci.* 128 (1997) 163-174.
- [48] M. Zator, M. Ferrando, F. Lopez, C. Guell, Microfiltration of protein/dextran/polyphenol solutions: Characterization of fouling and chemical cleaning efficiency using confocal microscopy, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 82-91.
- [49] M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. König, O. Schuster, Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 335-342.
- [50] P. Bacchin, D. Si-Hassen, V. Starov, M.J. Clifton, P. Aimar, A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 77-91.
- [51] J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-Newtonian fluids, *Trans IChemE* 60 (1982) 183-187.
- [52] C.C. Ho, A.L. Zydney, A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 389-399.
- [53] F. Delagarza, R. Boulton, The modelling of wine filtrations, *Am. J. Enol. Vitic.* 35 (1984) 189-195.
- [54] P. Czekaj, F. Lopez, C. Guell, Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages, *J. Membr. Sci.* 166 (2000) 199-212.

- [55] P. Czekaj, F. Lopez, C. Guell, Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing, *J. Food Eng.* 49 (2001) 25-36.
- [56] A. Cassano, A. Mecchia, E. Drioli, Analyses of hydrodynamic resistances and operating parameters in the ultrafiltration of grape must, *J. Food Eng.* 89 (2008) 171-177.
- [57] J.W. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, Membrane filtration of natural organic matter: Initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes, *Water Res.* 33 (1999) 2517-2526.
- [58] P. Bacchin, P. Aimar, V. Sanchez, Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE J.* 41 (1995) 368.
- [59] H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster, S. Vigneswaran, An assessment of depolarisation models of cross-flow microfiltration by direct observation through the membrane, *J. Membr. Sci.* 172 (2000) 135
- [60] P. Bacchin, P. Aimar, Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences, *Desalination.* 175 (2005) 21-27.
- [61] V. Ledoux, L. Dulau, D. Dubourdieu, Interprétation de l'amélioration de la stabilité protéique des vins au cours de l'élevage sur lies, *J. Int. Sci. Vigne Vin* 26 (1992) 239-251.
- [62] S. Lubbers, B. Leger, C. Charpentier, M. Feuillat, Effet colloïde-protecteur d'extraits de parois de levures sur la stabilité tartrique d'une solution hydro-alcoolique modèle, *J. Int. Sci. Vigne Vin* 27 (1993) 13-22.
- [63] J.C. Villetaz, Les colloïdes colmatants et la filtration des vins, *Rev. Fr. Oenol.* 122 (1990) 59-64.
- [64] M.P. Belleville, J.M. Brillouet, B.T. Delafuente, M. Moutounet, Polysaccharide effects on cross-flow microfiltration of 2 red wines with a microporous alumina membrane, *J. Food Sci.* 55 (1990) 1598-1602.
- [65] A. Vernhet, P. Pellerin, M.P. Belleville, J. Planque, M. Moutounet, Relative impact of major wine polysaccharides on the performances of an organic microfiltration membrane, *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (1999) 51-56.
- [66] M.P. Belleville, J.M. Brillouet, B.T. Delafuente, M. Moutounet, Fouling colloids during microporous alumina membrane filtration of wine, *J. Food Sci.* 57 (1992) 396-400.
- [67] R. Veyre, Carbosep ultrafiltration inorganic membranes in the food-industry, *Lait* 64 (1984) 261-275.
- [68] H. Susanto, Y. Feng, M. Ulbricht, Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration, *J. Food Eng.* 91 (2009) 333-340.
- [69] M. Meireles, P. Aimar, V. Sanchez, Albumin denaturation during ultrafiltration: Effects of operating conditions and consequences on membrane fouling, *Biotechnol. Bioeng.* 38 (1991) 528-534.
- [70] E.M. Tracey, R.H. Davis, Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 167 (1994) 104-116.
- [71] F.N. Salazar, J.P.F. de Bruijn, L. Seminario, C. Guell, F. Lopez, Improvement of wine crossflow microfiltration by a new hybrid process, *J. Food Eng.* 79 (2007) 1329-1336.
- [72] Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Impact of the physico-chemistry of the wine on membrane filtration performance, GPE-EPIC, Congress Venise, June 2009.



- [73] H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster, S. Vigneswaran, Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 149 (1998) 83-97.
- [74] V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Effects of added yeast on protein transmission on flux in cross-flow membrane microfiltration, *Biotechnol. Prog.* 15 (1999) 472-479.
- [75] C. Guell, P. Czekaj, R.H. Davis, Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling, *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 113-122.
- [76] L. Fillaudeau, H. Carrere, Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 39-57.
- [77] M. Meireles, C. Molle, J.M. Clifton, P. Aimar, The origin of high hydraulic resistance for filter cakes of deformable particles: cell-bed deformation or surface layer effect?, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 5819-5829.
- [78] E.S. Tarleton, R.J. Wakeman, Understanding flux decline in cross-flow microfiltration. 2. Effects of process parameters, *Chem. Eng. Res. Des.* 72 (1994a) 431-440.
- [79] M.Y. Jaffrin, B.B. Gupta, A. Chaibi, Effect of physical parameters on the microfiltration of wine on a flat polymeric membrane, *Chem. Eng. Process.* 32 (1993) 379-387.
- [80] P. Bacchin, P. Aimar, R.W. Field, Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 42-69.
- [81] R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 259-272.
- [82] J.A. Howell, Sub-critical flux operation in microfiltration, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 165-171.
- [83] A. Lüdemann, Wine clarification with a cross-flow microfiltration system, *Am. J. Enol. Vitic.* 38 (1987) 228-235.
- [84] H. Romat, G. Reynou, Notion de rhéologie en œnologie : Application à l'influence de la température sur la viscosité et des conséquences sur quelques pratiques œnologiques et sur la filtrabilité des vins, *Revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques*, 138 (2010) 15-17.
- [85] I.S. Chang, K.H. Choo, C.H. Lee, U.H. Pek, U.C. Koh, S.W. Kim, J.H. Koh, Application of ceramic membrane as a pretreatment in anaerobic-digestion of alcohol-distillery, *J. Membr. Sci.* 90 (1994) 131-139.
- [86] A. Urkiaga, L. De las Fuentes, M. Acilu, J. Uriarte, Membrane comparison for wine clarification by microfiltration, *Desalination* 148 (2002) 115-120.
- [87] J.P. Arriagada-Carrazana, C. Saez-Navarrete, R. Brodeu, Membrane filtration effects on aromatic and phenolic quality of Cabernet Sauvignon wines, *J. Food Eng.* 68 (2005) 363-368.
- [88] A. Vernhet, A. Grangeon, Innovations dans la microfiltration des vins : membranes et procédés, *Revue des œnologues* 113 (2004) 37-40.
- [89] H.H.P. Fang, X.L. Shi, Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge, *J. Membr. Sci.* 264 (2005) 161-166.
- [90] C.C. Ho, A.L. Zydney, Theoretical analysis of the effect of membrane morphology on fouling during microfiltration, *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999) 2461-2483.
- [91] S. Kuiper, C. Van Rijn, W. Nijdam, O. Raspe, H. Van Wolferen, G. Krijnen, M. Elwenspoek, Filtration of lager beer with microsieves: flux, permeate haze and in-line microscope observations, *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 159-170.

- [92] S.P. Palecek, A.L. Zydney, Intermolecular electrostatic interactions and their effect on flux and proteins deposition during protein filtration, *Biotechnol. Progr.* 10 (1994) 207-213.
- [93] S.T. Kelly, A.L. Zydney, Protein fouling during microfiltration: Comparative behavior of different model proteins, *Biotechnol. Bioeng.* 55 (1997) 91-100.
- [94] G. Singh, L.F. Song, Experimental correlations of pH and ionic strength effects on the colloidal fouling of silica nanoparticles in crossflow ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 112-118.
- [95] J. Senee, B. Robillard, M. Vignes-Adler, The zeta potential of the endogenous particles of a wine of Champagne in a relation to the foaming behaviour, *Colloid Surface B*, 21 (2001) 59-67.
- [96] J. Kochan, T. Wintgens, R. Hochstrat, T. Melin, Impact of wetting agents on the filtration performance of polymeric ultrafiltration membranes, *Desalination* 241 (2009) 34-42.
- [97] Y.G. Park, Effect of hydraulic pressure and electric field on electro-microfiltration in the wine-brewery industry, *Desalination* 191 (2006) 411-416.
- [98] A. Humbert-Goffard, C. Saucier, V. Moine-Ledoux, R.M. Canal-Llaubères, D. Dubourdieu, Y. Glories, An essay for glucanase activity in wine, *Enzyme Microb. Technol.* 34 (2004) 537-543.
- [99] R.M. Canal-Llaubères, G. Reynou-Gravier, A. Embeita, Intérêt économique d'une pectinase purifiée pour l'extraction et le débourage : Synthèse d'essais industriels en blanc et rosé, *Revue des œnologues* 137 (2010) 12-14.
- [100] H. Romat, G. Reynou, Proposition de critères de filtration en application de coefficient de colmatage (partie 2/2), *Revue des œnologues* 124 (2007) 36-38.
- [101] S.G. Redkar, R.H. Davis, Cross-flow microfiltration with high-frequency reverse filtration, *Aiche J.* 41 (1995) 501-508.
- [102] V. Kuberkar, P. Czekaj, R. Davis, Flux enhancement for membrane filtration of bacterial suspensions using high-frequency backpulsing, *Biotechnol. Bioeng.* 60 (1998) 77-87.
- [103] R.J. Wakeman, E.S. Tarleton, An experimental-study of electroacoustic cross-flow microfiltration, *Chem. Eng. Res. Des.* 69 (1991) 386-397.
- [104] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, J.J. Lenhart, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling caused by natural organic matter and silica particles, *J. Membr. Sci.* 276 (2006) 135-144.
- [105] R.J. Wakeman, C.J. Williams, Additional techniques to improve microfiltration, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 3-18.
- [106] Z.F. Cui, K.I.T. Wright, Flux enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: Performance and mechanism, *J. Membr. Sci.* 117 (1996) 109-116.
- [107] T.Y. Chiu, A.E. James, Effects of axial baffles in non-circular multi-channel ceramic membranes using organic feed, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 233-239.
- [108] B.B. Gupta, A. Chaibi, M.Y. Jaffrin, Ultrafiltration of albumin ethanol solutions on mineral membranes, *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 53-71.
- [109] M.Y. Jaffrin, Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems, *J. Membr. Sci.* 324 (2008) 7-25.
- [110] J.A. Howell, R.W. Field, D.X. Wu, Yeast-cell microfiltration – Flux enhancement and pulsatile flow systems, *J. Membr. Sci.* 80 (1993) 59-71.
- [111] H.R. Millward, B.J. Bellhouse, I.J. Sobey, R.W.H. Lewis, Enhancement of plasma filtration using the concept of the vortex wave, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 121-129

## Conclusion du chapitre

A ce jour la microfiltration tangentielle demeure une opération onéreuse qui souffre de sa mauvaise réputation liée à ses performances limitées et mal maîtrisées en terme de flux de perméation. Cependant, son caractère entièrement automatisable, la qualité du produit obtenu (la plupart du temps) ainsi que les nouvelles législations concernant les rejets de terres de diatomées lui permettent d'être présente dans cette filière quelque peu réticente et encore très traditionaliste.

Comme il a été mentionné, cette technique est freinée par le colmatage de la membrane par les composés du vin, lui-même dépendant de la nature de la membrane, de la composition chimique du vin à filtrer et des conditions opératoires. Malgré les avancées scientifiques réalisées afin de comprendre et de résoudre le problème de colmatage, il y a encore peu de connaissances fondamentales concernant ce sujet.

Ce manque de connaissances constitue à l'heure actuelle un verrou pour le développement de la microfiltration tangentielle dans le secteur vinicole. Les connaissances à approfondir concernent :

- L'impact et la contribution individuelle de chaque composé du vin sur le colmatage des membranes.
- L'identification des mécanismes provoquant le colmatage des membranes.
- La stabilité ou l'instabilité des systèmes colloïdaux (nature des interactions et mécanismes impliqués) ainsi que l'impact des conditions opératoires sur ces systèmes (flux critiques, pression critique ou concentration critique).
- La nécessité d'un test ou d'un indice simple pouvant prédire le degré du colmatage d'un vin.

Cette étude a permis de révéler le manque de connaissances et d'études académiques concernant les mécanismes de colmatage par les molécules du vin ainsi que la contribution individuelle de chacune des molécules. Ainsi, notre étude a été orientée par la suite vers :

- L'évaluation de la contribution individuelle de chacune des molécules de vin identifiée comme colmatante.

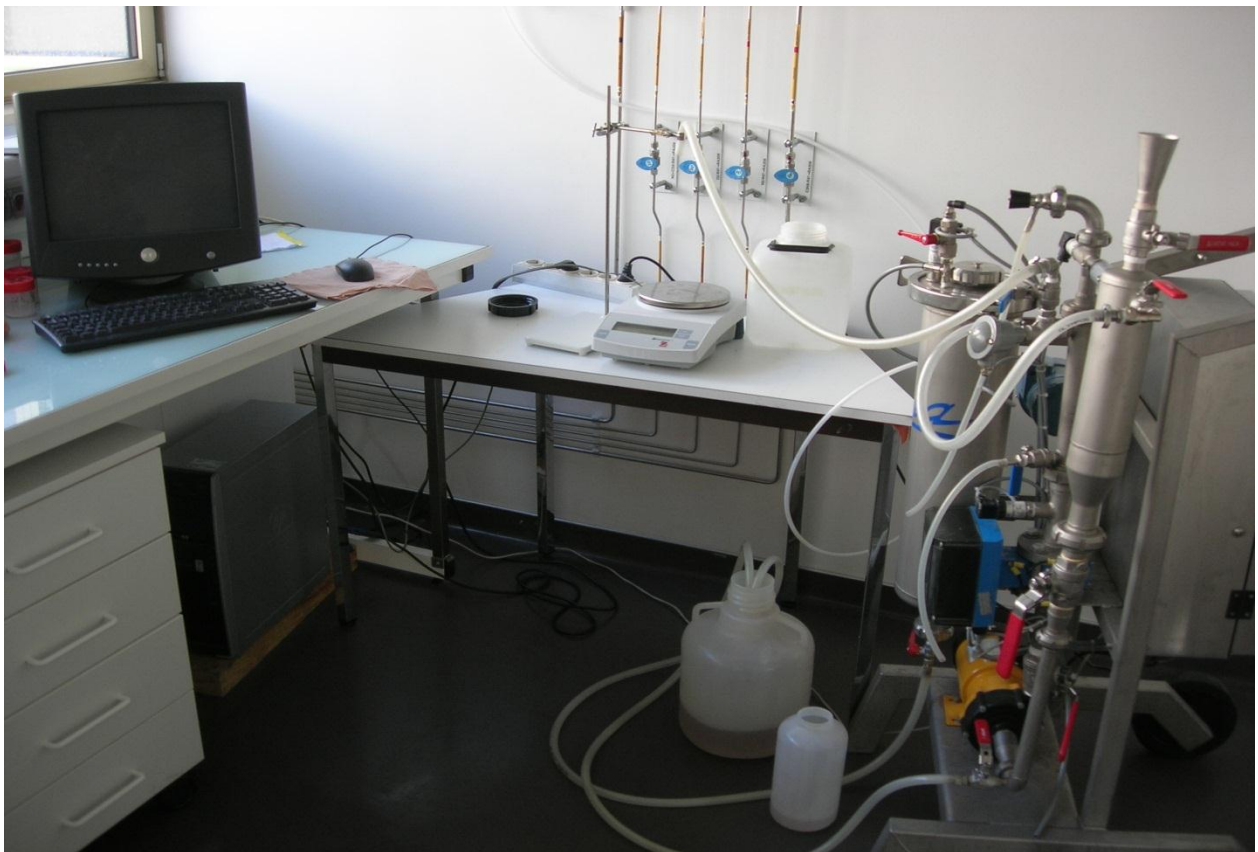
- La compréhension et la modélisation des mécanismes de colmatage induits par les molécules étudiées.
- La recherche des conditions opératoires critiques dans le but de limiter le colmatage et améliorer les performances.
- La recherche d'un nouveau procédé pouvant créer une rupture technologique, les limites de progrès des filtres conventionnels étant quasiment atteints.

# **Chapitre II: Matériel et Méthodes**

## 1. Matériel et procédure de filtration tangentielle

### 1.1. Pilote de filtration tangentielle

Les opérations de microfiltration tangentielle sont réalisées à l'aide d'un pilote conçu spécialement pour la thèse. Ce pilote a été fabriqué par la société «PERA» (Florensac, France). Il est accompagné de son armoire électrique, d'une balance pour mesurer les masses de filtrat et d'un ordinateur pour l'acquisition des données (figure II.1).



**Figure II.1: Le pilote de microfiltration tangentielle et le matériel associé**

Le principe de fonctionnement de ce pilote est basé sur celui d'une unité de filtration continue à un étage, il est reporté sur la figure II.2. Le vin à filtrer est placé dans la cuve d'alimentation (10 l) ainsi que dans la boucle de circulation afin de chasser l'air contenu dans la boucle. La circulation du vin de la cuve vers la boucle de circulation est assurée par une pression d'air comprimé tandis que sa circulation dans la boucle est effectuée par une pompe centrifuge (Verder Mag-drive, type VMD 1090, Verder, Eragny-sur-Oise, France). La vitesse de circulation tangentielle est réglée par une vanne à la sortie de la pompe ; elle est contrôlée par un débitmètre (KROHNE-IFC 010D, Duisburg, Allemagne) placé en sortie de pompe

après la vanne de régulation. La vitesse tangentielle est fixée à 2 m/s conformément à celle utilisée dans le secteur œnologique [1].

La vitesse tangentielle dans la membrane est calculée à l'aide de la valeur fournie par le débitmètre puis à l'aide de l'équation (II.1) suivante :

$$v = \frac{Q}{S} \quad (\text{II.1})$$

où  $v$  (m/s) est la vitesse,  $Q$  (m<sup>3</sup>/s) le débit volumique et  $S$  (m<sup>2</sup>) la section de la membrane (nombre de canaux multiplié par la section d'un canal). Le tableau II.1 montre les résultats de l'étalonnage de la vitesse.

**Tableau II.1: Etalonnage de la vitesse tangentielle**

Débits (l/s)	Vitesse (m/s)
0,21	1
0,315	1,5
0,42	2
0,515	2,5
0,63	3

La pression à l'entrée de la cuve d'alimentation est assurée par un transformateur courant – pression (CPT, Rosemount) de précision 0,02 bar (200 Pa). Un capteur de pression ( $P_1$ ) placé au niveau de la cuve permet de contrôler la pression dans la cuve d'alimentation. La pression dans la boucle de circulation est mesurée à l'aide de 2 capteurs de pression placés à l'entrée ( $P_2$ ) et à la sortie ( $P_3$ ) du carter de filtration.

Le perméat est pesé à l'aide d'une balance (Adventurer, Ohaus) reliée à un ordinateur qui réalise l'acquisition en continu des données (masse en fonction du temps), à l'aide d'un logiciel conçu spécialement pour la thèse, avec une fréquence d'acquisition de 1 s. Ce logiciel permet aussi d'imposer des consignes de pression successives en fonction du temps ; il réalise aussi l'acquisition des différentes pressions ( $P_1, P_2, P_3$ ) et températures ( $T_1$  et  $T_2$ ).

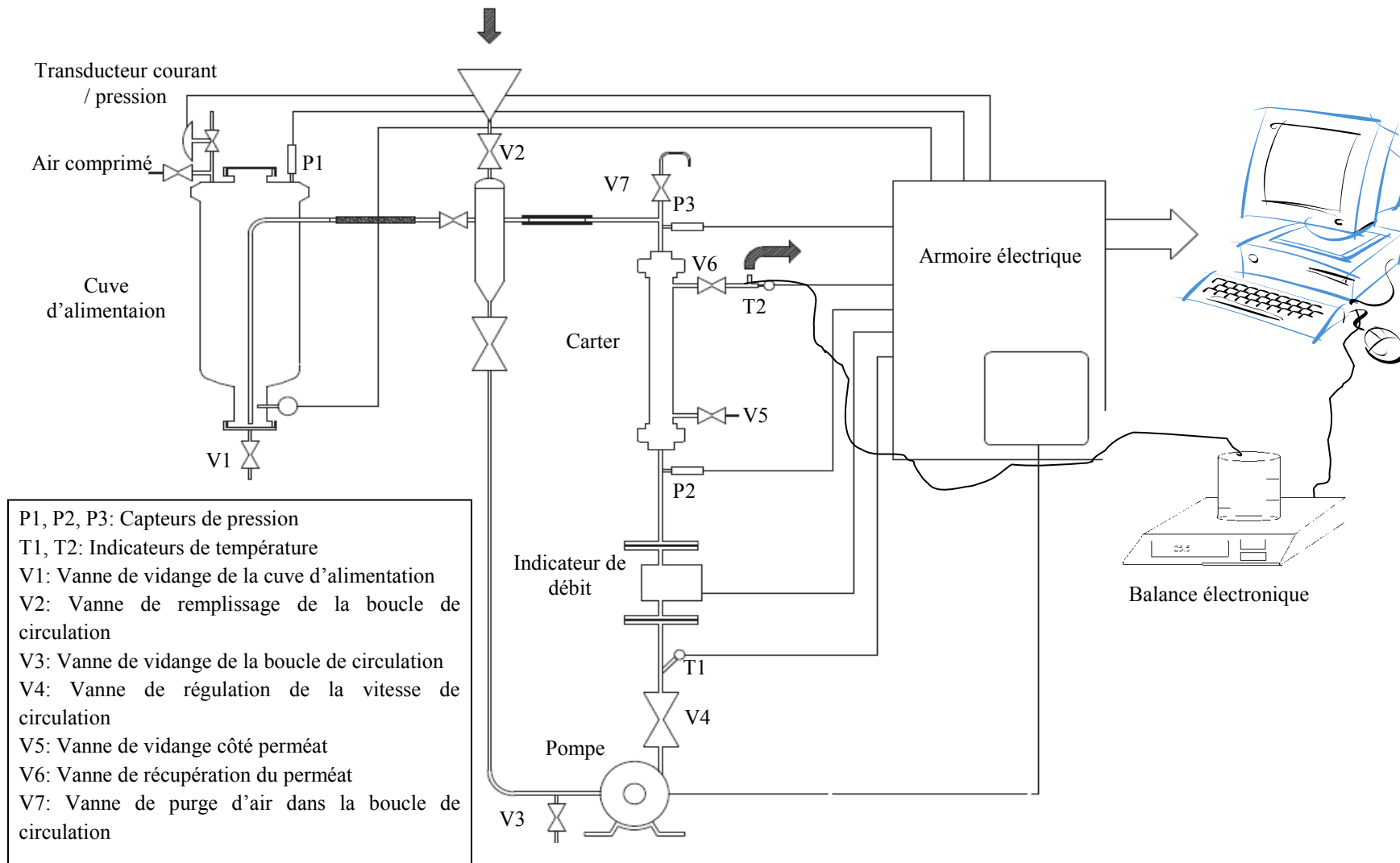


Figure II.2: Schéma du montage du pilote de microfiltration tangentielle



### 1.2. Membrane de microfiltration tangentielle

La membrane utilisée pour les études de microfiltration tangentielle est une membrane céramique multicanaux (Kerasep type BK-Kompact, Novasep, Lyon, France) (figure II.3). Cette membrane est composée d'une couche support monolithique formée par un mélange d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'une couche active d'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) et d'oxyde de titane.



**Figure II.3: Membrane céramique multicanaux de Novasep**

Les caractéristiques de cette membrane sont présentées dans le tableau II.2

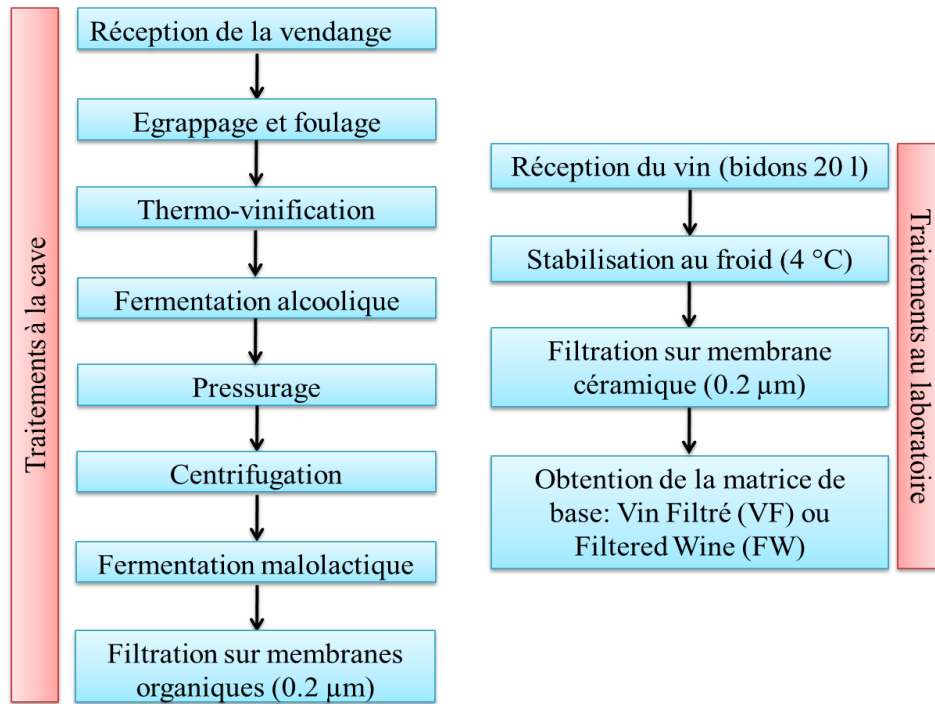
**Tableau II.2: Caractéristiques de la membrane céramique utilisée**

Matériau	Diamètre de pores (m)	Nombre de canaux	Section d'un canal ( $\text{m}^2$ )	Section totale ( $\text{m}^2$ )	Longueur (m)	Surface filtrante ( $\text{m}^2$ )
$\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	44	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,275	0,118

Une fois la membrane installée dans le carter, 2 joints en caoutchouc viennent assurer l'étanchéité entre le compartiment perméat et rétentat de la membrane. Un test d'étanchéité est réalisé par bullage à l'air. En effet, l'air est poussé du côté perméat vers le côté rétentat. Si des bulles d'air sont observées directement du côté rétentat à 50 mbars, ceci indique que l'étanchéité n'est pas faite entre le côté rétentat et celui du perméat. Si l'étanchéité est parfaitement réalisée, les bulles d'air ne sont pas observées du côté rétentat qu'au-delà de 300 mbars (en deçà de cette pression la membrane reste imperméable à l'air).

## 2. Les vins expérimentaux

Tous les essais ont été réalisés à partir d'un vin rouge qui servira de matrice de base. Ce vin est produit en 2008 par «les vignerons de Rabastens» (Rabastens, France) à partir des cépages suivants: Syrah, Duras et Braucol (Fer de Servadou). Le schéma de vinification et les traitements effectués sont présentés sur la figure II.4.



**Figure II.4: Schéma de vinification et des traitements pour la production de la matrice de base**

Les caractéristiques principales de ce vin sont les suivantes : un titre alcoométrique volumique de 12% (v/v) d'éthanol, un pH de 3,6, une acidité totale de 3,48 g/l équivalent  $H_2SO_4$  (avant stabilisation au froid) et de 2,43 g/l équivalent  $H_2SO_4$  après stabilisation, une concentration en acide malique de 0,1 g/l pour une concentration en acide lactique à 1,8 g/l. Le vin a été filtré deux fois sur membranes (0,2  $\mu m$ ) comme le montre la figure II.4 et il est dépourvu des grosses macromolécules, particules et agrégats colloïdaux. Ce vin va servir de matrice de base à laquelle des molécules spécifiques du vin seront ajoutées pour tester leurs effets sur le colmatage des membranes.

Les composés du vin identifiés dans le chapitre I comme agents colmatants des membranes de filtration et étudiés ici, sont: les tanins (Biotan<sup>®</sup> - Laffort, France), les pectines (Sigma-Aldrich, France), les mannoprotéines (Mannostab<sup>®</sup> - Laffort, France) et les levures. Ces

composés sont ajoutés à des concentrations différentes correspondant à une gamme identifiée dans les vins et citée dans la littérature. A noter que les vins contenant des tanins sont gardés pendant au moins 12 heures avant filtration afin que les tanins se stabilisent. Sur le tableau II.3 sont indiquées les concentrations des composés ajoutées au vin filtré (VF).

**Tableau II.3: Les concentrations des composés étudiés en filtration tangentielle**

Vin filtré (VF)			
+ Tanins (g/l)	+ Pectines (g/l)	+ Mannoprotéines (g/l)	+ Levures (cell./ml)
1,25 g/l	0,25 g/l	0,1 g/l	10 <sup>5</sup>
2,5 g/l	0,5 g/l	0,2 g/l	10 <sup>6</sup>

Des mélanges de molécules seront aussi étudiés; leurs compositions sont présentées dans le tableau II.4. Ces mélanges ont pour but de simuler l'effet des lies (VF + lies) sur le colmatage des membranes ainsi que l'effet des vins bruts (VF + Mél. A; VF + Mél. B et VF + Mél. C).

**Tableau II.4: La composition des mélanges de molécules du vin étudiés**

	Vin filtré (VF)				
	+ 1,25 g/l tanins	+ 0,25 g/l pectines	+ 0,1 g/l mannoprotéines	+ 10 <sup>5</sup> levures (cell./ml)	+ 10 <sup>6</sup> levures (cell./ml)
Lies de levures			X	X	
Mélange A	X	X	X		
Mélange B	X	X	X	X	
Mélange C	X	X	X		X

### 3. Protocoles et conditions de filtrations

#### 3.1. Les filtrations tangentielles à pression constante

Les opérations de microfiltration tangentielle ont été réalisées selon le mode de fonctionnement à pression constante. Tous les vins cités dans les tableaux II.3 et II.4 sont filtrés à deux pressions : 500 et 1000 mbars.

Les filtrations sont réalisées avec un facteur de concentration volumique (FCV) ne dépassant pas 1,6; cette dernière valeur a été adoptée suite à la facilité technique et à la littérature où Vaillant et al. [2] montrent que l'état stationnaire lors de la microfiltration tangentielle du jus de fruit de la passion n'est influencé qu'au-delà d'un FCV = 3. Une recirculation du perméat

vers le bac d'alimentation est impossible dans la configuration de notre pilote. Pour atteindre un FCV de 1,6, le volume du vin de départ est fixé à 10 L et 4 L maximum de perméat seront récoltés.

Chaque essai de filtration s'est déroulé comme suit :

- 1) La perméabilité (l/h.m<sup>2</sup>.bar) initiale de la membrane est déterminée par une série de mesures de filtration à l'eau osmosée (250, 500, 750 et 1000 mbars).
- 2) Une fois la perméabilité de la membrane validée, la filtration du vin (additionné ou non des molécules) est réalisée.
- 3) Lors de chaque essai de filtration, des échantillons de perméat et de vin brut ont été prélevés afin d'être analysés.
- 4) A la fin de la filtration, un lavage chimique (procédure présentée tableau II.5) est réalisé pour récupérer la perméabilité initiale de la membrane.
- 5) La perméabilité à l'eau (procédure détaillé dans l'étape 1)) est mesurée après le lavage chimique. Si cette valeur est similaire à celle de la perméabilité initiale ( $\pm 5\%$ ), le lavage chimique a été efficace et une nouvelle opération de filtration peut être effectuée. Dans le cas contraire, cette procédure de nettoyage est à nouveau menée jusqu'à ce que la perméabilité initiale de la membrane soit récupérée.
- 6) En dehors de campagne de filtration, la membrane est conservée dans une solution aqueuse à 5% d'éthanol légèrement acidifiée à 1 g/l d'acide citrique.

**Tableau II.5: Procédure du lavage chimique de la membrane.**

<b>Etape</b>	<b>Action</b>
1	Rinçage de la boucle et de la membrane à l'eau (5 min) en boucle fermée
2	Rinçage de la membrane à l'eau tiède (45-50°C) additionnée de 0.5% NaOH (10 min) en boucle fermée
3	Rinçage de la membrane à l'eau chaude (75-80°C) additionnée de 2-4% NaOH (15 min) / filtration
4	Rinçage de la membrane à l'eau tiède (45-50°C) (10 min) / filtration
5	Rinçage de la membrane à l'eau (20-25°C) additionnée de 0,2 % citric acid (10 min) / filtration
6	Rinçage à l'eau (20°C) (5 min) / filtration

La circulation du rétentat dans la boucle de circulation est fixée à un débit de 0,42 l/s (1512 l/h) ce qui correspond à une vitesse tangentielle de 2 m/s. Les caractéristiques hydrodynamiques correspondant à cette vitesse tangentielle sont présentées dans le tableau II.6.

**Tableau II.6: Caractéristiques hydrodynamiques pour une filtration effectuée à une vitesse tangentielle de 2 m/s**

Caractéristique	Formule	Valeur
Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu}$ (II.2)	Re = 2317
Facteur de friction	$f = \frac{14,227}{Re}$ (II.3)	f = 0,0061
Perte de charge	$\Delta P = \frac{2 \cdot \rho \cdot f \cdot v^2 \cdot L}{D}$ (II.4)	$\Delta P = 6729.5$ Pa
Taux de cisaillement	$\tau_w = \frac{f}{2} \cdot \rho \cdot v^2$ (II.5)	$\tau_w = 12$ Pa

Classiquement, le régime laminaire pour l'écoulement dans un tube s'achève autour d'un nombre de Reynolds de 2100 et que le régime turbulent apparaît autour d'un Reynolds de 4000. La zone des Reynolds de 2000 à 4000 correspond à un régime d'intermittence (entre laminaire et turbulent). Par contre, certains travaux montrent qu'en présence de succion au niveau des parois, la transition entre les régimes laminaire et turbulent s'établit pour des nombres de Reynolds plus élevés ; en effet, la succion a tendance à stabiliser le régime laminaire. Ainsi, les travaux de René et al. [3] montrent que pour des membranes de type « Techsep » (similaire à celle utilisée dans cette thèse), la transition entre les différents régimes se fait pour des Reynolds compris entre 5000 et 7000 (figure II.5). Pour le coefficient de perte de charge ou facteur de friction, la formule a été modifiée à cause de la géométrie carrée des canaux de la membrane. Pour une conduite circulaire, le facteur 16 est utilisé à la place du 14,227.

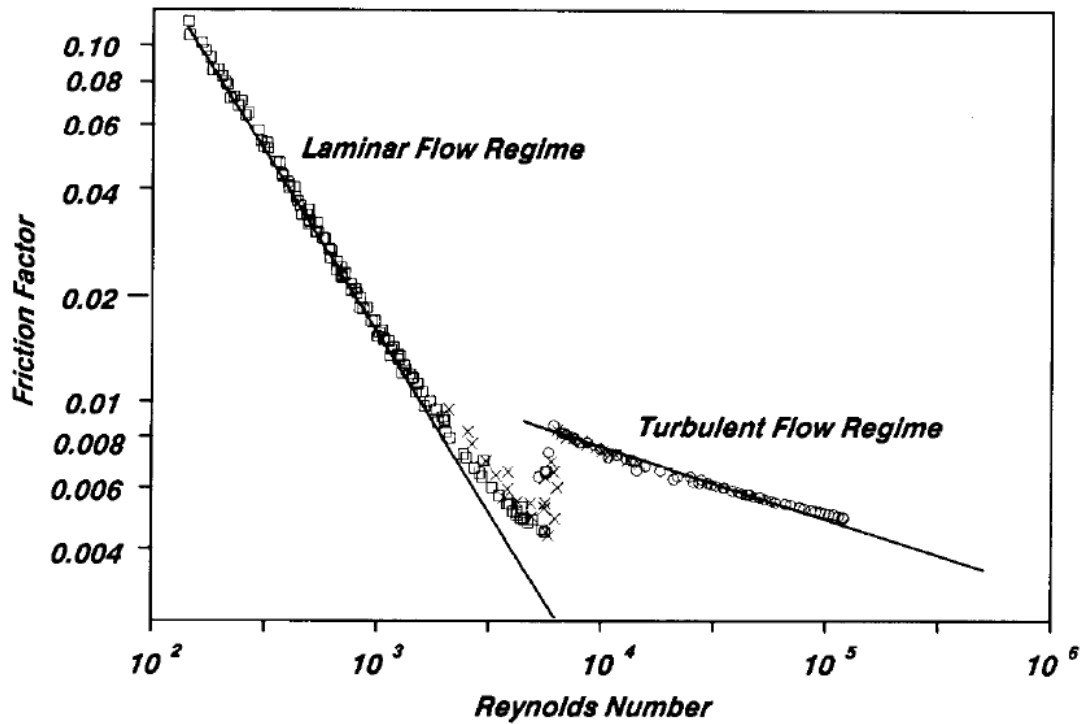


Figure II.5: Evolution du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds [3]

### 3.2. Détermination du flux critique

Plusieurs méthodes pour la détermination du flux critique ont été publiées dans la littérature. La méthode utilisée dans cette thèse est celle publiée par Espinasse et al. [4,5]. Cette méthode (appelée Square Wave Barovelocimetry, SWB) consiste à mesurer les flux de perméation en fonction du temps pour des paliers successifs de pression transmembranaire. Le principe est décrit sur la figure II.6; il s'agit d'alterner des échelons de pression avec des variations positives et négatives.

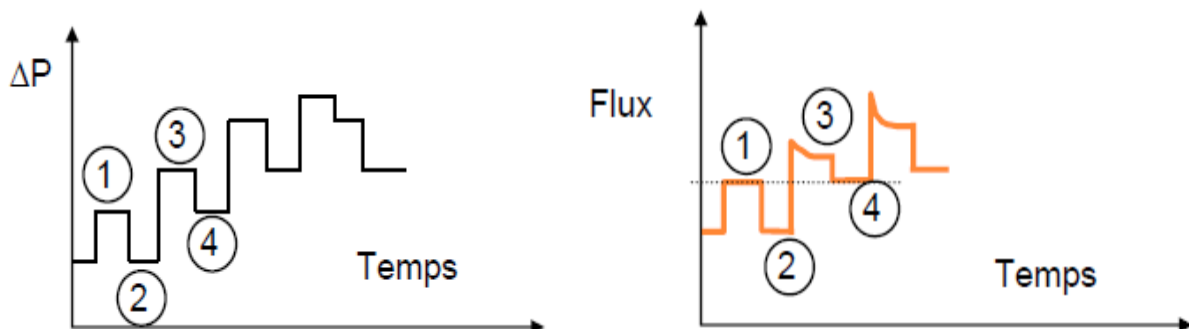


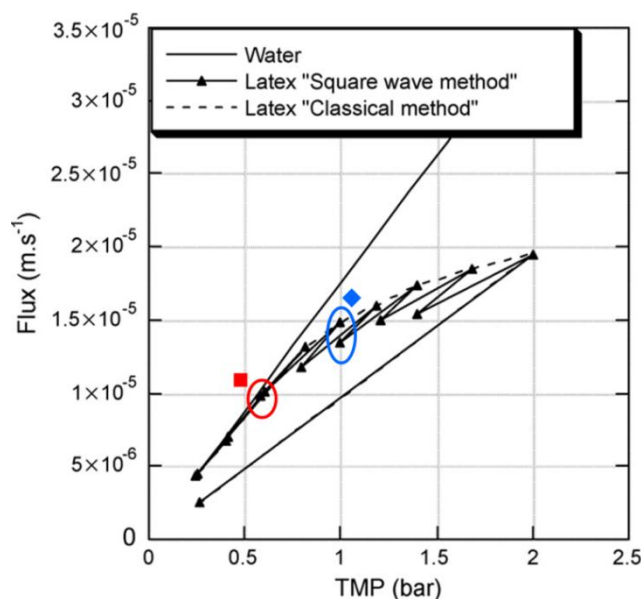
Figure II.6: Présentation schématique du principe des échelons de pression

Si une limitation du flux apparaît sur un palier de pression (ex. étape 3 sur fig. II.6), il est possible de déduire si la nature de l'accumulation de matière est réversible ou irréversible en comparant les flux de perméation obtenus aux échelons 1 et 4. L'intérêt majeur de la

technique SWB réside dans la détermination de la part de limitation du flux due à un colmatage réversible ou irréversible.

Une fois ces différents sauts de pression transmembranaire effectués, les données peuvent être traitées. Il est possible de tracer l'évolution du flux de perméation et de la pression transmembranaire en fonction du temps. En comparant les flux obtenus aux échelons 1 et 4, si le flux de perméation à l'échelon 4 est égal à celui de l'échelon 1 cela signifie que l'augmentation de la pression (échelon 3) n'entraîne qu'un colmatage totalement réversible qui est éliminé en revenant à la même pression. Par contre, si le flux de perméation à l'échelon 4 diminue par rapport à celui de l'échelon 1, ceci signifie qu'un colmatage partiellement irréversible a eu lieu dû à l'augmentation de la pression transmembranaire.

Une deuxième façon de présenter et d'illustrer les résultats consiste à tracer les courbes de flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire comme le montre la figure II.7. Pour la partie de la courbe nommée ■, les valeurs des flux de perméation aux échelons de mêmes valeurs sont similaires signifiant que l'augmentation de la pression n'entraîne qu'un colmatage totalement réversible. Alors que pour la section nommée ◆, on constate un décalage des valeurs des flux de perméation lors du retour de pression signifiant qu'une partie du colmatage est irréversible. Cette présentation permet difficilement de quantifier la valeur exacte du flux critique car on ne peut définir qu'un intervalle de flux où existe le flux critique.



**Figure II.7: L'évolution du flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire, technique de SWB [4].**

Une représentation plus pratique consiste à représenter le ratio de la résistance de colmatage sur la résistance de la membrane ( $R_c/R_m$ ) en fonction du flux de perméation. Comme préalablement mentionné, cette technique permet de quantifier les résistances réversible et irréversible. La résistance irréversible qui peut apparaître en augmentant la pression (ex : échelon 3) peut être calculée en comparant les résistances obtenues, par exemple, aux échelons 1 et 4. La signification mathématique (II.6) est présentée comme suivant :

$$\frac{r_{ic,3}}{R_m} = \left(\frac{R_c}{R_m}\right)_4 - \left(\frac{R_c}{R_m}\right)_1 \quad (II.6)$$

Où  $r_{ic,3}$  est la résistance irréversible due à l'augmentation de la pression à l'échelon 3,  $(R_c/R_m)_4$  est le ratio de la résistance de colmatage sur la résistance de la membrane à l'échelon 4 et  $(R_c/R_m)_1$  est le ratio de la résistance de colmatage sur la résistance de la membrane à l'échelon 1.

Ainsi, pour calculer la résistance totale irréversible ( $R_{ic}$ ) à un échelon n, il suffit d'additionner toutes les résistances irréversibles ( $r_{ic}$ ) de tous les échelons précédents y compris l'échelon n (II.7):

$$R_{ic} = (r_{ic,n} + r_{ic,n-1} + r_{ic,n-2} + \dots) \quad (II.7)$$

La résistance réversible ( $R_{rc}$ ) à un échelon n peut être déduite par l'équation suivante (II.8):

$$\frac{R_{rc}}{R_m} = \frac{R_c}{R_m} - \frac{R_{ic}}{R_m} \quad (II.8)$$

Le flux critique d'irréversibilité ( $J_{ci}$ , notion définie dans le chapitre 4) peut être déduit de la courbe des résistances réversibles et irréversibles en fonction du flux de perméation. Les résistances irréversibles forment aux premiers échelons une droite parallèle à l'axe des abscisses. Le flux auquel les valeurs de la résistance irréversible dévient de la droite parallèle constitue le flux critique pour l'irréversibilité.

### 3.3. Les filtrations frontales

Les filtrations frontales ont été réalisées dans le but d'identifier les mécanismes de colmatage. Ces filtrations ont été menées dans le pilote présenté sur la figure II.2. La seule différence entre la conduite du mode frontal et celle du mode tangentiel est la mise en route de la pompe de circulation. La pompe est arrêtée complètement dans le cas du mode frontal et la vanne V4 est fermée.



Les vins étudiés en mode frontal sont présentés dans le tableau II.7. Les filtrations frontales ont été réalisées à deux pressions constantes : 500 et 1000 mbars.

**Tableau II.7: Les composés étudiés en filtration frontale et leurs concentrations**

Vin filtré (VF)		
+ Tanins	+ Pectins	+ Mannoprotéines
1,25 g/l	0,25 g/l	0,2 g/l
2,5 g/l		

### 3.4. Filtrations dynamiques

Le pilote pour les filtrations dynamiques ainsi que les protocoles utilisés seront détaillés dans le chapitre V.

## 4. Méthodes d'analyses des vins

La composition en macromolécules des vins utilisés a été analysée avant et après filtration. Ces analyses ont permis de déterminer l'efficacité de la filtration en regard de la limpidité et de quantifier les éventuelles pertes en composés.

### 4.1. Mesure de la turbidité

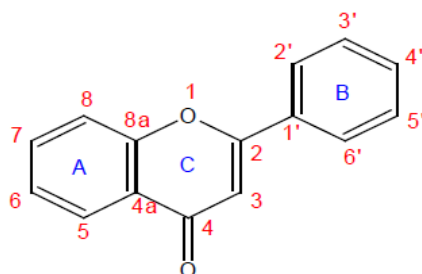
La mesure de la turbidité traduit la présence de trouble ou la présence de particules et macromolécules en suspension. Elle est exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit) qui correspond à la mesure de la lumière diffusée par une suspension sous un angle de 90° par rapport à la direction du faisceau incident. Pour chaque manipulation, la mesure de turbidité du vin avant et après filtration sera effectuée à l'aide d'un turbidimètre d'EUTECH Instruments (modèle TN-100) (Figure III-4). Ce turbidimètre est étalonné à l'aide des solutions étalon commerciales de 0,2 NTU, 2 NTU, 80 NTU et 200 NTU.

### 4.2. Indice des polyphénols totaux

L'indice des polyphénols totaux (IPT) est la mesure de la quantité de molécules à noyaux benzéniques (noyaux A et B, figure II.8) contenues dans un vin rouge notamment les tanins et les anthocyanes. Le vin est dilué 100 fois et la densité optique mesurée à 280 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent 8453 UV/VIS par rapport à l'eau sous 1 cm de parcours optique

dans une cuve perméable aux UV (quartz ou plastique spécial). Alors, l'IPT est calculé de la façon suivante (II.9) :

$$\text{IPT} = \text{DO} \times \text{Dilution} \quad (\text{II.9})$$



**Figure II.8: Structure du noyau 2-phenyl benzopyrone (structure de base des anthocyanes et des tanins)**

#### 4.3. Les caractéristiques chromatiques du vin

Les spectres des vins rouges présentent un maximum d'absorption à 520 nm (caractéristique de la couleur rouge) et un minimum vers 420 nm (caractéristique de la couleur jaune), ainsi qu'une absorption non négligeable mais faible à 620 nm (caractéristique du mauve).

L'intensité colorante IC [5] est la somme des densités optiques à 420 et 520 nm mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent 8453 UV/VIS sous 1 mm de parcours optique par rapport à l'eau distillée (éq. II.10). L'intensité colorante modifiée IC' [6] est la somme des intensités optiques à 420, 520 et 620 nm mesurées dans les mêmes conditions (éq. II.11). Cette valeur représente la totalité de la couleur du vin.

$$\text{IC} = d_{420} + d_{520} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{IC}' = d_{420} + d_{520} + d_{620} \quad (\text{II.11})$$

L'IC' sera utilisée pour la suite des analyses. Elle est comprise à peu près entre 0.3 et 1.8.

#### 4.4. Dosage des anthocyanes totaux

La méthode chimique du dosage des anthocyanes est basée sur la décoloration par le dioxyde de soufre. Le mode opératoire comprend plusieurs étapes:

- la préparation d'une solution de composition suivante :

1 ml de vin, 1 ml éthanol à 0,1 % HCl et 20 ml HCl à 2 %

- dans deux tubes à essais on place 10 ml de la solution précédente auxquels on ajoute, dans le premier 4 ml d'eau distillée et dans le second 4 ml d'une solution de bisulfite de sodium à 15 % (solution du commerce d = 1,24 diluée au 1/2).

- la décoloration est pratiquement instantanée, cependant on mesure les densités optiques après 20 minutes d'attente. Ces mesures sont faites à 520 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent 8453 UV/VIS par rapport à l'eau sous 1 cm de parcours optique. La concentration est donnée en mg/l en reportant la différence des densités optiques à une courbe étalon établie à l'aide de la formule (II.12) [7]:

$$[\text{Anthocyanes}] = 875 \times \Delta d \text{ (mg/l)} \quad (\text{II.12})$$

#### 4.5. Dosage des tanins totaux

Les tanins de vin rouge sont constitués de chaînes proanthocyanidines plus ou moins polymérisés. Le chauffage en milieu acide entraîne la rupture de certaines liaisons et la formation de carbocations qui se transforment en anthocyanidines si le milieu est suffisamment oxydant (Réaction de Bate-Smith). Le dosage des tanins pour les vins utilisant cette propriété était mis en place par Ribéreau-Gayon et Stonestreet en 1966 [8].

Le mode opératoire est le suivant:

- dans deux tubes à essais (normal et à hydrolyse) ajouter en suivant :
  - 4 ml de vin dilué 50 fois
  - 2 ml d'eau distillée
  - 6 ml HCl (12 N) ou HCl concentré
- placer soit un réfrigérant rempli de glace pilée sur le tube à hydrolyse, soit un bouchon étanche et porter le tout au bain-marie à 100° C pendant 30 minutes
- une fois la transformation terminée, laisser refroidir et ajouter 1 ml d'éthanol dans les deux tubes
- mesurer la densité optique des deux tubes à 550 nm par rapport à l'eau sous 1 cm de parcours optique

La concentration en g/L est donnée en reportant la différence de densités optiques à une courbe étalon tracée à partir de la formule (II.13) [8]:

$$[\text{Tanins totaux}] = 19,33 \times \Delta d \text{ (g/l)} \quad (\text{II.13})$$

#### 4.6. Dosage des tanins par UHPLC

La méthode appelée aussi thiolyse est basée sur une réaction d'acidolyse des proanthocyanidines en présence d'un agent nucléophile présentant une fonction thiol (le toluène  $\alpha$ -thiol) [9]. La réaction de thiolyse permet la rupture des liaisons interflavanes constitutives des proanthocyanidines en milieu acide. La rupture de ces liaisons entraîne la libération des unités terminales telles quelles et les unités d'extension (initialement substituées en position 4) sous forme de carbocations piégés par le nucléophile (le toluène  $\alpha$ -thiol) pour former un adduit stable le 4-flavanil benzylthioéther. Les unités natives libérées et les dérivés formés à partir des unités supérieures sont ensuite séparés et dosés sur HPLC. Cette technique permet de faire la distinction entre les unités terminales et les unités d'extension ainsi que d'identifier la composition en unités monomériques des proanthocyanidines. La méthode donne aussi accès à la proportion des différents types d'unités constitutives, au degré de polymérisation moyen de la chaîne (calculé par division de la somme des concentrations molaires de toutes les unités par la somme des concentrations molaires des unités terminales) et à la teneur en flavanols de l'échantillon (somme des concentrations de toutes les unités).

La méthode nécessite une préparation de l'échantillon avant d'être injecté en UHPLC suivant le protocole défini par Preys et al. 2004 [10]:

4 ml de vin à analyser sont mis à évaporer sous vide puis repris dans 2 ml d'une solution de méthanol à 0,5% d'HCl 0.2M. Pour dissoudre la totalité des composés phénoliques de l'échantillon, celui-ci est passé aux ultrasons pendant 5 minutes puis récupéré dans un tube eppendorf et centrifugé ( $13000 \text{ tr. min}^{-1}$ , 5 min et  $4^{\circ}\text{C}$ ). Le surnageant est récupéré et conservé dans un flacon de 5 ml. Le culot est repris dans 2 ml de méthanol à 0,5% d'HCl fumant puis centrifugé ( $13000 \text{ tr. min}^{-1}$ , 5 min et  $4^{\circ}\text{C}$ ). Le second surnageant est alors ajouté au premier, ils constituent l'échantillon à analyser (4 ml). 100  $\mu\text{l}$  d'échantillon sont repris dans 100  $\mu\text{l}$  de réactif de thiolyse (solution méthanolique contenant d'HCl à 0,2N et 5% en volume de toluène  $\alpha$ -thiol). Pour réaliser la réaction de thiolyse, les échantillons sont chauffés pendant 2 minutes à  $90^{\circ}\text{C}$  puis refroidis sous un filet d'eau froide.

Les analyses (sont réalisées sur une UHPLC (DIONEX, Ultimate 3000 RSLC) incluant un système de pompage à gradient haute pression et un injecteur automatique. La détection en sortie de colonne est réalisée par un détecteur à barrette de diodes (DAD-3000RS) (chromatogrammes voir annexe II). La colonne utilisée est une Kinetex<sup>®</sup> PFP (Phenomenex) (100 x 4.6 mm et 2.6  $\mu\text{m}$  de granulométrie). Le gradient utilisé pour séparer les

composés est présenté dans le tableau II.8. Le four est thermostaté à 45 °C, le volume d'injection est de 5µl et le débit est de 3 ml/min.

**Tableau II.8: Gradient de solvants utilisé lors des analyses de thiolysse**

Temps (min)	Solvant A (%) (eau/acide formique – 98/2, v/v)	Solvant B (%) (eau/acide formique/ acétonitrile – 18/2/80, v/v/v)
0	95	5
2,7	82	18
3,43	82	18
5	62	38
6,13	62	38
6,55	20	80
7,28	20	80
7,5	95	5
8,4	95	5

#### 4.7. Dosage des polysaccharides totaux

Le principe de la méthode est de précipiter les polysaccharides en milieu acide et en présence d'alcool (80%). Ce protocole est basé sur la méthode d'Usseglio-Tomasset [11]. Le mode opératoire est le suivant:

- centrifuger 20 mL de vin pendant 15 min à 5000 R.P.M.
- récupérer le surnageant dans un erlenmeyer de 100 mL
- précipiter les polysaccharides en ajoutant 4 mL de HCl 36% dilué 1/1
- ajouter 80 mL d'éthanol à 95%
- agiter avec agitateur magnétique pendant 15 min
- laisser précipiter 24h à 4°C
- sécher des filtres (0,45µm) à 40°C pendant 30 min ; peser les filtres séchés (P<sub>1</sub>)
- filtrer sous vide la solution
- placer les filtres contenant les polysaccharides à 40°C pendant 30 min ; peser les filtres séchés (P<sub>2</sub>)

$$[\text{Polysaccharides totaux}] = P_2 - P_1 \text{ (mg/l)} \quad (\text{II.14})$$

#### 4.8. Granulométrie laser

Le principe de l'analyse utilise la quantité de lumière laser déviée par les molécules du vin et la mesure de l'angle de cette déviation. Les particules fines dévient une faible quantité de lumière laser suivant des angles de déviation importants, et inversement pour les particules plus grossières. La lumière laser est déviée par les particules rencontrées sur son axe de propagation selon les lois de diffraction, diffusion et réflexion. Les intensités résultantes sont recueillies par des photodiodes puis numérisées. Les mesures de la granulométrie laser des vins additionnés des macromolécules ont été réalisées avec un Zetasizer Nano S (Malvern instruments, Malvern, U.K.) équipé d'un laser type He-Ne (633 nm). Les mesures sont réalisées à 25°C et avec un angle de faisceau incident de 173° (Résultats voir annexe III).

#### 4.9. Mesure de viscosité dynamique

La rhéologie étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps ainsi que de la température. La viscosité dynamique (Pa.s) est la pente obtenue en traçant la courbe de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de vitesse de cisaillement. Les essais ont été effectués avec un rhéomètre à contrainte imposée de type AR-2000 ex (TA instruments), équipé d'une module de mesure à géométrie de couette (double cylindre concentrique). La température est réglée à 20°C. L'essai proprement dit est réalisé en imposant successivement 20 vitesses de cisaillement comprises entre 0,05 s<sup>-1</sup> et 300 s<sup>-1</sup> par pas de 10 s<sup>-1</sup> (Voire annexe IV).

### 5. Culture de levures

Les levures (*Saccharomyces Cerevisiae*) nécessaires à la mise en œuvre de notre étude proviennent d'une culture en milieu synthétique que nous avons réalisée. La levure est un organisme eucaryote dont la performance de multiplication cellulaire par bourgeonnement est essentiellement déterminée par la disponibilité des substrats, la présence d'inhibiteurs et les conditions environnementales. En absence d'éthanol et de métabolites secondaires, les levures sont sensibles à deux facteurs environnementaux principaux : la température et le pH. La température optimale de croissance est autour de 30°C. Ayant pris connaissance de tous ces paramètres, nous réalisons une culture de levures en milieu synthétique. Le milieu de culture synthétique nécessaire à la culture de levures contient différents éléments nutritionnels indispensables à leur multiplication. Ils sont détaillés dans le tableau II.9:

Tableau II.9: Composition du milieu de culture synthétique

Eléments nutritionnels	Concentration (g/l)
Glucose	50
Extrait de levure	1
Acide tartrique	4
Acide malique	3
Sulfate de magnésium	0,4
Dihydrogénophosphate de potassium	2
Sulfate d'ammonium	2

Le pH est ajusté à 3,5 par ajout de soude (10 M). Une fois la solution préparée, elle est stérilisée à l'autoclave pendant 20 minutes à 121°C. Après stérilisation et sous une hotte à flux laminaire, on procède à l'inoculation. Le milieu stérile est transvasé dans les petits erlenmeyer (50 ml) et inoculé par les levures. Tous les erlenmeyer inoculés et fermés, sont ainsi placés à l'incubateur (température = 30° C et rotation de 120 tours/minute) pour promouvoir la croissance.

Le contrôle des cultures se fait par comptage au microscope optique à l'aide d'une cellule de Thoma. La portion centrale de la cellule porte un quadrillage de dimensions connues comportant 256 petits carrés de 1/20mm de côté. Ces 256 petits carrés sont regroupés en 16 grands carreaux. Chaque comptage est réalisé à partir de 5 grands carreaux de la cellule à un grossissement 40. Il faut compter au moins 150 cellules au total sur chaque lame pour obtenir un pourcentage d'erreur inférieur à 10 %. Si on obtient un nombre inférieur à 150 il faut alors compter les 16 carreaux. Si au contraire on obtient un très grand nombre de cellules (> 250), il faut diluer l'échantillon. Le nombre de levures par millilitre présent dans notre milieu sera obtenu après comptage par la relation (II.15) :

$$\frac{\text{Levures}}{\text{ml}} = \frac{(N \cdot 250000 \cdot \text{dilution})}{5} \quad (\text{II.15})$$

Où N est le nombre de cellules comptées. Pour une meilleure réalisation du comptage, le nombre N ne doit pas excéder 250, d'où la nécessité de la dilution.

La concentration de levures obtenue dans les milieux placés à l'incubateur est de l'ordre de 10<sup>8</sup> levures/ml. Le volume transféré aux vins est calculé pour atteindre la concentration de

levures souhaitée ( $10^5$  et  $10^6$  lev./ml) ; par exemple, 1 ml de levain est transféré à 1 l de vin pour avoir une concentration de  $10^5$  levures/ml.

## Références

- [1] J.-M. Desseigne, Microfiltration tangentielle : mises en œuvre en œnologie, Itinéraires de l'Institut Français de la Vigne et du Vin, 19 (2008) 32 pages.
- [2] F. Vaillant, P. Millan, G. O'Brien, M. Dornier, M. Decloux, M. Reynes, Cross flow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction, J. Food Eng. 42 (1999) 215-224.
- [3] F. René, M. Lalande, Momentum and mass transfer during ultrafiltration of dextran with tubular mineral membranes in turbulent flow regime, J. Membr. Sci. 56 (1991) 29-48.
- [4] B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, Desalination 146 (2002) 91-96.
- [5] B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: Analysis through critical flux and osmotic pressure, J. Colloid Interface Sci. 320 (2008) 483-490.
- [6] P. Sudraud, Interprétation des courbes d'adsorption des vins rouges, Ann. Technol. Agric. 7 (1958) 203-208.
- [7] Y. Glories, La couleur des vins rouges, Connaiss. Vigne Vin 18 (1984) 195-217.
- [8] P. Ribéreau-Gayon, E. Stonestreet, Le dosage des anthocyanes dans les vins rouges, Bulletin de la société de chimie 9 (1965) 2649-2652.
- [9] P. Ribéreau-Gayon, E. Stonestreet, Le dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure, Chimie Analytique 48 (1966) 188-192.
- [10] C. Prieur, J. Rigaud, V. Cheynier, M. Moutounet, Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds, Phytochemistry 36 (1994) 781-784.
- [11] S. Preys, J.M. Souquet, E. Meudec, C. Morel-Salmi, V. Cheynier, Development of a rapid quantitative method to analyse proanthocyanidins in red wines, XXII International Conference on Polyphenols, Helsinki (Finland), August (2004).
- [12] L. Usseglio-Tomasset, Les colloïdes glucidiques solubles des moûts et des vins, Connaiss. Vigne Vin 10 (1976) 193-226.



# **Chapitre III: Molécules du vin et colmatage**

## Préambule

Lors des opérations de microfiltration tangentielle du vin et malgré le flux tangentiel, un colmatage progressif des membranes s'installe. Ce colmatage se traduit par une diminution importante des flux de perméation. L'encrassement des membranes durant les opérations de microfiltration tangentielle de fluides biologiques, comme le vin et la bière, est la résultante de phénomènes d'adsorption, de dépôt de surface et/ou en profondeur et de la formation d'un gâteau de filtration par les éléments retenus.

Des études ont été réalisées pour comprendre et minimiser ces phénomènes de rétention. L'analyse des constituants du vin ainsi que des composés retenus par les membranes ont permis d'identifier les molécules du vin susceptibles de colmater les membranes. Le seuil de coupure ainsi que la nature des matériaux membranaires ont été étudiés afin d'obtenir la limpidité et la stabilité microbiologique désirées tout en limitant les interactions produit/matériau et les phénomènes de rétention.

Dans la filière œnologique, les contraintes liées aux besoins de production à l'échelle industrielle (flux de perméation compris entre 50 et 200 l/h.m<sup>2</sup> - faisabilité d'une installation industrielle avec une surface de filtration comprise entre 10 et 120 m<sup>2</sup> - vitesse tangentielle comprise entre 1 et 3 m/s) ont dirigé les recherches depuis quelques années vers l'amélioration des conditions hydrodynamiques et des procédés de décolmatage.

Indépendamment de la nature de la membrane, il est aussi admis que les composés colloïdaux (comme les polysaccharides, les polyphénols, les protéines, etc) ainsi que les particules (comme les levures, les bactéries, les agrégats colloïdaux, etc) sont impliqués dans les phénomènes de colmatage; cependant, à ce jour, les mécanismes et les conditions impliquant un colmatage ne sont pas totalement identifiés pas plus que l'impact individuel de chaque composé qui pourrait contribuer à cette interprétation des phénomènes, et par là même à la limitation de leurs effets néfastes. Ainsi, peu de travaux ont été consacrés au rôle des particules du vin et leur contribution dans la formation d'un dépôt en filtration. Une meilleure compréhension des mécanismes engendrant le colmatage des membranes lors de la microfiltration du vin est donc d'une importance cruciale pour plusieurs raisons; elle permettra de: i) réduire et contrôler l'encrassement des membranes, ii) adapter les conditions opératoires de filtration iii) améliorer les procédures de nettoyage, iv) choisir un matériau membranaire approprié.

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact individuel, puis en mélanges, de certains composés du vin (tanins, pectinss, mannoprotéines et levures) lors des opérations de microfiltration tangentielle du vin. Une identification des mécanismes de colmatage régissant ces filtrations accompagne cette étude. Elle a été menée sur le pilote équipé par une membrane céramique multicanaux (caractéristiques du pilote et de la membrane détaillés dans le chapitre II) en utilisant comme matrice de base un vin rouge filtré (caractéristiques dans la partie. II.2) additionné de molécules colmatantes.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- III.1 : Cette partie sera présentée sous forme d'un article scientifique qui sera soumis à Separation and purification technology. Les objectifs sont de déterminer l'impact individuel des tanins, des pectinss, des mannoprotéines et des levures sur le colmatage de la membrane céramique lors des opérations de microfiltration tangentielle ainsi que la caractérisation des mécanismes de colmatage impliqués dans les filtrations précédentes. Pour y parvenir, nous utiliserons les modèles classiques de colmatage gouvernés par une équation mathématique commune :  $\frac{d^2t}{dV^2} = . \left(\frac{dt}{dV}\right)^n$ . Cette démarche est novatrice par rapport aux études déjà menées sur la microfiltration tangentielle appliquée aux vins; en effet, seul le modèle des résistances en série a jusque-là été utilisé.
- III.2 : Cette partie sera consacrée à l'étude de l'impact des mélanges de molécules (utilisées individuellement dans la partie III.1) sur le colmatage.

# Partie III.1

**Article à soumettre à Separation and purification technology**

## **Individual impact of wine components on multichannel ceramic membrane fouling during cross-flow microfiltration: Analysis of fouling mechanisms**

### **Abstract**

The aim of this study was to investigate the individual impact on wine molecules as tannins, pectins, mannoproteins and yeasts on multichannel ceramic membrane fouling during wine cross-flow microfiltration. The characterisation of fouling mechanisms involved in the previous filtrations was realized by using the classical fouling models and the analysis of the total resistance curves. It was shown that the obtained initial fluxes are dependant of the nature of studied molecules and their concentration. According to their increasing effect on permeate flux decline, the studied wine components could be ranked as : yeasts < mannoproteins < tannins < pectins. During the filtration of wine added with tannins, it was found that the filtrations were governed by the cake layer formation mechanism. The presence of pectins caused the formation of gel-type layer which is found to be compressible with high pressures. For wines added with mannoproteins filtrations, it was shown that there is a threshold concentration above it a plateau value of permeate flux is obtained. It was also found that dilute suspension of yeasts didn't form a cake at the membrane surface. At last, the initial turbidity of the solutions cannot be used as predictive tools to membrane performances during wine filtration.

Keywords: Cross-flow microfiltration, wine, tannins, pectins, mannoproteins.

## 1. Introduction

Clarifying wines using membrane filtration has begun to set up in oenology sector since the mid 1980's [1]. Compared to the conventional clarification process such as centrifugation, filtration on sheets and diatomaceous earth filtration..., cross-flow microfiltration can bring the following benefits: *i)* combination of clarification, microbiological stabilization and sterile filtration in one single continuous operation; *ii)* reducing wine loss and energy costs by substitution of several traditional filtrations; *iii)* elimination the use of diatomaceous earth, thereby, reducing production costs and the problem of waste disposal leading to an improve in hygiene and work safety; *iv)* highly automated processes reducing costs and possibility of data recovery [2].

Unfortunately, a main problem occurs in practical application of cross-flow microfiltration in wine industry which is membrane fouling. It manifests by the reduction of permeate flux with time, caused by the wine components. This has caused difficulties in obtaining an economical flux rate and good production.

When filtering a fluid of biological origin as wine and considering its complexity, membrane fouling can be attributed to three different mechanisms: *i)* concentration polarization and subsequent cake layer formation, *ii)* adsorption of solutes on to the membrane surface and pore walls, *iii)* blockage of pores [2,3]. The model of concentration polarization is no longer applicable to the microfiltration of wine because the fluid contains macromolecules and particles which have low diffusion coefficient. Therefore, back diffusion of components from the membrane surface into the bulk solution is slow and cannot counterbalance the convective mass transport towards the membrane.

Membrane fouling could also be divided according to its location relative to the membrane structure:

- *Internal fouling* is caused by the adsorption and deposition of small particles and macromolecules within the internal structure of the pores;
- *External fouling* is caused by the deposition of large macromolecules and particles on the top of membrane surface.

Works concerning wine cross-flow microfiltration highlighted that wine macromolecules as polyphenols, polysaccharides and proteins as well as wine particles as yeast, bacteria and cell

debris are responsible of membrane fouling [3-6]. Many researchers have demonstrated the negative effect of wine polysaccharides and polyphenols on the permeation flux especially by adsorption of these molecules on membrane materials [3,4,7]. A recent study [7] had provided evidence that different membrane materials exhibit different levels of adsorption of typical foulants in wine such as polysaccharides and polyphenol. Adsorption of these components is less on hydrophobic membrane than on hydrophilic membrane.

Belleville et al. [4] attributed the fouling of an alumina membrane mainly to polysaccharides. Researchers noticed that the membrane fouling by a given wine is not directly related to its total polysaccharides content but rather to the composition, structure of these polysaccharides and the balance between different groups of polysaccharides.

In the first studies, the participation of phenolic compounds to membrane fouling was highlighted by the red colour of membrane at the end of the filtration [2]. The involvement of wine polyphenols in the membrane fouling was been identified by washing the fouled membrane with acidified methanol. Significant increases in permeability were obtained. According to Czekaj et al. [8], while filtering two white wines having the same initial turbidity, the different polyphenol concentrations of these 2 wines may explain the different performances observed during filtration.

In wine filtration, the effect of wine proteins on membrane fouling was a little studied. This is due to their elimination before filtration by fining with bentonite especially in white wines. The impact of wine proteins on membrane fouling was elucidated by eliminating them from wine through fining with bentonite [5,9] or adsorption on zirconium oxide column [5].

Only little also is known about the impact of wine particles on membrane fouling. It was shown that a reversible deposit is always formed during the filtration of wines containing only yeasts. Boissier et al. [6] showed that, among wine particles, lactic bacteria and colloidal aggregates tend to govern the membrane fouling more than yeasts.

There have been numerous attempts to reduce membrane fouling by mechanical (back-flushing, back-pulsing and cross-flushing) and chemical cleaning. These steps are time consuming and adding up mechanical and chemical stress to the filtration devices resulting in a loss of capacity and efficiency of the equipment. However, these techniques seem to be inefficient within the first 15 minutes of filtration (in situ observations on industrial equipment) depending on wine composition, treatments and operating conditions. Also, a

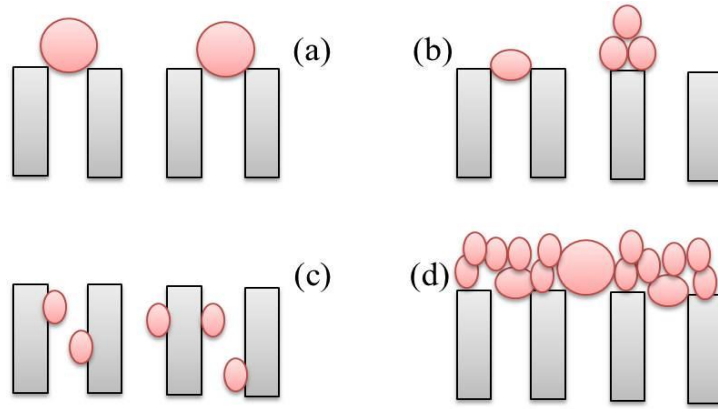
main difficulty of wine cross-flow microfiltration is the non-reproducibility of pilot performances. The complexity of wine composition plays a major role and depends on technological operations during the wine elaboration. The molecules/molecules and molecules/membrane interactions make the situation more complicated. To avoid or reduce membrane fouling, it is extremely important to identify the fouling elements and the mechanisms that govern the process. A better understanding of the mechanisms whereby fouling is formed during wine microfiltration may lead to be in position to control fouling or reduce it, to improve cleaning procedures and adapt the process to the product to be filtered. Nowadays, substances like polysaccharides and polyphenols and large particles are identified to be involved in the fouling process. However, studies to evaluate the contribution of each class of components present in the wine and the respective involved mechanisms in membrane fouling are still lacking. So, the aim of the present work was to investigate the relative impact of polyphenols (especially tannins), polysaccharides (pectins and mannoproteins) and yeasts on multichannel ceramic membrane fouling during a red wine cross-flow microfiltration. Also, resistance in series model and classical filtration laws were used in order to analyze membrane fouling and identify the fouling mechanisms.

## 2. Theory

In this section, the clogging phenomena (adsorption, particle capture, deposit formation and biofilms) leading to the deposition of fouling material in/on the membranes are distinguished from the mechanisms limiting the transfer of material which they induce. The filtrations of complex solutions are characterized by the coexistence of different mechanisms whose relative contributions depend on the nature of the filter media, operating conditions and fluid characteristics. However, modeling the fouling phenomena allows the representation of fairly simple mechanisms to assist in the thinking of for further practices. In fact, modeling is quite accurate to what is observed with microscopy techniques.

Usually, flux decline kinetics can be analyzed in terms of four empirical models or blocking laws originally developed by Hermans and Bredée [11] and reviewed by Hermia [12]. According to these models, four mechanisms are identified to reduce flow rate through the membrane (Fig. III.1.1): (a) sealing the pore of the membrane (complete blocking), (b) partial blocking of pores (intermediate blocking), (c) internal pore blocking (standard blocking) and (d) formation of a deposit on the membrane surface (cake formation).





**Figure III.1.1: Illustration of the fouling mechanisms considered by the blocking laws.**

These models have been developed for dead-end filtration with membranes having identical circular pores (identical pore diameter and length). The parameters considered by these models have a physical meaning and contribute to the comprehension of the mechanisms of membrane fouling. The four models are based on the laws of constant pressure filtration and can be described by a common mathematical equation (III.1.1):

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (\text{III.1.1})$$

The representation of this equation in logarithmic scale gives directly the value of the obtained slope (n). The exponent n (blocking index) characterizes the filtration mechanism while k (resistance coefficient) allows the evaluation of the characteristic parameters of the retained model.

*i) Complete pore blocking ( $n=2$ ) [13-15]*

According to this model, each molecule, bigger than the pore diameter, is retained at the surface of the membrane and blocks completely the pores entrance. Moreover, the molecules never settle on other molecules which have previously been deposited. The linearized form of this model is presented by equation III.1.2:

$$\ln J = \ln J_0 - K_c t \quad (\text{III.1.2})$$

The parameter  $K_c$  can be expressed in terms of the blocked surface of the membrane per unit of filtered volume that flow through the membrane ( $K_A$ ) and the initial permeate flux ( $J_0$ ) using the following equation:

$$K_c = K_A J_0 \quad (\text{III.1.3})$$

Therefore, the active membrane surface is reduced over time as a consequence of its pores being completely blocked.

*ii) Standard blocking model ( $n=3/2$ ) [13-15]*

This model considers that the inner pores walls are covered gradually and uniformly by molecules smaller than pore size. This decreases the pore volume proportionally to the filtered volume. Therefore, the cross-section of the pores decreases over time. The linearized form is given by the equation (III.1.4)

$$\frac{1}{J^{1/2}} = \frac{1}{J_0^{1/2}} + K_s t \quad (\text{III.1.4})$$

The parameter  $K_s$  can be expressed in terms of the cross section blocked surface per unit of total volume that flow through the membrane ( $K_B$ ), the initial permeate flux ( $J_0$ ), the membrane surface blocked at time  $t$  ( $A$ ) and the initial membrane surface ( $A_0$ ) according to equation (III.1.5):

$$K_s = 2 \frac{K_B}{A_0} A J_0^{1/2} \quad (\text{III.1.5})$$

This model is often used to define the mechanism due to the adsorption of molecules on the inner wall of the membranes and adhesion of these molecules on each other.

*iii) Intermediate pore blocking model ( $n=1$ ) [13-15]*

As well as the complete blocking model, this model assumes that the molecules block the entrance of the pores. But, it considers also that molecules can settle on others previously retained by the membrane. This means that not all molecules approaching the surface of the membrane block a pore entrance. The linear form of this model is expressed by the following equation:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i t \quad (\text{III.1.6})$$

The parameter  $K_i$  is expressed according to the blocked surface of the membrane per unit of total volume that flow through the membrane ( $K_A$ ). The active membrane surface decreases over time. Therefore, the probability of a molecule to block a pore decreases continuously over time. So  $K_i$  is expressed by the equation (III.1.7)

$$K_i = K_A \quad (\text{III.1.7})$$

iv) Cake filtration model ( $n=0$ ) [13-15]

According to this model, a deposit or cake is formed on the membrane surface by the retained molecules which are considered bigger than pores diameter. Cake thickness increases over time due to the stacking of molecules on the membrane surface. The equation of the linearized form is:

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_g t \quad (\text{III.1.8})$$

The parameter  $K_g$  is function of cake surface per unit of total volume which flow through the membrane ( $K_D$ ); the hydraulic resistance due to the cake formation ( $R_g$ ); the initial flux ( $J_0$ ) and the membrane hydraulic resistance ( $R_m$ ). This parameter is expressed by the following equation:

$$K_g = 2 \frac{K_D R_g}{J_0 R_m} \quad (\text{III.1.9})$$

All these models and their characteristic and linearized equations are summarized in table III.1.1

**Table III.1.1: The blocking models and their schematic representation**

Model	Characteristic equation	Linearized form	$k$
<b>Complete blocking</b>	$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_c \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^2$	$\ln J = \ln J_0 - K_c t$	$K_c = K_A J_0$
<b>Standard blocking</b>	$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_i \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^{3/2}$	$\frac{1}{J^{1/2}} = \frac{1}{J_0^{1/2}} + K_s t$	$K_s = 2 \frac{K_B}{A_0} A J_0^{1/2}$
<b>Intermediate blocking</b>	$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_s \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^1$	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i t$	$K_i = K_A$
<b>Cake filtration</b>	$\frac{d^2 t}{dV^2} = K_g \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^0$	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_g t$	$K_g = 2 \frac{K_D R_g}{J_0 R_m}$

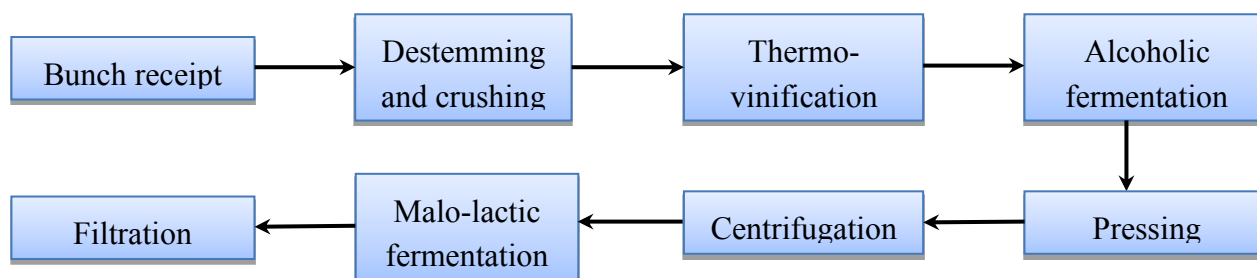
Generally in the literature, experimental data for the flux decline have been often analyzed using the linearized forms. Most of the time, the model which best fit the experimental data is claimed to depict the fouling phenomena. However, filtration of the complex media is known to be the place of the coexistence of different fouling mechanisms. For that, the use of the

common equation (III.1.1) offers the possibility to represent the four models of blocking in a single log-log plot where the  $\log(dt/dV)$  represents the hydraulic resistance and  $\log(d^2t/dV^2)$  the variation of the resistance with the filtered volume. This plotting will help us to determine whether the coexistence of mechanisms during of the investigation of the impact of wine molecules.

### 3. Materials and methods

#### 3.1. Red wine

The red wine used in the present study was elaborated in 2008 at the cooperative cellar of Rabastens (France) with Duras, Fer Servadou and Syrah grape varieties. The operations steps to elaborate this wine are presented in figure III.1.2.



**Figure III.1.2: Vinification scheme used to elaborate the red wine**

In the cellar, a filtration was performed in a cross-flow microfiltration pilot plant using organic membrane with a pore size of 0.2  $\mu\text{m}$ . When received, the wine is analyzed and maintained at 4°C until experiments in order to reach tartrate stabilization and to prevent microorganisms' development. Before using the wine for filtration experiments, a preliminary filtration is performed using the pilot and membrane described in paragraph 3.4 in order to eliminate potassium tartrate crystals and precipitates. This final step allows obtaining the filtered wine (FW). The characteristics of the filtered wine are following: 12% as alcohol content, 3.6 as pH, 0.6 g/l as sugars (glucose + fructose) and 0.1 g/l as malic acid.

#### 3.2. Chemicals and yeast culture

Tannins (Biotan<sup>®</sup>), used as a model of wine tannins, were purchased from Laffort (Bordeaux, France). These tannins are proanthocyanidic tannins extracted from grape skin with instantaneous dissolving. They were added to the wine (FW) with the concentrations of 1.25 g/l and 2.5 g/l. Pectins from citrus fruit were used as a model for grape polysaccharides. They

were purchased from Sigma-Aldrich (Lyon, France) and used at a concentration of 0.25 g/l and 0.5 g/l. Mannoproteins (Mannostab<sup>®</sup>) were purchased from Laffort and added to the wine at concentrations of 0.1 g/l and 0.2 g/l as a model of yeast polysaccharides. The concentrations of added molecules are chosen according to those found in wine and identified in the literature [16,17].

Yeasts (*Saccharomyces cerevisiae*) used in this study were grown in a synthetic medium as mentioned by Nehme et al. [18]. The cultures were carried out at 30°C with stirring at 120 RPM in Erlen-Meyer flasks. The yeasts concentration was controlled twice per day by counting under a microscope using a hemocytometer till obtaining a concentration of 10<sup>8</sup> cell/ml. 10 ml of culture were then transferred to 10 L of FW in order to obtain the desired concentration of 10<sup>5</sup> cell/ml.

### 3.3. Wine analytical

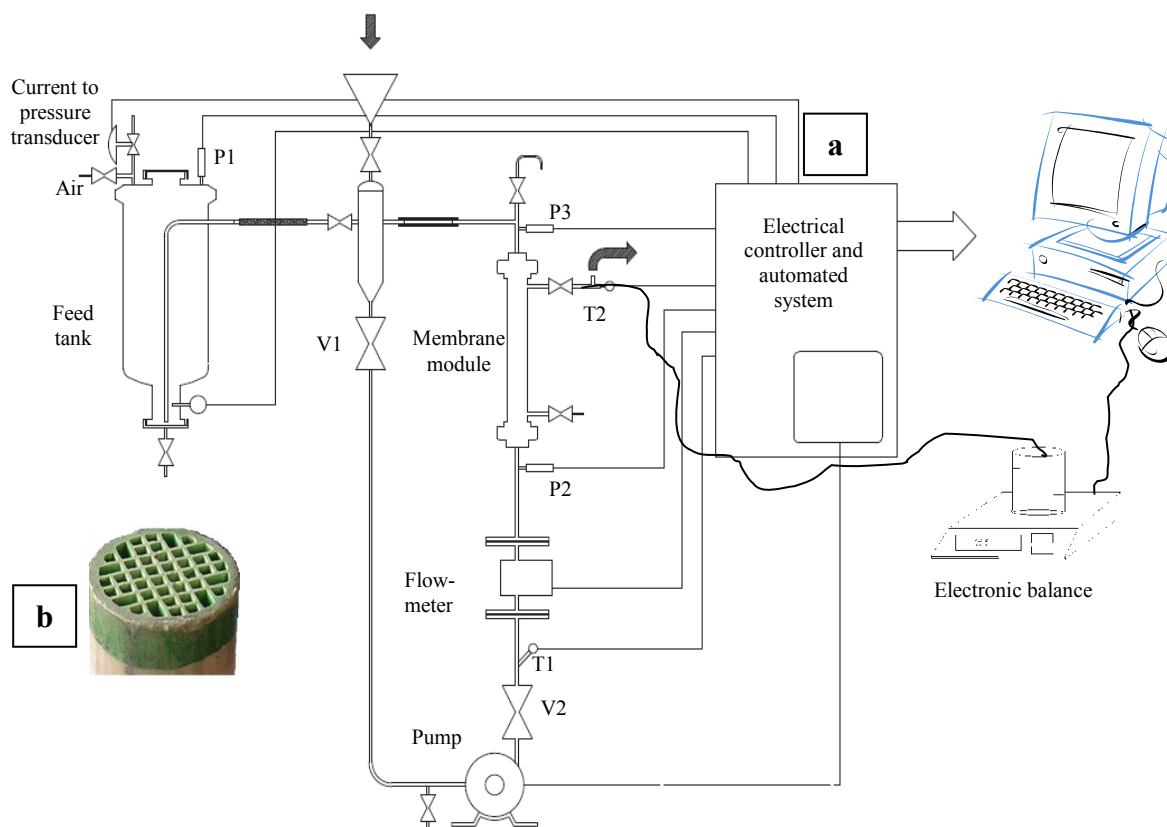
Spectrophotometric analyses were carried out on an Agilent 8453 UV/VIS spectrophotometer. Total polyphenols in wine were estimated by the Total Polyphenol Index (TPI) using the absorbency at 280 nm and under 1 cm optical path. Colour Intensity (IC) is the sum of optical densities at 420 nm, 520 nm and 620 nm under 1 mm optical path. Total polysaccharides were determined using the modified Usseglio-Tomasset method based on the precipitation of the polysaccharides with ethanol [19]. Total anthocyanins were determined according to Ribéreau-Gayon method using the sodium bisulphite [16]. Total tannins were also determined according to Ribéreau-Gayon method by transforming the proanthocyanidins into anthocyanidins [16]. Tannins were also analysed using the method of thioacidolysis described by Preys et al. [20]. The measurements were performed with a UHPLC (DIONEX, Ultimate 3000 RSLC) and the used column was a Kinetex<sup>®</sup> PFP (Phenomenex). pH, % of alcohol, malic acid, glucose and fructose concentration were determined on the wine by FTIR spectroscopy (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy). Mannoproteins were determined using the total polysaccharides method. Wine viscosity is determined with a controlled-stress rheometer (AR-2000 ex). Turbidity measurements (NTU) were performed with a Eutech TN-100 turbidimeter (Eutech instruments, Singapore).

### 3.4. Cross-flow microfiltration pilot

The filtrations were performed with a wine filtration pilot system (Fig. III.1.3-a) designed especially for this study and built by “Le materiel Pera” Company (Florensac, France). The

equipment consists of a 10 litres stainless steel feed tank connected to a circulation loop. This latter includes a centrifugal pump, an electronic flow-meter for the measure of the axial feed flow rate, 2 temperature sensors and 2 pressure sensors located, at the inlet ( $P_2$ ) and at the outlet ( $P_3$ ) of the membrane module. The circulation of the wine from the tank to the loop is provided by the pressurized air while its circulation in the loop is insured by the centrifugal pump. A digital balance, connected to the system, was used to measure the permeate masses. A data acquisition system, allowing the continuous monitoring of pressures, temperatures and permeate masses, was connected to the microfiltration pilot. Transmembrane pressure ( $\Delta P$ ) was calculated as  $\Delta P = (P_2 + P_3) / 2$ .

The microfiltration module contains a multi-channel (44) ceramic membrane (BK-Kompact, Novasep, France) shown in figure III.1.3-b with average pore diameter of  $0.2 \mu\text{m}$ . The total active membrane surface was  $0.118 \text{ m}^2$ , with an external diameter of 25 mm. The membrane is constituted of  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  layers lied on monolithic  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  support layer.



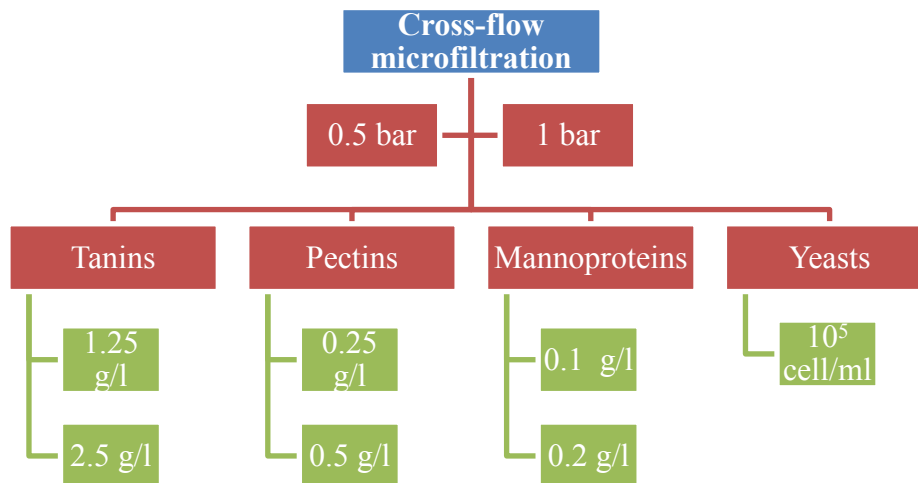
**Figure III.1.3: a) Scheme of the experimental setup used in this study. b) The configuration of the multi-channel ceramic membrane (P = pressure sensor; T= temperature sensor).**

### 3.5. Microfiltration experiments procedure

#### 3.5.1. Cross-flow filtrations

Cross-flow microfiltration experiments were realized in order to investigate the respective impact of tannins, mannoproteins, pectins and yeasts on membrane fouling. Figure III.1.4 summarize all conducted experiments and the imposed conditions. The experiments consisted in constant TMP microfiltration runs. Each solution is filtered at two different pressures: 0.5 and 1 bars. The impact of the different added molecules was studied for two different concentrations.

All experiments were carried out with 10 L of the interest suspension. This volume was chosen in order to keep the volumetric reduction ratio (VRR) lower than 1.6. The solution to be filtered is placed in the feed tank and the circulation loop in order to expel the air inside the loop. The flow velocity is fixed at 2 m/s that is conventionally used in wine filtration (without damaging wine), corresponding to Reynolds number equal to 2306 and 12.1 Pa as wall shear stress. According to Renée and Lalande [21], the value of Reynolds number corresponds to laminar flow regime.

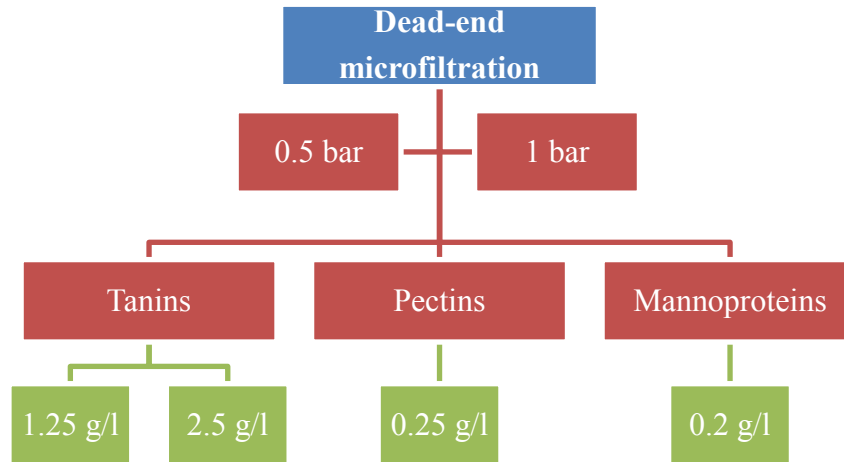


**Figure III.1.4: A summary of cross-flow microfiltration experiments.**

#### 3.5.2. Dead-end filtrations

In order to identify the fouling mechanisms, dead-end filtrations were carried out on the same membrane and in the same pilot depicted in figure III.1.3. To run in dead-end mode with this pilot, the pump was stopped and the valves  $V_1$  and  $V_2$  were closed. The circulation of the wine in the pilot is only provided by the pressurized air. Experiments were performed with 10

L of solution. The tested solutions and transmembrane pressures in dead-end mode are summarized in figure III.1.5.



**Figure III.1.5: A summary of dead-end microfiltration experiments**

### 3.5.3. Chemical cleaning

After each experiment, a 7 steps procedure of chemical cleaning is adopted to regenerate the membrane. This procedure is summarized in table III.1.2. The initial permeability of the used membrane is 1050 l/h.m<sup>2</sup>.bar (3 x 10<sup>-4</sup> m/s.bar). The membrane permeability is checked with osmotic water after chemical cleaning and must be equal or above 900 l/h.m<sup>2</sup>.bar (2.5 x 10<sup>-4</sup> m/s.bar) (at 20-22°C). If this permeability is not reached, several chemical cleaning are then needed to regenerate the membrane and to reach the desired reference permeability of the membrane.

**Table III.1.2: Chemical cleaning procedure after filtration experiment**

Step	Action
1	Rinsing membrane with water (5 min) / drain
2	Rinsing membrane with warm water (45-50°C) + 0.5% NaOH (10 min) / drain
3	Rinsing membrane with hot water (75-80°C) + 2-4% NaOH (15 min) / filtration
4	Rinsing membrane with warm water (45-50°C) (10 min) / filtration
5	Rinsing membrane with water (20-25°C) + 0.2 % citric acid (10 min) / filtration
6	Rinsing membrane with water (20°C) (5 min) / filtration
7	Measuring permeability with pure water



## 4. Results and discussion

### 4.1. Impact of wine molecules

#### 4.1.1. Filtered Wine

Before elucidating the impact of added molecules on filtration performances, the filtered wine (FW) was tested alone. This part will be presented separately from other results because the obtained fluxes with FW overwhelmed the results obtained with FW + added molecules and no difference can be seen between these latter, if all results are plotted together. The permeate flux curves during the filtration of FW are reported in figure III.1.6. A little decrease in permeate flux is observed for both tested pressures. The average permeate flux at 1 bar about  $1.8 \times 10^{-4}$  m/s while it is about  $0.83 \times 10^{-4}$  m/s at 0.5 bar. These figures indicate that a weak fouling occurs event during the filtration of filtered wine otherwise they would be proportional.

Decline in permeate flux is mainly due to the adsorption of wine compounds on membrane material because the filtered wine doesn't contain particles or large macromolecules susceptible to form a deposit on membrane surface. This was checked by measuring the turbidity which was equal to 0.1 NTU. To highlight the adsorption mechanism, the membrane was immersed in FW for 24 hours and the water permeability was checked before and after immersion. A decrease about 10% of membrane permeability was measured. The adsorption mechanism was also proposed by Vernhet et al. [22] to explain membrane fouling during filtration of a permeate of a red wine.

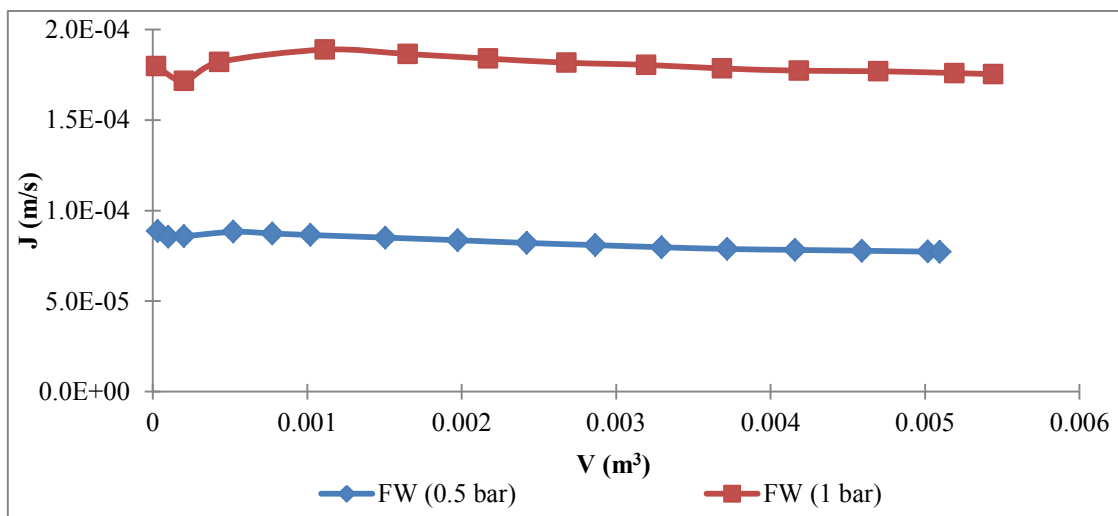


Figure III.1.6: Permeate flux profiles of FW at 0.5 and 1 bar.

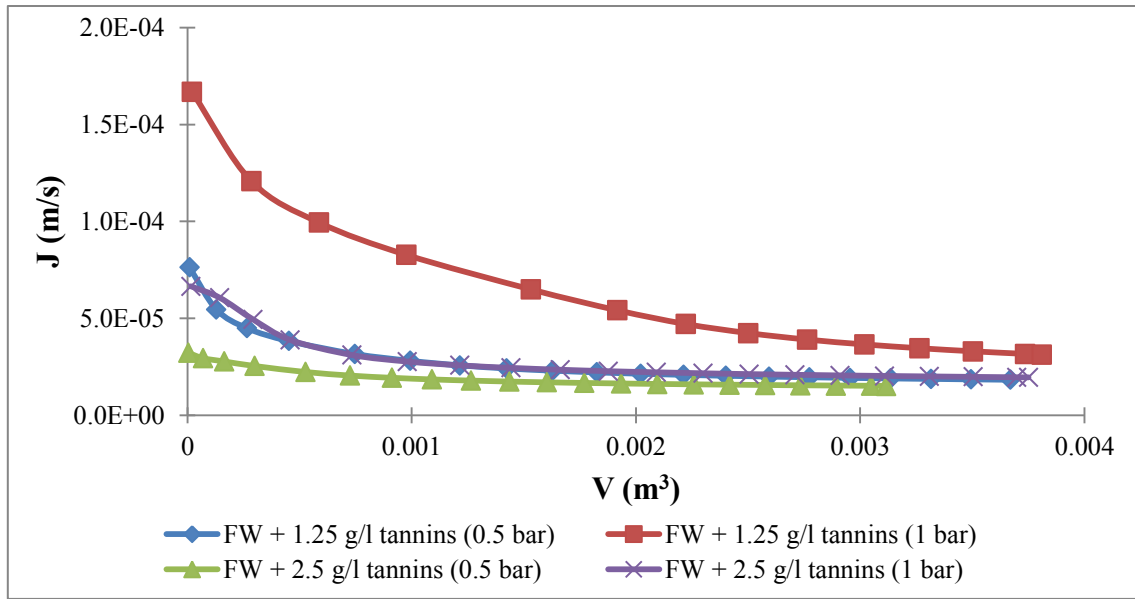
For the following results analysis, this 10% variation due to adsorption will be considered in the error range of the flux measurements. Moreover this value has been obtained after 24 hours of wine membrane contact while all the following experiments won't last more than 80 minutes.

After the four next paragraphs devoted to the filtration versus filtered volume of several wine solutions, a last fifth paragraph will focus on the initial flux values for all these solutions.

#### 4.1.2. Impact of added tannins

The impact of wine tannins was studied at 2 concentrations: 1.25 g/l and 2.5 g/l. Each solution was filtered at 2 different transmembrane pressures ( $\Delta P$ ): 0.5 and 1 bar. Figure III.1.7 shows experimental data for the permeate flux as a function of filtered volume for wines added with different concentrations of tannins. It can be seen that the lower permeate flux ( $1.9 \times 10^{-5}$  m/s) was obtained with wines containing 2.5 g/l tannins. The impact of tannin concentration is noticeable while observing flux decreases. Wines containing 1.25 g/l tannins present higher fluxes than those containing 2.5 g/l tannins. Czekaj et al. [8] showed while filtering two white wines having the same initial turbidity, the different polyphenol concentrations of the 2 wines may explain the different performances observed during filtration.

It may also be observed that the permeate flux almost at the beginning of the filtrations, increased with an increase in  $\Delta P$ . This result can be expected because a higher filtration driving force is caused by increasing the  $\Delta P$ . The initial permeate flux increased from  $8 \times 10^{-5}$  m/s at 0.5 bar to  $1.8 \times 10^{-4}$  m/s at 1 bar for wines containing 1.25 g/l tannins and from  $3.2 \times 10^{-5}$  m/s (0.5 bar) to  $6.6 \times 10^{-5}$  m/s (1 bar) for solutions containing 2.5 g/l tannins. In other hand, the permeate fluxes seem to stabilize at  $2 \times 10^{-5}$  m/s whatever the filtration conditions. This fact could be explained by the stabilization of the permeate flux by the cross-flow velocity independently of the transmembrane pressure.

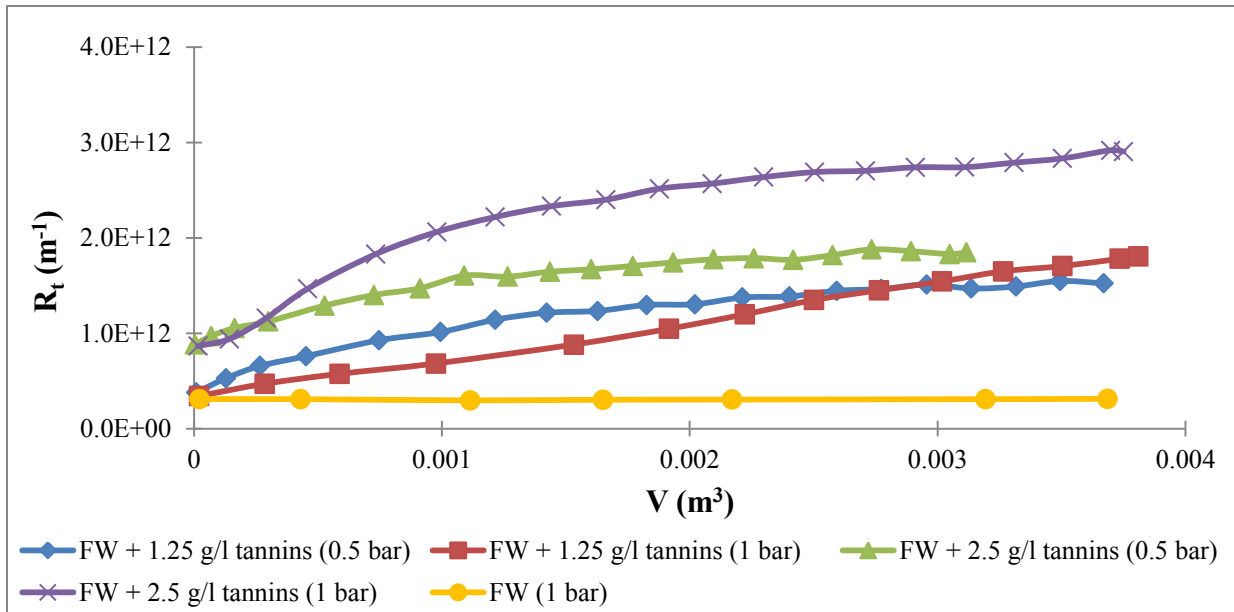


**Figure III.1.7: Variation of permeate flux during cross-flow microfiltration of wines loaded with different concentrations of tannins at different transmembrane pressures**

The filtrate flux data as shown in figure III.1.7 are converted into resistance by using Darcy's law for constant  $\Delta P$  (eq. III.1.10):

$$R_t = \frac{P}{J} \quad (\text{III.1.10})$$

where  $J$  is the permeate flux,  $\mu$  is the permeate viscosity and  $R_t$  is the sum of the membrane resistance and the fouling resistance. The obtained data are plotted in Fig. III.1.8 as total resistance versus filtrate volume. The total resistance, whatever the filtration conditions, increases with a gradual decrease in slope during filtrations. Regarding more precisely the curves and according to Tracey and Davis [23], the external fouling (pore blocking or cake formation leads to decreasing slope and quasi steady state of the resistance) is the dominant fouling mechanisms for filtrations of wines containing 2.5 g/l of tannins. The filtration of wine containing 1.25 g/l tannins at 0.5 bar is presenting the same mechanism. But the filtration of the same solution, 1.25g/l, at 1 bar is suggesting a shift from one mechanism to another and didn't reach a quasi-steady state of the resistance.



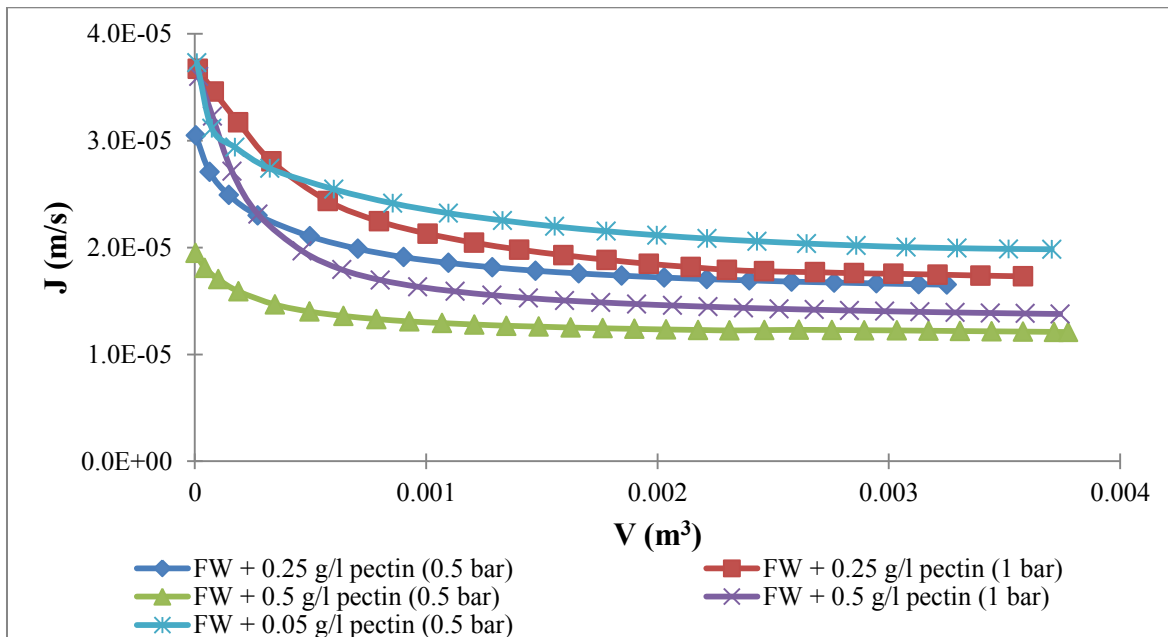
**Figure III.1.8: Effect of tannins concentration and transmembrane pressure on total resistance**

The contribution of tannins concentration and the  $\Delta P$  can be evaluated while plotting the total resistance versus filtered volume: at a given  $\Delta P$ , an increase in tannins concentration led to a higher resistance while at the same concentration of tannins, the pressure impact is greater as the concentration is high. This observation may be explained by the increase of collisions probabilities between tannins molecules forming bigger molecules, as the convective flux increased with pressure as far as the concentration increases. In fact, tannins have colloidal behaviour in wines and are unstable in wines which explain the changeable properties of tannins [16,24]. During filtration, when increasing the  $\Delta P$ , a gradient of the tannins volume fraction may appear from the suspension bulk to the surface of the membrane, which can cause aggregation and eventually pore blocking and cake filtration in the neighbor of the membrane.

#### 4.1.3. Impact of added pectins

Figure III.1.9 shows experimental data for the permeate fluxes as a function of filtered volume during constant  $\Delta P$  (0.5 and 1 bar) cross-flow microfiltration for wines containing pectins at different concentrations (0.25 and 0.5 g/l). Transmembrane pressure seems to only affect the initial permeate flux. At the end of the filtrations, no real differences have been noticed in term of permeate flux when increasing the transmembrane pressure. Results showed a severe fouling comparing to filtrations with FW alone. The presence of pectins had a noticeable influence even from the first seconds of filtration independently of pectins concentration. This assumption was confirmed by a last trial with the pectins concentration

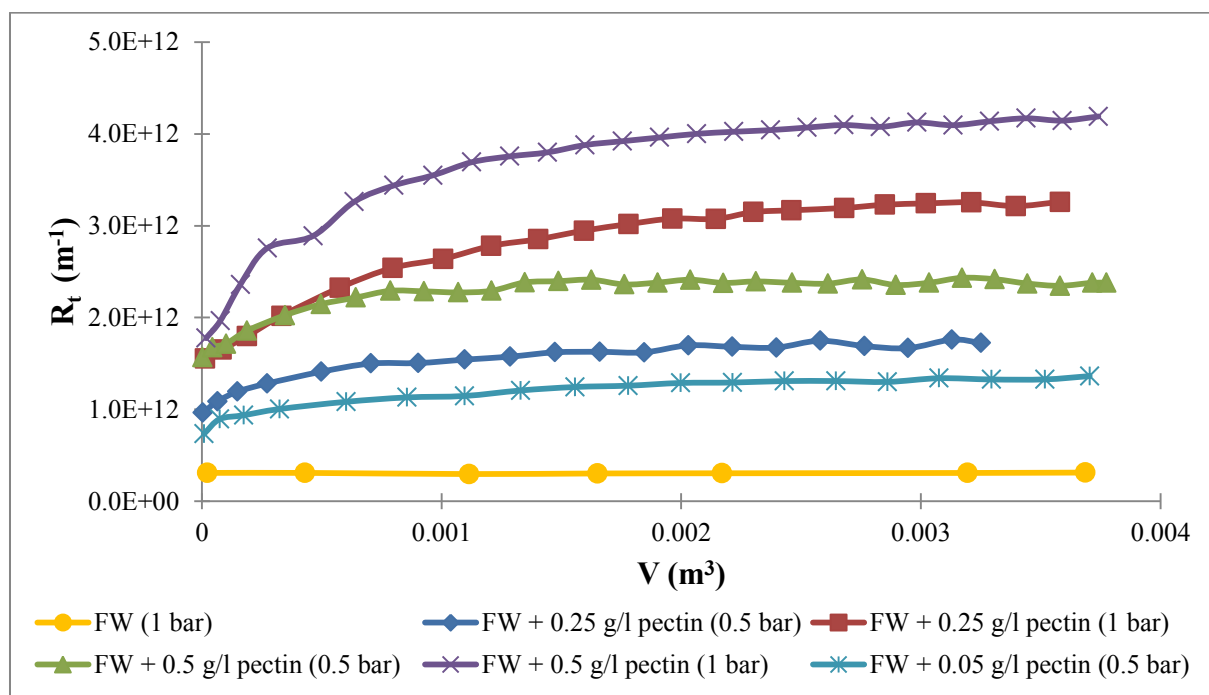
divided by 5 (0.05 g/l) compared to the initial lowest tested concentration (0.25 g/l). The higher initial flux obtained is  $3.8 \times 10^{-5}$  m/s for wines containing 0.25 g/l pectins which is nearly twice lower than those obtained with FW ( $0.83 \times 10^{-4}$  m/s) at 0.5 bars. Mean permeate flux observed for wines containing pectins are ranging between 75% (0.05 g/l) and 85% (0.5 g/l) lower than the mean permeate flux of the FW at 0.5 bar.



**Figure III.1.9: Permeate flux versus permeate volume data obtained during cross-flow microfiltration of all wines added with pectins.**

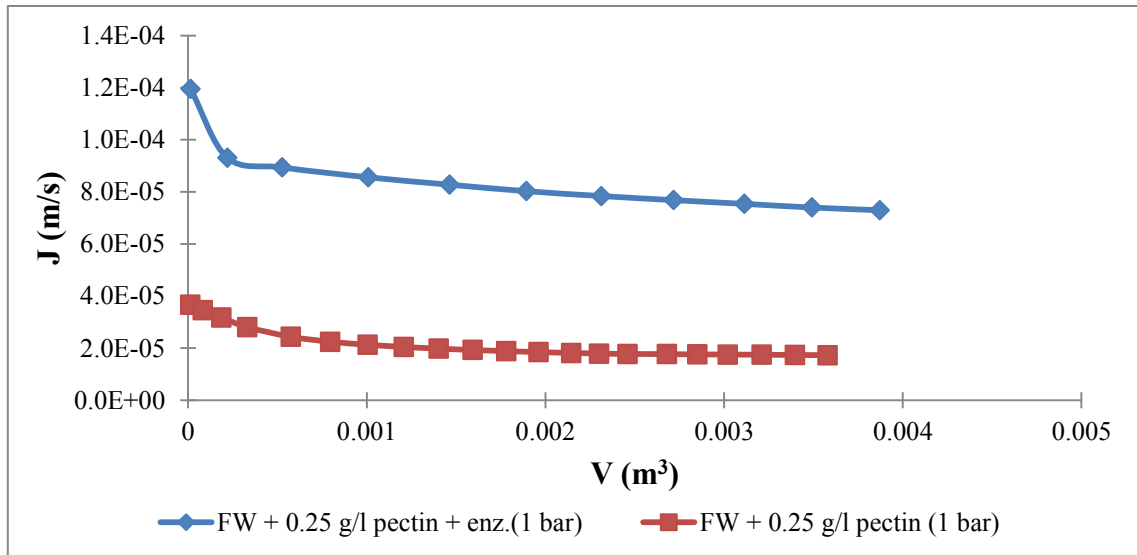
The permeate flux data shown in figure III.1.9 are converted into total resistance and plotted as total resistance versus volume in figure III.1.10. The total resistance of all wines added with pectins increases with a gradual decrease in slope which means that an external fouling is taking place. The total resistance behaviour for all filtrations doesn't contain any point of inflection or concavity upwards. So, the mechanism proposed to explain membrane fouling appears to be an immediate fouling of the pores and a growing pectins layer on the top surface of the membrane. This mechanism seems to be in accordance with several other works dealing with pectins but not specific to wine [25-27]. The experimental data clearly show that the total resistance increases with an increase in pectins concentration and transmembrane pressure. At 1 bar, wine containing 0.5 g/l pectins reached a total resistance 10 times higher than that obtained with FW at the same pressure. The effect of transmembrane pressure is clearer when plotting the total resistance. For wines containing 0.25 and 0.5 g/l pectins, an increase in  $\Delta P$  from 0.5 to 1 bar doubled approximately the total resistance. At high  $\Delta P$ , the

rate of deposition of pectins would be high leading to a thick deposit. The high pressure may also compress the deposit into a denser fouling layer.



**Figure III.1.10: Total resistance during wines containing pectins at different concentrations (0.05, 0.25 and 0.5 g/l) and transmembrane pressure (0.5 and 1 bars).**

In order to enhance permeate flux, several enzyme preparations are available in wine industry; all of them have pectolytic activity (hydrolysis of pectins). In literature, many authors have indicated the positive effect of pectolytic enzymes on wine filterability [28, 29]. In this study, we tested a commercial preparation Endozym Rouge<sup>®</sup> (produced by Pascal Biotech, France - distributed by AEB group, Italy). Wine containing 0.25 g/l pectins was added with enzyme at a concentration of 4 g/hl and stored for 24 hours at 20°C before use. The impact of the added enzyme is shown on figure III.1.11. An increase in permeate flux is observed when adding enzymes to reach a gain of 200% when filtered volume reached 0.0035 m<sup>3</sup>. In fact, the enzymatic preparation has several pectolytic activities as: pectinase, polygalacturonase, pectinesterase and beta-glucosidase. All these pectolytic activities break down the long chain of pectins into small ones which improve clarification and wine filterability [28,29].



**Figure III.1.11: Impact of adding enzymes on filtration performances**

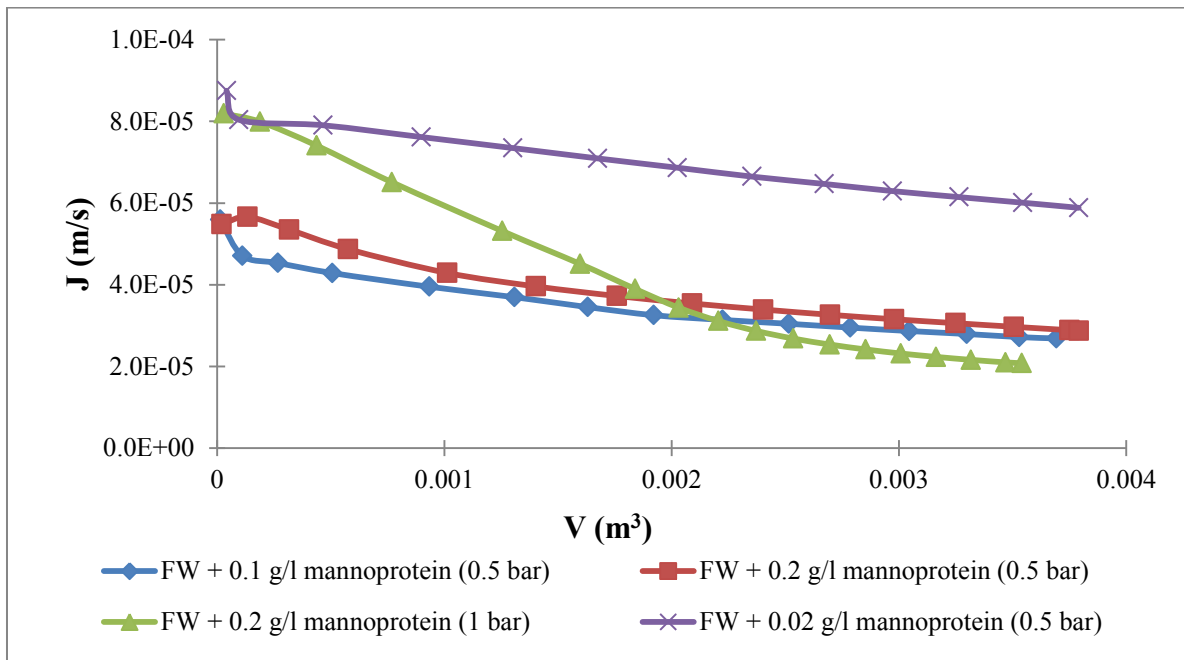
#### 4.1.4. Impact of added mannoproteins

Mannoproteins are polysaccharides originating from the yeast cell wall. Between wine polysaccharides, it was shown that mannoproteins play a crucial role in membrane fouling during wine filtration [30]. In this last cited paper, while filtering model wine solutions added with different concentrations in mannoproteins on polyethersulfone (PES) membrane (0.08  $\mu\text{m}$ ), authors reported a plateau value of 100 mg/l mannoproteins above which permeate flux become independent of concentration.

In the following experiments, the aim was to describe the behaviour of a wine – mannoproteins solutions on a ceramic membrane with a mean cut-off of 0.2  $\mu\text{m}$ . In a first time, the behaviour of mannoproteins was investigated using wines added with mannoproteins at concentrations of 0.1 and 0.2 g/l at 0.5 bar (range of concentrations found in wine). The results presented in figure III.1.12 indicate a significant effect of mannoproteins on the permeate flux. However, the two tested concentrations exhibited approximately the same permeate flux. So, there were no differences between the 2 tested concentrations in term of permeate flux and even in total resistance (figure III.1.13). This observation let us suggest that there is a mannoproteins effect independently of its concentration. In order to confirm this suggestion, a wine containing 0.02 g/l mannoproteins was filtered at the same pressure. This wine exhibited permeate fluxes twice higher than those obtained with 0.2 g/l mannoproteins. This result shadowed our previous suggestion and the filtrations of wines added with mannoproteins are well mannoproteins concentration dependant. It seems also there is a limit

concentration above which a plateau value of permeate flux is obtained. Further experiments are needed to determine accurately this limit concentration which seems to be lower than 100 mg/l in our case.

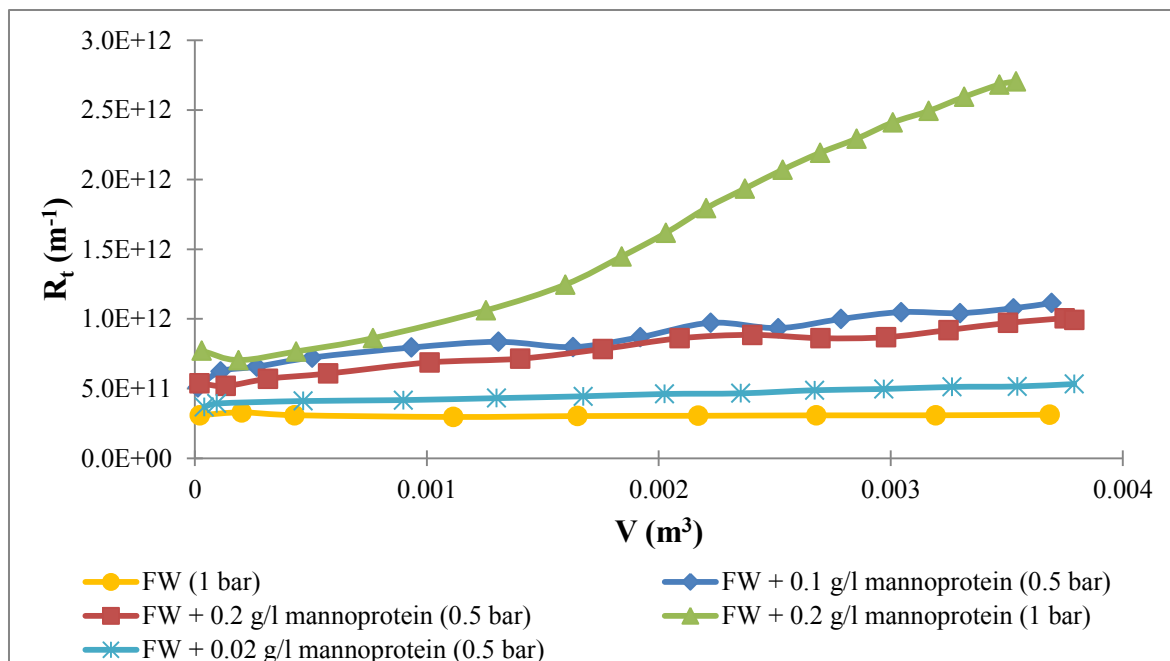
The transmembrane pressure effect was only tested on wines containing 0.2 g/l mannoproteins. As it can be seen on figure III.1.13, an increase in  $\Delta P$  (1 bar) enabled an increase in initial permeate flux. On the other hand, a rapid decrease in fluxes is observed and values at the end of the filtration are lower than those obtained at 0.5 bar.



**Figure III.1.12: Permeate fluxes versus permeate volume during filtration wines added with mannoproteins**

When plotting the total resistance versus filtered volume, wines containing 0.02 g/l mannoproteins exhibited the lower total resistance while 0.1 and 0.2 g/l have similar total resistance evolution for  $\Delta P = 0.5\text{bar}$ . When increasing  $\Delta P$  to 1 bar, the curve seems to have an inflection point. This latter means that there is a transition between a concave up curve involving a pore constriction mechanism and a concave down implying a cake layer formation.





**Figure III.1.13: Total resistance versus permeate volume during filtration wines added with mannoproteins**

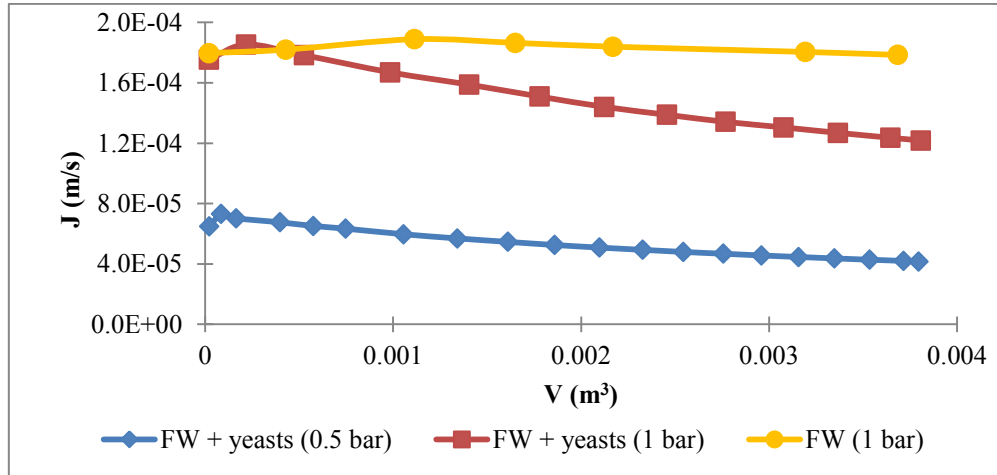
#### 4.1.5. Impact of yeasts

At the end of winemaking process (before bottling), yeasts are found in wines at a concentration ranging between  $10^5$ - $10^6$  cells/ml. In our study, the concentration of  $10^5$  cells/ml was used. Figure III.1.14 shows the plot of permeate flux versus filtered volume. For both tested  $\Delta P$  (0.5 and 1 bar), a decrease in permeate flux is observed. The rate of decrease in flux is more important for the wine filtered at 1 bar. This is quite usual, and due to an increase in drag forces which increase the convective mass transport towards the membrane and thus the concentration of yeasts at the membrane surface.

Yeast cells are much larger (1-10  $\mu\text{m}$ ) than the membrane pores (average 0.2  $\mu\text{m}$ ). So they form an external cake on the top of the membrane [31-33]. For the considered yeast concentrations and membrane surface, our calculations (presented in the footnote<sup>1</sup>) showed that yeast are not numerous enough to form a cake layer. Some other studies [34,35] showed also that dilute yeast cell suspensions, as in our case, do not form a visible cake on the membrane surface. However, the resistance curves (figure III.1.15) seem to have a concave down shape confirming the formation of an external deposit (pore blocking or cake formation) at the membrane surface, probably because of the large size of the yeasts. Moreover the

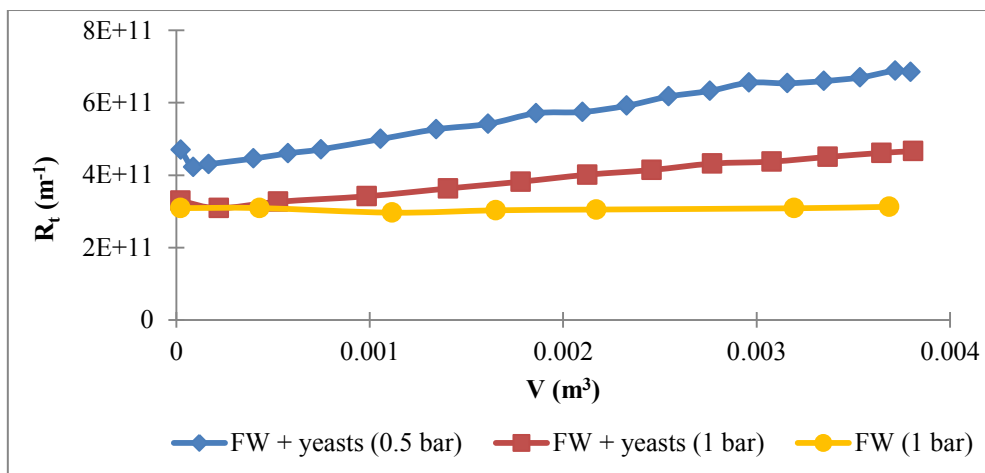
<sup>1</sup>4 liters of solution at  $10^5$  cell/ml contains  $4.10^9$  cells. A yeast cell is considered to have a mean total surface of  $10 \mu\text{m}^2$ . So  $10^5$  cells per  $1 \text{ mm}^2$  of membrane surface are needed to form a monolayer cake. In this study,  $0.34 \times 10^5$  cells per  $\text{mm}^2$  are only deposited if we consider that all yeasts are blocked at the membrane surface and do not settle on each other.

calculation (footnote<sup>1</sup>) of the deposited yeast quantity reveals that there is not enough yeasts to form almost a monolayer. So the complete or intermediate pore blocking mechanism can explain the observed flux and the resistance increases.



**Figure III.14: Permeate fluxes versus permeate volume during filtration wines added with yeasts**

At the end of the filtration of FW + yeasts at 0.5 bar, the total resistance has a value 2 times superior to that obtained with FW. The cross-flow velocity 2 m/s seems to be not totally effective because it cannot erode totally the formed fouling. In fact, Ghidossi [36] showed that membranes with square shaped channels at a cross-flow velocity of 2m/s present dead zones. These latter represent the angles of the square where the wall shear stress is equal to zero. Therefore, the cross-flow velocity is ineffective at these zones where fouling is continuously present.



**Figure III.15: Total resistance versus permeate volume during filtration wines added with yeasts**

#### 4.1.6. Analysis of the initial fluxes

In this section, the initial fluxes (table III.1.3) obtained during all conducted filtrations will be discussed. In fact, experiments performed at 0.5 bar should record an initial flux around  $0.8 \times 10^{-4}$  m/s and  $1.8 \times 10^{-4}$  m/s for those conducted at 1 bar. This is not the case for all filtrations where the initial flux value is function of the type of added molecules and the associated concentrations. It must be mentioned that a maximum of 10% difference of membrane water permeability is tolerated after chemical cleaning. So, the membrane has almost the same permeability at the beginning of each filtration.

For wines added with tannins as well as those added with mannoproteins, initial fluxes seem to be concentration dependent. At 1.25 g/l tannins, the initial fluxes fit well with expectations while those obtained with 2.5 g/l tannins are divided by half, sign of a very quick fouling. The initial fluxes recorded with 0.1 g/l and 0.2 g/l mannoproteins are below those obtained with FW. At 0.02 g/l mannoproteins, the initial flux match well with the expected one. These observations are in accordance with the flux evolution, for which an influence of the concentration, probably based on physico-chemical considerations has been pointed out.

The effect of pectins is noticeable from the very first seconds of filtration. Any of the 5 experiments conducted in the presence of pectins showed the expected initial fluxes whatever the used concentration. The initial flux was improved when adding enzymes but still not reached the desired value. The strong affinity of pectins with membrane is here confirmed.

Filtration of wines added with yeasts showed the same initial flux than those obtained while filtering FW. The influence of the added element nature is here pointed out, yeasts are constituting a permeable cake.

**Table III.1.3: Summary of the initial fluxes obtained with different filtrations**

		Initial flux ( $10^{-5}$ m/s)						
	FW	FW + 1.25 g/l tannins	FW + 2.5 g/l tannins	FW + 0.1 g/l mannoprotein s	FW + 0.2 g/l mannoprotein s	FW + 0.25 g/l pectins	FW + 0.5 g/l pectins	FW + yeasts
<b>0.5 bar</b>	8	7.62	3.22	5.59	5.48	3.73	1.95	7.5
<b>1 bar</b>	18	18	6.65	n.d.	8.19	3.67	3.6	18

In conclusion, although the initial fluxes are closely related to the state of the membrane, it is obvious that the nature of filtered molecules and their concentration greatly influence these fluxes during wine filtration.

## 4.2. Fouling analysis

The identification of fouling mechanisms by wine macromolecules is realized by dead-end filtrations performed on the same multichannel ceramic membrane as the one used in the previous cross-flow filtrations. The decrease of permeate flux over time has been analysed using the different filtration laws as discussed in section 2. Filtration of complex media is known to be the place of the coexistence of different fouling mechanisms. In the next paragraphs, the linearized forms of blocking models are used. The results are investigated by plotting the common mathematical form (eq. III.1.1) to check if the coexistence of mechanisms also exists during filtration of wine colloids. This approach was used because several authors have shown that the behavior of microfiltration membranes regards to fouling phenomena cannot be described by a single blocking model all along the filtration. For example, Nandi et al. [37] have observed that the application of cake filtration model during the filtration of mosambi juice fit well with the obtained data but this model masks the presence of the intermediate pore blocking at the beginning of the filtration (first five minutes).

### 4.2.1. Fouling by tannins molecules

Figure III.1.16 illustrates the fitness of the linearized forms of the different blocking models corresponding to flux data of FW + tannins filtration. To confirm the models fitting, correlation coefficients ( $R^2$ ) values should be greater than 0.99. To identify the most appropriate model to describe the decrease in permeate flux, the correlation coefficients of different models (table III.1.4) are compared. As cake filtration model provided the highest values of  $R^2$  ( $> 0.99$ ), this model was identified as the best fitted model to represent the flux decline mechanism for FW added with tannins independently from the transmembrane pressure and tannins concentration. Other models present  $R^2$  values below 0.99. Therefore the  $K_g$  coefficient has also been reported. We can observe an increase in the resistance coefficient with the concentration, which is as expected. But, for a given concentration, the resistance coefficient decreases when the pressure increases, this phenomenon can be attributed to a pressure dependant structuration of the deposit during its formation.

**Table III.1.4: Summary of parameters associated to various blocking models for FW added with tannins**

	Complete pore blocking	Intermediate pore blocking	Standard pore blocking	Cake filtration	
	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>g</sub>
FW + 1.25 g/l tannins (0.5 bar)	0.9377	0.9769	0.9598	0.9959	1.85 x 10 <sup>6</sup>
FW + 1.25 g/l tannins (1 bar)	0.9311	0.9805	0.9598	0.9981	1.00 x 10 <sup>6</sup>
FW + 2.5 g/l tannins (0.5 bar)	0.9168	0.9795	0.9537	0.9999	5.09 x 10 <sup>6</sup>
FW + 2.5 g/l tannins (1 bar)	0.9762	0.9731	0.9339	0.9999	3.95 x 10 <sup>6</sup>

As mentioned before, the obtained results with linearized forms will be checked by plotting the common mathematical equation for blocking models (eq. III.1.1) (figure III.1.17). The results show that only cake filtration ( $n = 0$ ) occurs during filtrations of FW added with 1.25 g/l tannins. The obtained results are consistent with those obtained with the cross-flow filtrations. Both modes, crossflow and dead-end, showed that a deposit on the top of the membrane is formed as well as the same amount of fouling is detectable (in term of resistance in cross-flow mode, and in term of  $\log(d^2t/dV^2)$  for dead-end mode). In fact, as explained before, the  $\log(d^2t/dV^2)$  is the variation of the hydraulic resistance with the filtered volume. When comparing the  $\log(d^2t/dV^2)$  and the hydraulic resistance for both tested transmembrane pressure, the two filtrations present the same evolution and almost the same amount of total resistance as well as the same evolution and amount of  $\log(d^2t/dV^2)$ .

In the case of FW added with 2.5 g/l tannins, the value of the blocking index ( $n$ ) varies over time. At 0.5 bar, the first recorded value of the blocking index ( $n = 0.5$ ) means that there is a transition between two models. Apparently, a blocking mechanism took place too quickly at the beginning of the filtration without being detected with the modelling of the data. The transition leads to cake filtration model ( $n=0$ ). At 1 bar, the beginning of the filtration show a blocking index equal to 1 characteristic of the intermediate pore blocking. This latter is followed by a transition ( $n=0.5$ ) to the cake filtration model ( $n=0$ ). The end of the filtration is characterized by a negative blocking index. In our case, the negative slope contradicts the theory as discussed by Iritani et al. [38] because once a ca e is formed; there can't be a transition towards another blocking model.

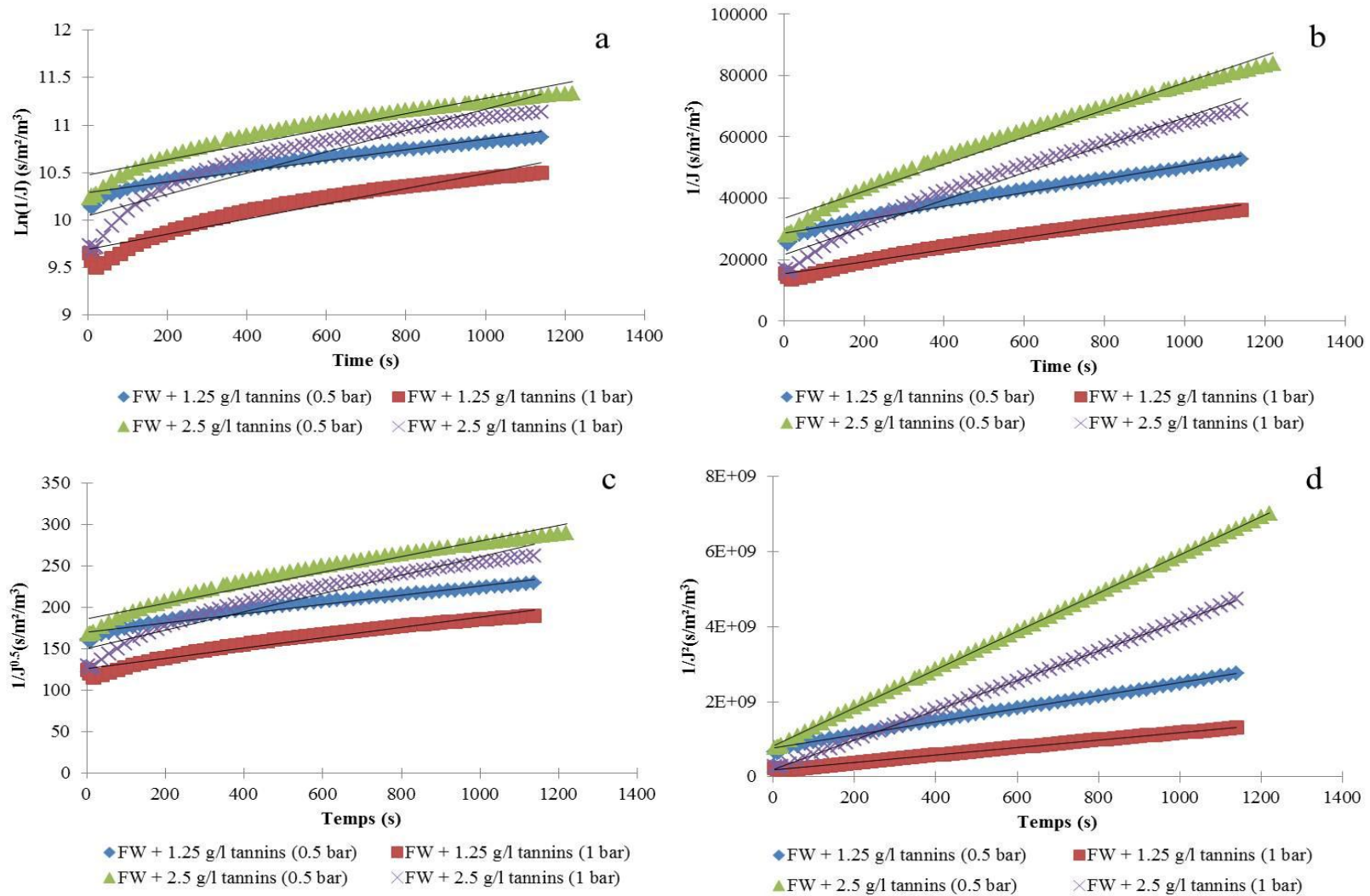
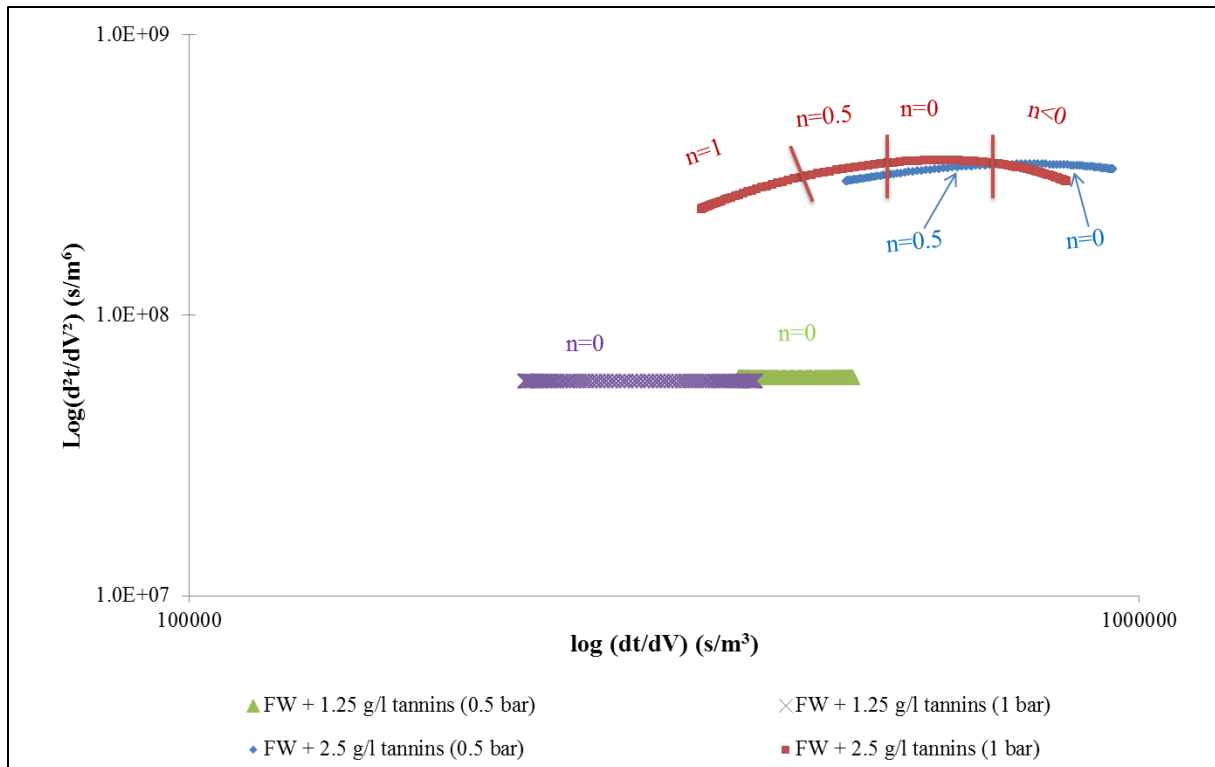


Figure III.1.16: Linearized plot of permeate flux versus time for different pore blocking models for FW added with tannins: (a) complete pore blocking, (b) intermediate pore blocking, (c) standard pore blocking and (d) cake filtration.



**Figure III.1.17: A plot of  $d^2t/dV^2$  vs.  $dt/dV$  curves for wine added with tannins**

It was surprising to find that tannins can form a deposit during microfiltration because these molecules have a size range below the cut-off of the membranes. Tannins are unstable molecules and their physico-chemistry aspect behavior is not well known yet. Several authors have shown that tannins can self-associate and eventually aggregate to form colloidal particles [24,39]. So, the cake formation by tannins molecules may be induced by the convective flux. This latter can enhance the physico-chemical interactions between tannin molecules leading to aggregation phenomena. According to Vernhet and Moutounet [3] and Susanto et al. [40], adsorption on the membrane surface as well as on pore wall, followed either by pore blocking and pore narrowing due to solute-solute interaction seemed to be the most plausible fouling mechanism during filtration solutions containing tannins. According to our observations, the most plausible mechanisms is a fast interaction between tannins and the membrane (adsorption), quickly followed by tannins-tannins interactions leading to aggregates that can block the pores and then form a deposit at the membrane surface.

#### 4.2.2. Fouling with wine polysaccharides

The fouling mechanisms during filtration of wines overloaded with polysaccharides have been studied for the following solutions: FW + 0.2 g/l mannoproteins and FW + 0.25 g/l pectins. The linearized forms for the different blocking models obtained during filtration of these

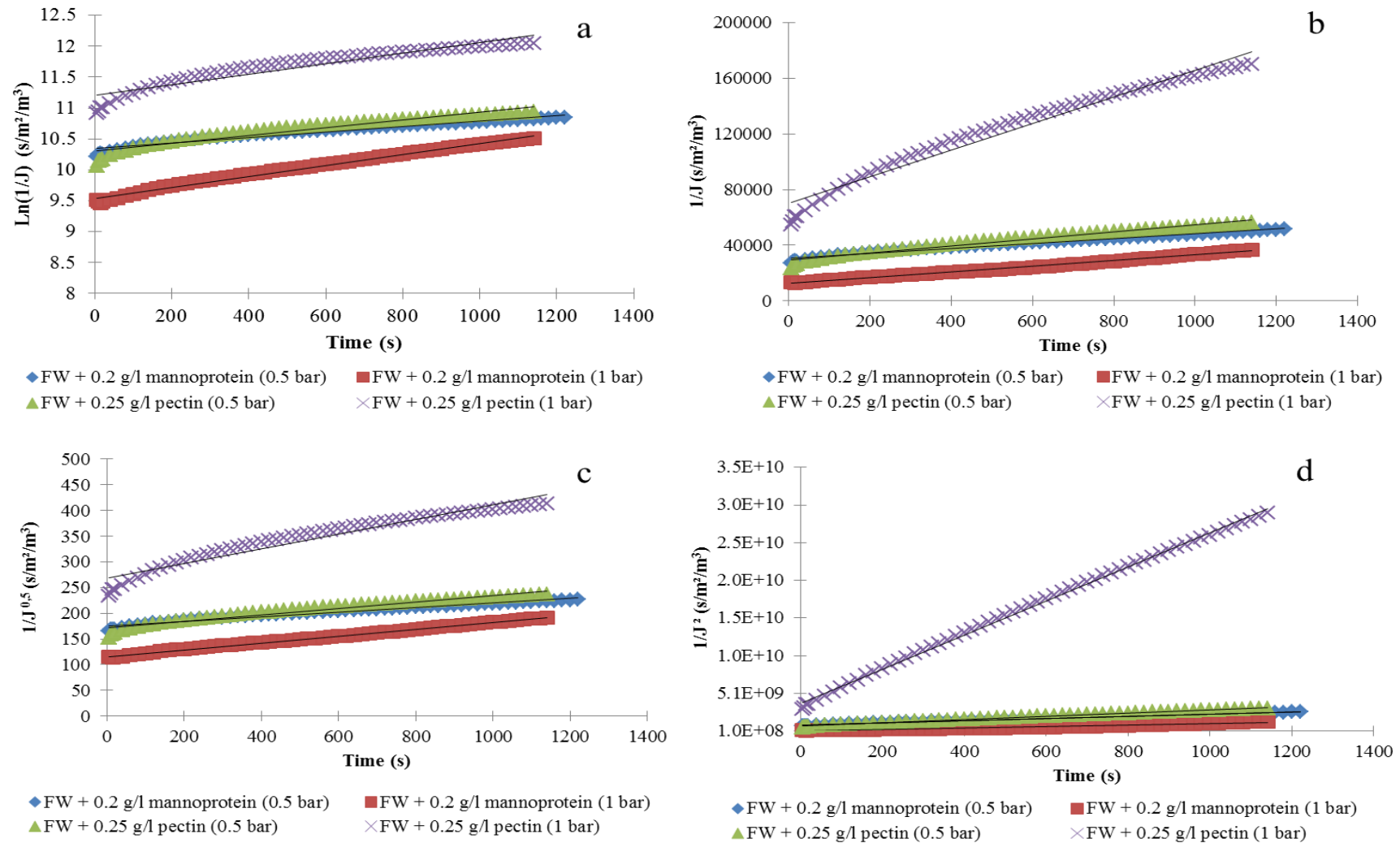
solutions are illustrated in figure III.1.18. The obtained  $R^2$  (table III.1.5) are compared together to determine the blocking mechanism. The cake filtration model can be applied to the following filtrations: FW + 0.2 g/l mannoproteins (0.5 bar) ( $R^2 = 0.9949$ ), FW + 0.25 g/l pectins (0.5 bar) ( $R^2 = 0.9949$ ) and FW + 0.25 g/l pectins (1 bar) ( $R^2 = 0.9989$ ). In other hand, the succession of three blocking models (complete pore blocking ( $R^2 = 0.9954$ ), intermediate pore blocking ( $R^2 = 0.9982$ ) and standard pore blocking ( $R^2 = 0.9905$ )) may illustrate the fouling mechanisms for the FW + 0.2 g/l mannoproteins (1 bar) solution.

**Table III.1.5: Summary of parameters associated to various blocking models for FW added with polysaccharides**

	Complete pore blocking		Intermediate pore blocking		Standard pore blocking		Cake filtration	
	$R^2$	$K_c$	$R^2$	$K_i$	$R^2$	$K_s$	$R^2$	$K_g$
FW + 0.2 g/l mannoproteins (0.5 bar)	0.9691		0.9478		0.9654		0.9949	$1.44 \times 10^6$
FW + 0.2 g/l mannoproteins (1 bar)	0.9954	$9.23 \times 10^{-4}$	0.9982	20.409	0.9905	$6.7 \times 10^{-2}$	0.9654	
FW + 0.25 g/l pectins (0.5 bar)	0.969		0.9465		0.9174		0.9949	$2.15 \times 10^6$
FW + 0.25 g/l pectins (1 bar)	0.9691		0.9388		0.8976		0.9982	$2.26 \times 10^7$

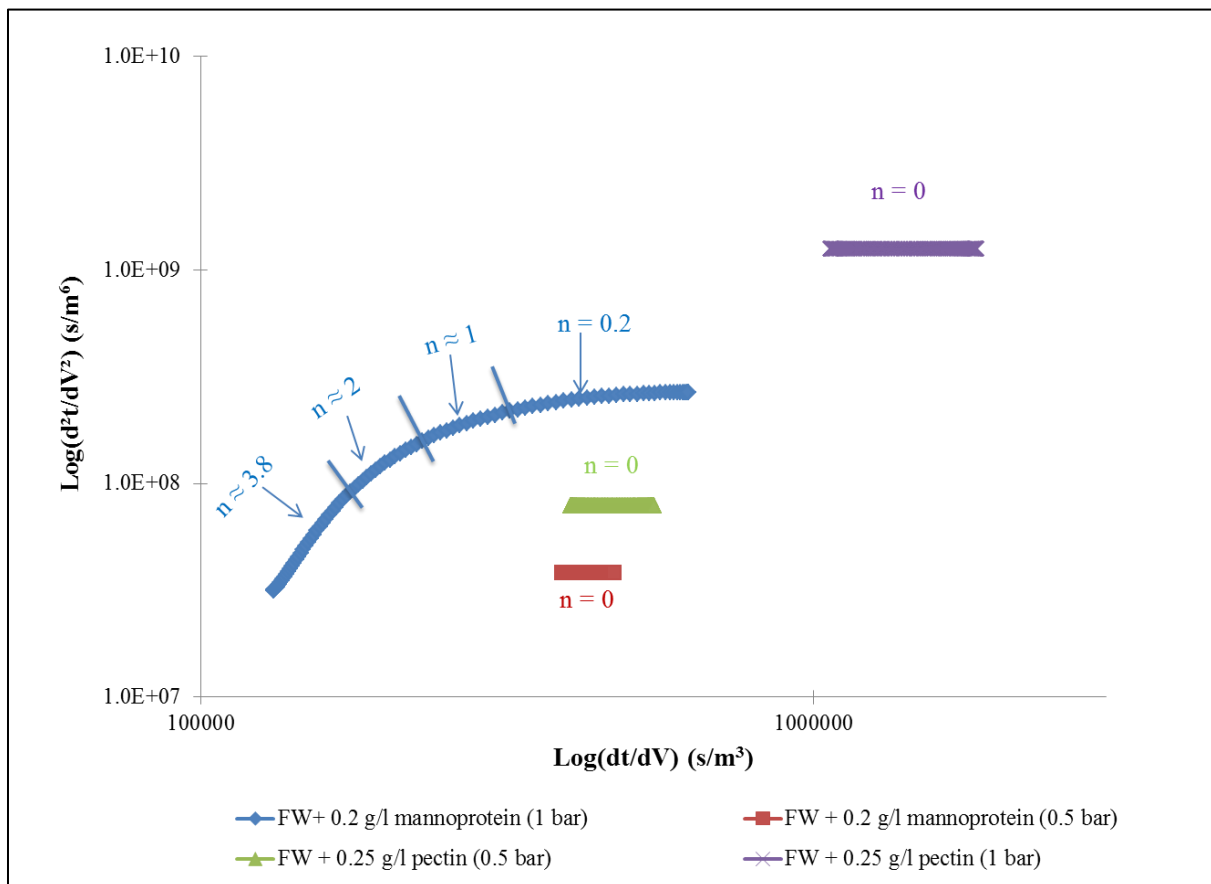
In order to investigate the coexistence of fouling mechanisms,  $d^2t/dV^2$  vs.  $dt/dV$  curves for FW added with polysaccharides in Figure III.1.19. Results show that only the cake filtration model ( $n=0$ ) is representative of the fouling mechanisms during filtration of wines added with pectins. These results confirm those obtained with the linearized form. Cross-flow filtration of the same solutions reported also cake layer formation. In fact, the amount of fouling (in term of total resistance in cross-flow mode, and in term of  $\log(d^2t/dV^2)$  in dead-end mode) is higher when filtering at pressure 1 bar than 0.5 bar. It is noticed that the amount of fouling is proportional to the applied pressure in cross-flow mode, while in dead-end, an amount of fouling 10-times higher is observed when increasing the pressure. This latter observation may be due to a compressible deposit formed by the pectins or to a bigger rate of deposition at 1 bar.





**Figure III.1.18: Linearized plot of permeate flux versus time for different pore blocking models for FW added with polysaccharides (0.2 g/l mannoproteins or 0.25 g/l pectins): (a) complete pore blocking, (b) intermediate pore blocking, (c) standard pore blocking and (d) cake filtration.**

In the literature, the cake filtration mechanism is well identified during the filtration of fruit juices loaded with pectins and polysaccharides [41-43]. It was described by the formation of a gel-type layer on the membrane surface adding a supplemental hydraulic resistance [44,45]. The pectins used in this study (Citrus pectins, Sigma, P9135) has an esterification degree of 60.9% therefore it belongs to the highly methylated pectins [46,47]. This latter can form a gel in acidic medium ( $\text{pH} < 3.8$ ) through hydrogen bonds and hydrophobic interactions. The formation of this gel-type layer is enhanced by the process especially by increasing the transmembrane pressure and thus the convective flux [41].



**Figure III.1.19: A plot of  $d^2t/dV^2$  vs.  $dt/dV$  curves for FW added with polysaccharides (0.2 g/l mannoproteins or 0.25 g/l pectins)**

Figure III.1.19 also illustrates the results obtained during filtration of wines added with 0.2 g/l mannoproteins. Results reveal that only the cake filtration mechanism ( $n=0$ ) is present at 0.5 bar while several mechanisms manifest at 1 bar. The first mechanism present a blocking index higher than 2 ( $n=3.8$ ) which is not identified in the literature but would suggest that a small amount of molecules block some pores. Then, the complete blocking ( $n=2$ ) model is identified followed by the intermediate blocking model corresponding to molecules beginning

to settle on other retained molecules. The end of the filtration seems to be governed by cake layer formation. These results are consistent with those obtained from the linearized forms. They can also explain the unusual shape of the total resistance curve obtained while filtering the same solution in cross-flow mode (figure III.1.13). In cross-flow filtration of the same solution, an inflection point in the total resistance curve was observed and reported as a transition between several fouling mechanisms. These mechanisms have been identified by the analysis of fouling in dead-end mode: complete blocking and intermediate blocking mechanism and cake layer formation. A transition in blocking mechanisms was also observed by Ye et al. [48] during filtration of model solution of extracellular polymeric substances (EPS). They showed that the beginning of the filtration was governed by the standard blocking mechanism followed by a cake layer formation.

#### 4.3. Influence of CFMF on chemical composition of wines

Analytical measurements carried out on samples from feed and permeate of the CFMF of wines are reported in table III.1.6. The wine characteristics as pH, % of ethanol, total acidity and total anthocyanin were affected neither by the added compounds nor by the process. These parameters were, respectively, 3.6, 12.07%, 2.48 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 350-360 mg/l. The value of total acidity is low because the wines undergo malo-lactic fermentation and tartaric acid stabilization.

When adding tannins to the wines, an increase in turbidity, colour intensity (IC), total polyphenol index (TPI) and total tannins is observed depending on the added concentration. For wines containing 1.25 g/l tannins, a decrease of 3.2-5% in IC, 3.4-6.2% in IPT and 7.4-8.6% in total tannins is observed after filtration. For wines added with 2.5 g/l tannins, a loss about 7.5% in IC, 5.6-6.2% in IPT and 5.6-7.6% in total tannins is noticed. So, no significant differences in term of quality loss are observed between both tested concentrations.

Thiolysis analyses were performed on wine added with tannins in order to investigate a possible affinity of some tannins compound to membrane material. Tannins subunits concentration and their qualitative composition (mean degree of polymerization (mDP), fraction of galloylation and % of epicatechin) are presented in table III.1.7. There are no real differences concerning the qualitative composition of tannins between feeds and permeates. A little decrease in mDP (2.5-6.5%) is only noticed. A little decrease in subunits concentrations is noticed except epicatechin-thiol (extension unit). This would mean that polymeric tannins are more retained by the membrane than the monomeric units. According to Arriagada-

Carrazana et al. [49] the reduction observed in TPI, IC and the decrease in the concentration of tannins can be explained by the adsorptive phenomenon of tannins on membrane material. The adsorptive phenomenon was also highlighted by Vernhet and Moutounet [3] and Ulbricht et al. [7]. However, interactions between macromolecules induced by hydrodynamic conditions must be taken into consideration. These interactions lead to macromolecular aggregation at pore entrance or membrane surface.

Concerning wines containing pectins, no changes were observed to IC, IPT and total tannins. An increase in total polysaccharides has been observed depending on the added concentration. Permeates were impoverished in polysaccharides concentration due to the retention of pectins by the membrane and formation of a gel layer. This decrease is about 33-35 % for wines supplemented with 0.25 g/l pectins and 34-42 % for those added of 0.5 g/l pectins. Enzyme treated wines showed lower initial concentration (about 20-22%) in total polysaccharides. Concentration of total polysaccharides in permeates of wines treated with enzyme decreased by about 32 %. This latter percentage is the same for permeates of wines supplemented with 0.2 g/l mannoproteins.

Turbidity is the only parameter affected during the filtration of wines containing yeasts. No significant modification was noticed for the other parameters.

**Table III.1.6: Analytical composition of different wines before and after filtration**

	Turbidity (NTU) ( $\pm 0.2$ )			IC ( $\pm 0.07$ )		IPT ( $\pm 0.5$ )		Tannins (g/l) ( $\pm 0.12$ )			Polysaccharides (mg/l) ( $\pm 30$ )		
	Feed	Permeate	% removal	Feed	Permeate	Feed	Permeate	Feed	Permeate	% removal	Feed	Permeate	% removal
FW	0.1	0.1	0	0.85	0.84	44.5	44.2	2.45	2.43	0.8	60	54	10
FW + 1.25 g/l tannins (0.5 bar)	38.7	0.9	98	0.93	0.9	58.5	56.5	3.48	3.22	7.5	70	55	21
FW + 1.25 g/l tannins (1 bar)	39.2	1.1	97	0.94	0.89	59.3	55.6	3.45	3.15	8.7	50	60	0
FW + 2.5 g/l tannins (0.5 bar)	73.2	1.2	98	1.01	0.93	72.1	67.7	4.55	4.28	6	72	63	12.5
FW + 2.5 g/l tannins (1 bar)	71.3	1.5	98	1.02	0.94	72.4	68.3	4.6	4.25	7.5	80	59	26
FW + 0.25 g/l pectins (0.5 bar)	12.2	0.7	94	0.86	0.84	44.5	43.7	2.45	2.4	2	315	205	35
FW + 0.25 g/l pectins (1 bar)	12.8	0.6	95	0.87	0.85	46.3	44.2	2.48	2.42	2.5	305	205	33
FW + 0.5 g/l pectins (0.5 bar)	22.3	0.5	98	0.87	0.85	46.8	43.8	2.52	2.4	5	535	350	34.5
FW + 0.5 g/l pectins (1 bar)	21.4	1.1	95	0.87	0.84	46.5	43.9	2.53	2.41	4.7	550	320	42
Enz. FW + 0.25 g/l pectins (1 bar)	19.6	1.02	95	0.86	0.84	46.2	45.2	2.6	2.45	5.7	210	150	28.5
FW + 0.1 g/l mannoproteins (0.5 bar)	3.2	0.28	97	0.85	0.85	45.8	45.2	2.38	2.36	0.8	190	160	16
FW + 0.2 g/l mannoproteins (0.5 bar)	6.22	0.68	89	0.85	0.84	44.7	44.8	2.4	2.39	0.4	315	215	32
FW + 0.2 g/l mannoproteins (1 bar)	6.8	1.2	82	0.86	0.84	45.3	44.9	2.38	2.35	1.3	285	190	33
FW + yeasts (0.5 bar)	15.3	0.3	98	0.85	0.85	44.9	44.7	n.d.	n.d.		68	65	4.4
FW + yeasts (1 bar)	14.4	0.8	95	0.85	0.84	44.8	44.9	n.d.	n.d.		71	55	22.5

**Table III.1.7: Tannins subunits (mg/l) profiles before and after filtration of wines added with tannins (mDP = mean degree of polymerization, %gal = fraction of galloylation, % EGC = % epicatechin).**

	Catechin	Epicatechin	Epicatechin-gallate	Gallocatechin-Thiol	Catechin-Thiol	Epicatechin-Thiol	Epicatechin-gallate-Thiol	mDP	%gal	% EGC
FW	51.3	20.98	7	32.4	38.7	292.8	14.1	5.77	4.6%	7.1%
FW +1.25g/L Tannins (feed)	102.5	37.8	15.2	39.8	81.2	547.5	76.5	5.79	10.2%	4.4%
FW +1.25g/L Tannins (permeate 1000 mbars)	97	40.5	13.9	37.3	77.1	513.9	72.4	5.63	10.1%	4.4%
FW + 2.5g/L Tannins (feed)	147.5	62.6	22.3	41.6	122.9	795	135.2	5.71	11.9%	3.1%
FW + 2.5g/L Tannins (permeate 1000 mbars)	135	64.5	17.1	39.4	116.3	657.7	122.6	5.32	12.1%	3.4%

#### 4.4. Initial turbidity: a factor for predicting microfiltration performance?

Turbidity measures the light scattering properties of a solution, consequently providing the most direct measure of the concentration of polydisperse particles and macromolecules in a solution. These measures depend on the shape, size, mineral composition and concentrations of particles. Czekaj et al. [50] observed that membrane fouling depends strongly on the initial turbidity of the solution while filtering model turbidity solutions of tannic acid and gelatin. Vaillant et al. [51] showed that a lower initial turbidity value gives rise to higher permeation fluxes, and a higher initial turbidity value reduces permeation fluxes when these are compared at the same VRR. They conclude that turbidity appears to be an influential factor that allows discrimination between different juice lots of the same fruit species.

This last conclusion, if confirmed in the case of wine, may be useful for future industrial applications. It may also facilitate the implementation of industrial applications of cross-flow microfiltration to wine clarification. To validate this idea, a comparison was made between the performances of wines added with macromolecules filtered at 0.5 bar and the initial turbidity. For each wine, permeate flux was calculated when a volume of 3000 ml is filtered in order to compare at the same VRR (1.4). Results, presented in table III.1.8, showed that FW + 2.5 g/l tannins have the highest initial turbidity (73.2 NTU) but does not present the lower permeate flux ( $1.53 \times 10^{-5}$  m/s). This latter ( $1.22 \times 10^{-5}$  m/s) was recorded for FW + 0.5 g/L pectins which have initial turbidity equal to 22.3 NTU. The highest permeate flux ( $4.56 \times 10^{-5}$  m/s) has been obtained with FW + yeasts which have an initial turbidity of 15.3 NTU.

**Table III.1.8: The possible relationship between permeate fluxes at 0.5 bar and the initial turbidity (obtained after filtering a volume of 3000 ml)**

	J (m/s)	Turbidity (NTU)
FW + 1.25 g/l tannins	$1.92 \times 10^{-5}$	38.7
FW + 2.5 g/l tannins	$1.53 \times 10^{-5}$	73.2
FW + 0.1 g/l mannoproteins	$2.91 \times 10^{-5}$	3.2
FW + 0.2 g/l mannoproteins	$3.10 \times 10^{-5}$	6.22
FW + 0.25 g/l pectins	$1.66 \times 10^{-5}$	12.2
FW + 0.5 g/l pectins	$1.22 \times 10^{-5}$	22.3
FW + yeasts	$4.56 \times 10^{-5}$	15.3

Therefore, the prediction of filtration performance by measuring the initial turbidity is not valid in the case of wine. However, wine filtrations performances seem to depend on the nature and

the concentrations of molecules present in the crude wine. These latter depend strongly on the processes and steps used to elaborate the wine.

Considering all the previous results and the fluxes obtained after filtering a volume of 3000 ml, wine molecules could be ranked, independently of their concentrations, according to their increasing effect on permeate flux decline as : yeasts < mannoproteins < tannins < pectins. Although this classification provides some answers on the individual impact of wines molecules on membrane fouling, the relationship between wine filterability and its composition still remains unclear.

## 5. Conclusion

The aim of this study was to test the individual impact of wines components on a multichannel ceramic membrane fouling during a red wine cross-flow microfiltration and to investigate the fouling mechanisms. The tested wine constituents: tannins, pectins, mannoproteins and yeast induced permeate flux declines but with different impacts on membrane fouling. Filtered wine (FW) induced a little loss of membrane permeability, due to the adsorption of wine molecules on membrane material. Wines colloids had a strong impact on membrane fouling. Independently of their concentrations found in wine, they can be ranked according to their increasing effect on permeate flux as: mannoproteins < tannins < pectins.

The mean fluxes obtained during the filtration of FW alone are  $0.8 \times 10^{-4}$  m/s at 0.5 bar and  $1.8 \times 10^{-4}$  m/s at 1 bar. These fluxes are the initial fluxes at which all the filtration of wines added with molecules should begin. This was not the case for all filtrations where it was demonstrated that the obtained initial fluxes are function of the type of added molecules and their concentrations.

Almost the same permeate fluxes were obtained at the end of the filtration of wines added with tannins. The fluxes seem to be stabilized by the cross-flow velocity and are not affected by the transmembrane pressure and the tannins concentration. Quick adsorption followed by pore blocking or/and aggregation is the most plausible mechanism to explain fouling by wine tannins.

The strong impact of pectins is due to the formation of the gel layer at the membrane surface. The results showed that even if the pectins concentration is divided by 10 times fold, a severe



fouling will be observed. The enzymed wine by a commercial preparation showed permeate fluxes 4 times higher than that non-enzymed.

For wines added with mannoproteins filtrations, it was shown that there is a threshold concentration ( $\leq 0.1$  g/l) above it a plateau value of permeate flux is obtained. Further experiments are needed to determine the exact value of this concentration. The coexistence of different fouling mechanism was highlighted with wines containing mannoproteins but the end of the filtrations are governed by the cake layer filtration mechanisms.

The analytical measurement showed that cross-flow microfiltration may induce a loss till 8% in total tannins, 6% in IPT and 35% in total polysaccharides. The loss in total polysaccharides may affect the quality of wine but more studies with real wines are needed to assess this point. No relationship was found between the initial turbidity and filtration performances. So, the use of the initial turbidity of wines as a prediction tool for filtration performance is not valid in the case of wine.

## References

- [1] D. Poirier, M. Bennasar, B. Tarodo de la Fuente, J. Gillot, D. Garcera, Clarification et stabilisations des vins par ultrafiltration tangentielle sur membranes minérales, *Lait* 64 (1984) 141-142.
- [2] Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Cross-flow microfiltration applied to oenology: A review, *J. Membr. Sci.* 382 (2011) 1-19.
- [3] A. Vernhet, M. Moutounet, Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103-122.
- [4] M.P. Belleville, J.M. Brillouet, B.T. Delafuente, M. Moutounet, Fouling colloids during microporous alumina membrane filtration of wine, *J. Food Sci.* 57 (1992) 396-400.
- [5] F.N. Salazar, J.P.F. de Bruijn, L. Seminario, C. Guell, F. Lopez, Improvement of wine crossflow microfiltration by a new hybrid process, *J. Food Eng.* 79 (2007) 1329-1336.
- [6] B. Boissier, F. Lutin, M. Moutounet, A. Vernhet, Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines-incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 276-286.
- [7] M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. Konig, O. Schuster, Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 335-342.
- [8] P. Czekaj, F. Lopez, C. Guell, Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages, *J. Membr. Sci.* 166 (2000) 199-212.
- [9] Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Impact of the physico-chemistry of the wine on membrane filtration performance, GPE-EPIC, Congress Venice, June 2009.

- [10] P. Aimar, P. Bacchin and A. Maurel, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité. *Techniques de l'ingénieur J2790* (2010) v2-1 – v2-20.
- [11] P.H. Hermans and H.L. Bredee, Principles of the mathematical treatment of constant pressure filtration, *J. Soc. Chem. Ind.* 55T (1936), p. 1-11
- [12] J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-Newtonian fluids, *Trans IChemE* 60 (1982) 183-187.
- [13] A. Grenier, M. Meireles, P. Aimar and P. Carvin, Analysing flux decline in dead-end filtration, *Chem. Eng. Res. Des.* 8 (2008) 1281-1293.
- [14] C.C. Ho, A.L. Zydney, A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 389-399.
- [15] M. Cinta Vincent Vela, S. Alvarez Blanco, J. Lora Garcia and E. Bergantinos Rodreiguez, Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG, *Sep. Pur. Technol.* 62 (2008) 489-498.
- [16] P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu., *Handbook of enology Volume 2 : The chemistry of wine, stabilization and treatments*, 2<sup>nd</sup> ed., Dunod, Paris, 2006.
- [17] C. Flanzy, *Œnologie : fondements scientifiques et technologiques*, Lavoisier TEC&DOC, Paris, 1998.
- [18] N. Nehme, F. Mathieu, P. Taillandier, Impact of the co-culture of *Saccharomyces cerevisiae*–*Oenococcus oeni* on malolactic fermentation and partial characterization of a yeast-derived inhibitory peptidic fraction. *Food Microbiology*, 27 (2010) 150-157.
- [19] L. Usseglio-Tomasset, Les colloïdes glucidiques solubles des moûts et des vins. *Connaissance de la vigne et du vin*, 10 (1976) 193-226.
- [20] S. Preys, J.M. Souquet, E. Meudec, C. Morel-Salmi, V. Cheynier, Development of a rapid quantitative method to analyse proanthocyanidins in red wines. XXII International Conference on Polyphenols, Helsinki, Finland, 25-28 August (2004).
- [21] F. René, M. Lalande, Momentum and mass transfer during ultrafiltration of dextran with tubular mineral membranes in turbulent flow regime, *J. Membr. Sci.* 56 (1991) 29-48.
- [22] A. Vernhet, D. Cartalade, M. Moutounet, Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 357-370.
- [23] E.M. Tracey, R.H. Davis, Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 167 (1994) 104-116.
- [24] C. Poncet-Legrand, D. Cartalade, J.-L. Putaux, V. Cheynier and A. Vernhet, Flavan-3-ol aggregation in model ethanolic solutions: incidence of polyphenol structure, concentration, ethanol content and ionic strength, *Langmuir* 19 (2003) 10563-10572.
- [25] R. Jiratananon, D. Uttapap, C. Tangamornskun, Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice, *J. Membr. Sci.* 129 (1997) 135-143.
- [26] K. Riedl, B. Girard, R.W. Lencki, Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification, *J. Membr. Sci.* 139 (1998) 155-166.
- [27] P. Rai, G.C. Majumdar, S. Dasgupta, S. De, Understanding ultrafiltration performance with mosambi juice in an unstirred batch cell, *J. Food Process Eng.* 28 (2005) 166-180.
- [28] R.M. Canal-Llaubères, G. Reynou-Gravier, A. Embeita, Intérêt économique d'une pectinase purifiée pour l'extraction et le débouillage : Synthèse d'essais industriels en blanc et rosé, *Revue des œnologues* 137 (2010) 12-14.
- [29] A. Humbert-Goffard, C. Saucier, V. Moine-Ledoux, R.M. Canal-Llaubères, D. Dubourdieu, Y. Glories, An assay for glucanase activity in wine, *Enz. Microbial Technol.* 34 (2004) 537-543.
- [30] A. Vernhet, P. Pellerin, M.P. Belleville, J. Planque, M. Moutounet, Relative impact of major wine polysaccharides on the performances of an organic microfiltration membrane, *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (1999) 51-56.
- [31] V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Effects of added yeast on protein transmission on flux in

- cross-flow membrane microfiltration, *Biotechnol. Prog.* 15 (1999) 472-479.
- [32] C. Guell, P. Czekaj, R.H. Davis, Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling, *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 113-122.
- [33] L. Fillaudeau, H. Carrere, Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 39-57
- [34] B. Keskinler, G. Akay, B.K. Bayhan, E. Erhan, Effect of ionic environment on the cross-flow microfiltration behavior of yeast suspensions, *J. Membr. Sci.* 206 (2002) 351-360.
- [35] B. Keskinler, E. Yildiz, E. Erhan, M. Dogru, B.K. Bayhan, G. Akay, Cross-flow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspension, *J. Membr. Sci.* 223 (2004) 56-69.
- [36] R. Ghidossi, Membranes céramiques: optimization de la géométrie par simulation numérique et application industrielle, Ph.D. Thesis, Université de Provence d'Aix-Marseille I (2006).
- [37] B.K. Nandi, B. Das, R. Uppaluri and M.K. Purkait, Microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membrane, *J. Food Eng.* 95 (2009) 597-605.
- [38] E. Iritani, Y. Mukai, Y. Tanaka and T. Murase, Flux decline behavior in dead-end microfiltration of protein solutions, *J. Membr. Sci.* 103 (1995) 181-191.
- [39] V. Riou, A. Vernhet, T. Doco and M. Moutounet, Aggregation of grape seed tannins in model wine – effect of wine polysaccharides, *Food Hydrocolloids* 16 (2002) 17-23.
- [40] H. Susanto, Y. Feng, M. Ulbricht, Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration, *J. Food Eng.* 91 (2009) 333-340.
- [41] P. Rai, G. C. Majumdar, S. DasGupta and S. De, Modeling of sucrose permeation through a pectins gel during ultrafiltration of depectinsized mosambi [*Citrus sinensis (L.) Osbeck*] juice, *J. Food Sci.* 71 (2006) 87-94.
- [42] P. Rai, G. C. Majumdar, S. DasGupta and S. De, Modeling of permeate flux of synthetic fruit juice and mosambi juice (*Citrus sinensis (L.) Osbeck*) in stirred continuous ultrafiltration, *LWT* 40 (2007) 1765-1773.
- [43] B.K. Nandi, R. Uppaluri and M.K. Purkait, Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes, *LWT* 44 (2011) 214-223.
- [44] D.E. Kirk, M.W. Montgomery and M.G. Kortekaas, Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration, *J. Food Sci.* 48 (1983) 1663-1667.
- [45] G. T. Vladislavjevic, P. Vukosavljevic and B. Bukvic, Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinsized apple juice using ceramic membranes, *J. Food Eng.* 60 (2003) 241-247.
- [46] A.C.K. Sato, P.R. Oliveira and R.L. Cunha, Rheology of mixed pectins solutions, *Food Biophysics* 3 (2008) 100-109.
- [47] W.W. Wai, A.F.M. AlKarkhi and A. Mat Easa, Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectins, *Carbohydr. Polymer.* 79 (2010) 584-589.
- [48] Y. Ye, P. Le Clech, V. Chen, A.G. Fane and B. Jefferson, Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances, *Desalination* 175 (2005) 7-20.
- [49] J.P. Arriagada-Carrazana, C. Saez-Navarrete, R. Brodeu Membrane filtration effects on aromatic and phenolic quality of Cabernet Sauvignon wines, *J. Food Eng.* 68 (2005) 363-368.
- [50] P. Czekaj, F. Lopez, C. Guell, Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing, *J. Food Eng.* 49 (2001) 25-36.
- [51] F. Vaillant, A.M. Perez, O. Acosta, M. Dornier, Turbidity of pulpy fruit juice: A key factor for predicting cross-flow microfiltration performance, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 404-412.

## Partie III.2

## 1. Introduction

Le vin après fermentation est un produit trouble. Ce trouble est lié à la présence des macromolécules en suspension ainsi que de microorganismes et d'agrégats colloïdaux. Le colmatage durant la filtration du vin est la résultante de l'adsorption / colmatage interne des membranes par les macromolécules et formation d'un dépôt par les particules et les macromolécules retenues. L'impact relatif de ces mécanismes dépend fortement de la composition du fluide à filtrer (surtout des interactions physico-chimiques entre les molécules elles-mêmes), des conditions hydrodynamiques et de la nature du matériau membranaire.

La partie III.1 a été consacrée à l'étude de l'impact individuel des molécules des vins identifiées comme colmatantes sur le colmatage d'une membrane céramique multicanaux ainsi qu'à l'identification des mécanismes de colmatage. La partie III.2 sera consacrée à l'étude de l'impact des mélanges de ces molécules (mimant le vin brut) sur le colmatage. Des travaux préalables ont montré que la nature et le type de colmatage par certains composés colloïdaux peuvent être modifiés par la présence d'autres composés [1-9].

Le but de cette partie est alors d'étudier l'impact du mélange de macromolécules (1.25 g/l tanins, 0.25 g/l pectinss et 0.1 g/l mannoprotéines) sur le colmatage de la membrane en se servant des résultats obtenus lors de la filtration des molécules étudiées individuellement. L'étude se poursuivra sur l'étude de l'impact de la présence des particules (levures) sur le colmatage induit par le mélange de macromolécules. Pour se faire, nous avons choisi de nous placer dans deux situations type d'utilisation de membranes à la cave : 1) la filtration en présence de lies de levures (dépôt de levures de fond de cuve) et 2) la filtration de vin brut avant la mise en bouteille. Ces deux cas indiquent le choix des concentrations précitées dans le tableau II.4.

## 2. Résultats et discussion

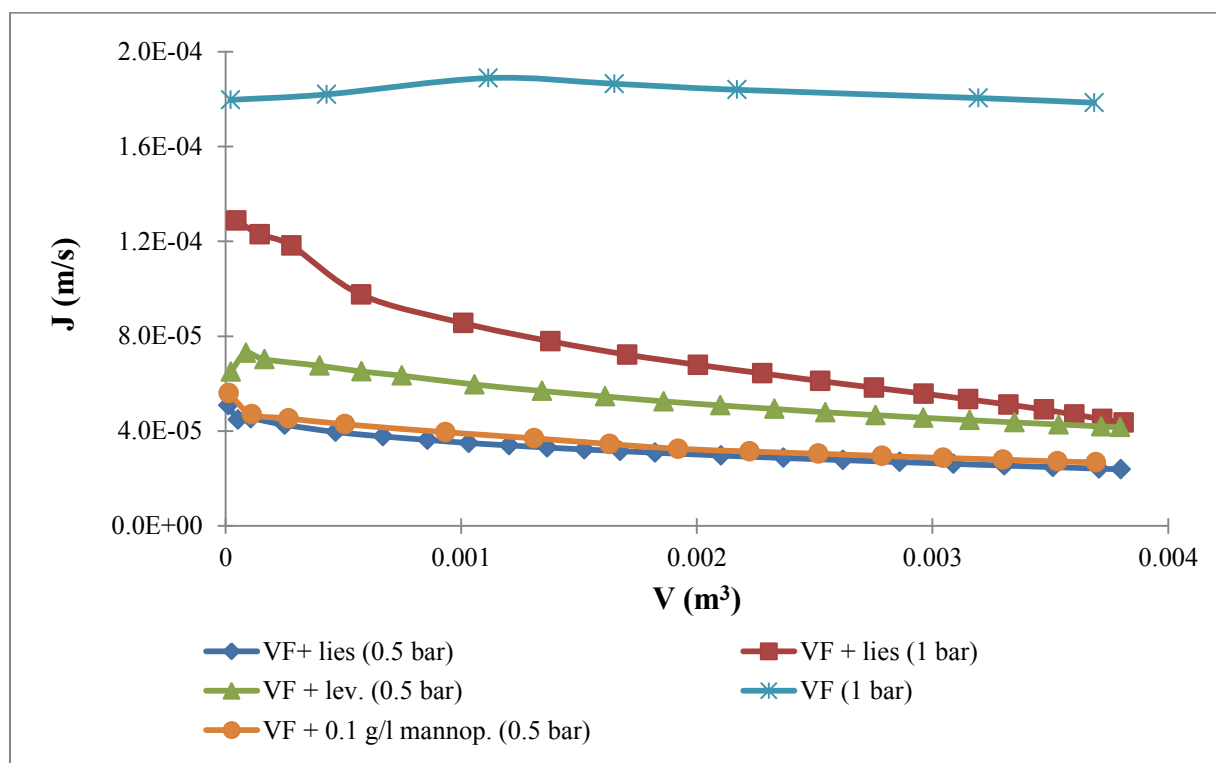
### 2.1. Incidence des lies de levures

L'objectif de cette partie est de déterminer la participation des lies de levures sur le colmatage de la membrane. La présence des lies au contact du vin durant l'élevage se traduit par des phénomènes de diffusion principalement surtout des composés polysaccharidiques (mannoprotéines) produit par les lies vers le vin. Lors de l'élevage du vin sur lies, les levures s'autolysent et libèrent dans le milieu plusieurs composés principalement des mannoprotéines, des acides aminés, des acides organiques, des minéraux,... Parmi ces composés, seules les mannoprotéines sont identifiées comme étant des molécules participant au colmatage de la membrane [4]. L'élevage sur lies des vins reste une pratique courante dans plusieurs vignobles et appellations (Vin blancs : Champagne, Bourgogne et Pays Nantais ; Vins rouges : Bourgogne) mais leur incidence sur les performances du procédé de filtration n'a jamais été étudiée auparavant.

Les lies des levures ont été simulées en mélangeant  $10^5$  levures/ml avec 0.1 g/l de mannoprotéines ; la concentration des levures choisie ( $10^5$  cellules/ml) est celle trouvée dans le vin après la fermentation alcoolique et lors de l'élevage du vin. Les résultats des filtrations des vins additionnés de lies de levures sont présentés sur la figure III.2.1. A la fin des filtrations à 1 bar, une diminution d'environ 75% des flux de perméation est observée en présence des lies ( $J = 4.36 \times 10^{-5}$  m/s) par rapport aux flux obtenus avec le vin filtré (VF) ( $J = 1.78 \times 10^{-4}$  m/s). L'effet de la pression transmembranaire (0.5 bar et 1 bar) est significatif au vu des flux de perméation obtenus à la fin de chaque filtration. Au même volume filtré (3500 ml), les flux obtenus à 1 bar ( $J = 4.85 \times 10^{-5}$  m/s) sont quasi multipliés par un facteur de 2 par rapport à ceux obtenus à 0.5 bar ( $J = 2.48 \times 10^{-5}$  m/s).

Pour établir la contribution des levures et des mannoprotéines dans le colmatage des membranes lors de la filtration des lies du vin, une filtration du vin contenant seulement 0.1 g/l de mannoprotéines et une autre de vin contenant uniquement  $10^5$  levures/ml sont réalisées à une pression transmembranaire de 0.5 bar. Les résultats (tracés également sur la figure III.2.1) montrent que l'évolution des flux de perméation obtenus lors de la filtration du VF + 0.1 g/l de mannoprotéines est presque identique à celle du vin contenant des lies ; la filtration du VF +  $10^5$  lev./ml, quant à elle, engendre des flux plus élevés. La baisse des flux est essentiellement due à la présence des mannoprotéines ; les levures ne participant que très peu

au colmatage. Il faut noter que, d'après ces résultats, les effets de la présence des 2 composés ensemble ne s'additionnent pas.



**Figure III.2.1 : Les effets de la présence des lies sur les flux de perméation**

En traçant les courbes de résistance hydraulique totale en fonction du volume de perméat (figure III.2.2), on remarque que les courbes obtenues lors de la filtration des lies à 0.5 bar et 1 bar se rejoignent à la fin de la filtration (volume filtré = 3500 ml). La résistance engendrée par la filtration à 0.5 bar est plus importante que celle engendrée à 1 bar ; cependant, nous pouvons remarquer que cet effet s'inverse à la fin de la filtration. Cette observation permet de conclure que l'augmentation de la pression transmembranaire dans le cas de la filtration des lies induit une augmentation du flux convectif qui par la suite entraîne une quantité importante de matière à la surface de la membrane dont les répercussions sur le colmatage seront plus notables dans des longs cycles de filtration. Des résultats similaires sont obtenus par Boissier et al. [8] lors de la filtration d'un vin contenant des levures ; ils proposent la compaction du dépôt formé par les levures pour expliquer l'augmentation de la résistance avec la pression transmembranaire.

D'un autre côté, les évolutions des résistances du vin chargé en levures et celui chargé en mannoprotéines et le vin additionné des lies montre qu'il existe un effet additionnel des

levures et mannoprotéines sur le colmatage de la membrane lors de la filtration des lies. En effet, les résultats montrent que les lies engendrent des résistances plus élevées ( $\approx 23\%$  tout au long de la filtration) que celles obtenues avec les mannoprotéines. Alors, une partie de la résistance induite par les levures vient s'ajouter à celle induite par les mannoprotéines.

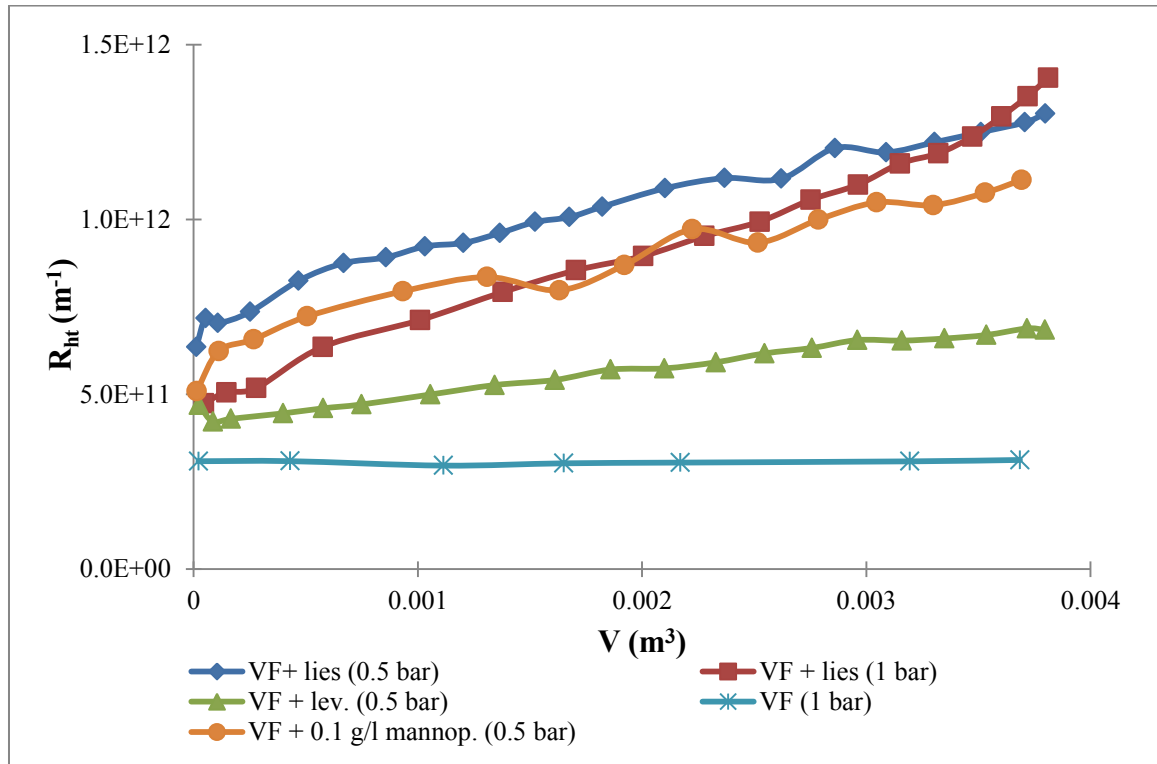


Figure III.2.2: Evolution des résistances hydrauliques en présence des lies de levures

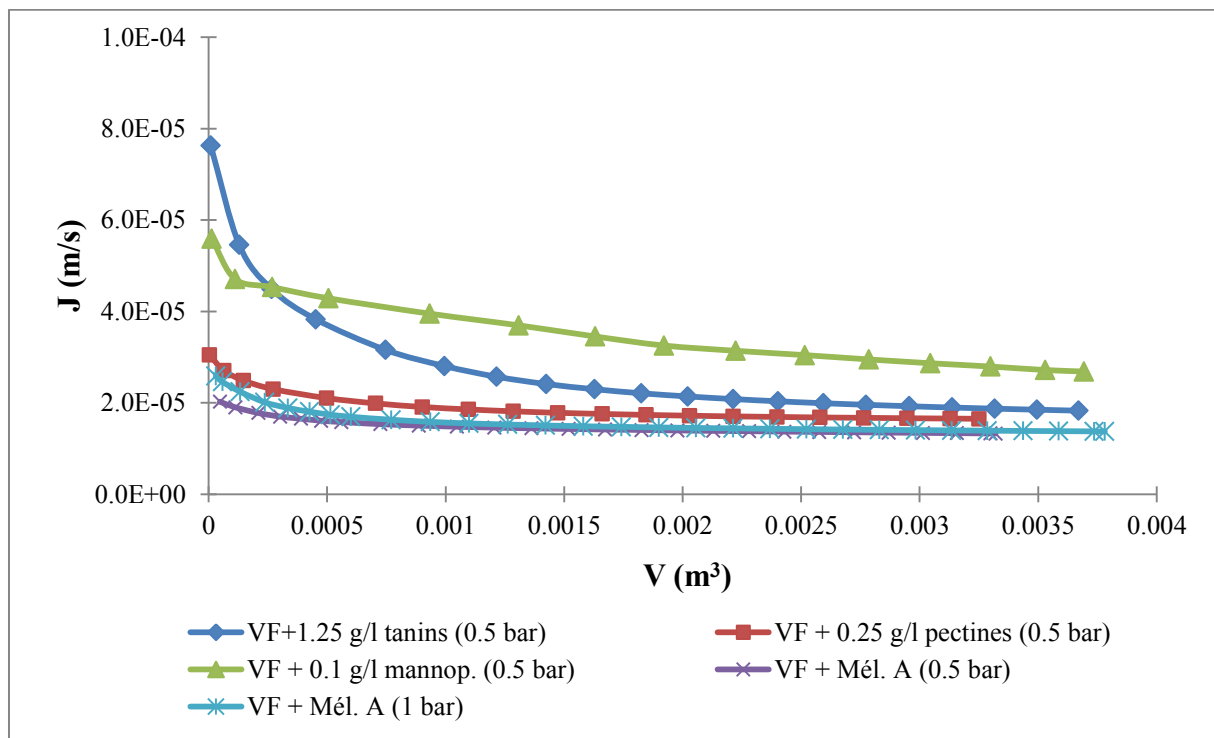
## 2.2. Impact du vin brut

Le vin brut est constitué d'un mélange de molécules en suspension interagissant entre elles. Pour simuler le vin brut (VF + Mél. A.), le vin filtré (VF) a été additionné de 1.25 g/l tanins, de 0.25 g/l pectinss et de 0.1 g/l mannoprotéines ; il est dépourvu de particules (en particulier les microorganismes). A ce vin brut (VF + Mél. A) sont ajoutées  $10^5$  lev. / ml pour former le VF + Mél. B. et  $10^6$  lev. / ml afin d'obtenir VF + Mél. C.

Tout d'abord, l'évolution des flux de perméation du VF + Mél A. en fonction du volume filtré du vin brut est illustrée par la figure III.2.3. A 3500 ml du volume filtré, le flux obtenu à 1 bar avec le brut ( $J = 1.41 \times 10^{-5}$  m/s) est environ 12 fois inférieur à celui obtenu avec le vin filtré à la même pression ( $J = 1.78 \times 10^{-4}$  m/s) signe d'un colmatage sévère de la membrane. Les flux de perméation du VF + Mél A. ne sont pas affectés par l'augmentation de la pression transmembranaire, puisqu'à l'état stationnaire, on obtient les mêmes flux de perméation à 0.5



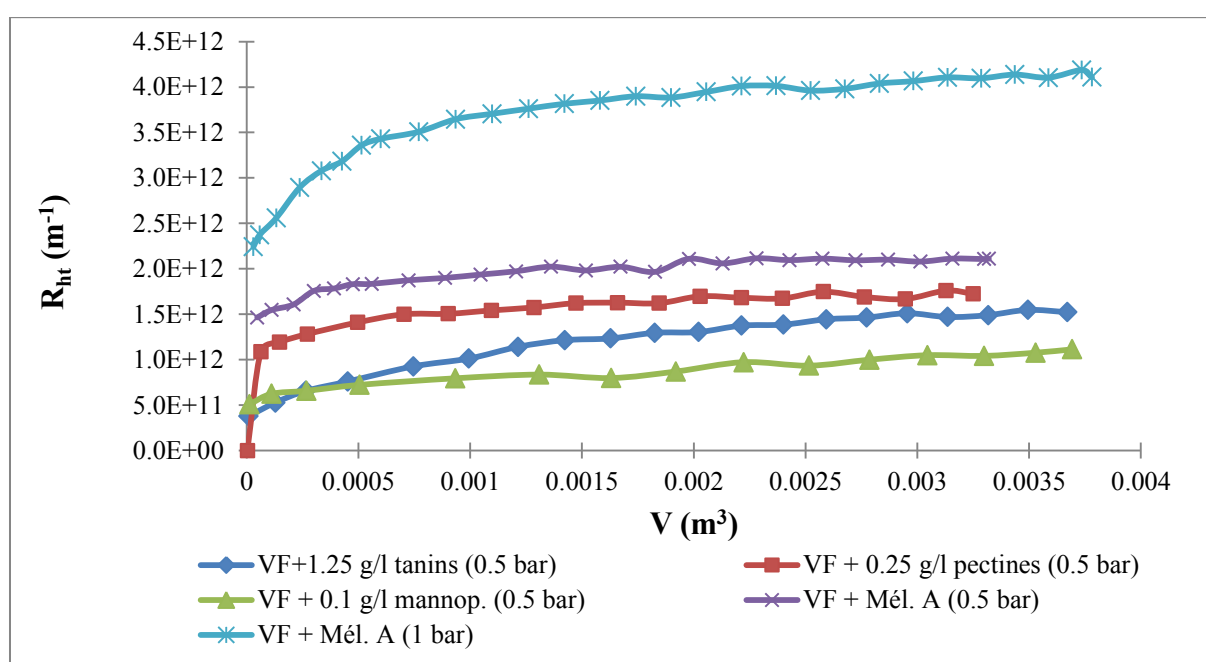
bar et 1 bar. Pour mieux identifier la contribution de chaque molécule, les flux de perméation obtenus avec le vin brut à 0.5 bar sont comparés à ceux obtenus avec les vins filtrés additionnés individuellement de chacune des molécules composant ce mélange (VF + 1.25 g/l tanins, VF + 0.25 g/l pectines et VF + 0.1 g/l mannoprotéines). On remarque que tout au long de la filtration, le flux de perméation du VF additionné de pectines est quasi-similaire à celui du vin brut. Ceci laisse à penser que la présence de la pectines affecte majoritairement le colmatage au cours de la filtration des vins bruts.



**Figure III.2.3 : Flux de perméation en fonction du volume lors de la MFT à 0.5 et 1 bar du vin brut**

L'évolution des résistances hydrauliques lors de la filtration du vin brut (figure III.2.4) montrent qu'en augmentant les pressions transmembrane de 0.5 à 1 bar, la valeur de la résistance à 1 bar est quasiment doublée par rapport à celle obtenue à 0.5 bar. Deux hypothèses peuvent être émises : soit que l'apport et la rétention des molécules du vin à la surface membranaire sont proportionnels à la pression transmembranaire appliquée (flux convectifs), soit un compactage du dépôt formé à la surface de la membrane. La formation du dépôt est vérifiée par l'aspect concave des courbes de résistance totale [10]. Ce type de colmatage est en adéquation avec les résultats obtenus lors de la partie III.1 qui montre que les molécules du vin ont tendance à former un gâteau à la surface de la membrane.

La présentation des résistances obtenues avec les vins filtrés additionnés individuellement de chacune des molécules composant ce mélange (VF + 1.25 g/l tanins, VF + 0.25 g/l pectines et VF + 0.1 g/l mannoprotéines) confirme que la part de la contribution de la pectines au colmatage lors de la filtration des vins bruts est la plus importante. En œnologie, les polysaccharides sont considérés comme des colloïdes protecteurs capables de limiter les phénomènes d'aggrégation entre les molécules du vin [11] surtout en ce qui concerne les composés phénoliques [12]. Alors, si une quantité suffisante de polysaccharides est fixée à la surface de la membrane, celle-ci pourrait limiter les phénomènes d'aggrégation et par la suite limiter les phénomènes de colmatage par les composés phénoliques.



**Figure III.2.4 : Résistances hydrauliques totales obtenues lors de la filtration du vin brut à 0.5 et 1 bar**

L'analyse des composés du vin avant et après filtration permet de mieux comprendre l'évolution des résistances à l'écoulement. Les résultats présentés dans le tableau III.2.1 montrent qu'il n'existe pas de différences significatives entre le perméat du vin brut à 0.5 bar et celui à 1 bar. La quantité de matière retenue à la surface de la membrane est alors quasiment identique lors des deux filtrations. Par la suite, la piste d'un compactage du dépôt sera donc privilégiée pour expliquer les résistances à l'écoulement obtenues lors des filtrations du vin brut à 0.5 et 1 bar.

**Tableau III.2.1 : Analyses des caractéristiques du vin brut avant et après filtration**

	NTU	IC	IPT	Tanins (g/l)	Polysaccharides (mg/l)
VF + Mel. A (0.5 bar)	56.2	0.95	59.5	3.46	425
<b>Perméat (0.5 bar)</b>	<b>1.2</b>	<b>0.91</b>	<b>55.3</b>	<b>3.25</b>	<b>282</b>
VF + Mel. A (1bar)	57.2	0.95	59.2	3.49	412
<b>Perméat (1 bar)</b>	<b>1.4</b>	<b>0.9</b>	<b>54.8</b>	<b>3.19</b>	<b>274</b>

Des travaux antérieurs ont permis de montrer que les polysaccharides autant que les composés phénoliques sont impliqués dans le colmatage des membranes liés aux constituants du vin [13-15]. Par contre, il n'existe aucune relation simple et directe entre les quantités de matière analysées et les résistances à l'écoulement qui en découlent. De même, les résultats analytiques sont parfois en contradiction apparente avec les observations réalisées au MEB. Ce problème a été déjà souligné par Vernhet et al. [15]. En effet, les quantités totales analysées, exprimées en  $\text{mg.m}^{-2}$  de surface BET, correspondent quantitativement à une monocouche de macromolécules. Or, les photos de MEB mettent en évidence la présence d'un important dépôt de surface donc de multicouches, non représenté par ce moyen d'expression des résultats. Cependant il faut noter que les analyses chimiques ne tiennent pas compte de la multitude de particules présentes dans le vin brut et qui jouent un rôle primordial dans la formation d'un dépôt.

Le vin brut contient une multitude de molécules et de particules qui peuvent interagir entre elles. Durant la filtration du vin, les colloïdes du vin non complexés ou non polymérisés ayant une taille inférieure à celle des pores finissent par former un gâteau à la surface de la membrane. Ce mécanisme a été identifié dans notre étude tout comme dans la littérature [14,15].

L'importance des systèmes colloïdaux dans les opérations technologiques d'élaboration des vins est soulignée depuis longtemps mais le développement de la recherche fondamentale dans le domaine est récent et de nombreuses questions demeurent non-résolues [12,16-21]. En effet, les systèmes colloïdaux peuvent former des complexes stables, s'agréger, flocculer ou s'adsorber sur les surfaces. Cependant, la physico-chimie et les paramètres influençant les équilibres et les interactions entre les colloïdes sont encore peu connues en raison de nombreuses difficultés, comme par exemple la variabilité de composition et la diversité de structure au sein d'une même famille de composés.

Pour mieux illustrer le rôle des particules (taille  $> 1 \mu\text{m}$ ) sur le colmatage, des vins bruts (VF + Mél. A) additionnés de  $10^5$  lev. / ml (VF + Mél. B.) et de  $10^6$  lev. / ml (VF + Mél. C.) ont été filtrés à 0.5 et 1 bar. Les flux de perméation obtenus en présence des levures (figure III.3.5) sont supérieurs à ceux obtenus avec le vin brut dépourvu de levures. Ceci indique que la présence des levures tend à améliorer les flux de perméation et à diminuer le colmatage. Le rôle protecteur des levures vis-à-vis du colmatage a d'ailleurs été mis en évidence par d'autres équipes de recherche [1,3,5-7]. Cependant et comme pour le vin brut, aucune amélioration des flux de perméation n'est remarquée en augmentant la pression transmembranaire.

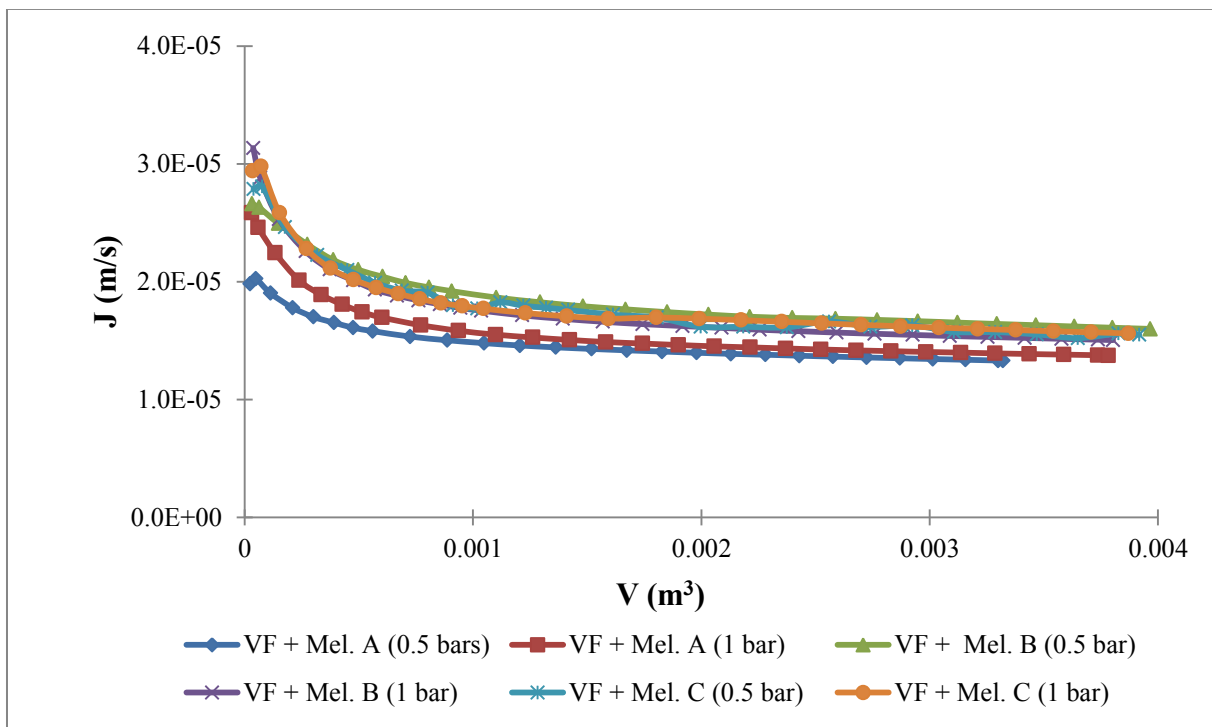
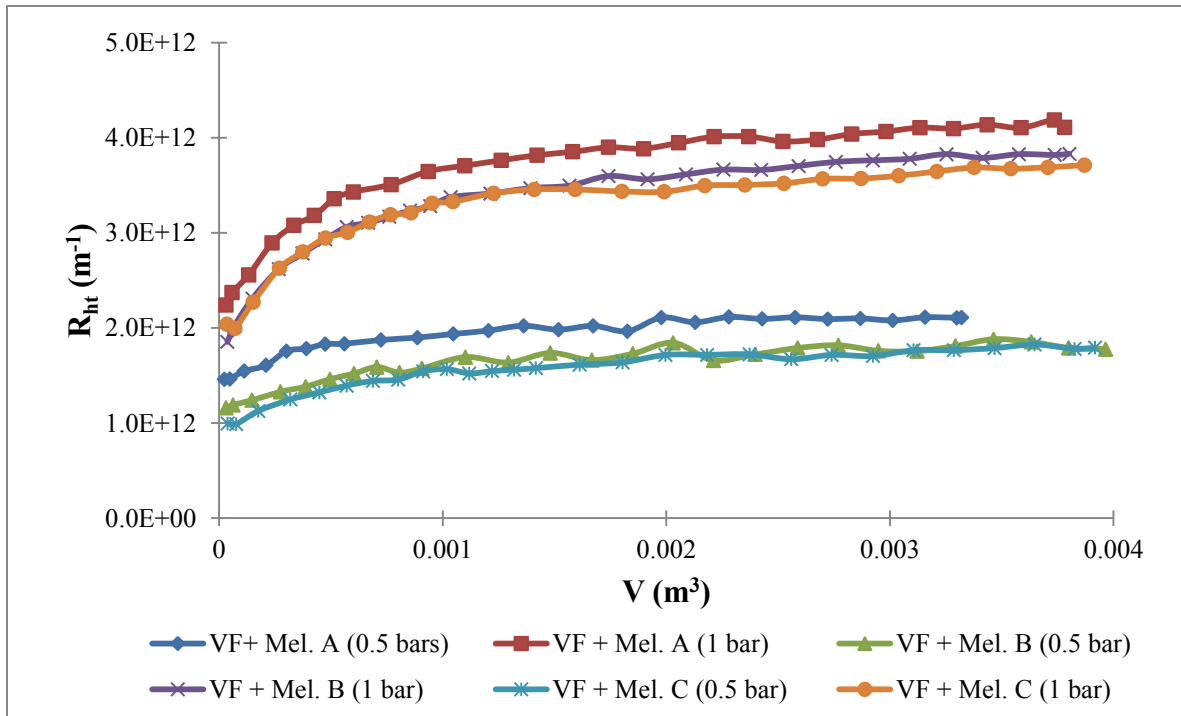


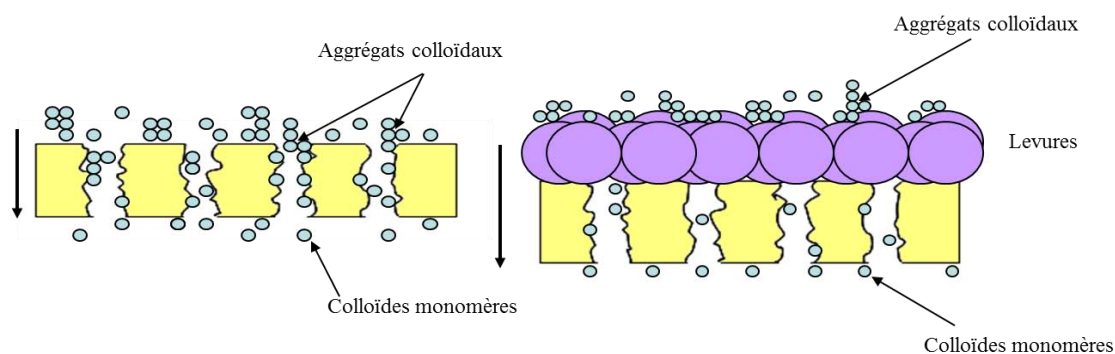
Figure III.2.5 : Impact des levures sur la filtration des vins bruts



**Figure III.2.6 : Impact de la présence des levures sur les résistances hydrauliques totales obtenues**

La présence des levures dans les vins diminue la résistance à la filtration pour chacune des pressions étudiées (figure III.2.6). L'augmentation de la concentration en levures (de  $10^5$  à  $10^6$  cellules/ml) n'entraîne ni une amélioration des flux et ni une résistance additionnelle. En revanche, l'augmentation de la pression transmembranaire tend à compacter le dépôt formé à la surface de la membrane ; En effet, les résistances obtenues à 1 bar sont multipliées d'un facteur de 2 par rapport à celles obtenues à 0.5 bar.

Dans la littérature, le rôle bénéfique des levures a déjà été identifié à plusieurs reprises [1,3,5-7]. Ces travaux ont montré que le colmatage des membranes par les protéines est réduit en présence des levures favorisant même le passage des protéines au travers de la membrane. Dans la filtration membranaire, les particules ayant une taille très supérieure au diamètre des pores de la membrane sont retenues à la surface de la membrane et finissent par former un dépôt. Ce dernier est dépendant de la concentration des particules. Ce mécanisme est illustré par le schéma proposé sur la figure III.2.7. Le dépôt se comporte alors comme une deuxième membrane (membrane dynamique) [5,6]. Cette membrane dynamique va permettre de retenir une partie des colloïdes retardant ainsi le colmatage par ces derniers, les colloïdes ayant un pouvoir colmatant élevé.



**Figure III.2.7: Schéma illustrant les mécanismes de colmatage en absence et en présence des levures.**

Dans notre cas, le mécanisme proposé ne peut pas expliquer l'effet positif des levures car il a été démontré dans le paragraphe 4.1.5 que les levures à la concentration  $10^5$  lev/ml ne forment pas un dépôt uniforme à la surface de la membrane. Alors, on peut suggérer que la présence des levures peuvent empêcher l'installation uniforme des gels de pectines à la surface de la membrane ou des dépôts de tanins d'où le gain en flux de perméation.

### 3. Conclusion

Cette partie a permis de déterminer l'impact primordial des mannoprotéines sur la diminution des flux de perméation lors de la filtration des vins contenant des lies de levures ainsi que le rôle essentiel des pectines dans le colmatage lors de la filtration des vins bruts. La présence des levures lors de la filtration des vins bruts a permis d'augmenter les flux de perméation et de diminuer la résistance totale à l'écoulement. Ainsi, les levures jouent un rôle protecteur vis-à-vis du colmatage des membranes par les autres composés du vin. Nous avons aussi noté qu'une augmentation de la concentration en levures dans la gamme testée n'affecte pas les performances du procédé.

Théoriquement, une augmentation de la pression transmembranaire a pour avantage l'obtention de flux de perméat plus importants. Ceci n'a pas été le cas lors de la filtration des vins bruts ; en effet, une pression transmembranaire élevée a induit un colmatage plus important car les composés du vin sont entraînés massivement à la surface de la membrane favorisant ainsi leur pénétration dans les pores de la membrane ou la formation de gâteau de filtration. Un compromis entre la pression transmembranaire appliquée et la concentration des levures permettrait alors d'améliorer les flux de perméat et de mieux maîtriser le colmatage des membranes.

## Références

- [1] N. Arora, R.H. Davis, Yeast cake layers as secondary membranes in dead-end microfiltration of bovine serum albumin, *J. Membr. Sci.* 92 (1994) 247-256.
- [2] R. Jiraratananon, D. Uttapap and C. Tangamornsuksun, Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice, *J. Membr. Sci.* 129 (1997) 135-143.
- [3] V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Effects of added yeast on protein transmission on flux in cross-flow membrane microfiltration, *Biotechnol. Prog.* 15 (1999) 472-479.
- [4] A. Vernhet, P. Pellerin, M.P. Belleville, J. Planque, M. Moutounet, Relative impact of major wine polysaccharides on the performances of an organic microfiltration membrane, *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (1999) 51-56.
- [5] C. Guell, P. Czekaj, R.H. Davis, Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling, *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 113-122.
- [6] V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Modeling of fouling reduction by secondary membranes, *J. Membr. Sci.* 168 (2000) 243-258.
- [7] V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Microfiltration of protein-cell mixtures with corssflushing or backflushing, *J. Membr. Sci.* 183 (2001) 1-14.
- [8] B. Boissier, F. Lutin, M. Moutounet, A. Vernhet, Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines-incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 276-286.
- [9] M. Zator, M. Ferrando, F. Lopez, C. Guell, Microfiltration of protein/dextran/polyphenol solutions: Characterization of fouling and chemical cleaning efficiency using confocal microscopy, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 82-91.
- [10] E.M. Tracey, R.H. Davis, (Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, 167 (1994) 104-116.
- [11] Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu D. (2006). *Handbook of enology Volume 2 : The chemistry of wine, stabilization and treatments* (2<sup>nd</sup> ed.). Dunod, Paris.
- [12] V. Riou, A. Vernhet, T. Doco, M. Moutounet, Aggregation of grape seed tannins in model wine-effect of wine polysaccharides, *Food Hydrocolloids*, 16 (2002) 17-23.
- [13] P.J. Cameira Dos Santos, Colmatage en microfiltration tangentielle: mise en évidence d'interactions entre les polysaccharides et les polyphénols d'un vin et des membranes polymériques, Ph. D. Thesis. University of Montpellier II. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 1995.
- [14] A. Vernhet, D. Cartalade, M. Moutounet, Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 357-370.
- [15] A. Vernhet, M. Moutounet, Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103-122.
- [16] J.M. McRae, J.A. Kennedy, Wine and grape tannin interactions with salivary proteins and their impact on astringency: a review of current research. *Molecules* 16 (2011) 2348-2364.
- [17] N.J. Baxter, T.H. Lilley, E. Haslam, M.P. Williamson, Multiple interactions between polyphenols and a salivary proline-rich protein repeat result in complexation and precipitation, *Biochemistry* 36 (1997) 5566-5577.
- [18] H. Fulcrand, M. Dueñas, E. Salas, V. Cheynier, Phenolic reactions during winemaking and aging, *Am. J. Enol. Vitiv.* 57 (2006) 289-297.
- [19] V. Cheynier, M. Dueñas-Paton, E. Salas, C. Maury, J-M. Souquet, P. Sarni-Manchado, H. Fulcrand, Structure and properties of wine pigments and tannins, *Am. J. Enol. Vitic.* 57 (2006) 298-305.

- [20] C. Poncet-Legrand, D. Cartalade, J-L. Putaux, V. Cheynier, A. Vernhet, Flavan-3-ol aggregation in model ethanolic solutions : incidence of polyphenol structure, concentration, ethanol content, and ionic strength, *Langmiur* 19 (2003) 10563-10572.
- [21] I. Pianet, Y. André, M-A. Ducasse, I. Tarascou, J-C. Lartigue, N. Pinaud, E. Fouquet, E.J. Dufourc, M. Laguerre, Modeling Procyanidin self-association processes and understanding their micellar organization : a study by diffusion NMR and molecular mechanics, *Langmiur* 24 (2008) 10027-11035.



# **Chapitre IV: Conditions critiques de colmatage**

## Préambule

Les coûts de fonctionnement dans les opérations de microfiltration tangentielle du vin restent élevés. Or, une grande partie des coûts de fonctionnement de la filtration par membranes est due au colmatage. Ce coût apparaît de deux façons différentes : une directe due à la diminution du flux de perméation et une indirecte due au nettoyage des membranes. En fonction du fluide traité, le nettoyage pourra être soit mécanique (rétro-lavage) soit chimique ce qui entraîne nécessairement un arrêt du procédé. La diminution de ces coûts par une meilleure maîtrise du colmatage permettrait donc aux techniques membranaires de mieux s'installer dans le secteur vinicole.

Il est donc important d'adapter les conditions opératoires de filtration dans le but de réduire le colmatage. Le flux critique peut être un paramètre clef de ce contrôle étant donné qu'il est à la fois fonction de l'hydrodynamique (balayage tangentiel) et de la physico-chimie (interactions membrane soluté). Le flux critique pour l'irréversibilité ( $J_{ci}$ ) est défini comme le flux de perméat au-delà duquel un colmatage irréversible apparaît à la surface de la membrane. La détermination de ce flux permettra de définir deux zones de conditions opératoires : une zone où le colmatage reste très limité et où les nettoyages sont peu nombreux et une autre zone où le colmatage conditionne le fonctionnement du procédé.

Les conditions critiques opératoires ont été étudiées au cours de la microfiltration tangentielle du vin en utilisant une membrane céramique multicanaux. L'objectif est de déterminer les conditions opératoires critiques afin de limiter le colmatage induit par les colloïdes du vin (tannins, pectines et mannoprotéines) et d'améliorer les performances du procédé. Pour y parvenir, la méthode SWB (Square Wave Barovelocimetry) a été utilisée. Elle est basée sur l'application des échelons de pression avec des variations positives et négatives permettant ainsi la détermination de la part réversible et irréversible du colmatage.

La suite du chapitre sera présentée sous forme d'un article scientifique resoumis après une première révision au Journal of Membrane Science

## **Cross-flow microfiltration of wine: Effect of colloids on critical fouling conditions**

(Article accepté au Journal of Membrane Science 386 (2011) 177-186)

### **Abstract**

Critical fouling conditions were studied during wine cross-flow microfiltration using a multichannel ceramic membrane (0.2  $\mu\text{m}$ ). The aim was to determine critical operating conditions in order to limit fouling caused by wine colloids (tannins, pectins and mannoproteins) and enhance process performances. The method used is a square wave filtration based on the determination of the reversibility and irreversibility of fouling. Filtrations were performed with filtered red wine (FW) added with different concentrations of colloids. Considering FW, critical flux for irreversibility was beyond the studied range of pressure ( $\geq 1.4 \times 10^{-4}$  m/s). No clear critical flux could be determined for any of the tested molecules in the studied range of pressure. On other hand, an upper limit of fluxes range has been identified (below which critical flux could be found). Irreversible fouling always takes place from the beginning of the filtrations and even at low pressures. For FW containing 0.2 g/l mannoproteins and 0.5 g/l pectins, a loss of average fluxes is observed beyond a given limit of transmembrane pressure. This fact was attributed to the compaction of a gel layer. Finally, a criterion ( $R_{if}/R_m \leq 1$ ) has been suggested to determine the so-called “threshold flux” below it, fouling remains acceptable.

**Keywords:** cross-flow microfiltration, wine colloids, critical flux, polysaccharides, tannins

## 1. Introduction

After alcoholic and malolactic fermentations, the crude wine is a complex medium presenting a turbid aspect that is not well accepted by the consumer; therefore, it needs to be clarified. In order to have a limpid wine, the wine makers implement successive solid-liquid separations using traditional technologies such as centrifugation, dead-end filtration (filter presses, filtration on sheets, diatomaceous earth filtration) and the use of exogenic additives.

Nowadays, diatomaceous earth is classified as dangerous substances due to the presence of crystalline silica [1]. Diatomaceous earth has also a negative impact on environment; after uses, it cannot be disposed but it must be transported to waste disposal sites to be treated. So, environmental and health restrictions force the oenology sector to search for alternative techniques to traditional filtrations. Cross-flow microfiltration could then represent this alternative. Indeed, this technology can substitute a one-step procedure to the conventional processes which imply several filtration steps on diatomaceous earth previous to the final microbial stabilization obtained by dead end filtration on sheets or membranes [2]. In addition to a great simplification of the wine processing line, cross-flow microfiltration offers a number of additional advantages such as elimination of earth use and its associated environmental problems as well as the combination of clarification, stabilization and sterile filtration in one single continuous operation.

Conventionally, the cross-flow microfiltration development in wine filtration has long been hampered by significant fouling of the membrane. Poor performances, high costs, and risk of excessive retention of some components are the main consequences of fouling, leading sometimes to a loss of some organoleptic characters. Membrane fouling during filtration of complex fluids such as fermented food products (wine, beer) is the result of interplay of several mechanisms. These latter could be divided into [3,4]:

- *Internal fouling* by small particles and colloids as adsorption and pore plugging within the internal structure of pores;
- *External fouling* by particles, macromolecules and macromolecules aggregates as pore blocking and cake formation.

The main drawback in wine filtration lies in the difficulty to understand wine filterability and the reproducibility of the filtrations. Many advances have been made by researchers especially in identification of wine components responsible of fouling and in impact of membrane

materials [5-10]. But, there still a lack of knowledge of the mechanisms causing fouling. The influence of the operating conditions on these mechanisms is then non-elucidated and mastering the process is not easy.

Membrane surface fouling could be characterised with regard to its reversibility. A reversible accumulation will be removed when the transmembrane pressure is decreased. An irreversible deposition will be removed only by a physical or chemical cleaning and will remain when the pressure is released. The limit between reversible and irreversible fouling depends on the flux value. The threshold value for which the reversible fouling turns into irreversible fouling is called as “critical flux”.

In food industry, there were many attempts to determine a critical flux. Gésan-Guiziou et al. [11] showed while cross-flow microfiltration of skimmed milk that a critical ratio of permeate flux over wall shear stress could be determined (0.95 l/h.m<sup>2</sup>.bar) above it an irreversible deposition is observed. Youravong et al. [12] evaluated the critical flux in ultrafiltration of skimmed milk by plotting critical flux versus the ratio of wall shear stress over protein concentration. They showed a linear relationship between critical and wall shear stress/protein concentration. De Brujin and Borquez [13] showed that no critical flux was reached during ultrafiltration of apple juice with their operating conditions. But, their simulations have showed that no cake formation was observed at a tangential velocity of 7.4 m/s and transmembrane pressure of 150 kPa ( $J_{critical} = 6.8 \times 10^{-5}$  m/s). The filtration conditions used in these works (very high temperature 50-55°C, very high tangential velocity up to 7 m/s) cannot be applied to wine filtration because it would have hugely modified wine quality.

The objective of this study is to investigate and search for some critical operating conditions in wine cross-flow microfiltration. It has been identified that substances like polysaccharides (pectins and mannoproteins), polyphenols and proteins are involved in membrane fouling [5-9] but little information concerning the individual impact on fouling and the mechanisms involved are available. The aim of this study is to limit fouling due to wine colloids (tannins, pectins and mannoproteins) and enhance process performances. The chosen study protocol was to evaluate the critical fouling conditions for each of the fouling molecules. This situation doesn't represent a real wine but it is a first step towards understanding real wine critical filtration conditions. The method used was a square wave filtration which allows the determination of the extent of fouling reversibility during wine cross-flow microfiltration.

This method enabled the distinction between reversible and irreversible fouling as well as the calculation of a more accurate value of the critical flux.

## 2. Background

The first definitions of the critical flux concept appeared in 1995. The critical flux concept was defined as “the flux below which no fouling occurs” [14], as “the flux below which a decline of flux with time does not occur; above it fouling is observed” [15] or as “a flux below which there is no fouling by colloidal particles” [16].

There are two forms of critical flux: strong and weak forms [15,17]. The strong form is the flux at which the transmembrane pressure starts to deviate from the pure water line, which is of course linear. The strong form of critical flux has been developed to discriminate no fouling conditions. The weak form of critical flux is characterized by a very rapid fouling on the start-up and the flux-transmembrane pressure relationship is below that of the pure water line. The weak form of critical flux is the point at which this line becomes non-linear.

In 2006, Bacchin et al. [18] refined the definitions of critical flux and another term has been added as critical flux for irreversibility  $J_{ci}$ . This term was explained by the transition between concentration polarisation layer to the deposit layer. Figure IV.1, as seen by authors, illustrates the concept of this critical flux for irreversibility. When filtering at a flux below the critical flux, the colloidal system is usually stable as the result of repulsive interactions (interparticle or particle-membrane) overcoming the drag force (induced by the movement of solvent through the membrane). Beyond a given value of permeate flux (critical flux), when the repulsive forces are overwhelmed by the drag forces, a deposit appears and creates hydraulic resistance. This phenomenon of deposit formation is not instantaneous and may take several minutes to several hours to settle depending on the operating conditions and the type of particles.

Mathematically, the irreversibility form of critical flux ( $J_{ci}$ ) can be defined by:

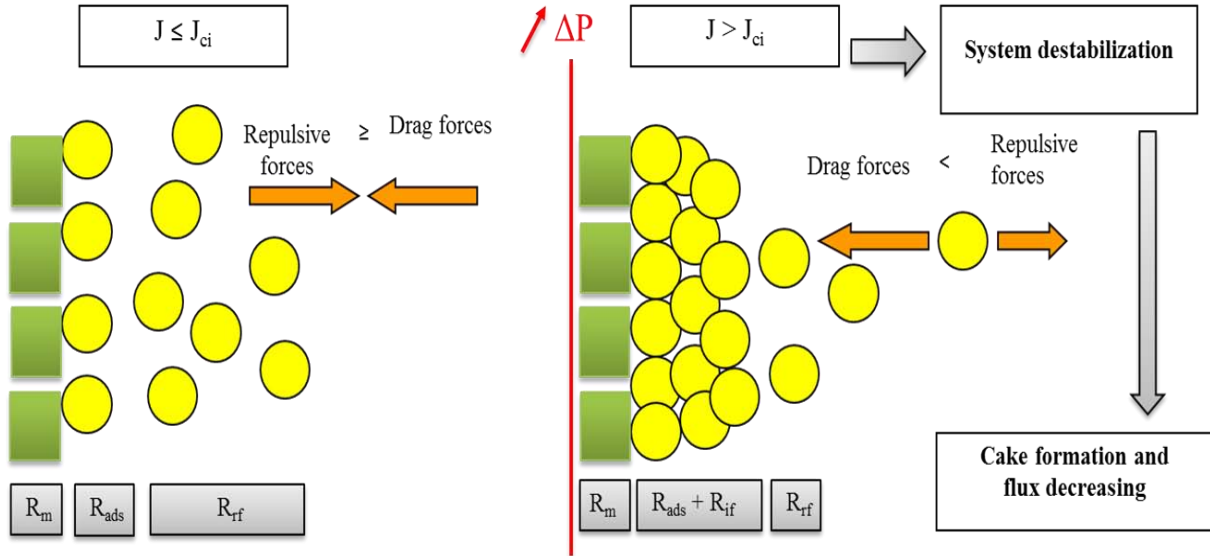
For  $J < J_{ci}$  :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu(R_m)} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{rf})} \quad (IV.1)$$

If adsorption takes place:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{ads} + R_{rf})} \quad (IV.2)$$

where  $J$  is the permeate flux,  $\Delta P$  the transmembrane pressure (Pa),  $\Delta\Pi$  the osmotic pressure (Pa),  $\mu$  the permeate viscosity (Pa.s),  $R_m$  the membrane hydraulic resistance ( $m^{-1}$ ),  $R_{ads}$  resistance due to adsorption ( $m^{-1}$ ) and  $R_{rf}$  the reversible resistance ( $m^{-1}$ ).



**Figure IV.1: Diagram representing the state of colloidal system at different flux values where  $R_m$  = membrane resistance,  $R_{ads}$  = resistance due to adsorption,  $R_{rf}$  = reversible resistance and  $R_{if}$  = irreversible resistance.**

The reversible accumulation of matter, after a decrease in pressure, is related to the polarization layer and its induced osmotic pressure. This latter acts as an opposite force to the applied pressure. In this case, the reversible resistance associated with the polarization concentration layer can be treated as a term of osmotic pressure.

Above the critical flux for irreversibility, multi-layers of irreversible fouling are detected in the boundary layer whereas below it only a concentration of polarisation layer exists in all cases with an additional monolayer of adsorbed species in some cases [18,19].

For  $J > J_{ci}$  :

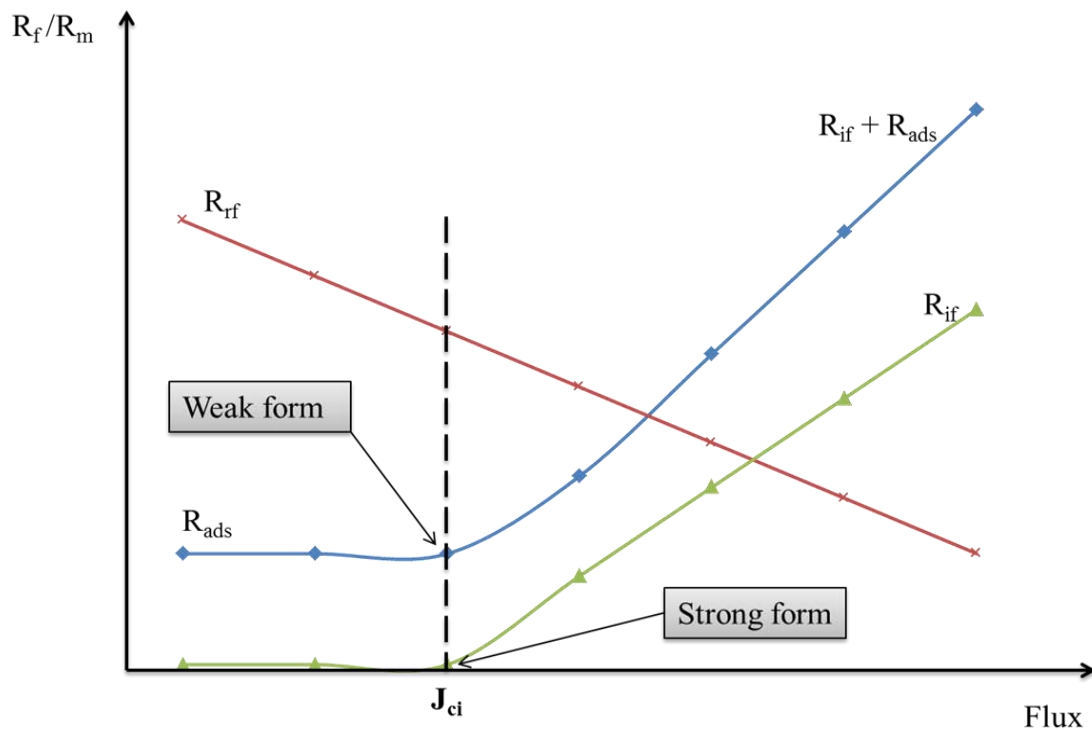
$$J = \frac{\Delta P - \Delta\Pi}{\mu(R_m + R_{if})} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{rf} + R_{if})} \quad (IV.3)$$

If adsorption takes place, the equation IV.3 becomes as follow:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{ads} + R_{rf} + R_{if})} \quad (IV.4)$$

where  $R_{if}$  is the irreversible resistance ( $m^{-1}$ ).

Figure IV.2, as seen by authors, illustrates the relationship of the different forms of critical flux and the resistance presented in equations (1) and (2). The strong form is the “ideal” case where the irreversible resistance below the critical flux is equal to zero. Beyond the value of the critical flux for irreversibility, the irreversible resistance becomes detectable. In other hand, the weak form is characterised by a given value of resistance for low fluxes due to the adsorption of molecules on membrane material. The critical flux for irreversibility is determined when the irreversible resistance becomes higher than that of the adsorption. Simultaneously to these variations, there is generally a decrease in the reversible part of fouling ( $R_{rf}$ ) when the flux increases.



**Figure IV.2: Schematic representation, as seen by authors, of the critical flux of irreversibility and its relationship with the strong form and weak form of critical flux ( $R_f$  = fouling resistance).**

Recently, a new notion has appeared known as “sustainable flux” which includes economical factors [18,20]. This notion was found because for some systems operating at a zero fouling condition is simply not feasible. This concept was especially used for the treatment of complex fluids as wastewater treated by membranes bioreactors [20-22].



### 3. Materials and Methods

#### 3.1. Red wine

The red wine used in the present study was elaborated in 2008 at the cooperative cellar of Rabastens (France) from Duras, Fer Servadou and Syrah grape varieties. Thermovinification process was used to elaborate this wine in order to increase the extraction of polyphenolic compounds. After alcoholic and malolactic fermentations, the wine was centrifuged at the cellar in order to remove microorganisms and particles. A filtration was performed with a cross-flow microfiltration pilot plant equipped with organic membrane having an average pore size of 0.2  $\mu\text{m}$ . The wine is analyzed and maintained at 4°C until use to prevent microorganisms' development. Prior to experiments, a second filtration is performed with the filter used for this study (cf. §3.4) in order to eliminate eventual potassium tartrate crystals and precipitates. This final step allows obtaining the filtered wine (FW). The filtered wine used for all filtrations has 12% as alcohol content, 3.6 as pH, 0.6 g/l as sugars (glucose + fructose) and 0.1 g/l as malic acid.

#### 3.2. Chemicals

Tannins (Biotan<sup>®</sup>) were purchased from Laffort (Bordeaux, France). These tannins are proanthocyanidic tannins extracted from grape skin with instantaneous dissolving. They were added to the wine (FW) with the concentrations of 1.25 g/l and 2.5 g/l. Pectins were purchased from Sigma-Aldrich (Lyon, France) and used at a concentration of 0.25 g/l and 0.5 g/l. Mannoproteins (Mannostab<sup>®</sup>) were purchased from Laffort and added to the wine at concentrations of 0.1 g/l and 0.2 g/l. The concentrations of added molecules are chosen according to those found in wine and identified in the literature [24,25].

#### 3.3. Wine components analysis

Spectrophotometric analyses were carried out on an Agilent 8453 UV/VIS spectrophotometer. Total polyphenols in wine were estimated by the Total Polyphenol Index (TPI) using the absorbance at 280 nm and under 1 cm optical path. Colour Intensity (IC) is the sum of optical densities at 420 nm, 520 nm and 620 nm under 1 mm optical path. Total polysaccharides were determined using the modified Usseglio-Tomasset method based on the precipitation of the polysaccharides with ethanol [23]. Mannoproteins were also determined using the modified Usseglio-Tomasset method. Total anthocyanins were determined according to Ribéreau-

Gayon method using the sodium bisulphite [24]. Total tannins were also determined according to Ribéreau-Gayon method by transforming the proanthocyanidins into anthocyanidins [24]. pH, % of alcohol, malic acid, glucose and fructose concentration were determined on the wine by FTIR spectroscopy (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy). Wine viscosity is determined with a controlled-stress rheometer (AR-2000 ex). Turbidity measurements (NTU) were performed with a Eutech TN-100 turbidimeter.

Table IV.1 shows the analytical composition of the wine before adding molecules (FW) and after adding molecules. A net increase in TPI, IC and turbidity is observed after addition of tannins. It should be noted that about 80% of total tannins are found after adding tannins powder. This was explained by the assays conducted on tannins powder which show that it contains 80% tannins and is free of polysaccharides. The other compounds are organic acids, sugars, minerals and vitamins which are not involved in membrane fouling during microfiltration. On the other side, the determination of total polysaccharides in wines FW + pectins and FW + mannoproteins shows that the amounts of measured polysaccharides are equivalent to those added [24,25].

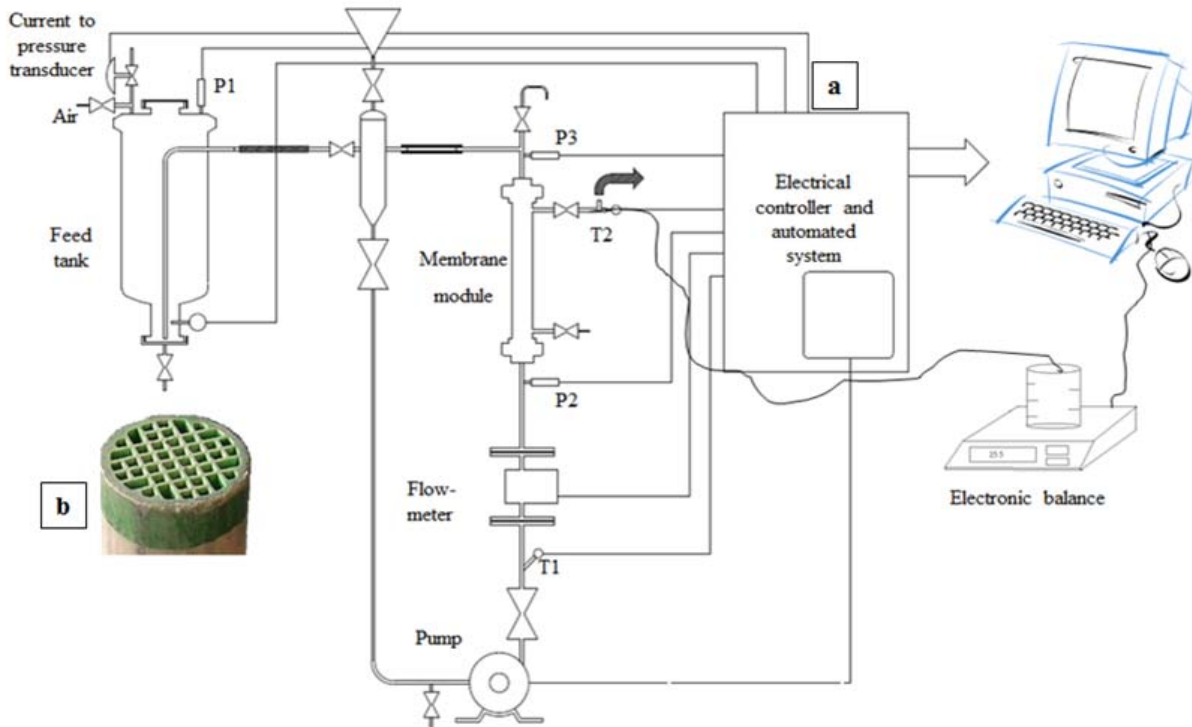
**Table IV.1: Analytical composition of wine added with tested molecules.**

	TPI	Total Anthocyanins (mg/l)	Total tannins (g/l)	Total polysaccharides (mg/l)	IC	Turbidity (NTU)
FW	44.9 (± 0.5)	349 (± 3.42)	2.45 (± 0.16)	60 (± 30)	0.88 (± 0.07)	0.1 (± 0.2)
FW + 1.25 g/l tannins	59	355	3.49 (± 0.1)	64	0.93	38.7
FW + 2.5 g/l tannins	73	360	4.45 (± 0.15)	68	0.99	72.5
FW + 0.25 g/l pectins	45.1	n.d.	2.45	320	0.85	12.2
FW + 0.5 g/l pectins	44.7	n.d.	2.4	510	0.85	18
FW + 0.1 g/l mannoproteins	44.8	n.d.	2.46	165	n.d.	4.5
FW + 0.2 g/l mannoproteins	44.5	n.d.	2.45	275	0.84	8.5

### 3.4. Experimental apparatus

The filtrations were performed with a wine filtration pilot system (Fig. 3) designed for this study and provided by PERA Company (Florensac, France). The equipment consists of a 10 litres stainless steel feed tank, a centrifugal pump (for a better respect of wine quality), an electronic flow-meter to measure the axial feed flow rate, 2 temperature sensors ( $T_1$  and  $T_2$ ) and 3 pressure sensors located at the feed tank entrance ( $P_1$ ), at the inlet ( $P_2$ ) and at the outlet ( $P_3$ ) of the membrane module. Transmembrane pressure ( $\Delta P$ ) was calculated as  $\Delta P = (P_2 + P_3) / 2$ . The pressure in the system is obtained with compressed air that pressurizes the feed tank. The pressure is accurately regulated in the pilot by a current to pressure transducer controlled with a computer software interface. A digital balance, connected to the system, was used to determine the evolution of permeate mass within the time and to calculate the permeate flux. A data acquisition system was connected to the microfiltration pilot: it allows the continuous monitoring of  $\Delta P$ , temperatures and permeate mass along the time.

The microfiltration module contains a multi-channel (44) ceramic membrane (BK-Kompact, Novasep, France) shown in figure IV.3. Its average pore diameter is 0.2  $\mu\text{m}$ . The total active membrane surface was 0.118  $\text{m}^2$ , with an external diameter of 25 mm. The membrane is made of  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  layers lied on monolithic  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  support layer. The flow velocity is fixed at 2  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  which is conventionally used in wine filtration.



**Figure IV.3: a) Scheme of the experimental setup for the critical flux determination b) the multi-channel ceramic membrane configuration**

After each experiment, a 6 steps procedure of chemical cleaning is performed to regenerate the membrane. This procedure is summarized in table IV.2. The membrane permeability is checked with osmotic water after chemical cleaning and must be equal or above 900 l/h.m<sup>2</sup>.bar (at 20-22°C). If this permeability is not reached, several chemical cleaning are then needed to regenerate the membrane and to reach the desired reference permeability of the membrane.

**Table IV.2: Chemical cleaning procedure after filtration experiment.**

Step	Action
1	Rinsing membrane with water (5 min)
2	Rinsing membrane with warm water (45-50°C) + 0.5% NaOH (10 min)
3	Rinsing membrane with hot water (75-80°C) + 2-4% NaOH (15 min) / Filtration
4	Rinsing membrane with warm water (45-50°C) (10 min) / filtration
5	Rinsing membrane with water (20-25°C) + 0.2 % citric acid (10 min) / filtration
6	Rinsing membrane with water (20°C) (5 min) / filtration

3.5. Critical flux determination: the method of SWB

The square wave barovelocimetry (SWB) technique has been developed by Espinasse et al. [26] and detailed also by the same authors [27]. The principle of this method is composed of alternative increasing and decreasing pressure steps as shown schematically in figure IV.4. The pressure steps are the alternation of positive and negative variations. The U steps correspond to the upper steps while the L steps correspond to the lower steps. The permeate flux is calculated continuously.

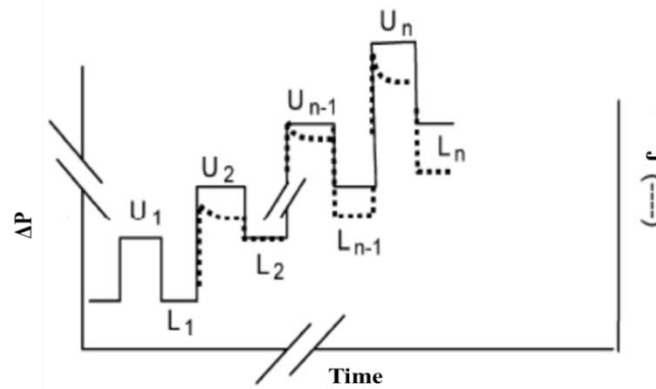


Figure IV.4: Square wave barovelocimetry method to measure the critical flux [27].

This technique allows the evaluation of the flux loss between two steps of pressure. The flux is compared between steps having the same pressure, for example  $U_1/L_2$  or  $U_{n-1}/L_n$ . If the permeate flux is the same at the indicated steps ( $U_1/L_2$ ), the fouling associated to the step  $U_2$  is considered as totally reversible. If the flux decreases for 2 steps having the same pressure ( $U_{n-1}/L_n$ ), the fouling associated to the step  $U_n$  is considered as partly irreversible. This technique of data treatment allows having accurate values of the critical flux and the rate of irreversibility of the created deposit on the membrane. The number of steps and the corresponding pressures used in this study are summarized in table 3 corresponding to operating conditions used in wine filtration. Each step lasted 4 minutes.

Table IV.3: Number of steps and the associated pressure.

<b>Step</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Pressure (mbars)</b>	200	250	200	300	250	350	300	400	350
<b>Step</b>	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<b>Pressure (mbars)</b>	500	400	600	450	750	600	1000	750	200

### 3.6. Calculation method of the irreversible and reversible resistance

The representation of fouling resistance ( $R_f$ ) versus flux allows the determination of a degree of reversibility of the fouling. The reversible resistance term is used to describe or quantify the portion of the fouling resistance that is eliminated with a decrease in pressure. If  $R_f$  at step  $L_n$  is equal to  $R_f$  at step  $U_{n-1}$ , it means that fouling is totally reversible at pressure step  $n$ .

The irreversible resistance that appears for an upper pressure step can be reached by comparing the fouling resistance at steps  $L_n$  and  $U_{n-1}$  steps (figure IV.4). It can be calculated as the equation (IV.5):

$$\frac{r_{if,n}}{R_m} = \left(\frac{R_f}{R_m}\right)_{L_n} - \left(\frac{R_f}{R_m}\right)_{U_{n-1}} \quad (IV.5)$$

where  $r_{if,n}$  is the irreversible fouling relative to step  $n$ .

In order to calculate the value of the total irreversible fouling ( $R_{if}$ ) at a given pressure step, all the measured  $r_{if}$  at previous steps are summed as the following equation:

$$R_{if} = (r_{if,n} + r_{if,n-1} + r_{if,n-2} + \dots) \quad (IV.6)$$

The reversible resistance ( $R_{rf}$ ) can be calculated at each step as follows:

$$\frac{R_{rf}}{R_m} = \frac{R_f}{R_m} - \frac{R_{if}}{R_m} \quad (IV.7)$$

Sometimes, the calculation of the reversible resistance gives negative values which do not have a physical meaning. That could be explained by: *i*) the fact that the quasi-steady state of permeate flux is not reached or *ii*) the presence of an abnormal increase in fouling resistance (gel-type layer formation or deposit compaction,...) during the pressure steps. In this case, the reversible resistance is taken at zero and the value of the irreversible resistance is then considered equal to the total fouling resistance.

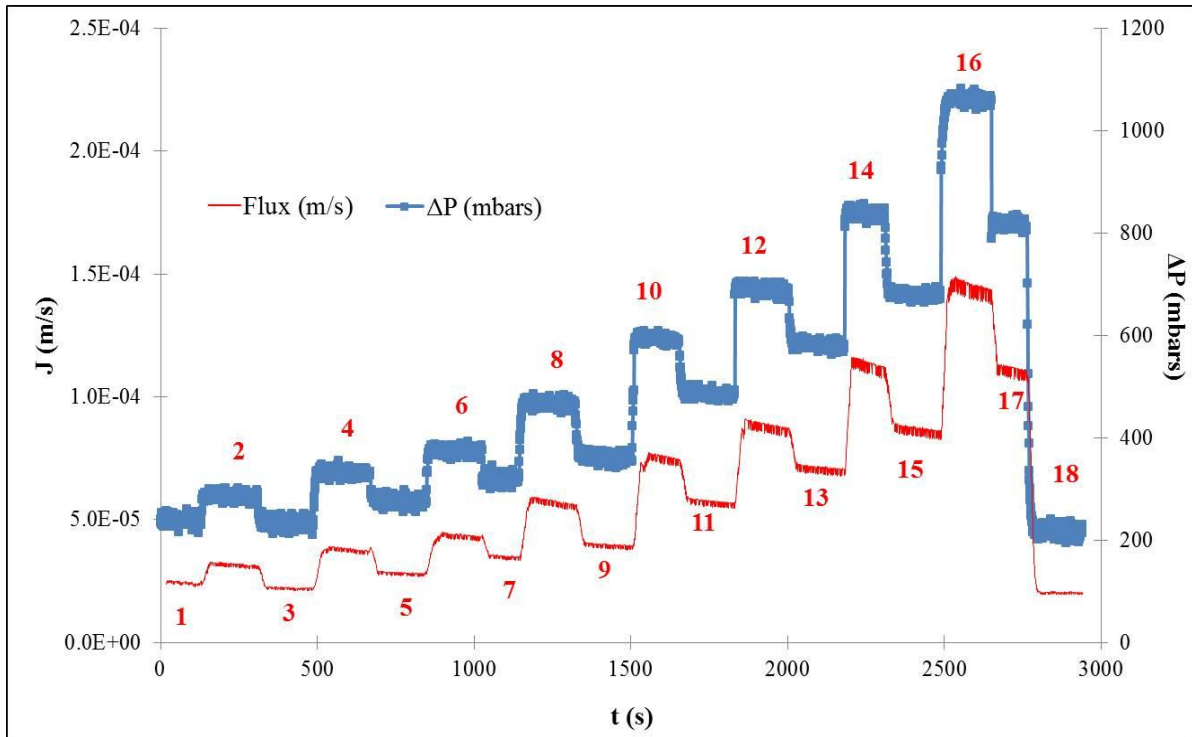
## 4. Results

### 4.1. Determination of the critical flux for filtered wine (FW)

Before investigating the effect of tannins and polysaccharides on critical flux, it is necessary to observe the pattern of permeate flux evolution during the filtration of the “basic matrix” (i.e. the filtered wine FW). Figure IV.5 shows the evolution of permeate flux and transmembrane pressure in time while filtering FW. When comparing the value of fluxes for

two steps having the same  $\Delta P$ , fluxes remained almost stables and identical. This point is observed throughout the whole cycle of  $\Delta P$  stepping. This means that no significant fouling took place.

The reversible and irreversible hydraulic resistances deduced from the SWB experiment are plotted in figure IV.6. When the irreversible resistance is equal to zero, it means that the fouling could be considered as totally reversible. In the case of FW, the irreversible resistance is not equal to zero from the beginning of filtration but it remains almost stable and the same throughout the variations of  $\Delta P$ . This observation could be explained by an adsorption of some wine components on the membrane surface and in the pores. It leads to an increase in the irreversible resistance and decrease in the reversible resistance. The same concept was illustrated in figure IV.2 and it corresponds to the weak form of critical flux. In the case of FW, the critical flux for irreversibility is over the range of the studied conditions ( $J_{ci} \geq 1.4 \times 10^{-4}$  m/s).



**Figure IV.5: Permeate flux and  $\Delta P$  evolution during filtration of FW and their associated steps numbers.**

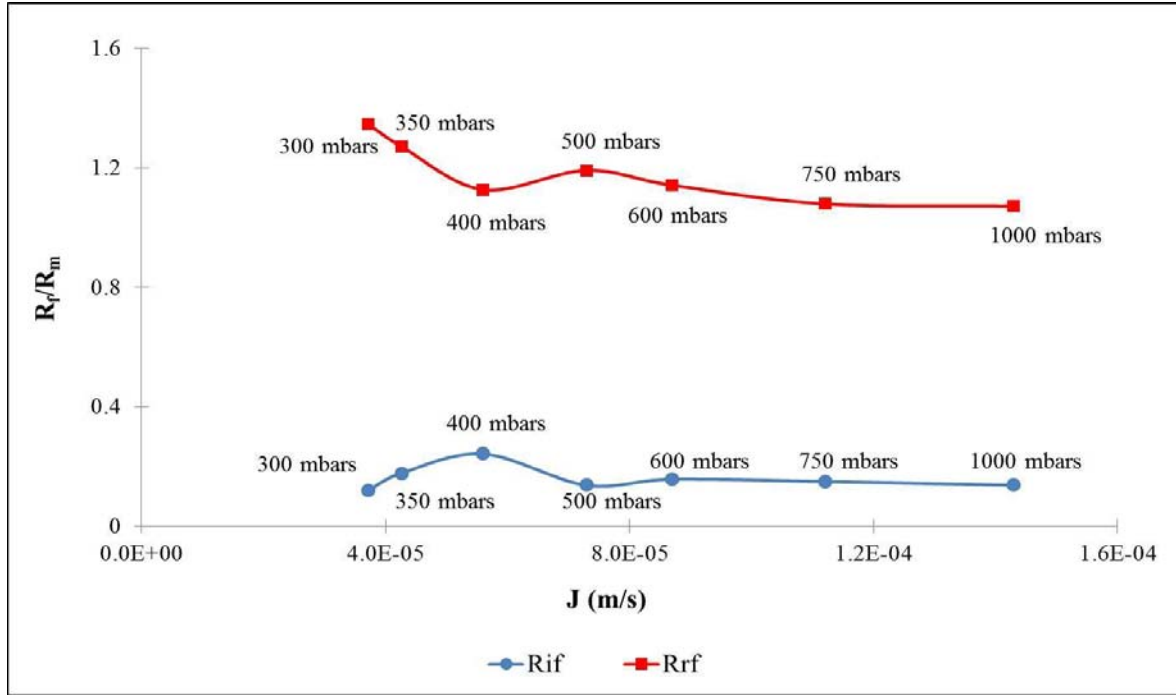


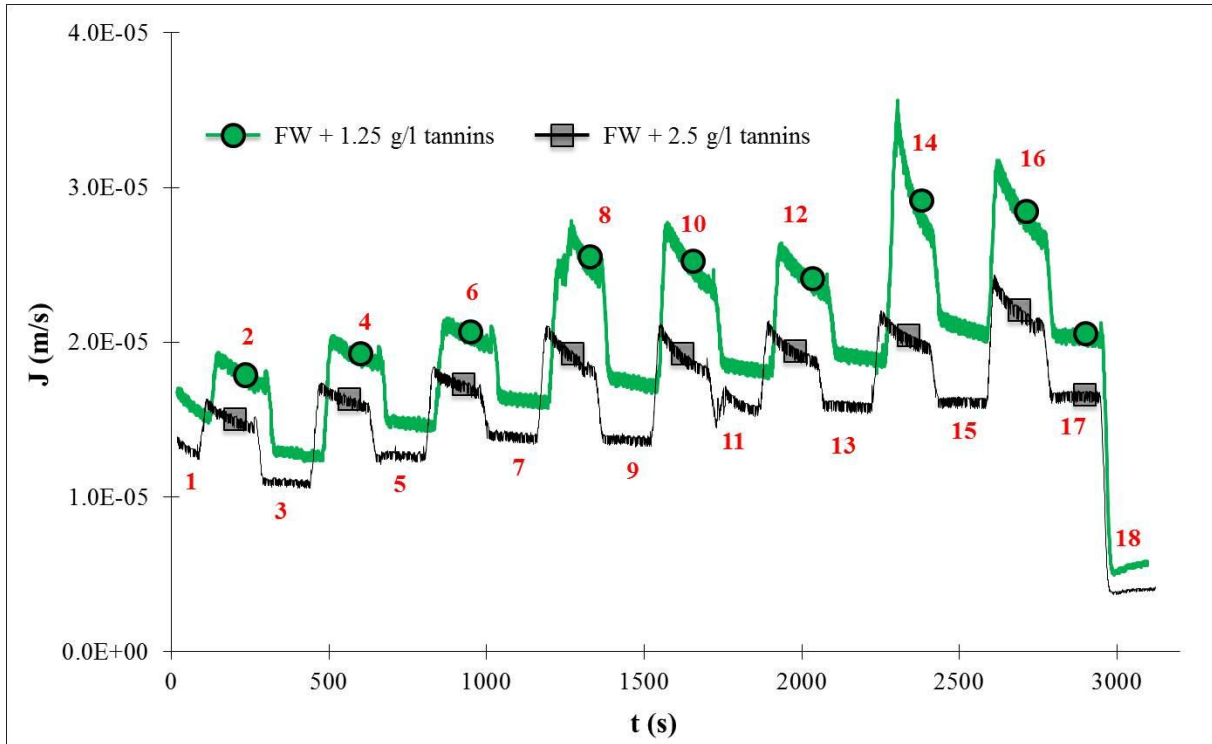
Figure IV.6: Evolution of reversible  $R_{rf}$  and irreversible  $R_{rf}$  fouling resistance during filtration of FW and the associated transmembrane pressure (mbars).

## 4.2. Effect of the added molecules

### 4.2.1. Impact of tannins on the evolution of the critical flux.

Tannins impact on critical flux was studied by adding to FW two different concentrations of tannins: 1.25 g/l and 2.5 g/l. Results of the effect of  $\Delta P$  stepping on permeate flux are reported in figure IV.7. A net incidence of tannins on permeate fluxes is observed from the beginning of the experiment. The fouling occurs within the first minute of filtration for the two tested concentrations of tannins. The fluxes decrease for the steps having the same  $\Delta P$  (in example steps 2 and 5). This means that the fouling is partially irreversible. The obtained permeate fluxes are higher for the concentration of 1.25 g/l of tannins (average  $2.5 \times 10^{-5}$  m/s at 1000 mbars (step 16)) than 2.5 g/l (average  $1.9 \times 10^{-5}$  m/s at 1000 mbars). The fluxes are 5 to 6 times lower than those obtained with FW ( $1.4 \times 10^{-4}$  m/s) at 1000 mbars.





**Figure IV.7:** Permeate flux evolution during  $\Delta P$  stepping performed with FW containing 1.25 g/l and 2.5 g/l tannins.

Figure IV.8 shows the evolution of reversible and irreversible resistance of wines with added tannins. As can be seen, reversible resistance for both tested concentrations decreased while increasing pressure. From the beginning of the experiments, the ratio of irreversible resistance over membrane resistance is not equal to zero. It is equal to 0.39 for FW + 1.25 g/l of tannins and 0.43 for FW + 2.5 g/l of tannins which are twice the irreversible resistance of FW. This means that an irreversible fouling occurs within the first minute of filtration. On the other hand, irreversible resistance increased with pressure until reach, at 1000 mbars, 5 times the hydraulic resistance of the membrane for both concentrations.

So, it is obvious that critical fouling conditions are reached from the beginning of the experiments. Therefore, it is only possible to determine the upper limit of the range, where critical flux could be found, in these conditions. This upper limit (not to exceed) is equal to  $1.95 \times 10^{-5}$  m/s for wines containing 1.25 g/l tannins and  $1.63 \times 10^{-5}$  m/s for those containing 2.5 g/l tannins.

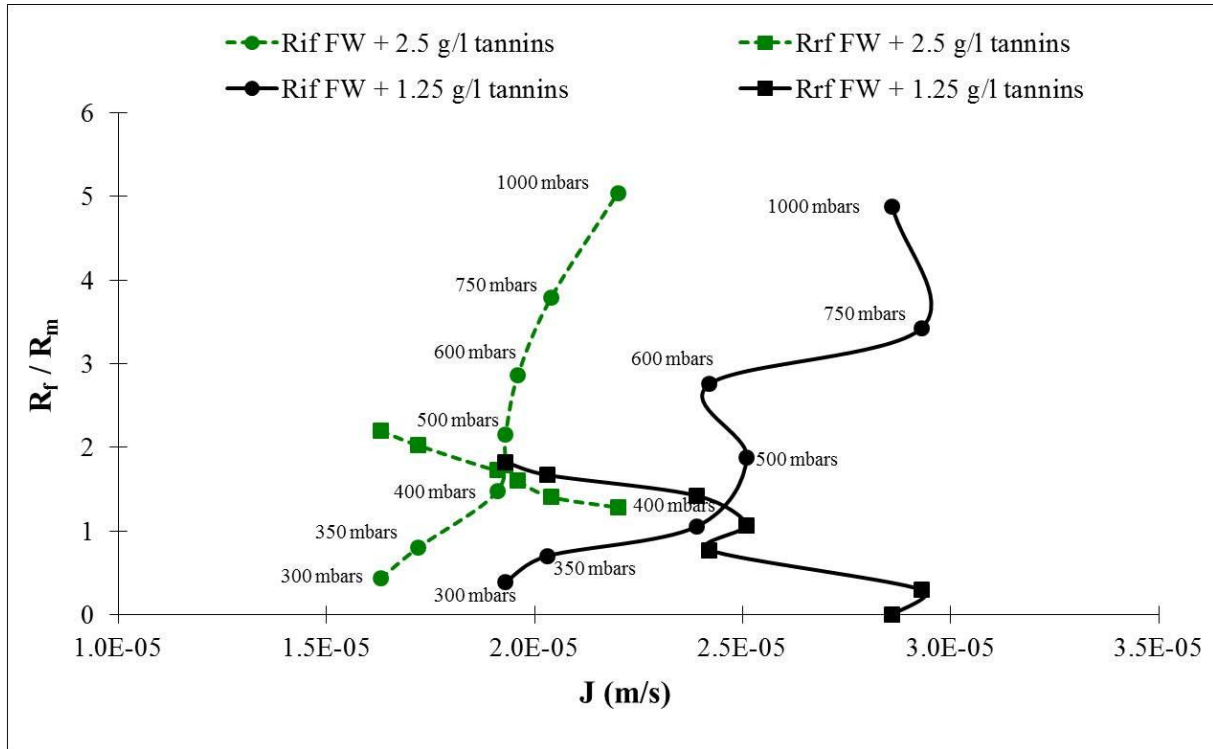
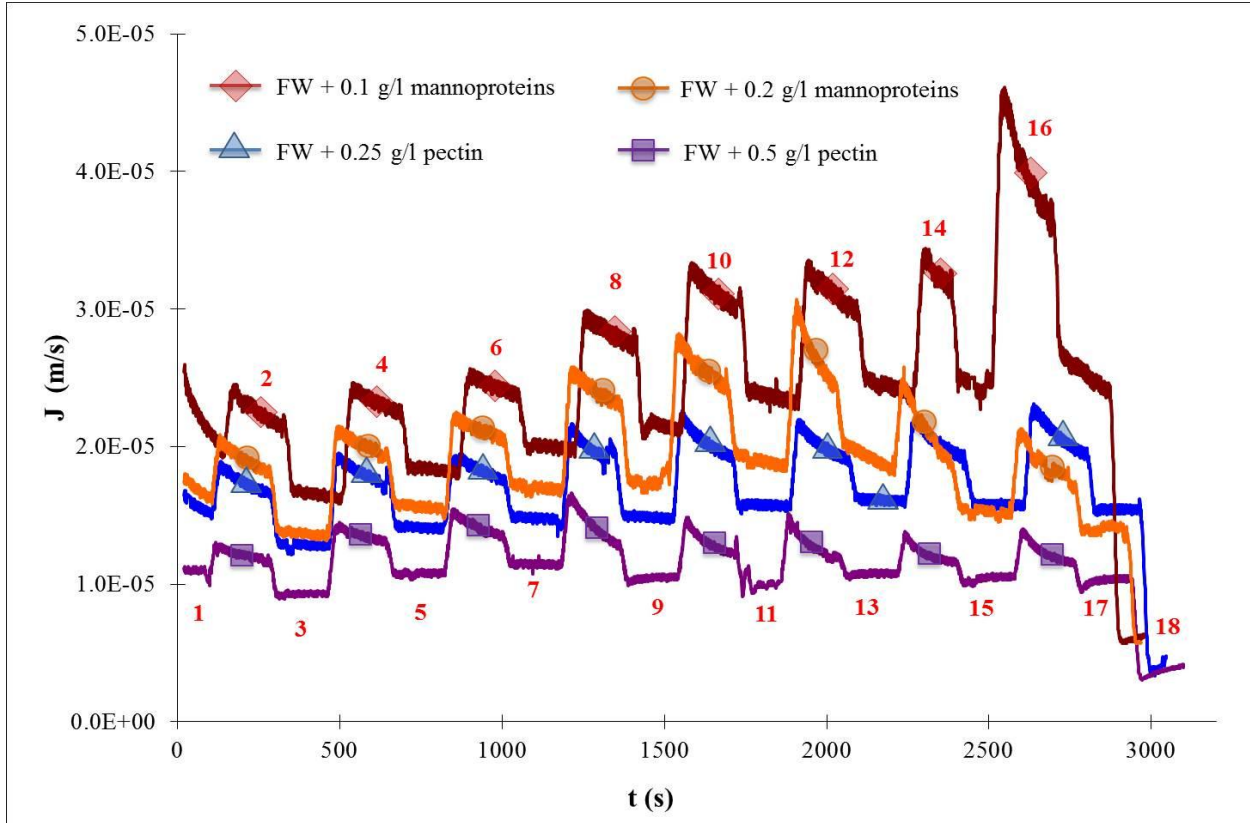


Figure IV.8: Impact of tannins on reversible  $R_{rf}$  (■) and irreversible  $R_{if}$  (●) fouling.

#### 4.2.2 Impact of polysaccharides on the evolution of the critical flux

The impact of polysaccharides on critical flux was studied by testing two categories of polysaccharides. The first category includes pectins which comes from grape berries. Pectins effect was studied at 2 concentrations: 0.25 g/l and 0.5 g/l. The second category is formed by mannoproteins whose presence in wine is due to the release from yeast cell wall. The impact of mannoproteins was also studied at two concentrations: 0.1 g/l and 0.2 g/l. Figure IV.9 shows the permeate flux evolution of the four filtrations of wine added with polysaccharides. For the tested compounds, results show that fouling occurs from the beginning of the filtration. Also, fluxes are not equal for two steps having the same pressure even at first steps of pressure. This fact means that the determination of a critical flux for each compound at a defined concentration is not feasible for the studied range of pressure. The amount of fouling is different depending on the type of polysaccharides and on its concentration.



**Figure IV. 9: Permeate flux evolution during  $\Delta P$  stepping performed with FW + 0.1 g/l mannoproteins, FW + 0.2 g/l mannoproteins, FW + 0.25 g/l pectins and FW + 0.5 g/l pectins.**

The flux evolutions of FW + 0.2 g/l mannoproteins and FW + 0.5 g/l pectins are important to be considered as they provide very special shape of flux versus time and resistance versus flux curves: the initial flux in stepping 1 obtained when processing FW + 0.5 g/l pectins ( $J = 1.18 \times 10^{-5}$  m/s) is divided by 2 comparing to that obtained with FW ( $J = 2.49 \times 10^{-5}$  m/s). In addition, a little gain in terms of average flux is observed by increasing the transmembrane pressure to reach a maximum of average flux at 400 mbars (step 8 and  $J = 1.44 \times 10^{-5}$  m/s). By increasing the pressure beyond 400 mbars, a loss in terms of average flux is observed compared to that obtained at the indicated pressure.

As for FW + 0.5 g/l pectins, the same behaviour has been noticed to FW + 0.2 g/l mannoproteins. The initial permeate flux of FW + 0.2 g/l mannoproteins is higher compared to that obtained with FW + 0.5 g/l pectins. The maximum of average flux ( $J = 2.65 \times 10^{-5}$  m/s) is reached at 600 mbars (step 12) for FW + 0.2 g/l mannoproteins. Beyond 600 mbars, permeate flux decreased when increasing the transmembrane pressure.

The evolution of reversible and irreversible resistance during filtration wine added with pectins is illustrated in figure IV.10. The reversible resistance for the FW + 0.25 g/l pectins decreases while increasing pressure and thus the permeate flux until it becomes zero at 600 mbars. The irreversible resistance increases during the experiment to become 5.5 times the membrane resistance at higher pressure. The curves shapes of reversible and irreversible resistance of FW + 0.5 g/l pectins are not common. At the beginning of the filtration, a raise in pressure increases the permeate flux and the irreversible resistance. Beyond 400 mbars ( $J = 1.44 \times 10^{-5}$  m/s), a loss in average permeate flux is observed while irreversible resistance continue to increase. It reaches 5.5 times the membrane resistance at higher pressure (1000 mbars). The reversible resistance decreases when increasing the transmembrane pressure and becomes zero at 500 mbars. Therefore, beyond this pressure, the irreversible resistance becomes equal to the total resistance.

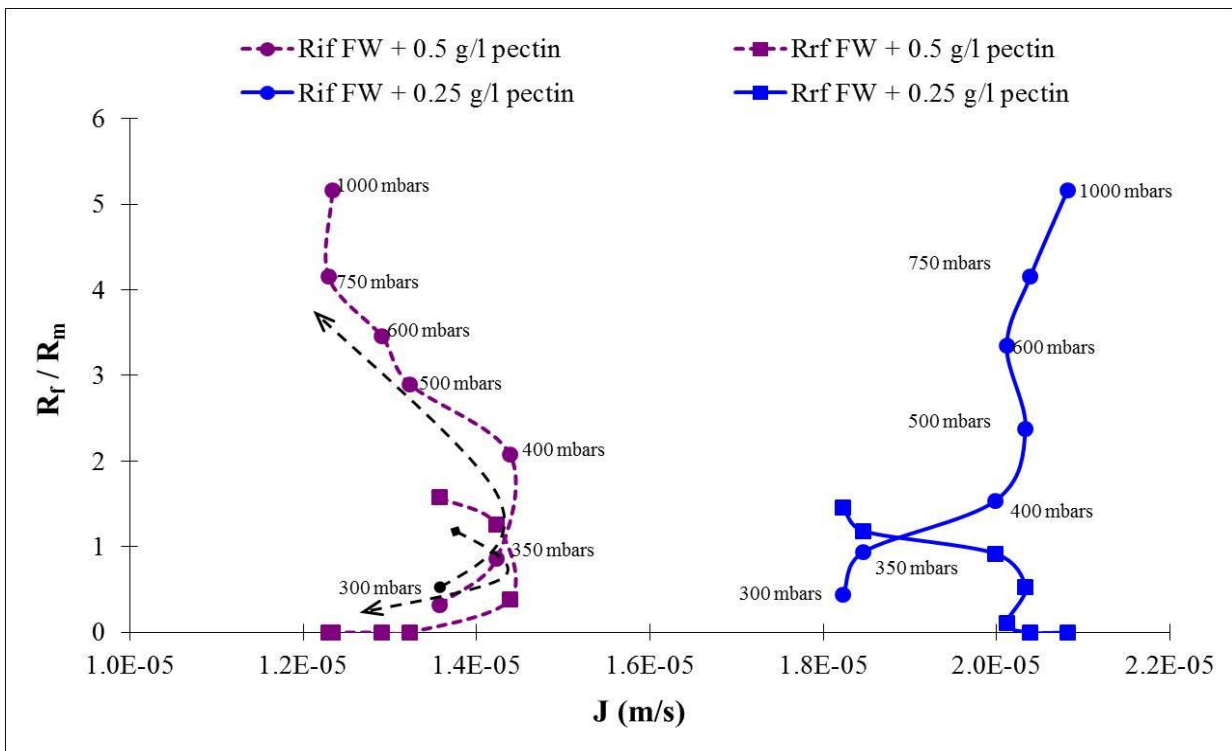


Figure IV.10: Pectins’s impact on reversible  $R_{rf}$  (■) and irreversible  $R_{if}$  (●) fouling.

Figure IV.11 shows the impact of added mannoproteins on the evolution of reversible and irreversible resistance. For FW + 0.1 g/l mannoproteins, the evolution of both resistances is similar to that obtained with tannins and 0.25 g/l pectins. Irreversible resistance reaches about 4 times the membrane resistance. In the case of FW + 0.2 g/l mannoproteins, the curves shapes of both resistance look like those obtained with 0.5 g/l pectins. The difference is the

inflexion point which is obtained at 600 mbars ( $J \approx 2.55 \times 10^{-5}$  m/s). Irreversible resistance reaches in this case 7.5 times membrane resistance.

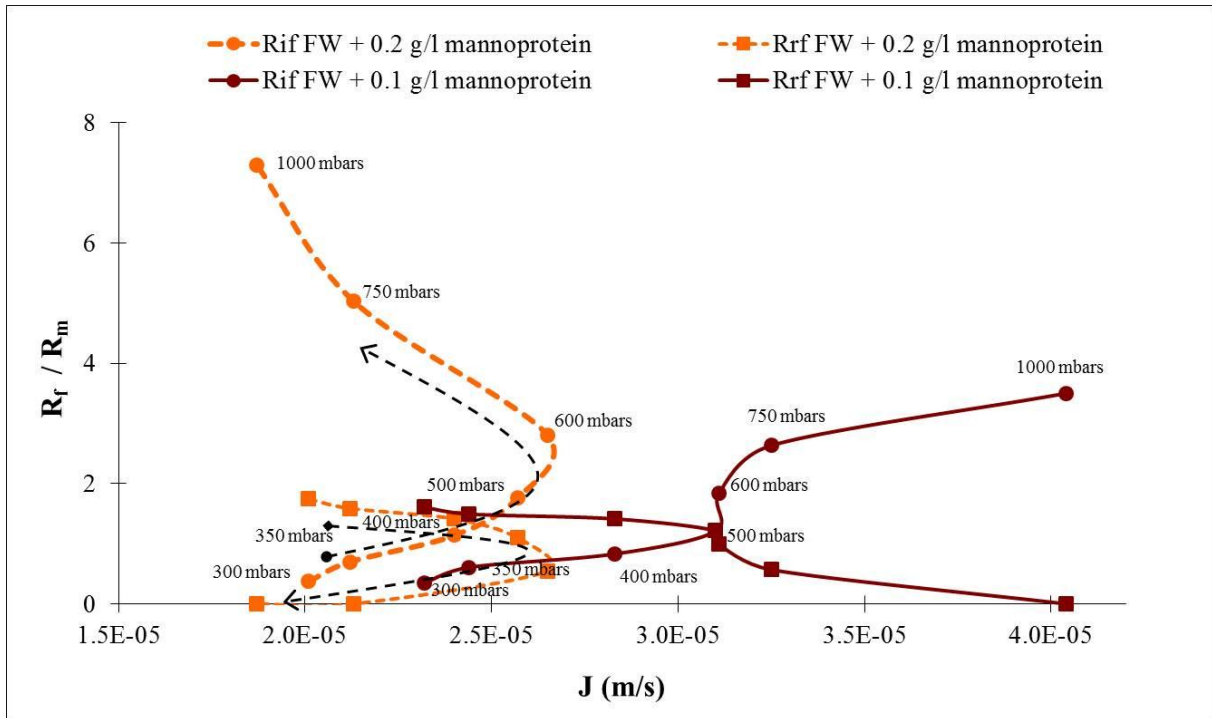


Figure IV.11: Mannoproteins' impact on reversible  $R_{rf}$  (■) and irreversible  $R_{if}$  (●) fouling.

## 5. Discussion

In the present study, experiments were realized in order to determine the critical flux for irreversibility  $J_{ci}$  in wine cross-flow microfiltration. For colloidal filtration, this term is the more appropriate because it discriminates between reversible and irreversible fouling. When filtering colloidal dispersion, fouling can't be totally avoided due to the phenomenon of the concentration polarization and in some cases adsorption on membrane material. But, the coagulation of dispersed phase close to the membrane surface, followed by deposition upon it, can be avoided.

In wine, tannins, pectins and mannoproteins present colloidal behaviours. In theory, when filtering below the critical flux for irreversibility, irreversible fouling by wine colloids can be prevented. In our experiments, no critical flux for irreversibility could be determined for the wine colloids for the studied range of pressures which are the same used in wine filtration. All

tested molecules, whatever the concentration, exhibit irreversible fouling even at very low pressures.

For wine tannins, it was demonstrated that their adsorption on membrane surface occurs in static conditions [9,10]. Under dynamic conditions, tannins tend to accumulate at the pore entrance on the membrane feed side [9]. It seems also, according to figure IV.8, that the rate of fouling and its type is strongly influenced by the transmembrane pressure. The increase in irreversible fouling can be explained by the transition between the state of dispersed molecules to aggregates. This fact is promoted by the increase of the transmembrane pressure which forces the molecules to be near the membrane surface and promotes membrane/tannins and tannins/ tannins interactions.

Wine polysaccharides have been identified to play a major role in membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine [4-10]. According to the results presented in paragraph 4.2.2, fouling by polysaccharides can't be avoided. It was shown that under static conditions polysaccharides adsorption is negligible [7]. In dynamic conditions, polysaccharides adsorption tends to be governed by the hydrophobic / hydrophilic character of the membrane [10] as well as by membrane polarity [7]. In most fruit juices, pectins (a well-known gelling agent) forms a gel-layer on the membrane surface [28-31]. The formation of this layer is enhanced by the process. Kirk et al. [32] as well as Szaniawski and spencer [33] showed a bell shaped profile when plotting permeate flux versus TMP during the filtration of solutions rich in pectins. These observations were explained as following: an increase in pressure would cause the macromolecules which are already on the membrane surface to pack more tightly; At high pressures, the densely packed pectins molecules form a barrier across the membrane and prevent the flow of permeate flux. This barrier was identified as gel-layer [34]. During filtration of solutions containing pectins, Rai et al. [35] showed that an increase in pressure lead to an increase in flux till a limit where a gel-type layer grows rapidly because if the enhanced forced convection of the solutes toward membrane. Pectins hydrolysis by pectinsases leads to an improvement of the permeate flux [36].

An unexpected phenomenon occurred when filtering FW + 0.5 g/l pectins and FW + 0.2 g/l mannoproteins (cf. figure IV.9). After a given level of pressure, the average permeate flux begin to decrease with increasing pressure. In fact, Kirk et al. [32] showed that pectins forms an elastic pectic gel layer which is evidenced by the partial restoration of permeate flux upon gradual release of the transmembrane pressure. This highlights that the pectic gel could be

compressible. In our study, the following explanation can be proposed. The gel layer was compressible till a limit of pressure. Beyond this limit, hydrogen bond bridges, that transform the pectic chains into gel aggregates (figure IV.12-A), collapse leading to the closure of interstitial spaces between the chains (figure IV.12-B). The gel layer can also be unstructured under pressure and fill partially the pores leading to an additional fouling increase (figure IV.12-C). So, the compacted pectic gel layer acts as a second membrane and may retain other solutes. This explains the results obtained with FW + 0.5 g/l pectins.

Mannoproteins impact on membrane fouling was little studied in the literature. It was shown that mannoproteins may cause the strongest decrease in wine filterability [8]. Mannoproteins are not a gelling agent and do not form a gel-like structure over the membrane. Mannoproteins seem to form a deposit at the membrane surface. The results obtained when filtering FW + 0.2 g/l mannoproteins could be also explained by a compressible cake where the spaces between molecules are reduced with the pressure increase.

These results highlight that the critical flux concept is inappropriate to be industrially applied to wine cross-flow microfiltration within the classical range of operation. Therefore, other concepts should be taken into consideration like “threshold flux” term. It is defined as the flux at or below which membrane system will generate a low rate of fouling and fluxes remain acceptable but above which the rate of fouling increases markedly [22]. This definition was used firstly for “sustainable flux” but the concept of the latter is modified and includes economic factors. So, this concept is useful to define regions of low and high fouling. The criteria and aspects to define this threshold flux may vary depending on what the researchers are seeking. The criterion defined in this study is based on the ratio between irreversible resistance and the hydraulic membrane resistance and it is defined as: “the flux at which the ratio  $R_{if}/R_m$  is inferior to 1”.



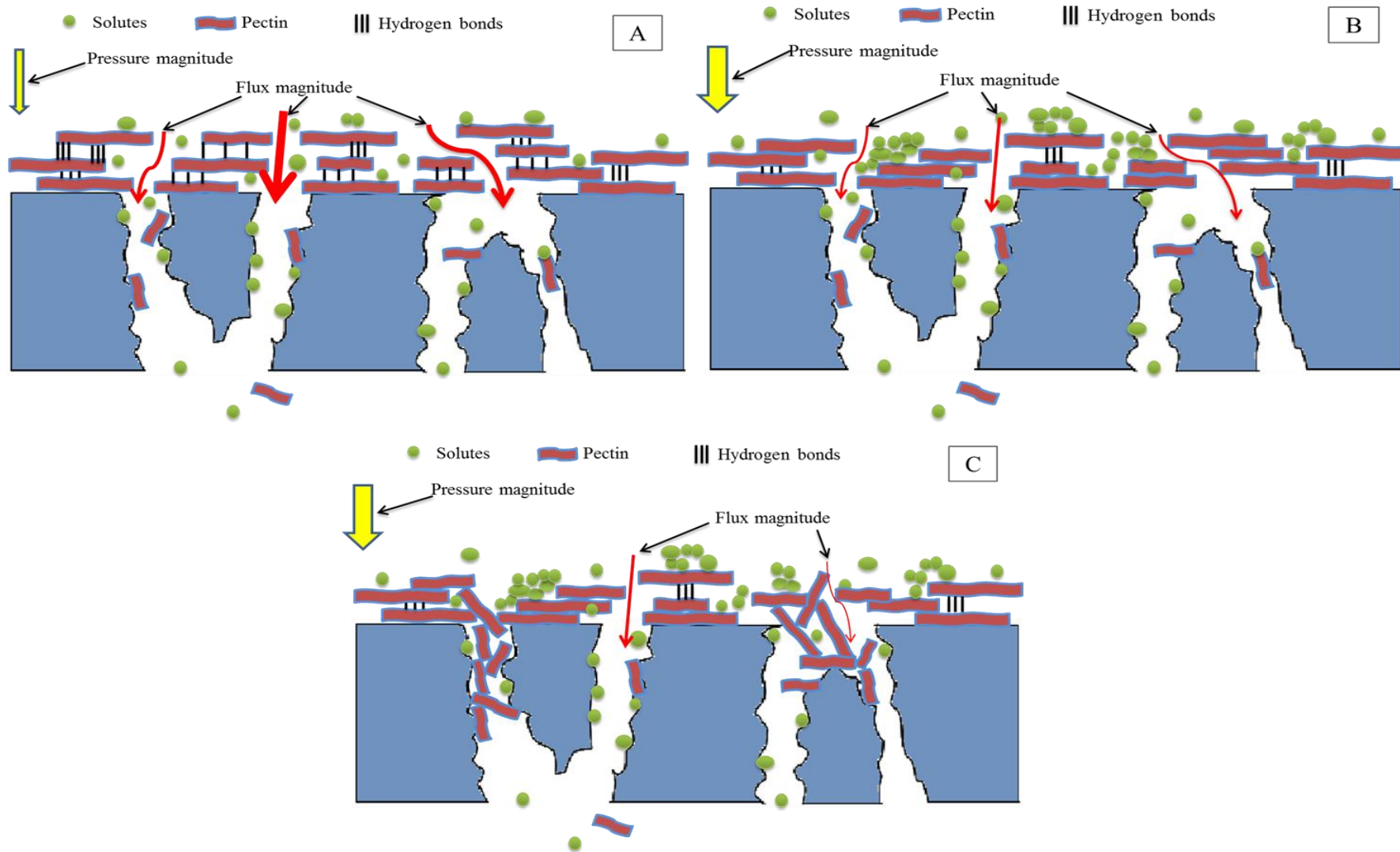
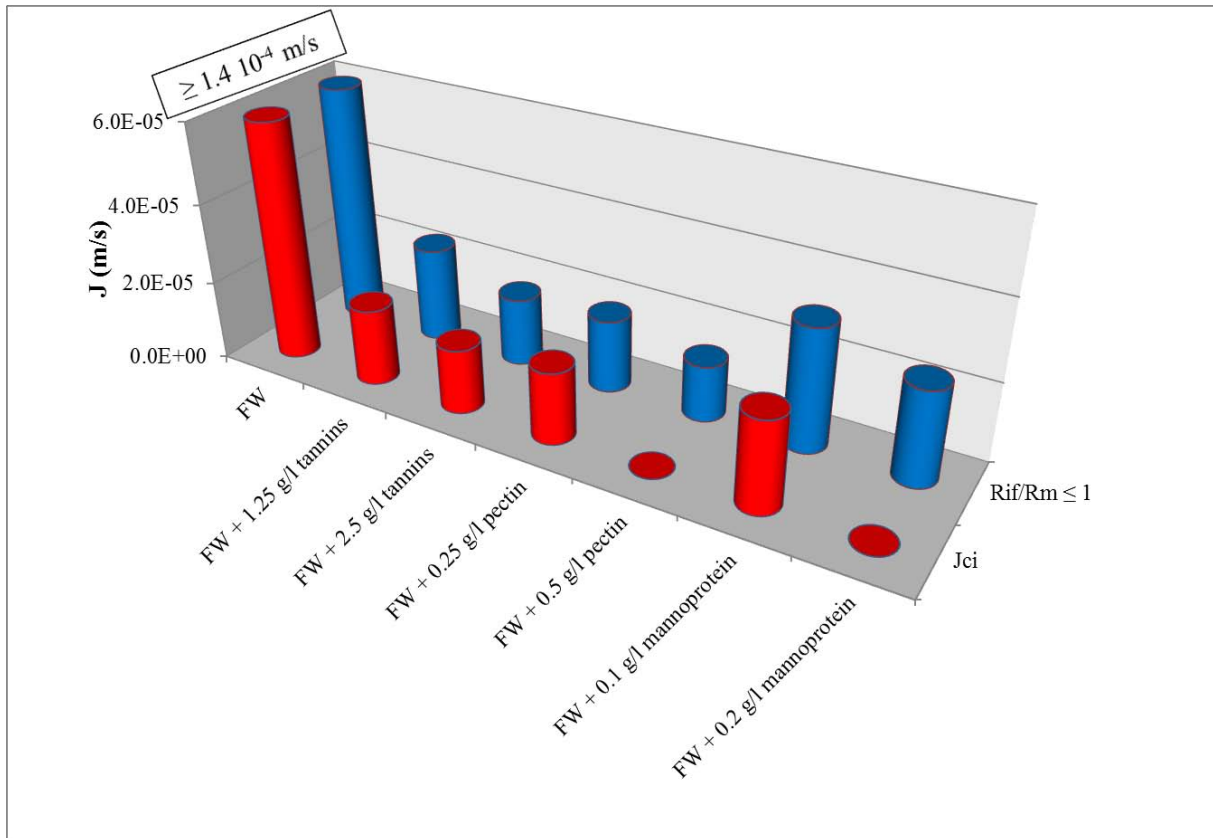


Figure IV.12. A- Pectic gel layer at membrane surface B- Pectic gel layer compaction C- Unstructured pectic gel layer.



Figure IV.13 showed the criterion ( $R_{if}/R_m \leq 1$ ) used to determine the threshold flux and comparison of the obtained flux with the critical flux of irreversibility ( $J_{ci}$ ). The data shown in figure IV.13 except for FW represent the higher limit of the range that could be obtained under the defined conditions.

The threshold fluxes for all the filtrations are higher than those obtained with the critical flux concept, even with a certain degree of fouling. The gain in fluxes may reach 34% in the case of FW+ 0.1 g/l mannoproteins. In the cases of FW + 0.5 g/l pectins and FW + 0.2 g/l mannoproteins, critical flux for irreversibility couldn't be determined but a threshold flux could be obtained. In other hand, the critical and threshold fluxes are still much lower than those obtained with FW which are higher than  $1.4 \times 10^{-4}$  m/s.



**Figure IV.13. Comparison of critical flux for irreversibility (the bar gives here the lower value of critical flux for FW and the upper value of critical flux for FW with added molecules) and the threshold flux.**

## 6. Conclusion

In this study, critical operating conditions during wine cross-flow microfiltration were studied. The square wave barovelocimetry (SWB) was used to assess the evolution of reversible and irreversible resistance with permeate flux. It allows the determination of critical flux for irreversibility ( $J_{ci}$ ). For all tested macromolecules (tannins, pectins and mannoproteins) and associate concentrations, no clear critical flux for irreversibility can be really determined in the range of tested pressures: this study determines then the upper value of the critical flux. In fact, membrane fouling in presence of these wine molecules occurs from the first minute of filtration. This work shows the importance of tannins, pectins and mannoproteins on the membrane fouling for concentration ranges classically found in wine. The main fouling mechanisms is adsorption on membrane material as showed with FW solution and formation of deposit layer as proposed for FW + 0.2 g/l mannoproteins. A gel layer compaction or deformation under high pressures is proposed to explain the phenomenon observed with FW + 0.5 g/l pectins. New criteria were used in order to determine a “threshold flux” where a certain degree of fouling is acceptable. It leads to a convenient set of operating conditions compatible with industrial constraints.

## References

- [1] A.G. Cook, P. Weinstein, J.A. Centeno, Health effects of natural dusts: role of trace elements and compounds, *Biol. Trace Elem. Res.* 103 (2005) 1-15.
- [2] A. Lüdemann, Wine clarification with a cross-flow microfiltration system, *Am. J. Enol. Vitic.* 38 (1987) 228-235.
- [3] G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, The behaviour of suspensions and macromolecules solutions in cross-flow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 1-58.
- [4] Q. Gan, R.W. Field, M.R. Bird, R. England, J.A. Howell, M.T. McKechnie, C.L. Oshaughnessy, Beer clarification by cross-flow microfiltration: Fouling mechanisms and flux enhancement. *Chem. Eng. Res. Des.* 75 (1997) 3-8.
- [5] M.P. Belleville, J.M. Brillouet, B.T. Delafuente, M. Moutounet, Fouling colloids during microporous alumina membrane filtration of wine, *J. Food Sci.* 57 (1992) 396-400.
- [6] P.J. Cameira Dos Santos, Colmatage en microfiltration tangentielle: mise en evidence d'interactions entre les polysaccharides et les polyphénols d'un vin et des membranes polymériques, Ph. D. Thesis. University of Montpellier II. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 1995.
- [7] Vernhet, M.N. BellonFontaine, J.M. Brillouet, E. Roesink, M. Moutounet, Wetting properties of microfiltration membrane: Determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins, *J. Membr. Sci.* 128 (1997) 163-174.

- [8] A. Vernhet, P. Pellerin, M.P. Belleville, J. Planque, M. Moutounet, Relative impact of major wine polysaccharides on the performances of an organic microfiltration membrane, *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (1999) 51-56.
- [9] Vernhet, M. Moutounet, Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103-122.
- [10] M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. König, O. Schuster, Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 335-342.
- [11] G. Gésan-Guiziou, E. Boyaval, G. Daufin, Critical stability conditions in cross-flux microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition, *J. Membr. Sci.* 158 (1999) 211-222.
- [12] W. Youravong, M.J., Lewis, A.S. Grandison, Critical flux in ultrafiltration of skimmed milk, *Food Bioprod. Process.* 81 (2003) 303-308.
- [13] J. De Bruijin, R. Borquez, Analysis of the fouling mechanisms during cross-flow ultrafiltration of apple juice, *LWT*, 39 (2006)861-871.
- [14] P. Bacchin, P. Aimar, V. Sanchez, Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE J.* 41 (1995) 368–377.
- [15] R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 259-272.
- [16] J.A. Howell, Sub-critical flux operation in microfiltration, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 165-171.
- [17] D.X. Wu, J.A. Howell, R.W. Field, Critical flux measurement for model colloids, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 89–98.
- [18] P. Bacchin, P. Aimar, R.W. Field, Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 42-69.
- [19] L. Defrance, M.Y. Jaffrin, Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 203–210.
- [20] A.G. Fane, Sustainability and membrane processing of wastewater for reuse, *Desalination*, 202 (2007) 53-58.
- [21] P. Le-Clech, V. Chen, T. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 17-53.
- [22] R.W. Field, G.K. Pearce, Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 164 (2011) 38-44.
- [23] L. Usseglio-Tomasset, Les colloïdes glucidiques solubles des moûts et des vins. *Connaissance de la vigne et du vin*, 10 (1976) 193-226.
- [24] P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu., *Handbook of enology Volume 2 : The chemistry of wine, stabilization and treatments*, 2<sup>nd</sup> ed., Dunod, Paris, 2006.
- [25] C. Flanzy, *Œnologie : fondements scientifiques et technologiques*, Lavoisier TEC&DOC, Paris, 1998.
- [26] B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination*, 146 (2002) 91-96.
- [27] B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: Analysis through critical flux and osmotic pressure, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 483-490.
- [28] M.Z. Sulaiman, N.M. Sulaiman, L.Y. Shih, Limiting permeate flux in the clarification of untreated starfruit juice by membrane ultrafiltration, *J. Chem. Eng.* 68 (1998) 145-148.

- [29] M.Z. Sulaiman, N.M. Sulaiman, M. Shamel, Ultrafiltration studies on solutions of pectins, glucose and their mixtures in a pilot scale crossflow membrane unit, *J. Chem. Eng.* 84 (2001) 557-563.
- [30] P. Rai, G.C. Majumdar, S. Dasgupta, S. De, Modeling of sucrose permeation through a pectins gel during ultrafiltration of depectinsized mosambi [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck] juice, *J. Food Sci.* 71 (2006) 87-94.
- [31] P. Rai, G.C. Majumdar, S. Dasgupta, S. De, Modeling of permeate flux of synthetic fruit juice and mosambi juice (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) in stirred continuous ultrafiltration, *LWT* 40 (2007) 1765 -1773.
- [32] D.E. Kirk, M.W. Montgomery, M.G. Kortekaas, Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration, *J. Food Sci.*, 48 (1983) 1663-1667.
- [33] AR Szaniawski and HG Spencer, Microfiltration of pectins solutions by a titanium dioxide membrane, *Key Eng. Mater.* 61/62 (1991), 243–248.
- [34] R. Jiratananon, A. Chanachai, A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 39-48.
- [35] P. Rai, G.C. Majumdar, S. Dasgupta, S. De, Understanding ultrafiltration performance with mosambi juice in an unstirred batch cell, *J. Food Process Eng.* 28 (2005) 166-180.
- [36] F. Vaillant, P. Millan, G. O'Brien, M. Dornier, M. Decloux, M. Reynes, Cross flow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction, *J. Food Eng.* 42 (1999) 215-224.

## Conclusion du chapitre

L'objectif de cette étude était la recherche des conditions opératoires critiques pour limiter le colmatage par les colloïdes du vin (tanins, mannoprotéines et pectines) et améliorer les performances du procédé. La méthode utilisée (SWB) est basée sur l'application des échelons de pression avec des variations positives et négatives permettant de déterminer la part réversible et irréversible du colmatage. Cette méthode permet de déterminer le flux critique pour l'irréversibilité défini comme le flux au-delà duquel un colmatage irréversible est observé à la surface de la membrane. Les filtrations ont été réalisées sur le pilote détaillé au chapitre II et équipé d'une membrane céramique multicanaux ; la solution à filtrer est un vin rouge filtré préalablement sur le pilote (FW) auquel on additionne séparément les colloïdes du vin.

La valeur du flux critique ( $J_{ci} \geq 1.4 \times 10^{-4}$  m/s) pour le vin filtré se situe au delà de la gamme de pressions testées (0.2 -1 bar). Pour les vins additionnés des colloïdes, aucun flux n'a pu être déterminé puisque le colmatage apparaît dès les faibles pressions. Par contre, on a pu déterminer la valeur supérieure de l'intervalle où se situe le flux critique pour chacune des solutions testées

Ce travail montre le rôle important des tanins, pectines et mannoprotéines dans le colmatage de la membrane pour les gammes de concentration classiques trouvées dans le vin. Les principaux mécanismes de colmatage sont i) l'adsorption sur le matériau membranaire comme l'a montré la filtration de la solution FW et ii) la formation d'un dépôt comme nous l'avons proposé lors de la filtration de FW + 0,2 g /l de mannoprotéines. Un compactage de la couche de gel ou de déformation sous haute pression est proposé pour expliquer le phénomène observé lors de la filtration du vin additionné de 0.5 g/l de pectines (FW + 0,5 g / l pectines).

Le colmatage est inévitable en présence des molécules du vin. Pour cela, un nouveau critère a été proposé remplaçant le flux critique pour l'irréversibilité pour opérer avec un degré de colmatage acceptable. Ce critère a été choisi de telle sorte que la résistance hydraulique totale soit inférieure ou égale au double de la résistance hydraulique de la membrane ( $R_{if}/R_m \leq 1$ ).

# **Chapitre V:**

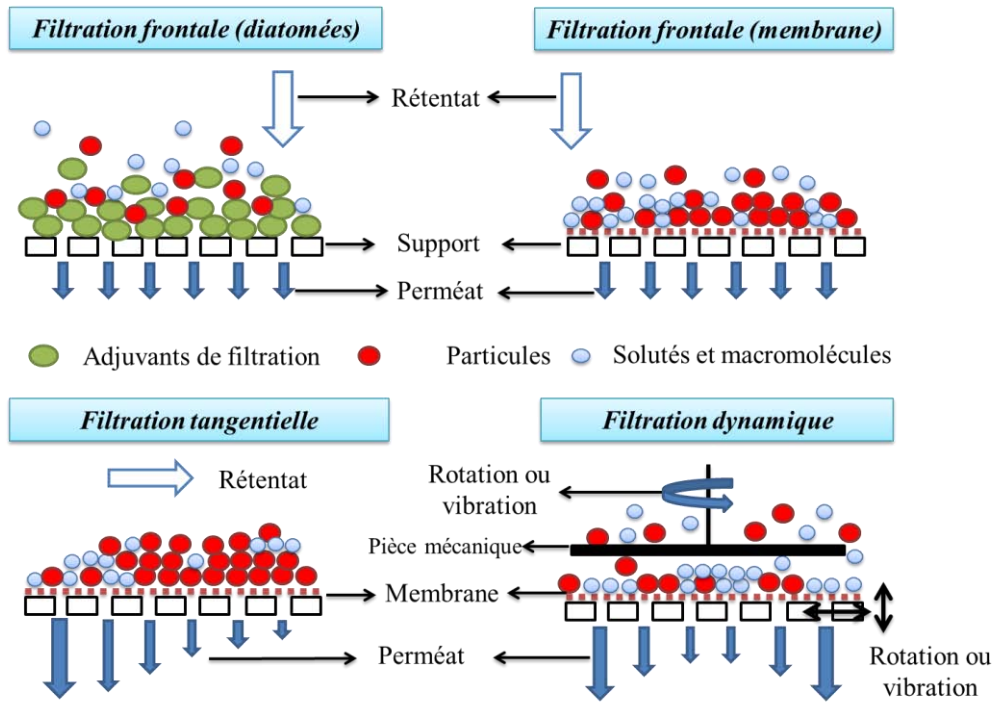
# **Filtration Dynamique**

## 1. Introduction

Pour la clarification des fluides complexes (vin, bière,...), la sélection d'une technique membranaire n'est pas toujours simple. En effet, l'offre technologique est extrêmement diversifiée et toujours croissante, que ce soit par : *i)* les techniques de filtration (frontale, tangentielle, dynamique), *ii)* la géométrie des modules (plan, filtre-pressé, tubulaire, spirale, fibre creuse), *iii)* la nature chimique et la structure des matériaux (organique, minérale, métallique), *iv)* le mode de fonctionnement (batch, continu) ou *v)* les techniques de limitation de l'encrassement (mode co-courant, retro-filtration, back-shock, back-flush, etc.).

Pour lutter contre le phénomène de colmatage, facteur limitant de toutes les opérations de séparations par membrane, plusieurs méthodes physiques sont disponibles : la rétrofiltration (back flush, back pulse), les ultrasons, l'utilisation des champs électriques, les écoulements tourbillonnaires (vortex de Dean, inserts hélicoïdaux) et la filtration dynamique [1-12].

Le principe de la filtration dynamique repose sur la génération de perturbations hydrodynamiques et se présente comme une alternative aux filtrations frontale et tangentielle. La filtration dynamique offre l'avantage de générer un cisaillement pariétal élevé et/ou instationnaire sans induire de perte de charge linéique (découplage entre cisaillement et écoulement du rétentat) [9]. Elle permet donc également de travailler avec de faibles pressions transmembranaires. La figure V.1 montre les principales différences entre la filtration frontale, la filtration tangentielle et la filtration dynamique. En filtration frontale, l'état continuellement transitoire dû à l'accumulation de la matière à la surface de la membrane nécessite une mise en œuvre séquentielle (successions de filtration – actions de nettoyage). Le choix des conditions opératoires adaptées s'avère parmi les seuls moyens pour limiter le colmatage. En filtration tangentielle, une vitesse de circulation élevée est nécessaire pour limiter la croissance d'un dépôt à la surface des membranes ; ce mode de filtration nécessite donc une consommation d'énergie élevée et génère des pertes de charge linéiques importantes. En conséquence, une augmentation de la pression transmembranaire sur tout le module membranaire sera observée qui peut engendrer un colmatage plus important dû à la compression du dépôt à la surface membranaire.



**Figure V.1 : Comparaison des principes de filtration frontale, filtration tangentielle et filtration dynamique**

La filtration dynamique a été développée afin d'améliorer les performances de filtration et d'accroître le cisaillement pariétal à la surface de la membrane. Durant la dernière décennie, des systèmes de filtration dynamique ont été développés et étudiés pour des applications brassicoles [12-16]. La spécificité de la filtration dynamique repose sur l'utilisation d'un dispositif mécanique générant des turbulences à la surface de la membrane. Un mouvement relatif entre la membrane et sa calandre se crée, ce qui découple le taux de cisaillement et le débit de circulation du rétentat. Les principes des modules de filtration dynamique s'appuient sur l'utilisation soit d'une membrane vibrante [14] ou en rotation [17], soit du mouvement relatif d'une pièce mécanique vibrante ou tournante à proximité de la membrane de filtration (disque [18] ou agitateur [19]). Différents systèmes de filtration dynamique ont été proposés par des équipementiers : Artisan (Artisan Industries), Cross Rotational Flow (ABB-Flootek), Centrifugal Membrane Filtration (Spintek), Cross-Rotational Membrane Filtration (Komline-Sanderson), Hitachi (Hitachi), Dynamic Membrane Filter and PallSep et Vibrating Membrane Filter (Pall corporation).

En vinification, la microfiltration tangentielle s'installe peu à peu dans les caves en remplaçant les filtres traditionnels utilisant des auxiliaires technologies (diatomées, perlites,...). Plusieurs types de filtres ont été proposés sur le marché avec des configurations



et des membranes différentes. Cependant, ces filtres semblent atteindre leurs limites de progrès ; ils n'ont surtout pas résolu tous les problèmes de filtration dans le secteur œnologique (ex : faibles flux de perméation, filtration des moûts,...).

Dans ce contexte, nos objectifs scientifiques sont d'investiguer et d'analyser les performances d'une technique de filtration dynamique originale dénommée Rotating and Vibrating Filtration, (Appareil, système et procédé de séparation des liquides, brevet n°FR-97-14825, 26.11.1997, Jitariouk N.) ; Ce filtre a été conçu pour le traitement de fluides complexes de type biologique et alimentaire, ce qui correspond bien à la filtration des vins au cours de vinification. Nos travaux de recherche seront axés sur l'étude de l'impact des conditions opératoires (vitesse de rotation et la pression) sur les performances de filtration ; Les comportements de deux types de membranes organiques (hydrophile (PES) et hydrophobe (PTFE)) vis-à-vis du colmatage seront aussi étudiés lors de la clarification de vins modèles. Cette approche permettra d'évaluer d'une part les affinités physico-chimiques entre les composés du vin et les membranes étudiées (à noter que le matériau PTFE est testé pour la première fois pour la filtration du vin) et d'autre part la contribution de l'hydrodynamique sur les mécanismes de colmatage. Ces performances quantitatives seront ensuite analysées et discutées à la lumière des données présentes dans la littérature.

## 2. Matériel et Méthodes

### 2.1. Pilote de filtration dynamique [20]

Le dispositif expérimental de filtration dynamique (figure V.2) est constitué d'une cuve d'une capacité de 20 litres (Chemap-Fermenter, Chemap, AG, CH-860l Vol e tswil), d'une pompe de circulation et d'une boucle de dérivation entièrement instrumentée contenant le module de filtration dynamique.

La circulation des fluides est assurée par la pompe volumétrique et par la pression transmembranaire appliquée dans le module à l'aide d'une vanne de contre-pression (Vanne à membrane, SED, type S02,  $P_{\max}$  10 bar). La configuration étudiée correspond à un mode de fonctionnement semi-batch (concentration de l'alimentation et extraction en continu du perméat) dans lequel le perméat peut être retourné vers le bac d'alimentation pour maintenir une concentration et un volume constants. Un facteur de réduction volumique, FRV égal à 1 est maintenu lors de nos essais.

La cuve cylindrique transparente ( $h = 480$  mm,  $d = 250$  mm) est équipée de quatre turbines Rushton (à quatre lames). Une boucle de régulation permet de contrôler la température du liquide à filtrer ( $20^{\circ}\text{C}$ ). Des mesures expérimentales le long de la boucle de dérivation permettent de vérifier les pressions relatives et différentielles, le débit massique, la masse du perméat, la densité spécifique, le pH, l'oxygène dissous et la conductivité électrique.

La pression relative (BOURBON-HAENNI E913 33 B22 n°6008,  $\pm 0.2$  % pleine échelle) est mesurée en sortie de pompe. Un débitmètre à effet Coriolis (KROHNE, type MFS-7050-S06) placé à la sortie de la pompe de circulation permet de mesurer le débit massique (précision  $\pm 0.1\%$  pour un liquide), la température ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) et la densité spécifique du liquide à filtrer ( $\pm 2$   $\text{kg/m}^3$ ). La mesure de pression différentielle (HONEYWELL - STD 120 n°0630-C2856562001001, précision  $\pm 0.003$  % pour  $10^5$  Pa) est utilisée pour déterminer la pression transmembranaire. L'oxygène dissous et le pH sont déterminés à partir de deux sondes spécifiques (pH : Easyferm plus VP/120-238 633 ;  $\text{O}_2$  Oxyferm FDA/120-237 450). Enfin, la conductivité électrique et la température sont contrôlées respectivement à l'aide d'un conductimètre électrique (KEMOTRON - type 9147) et d'une sonde à résistances de platine (Pt 1000  $\Omega$  – IEC 751 – Classe A). Le flux de perméat est mesuré à l'aide une balance digitale (Sartorius, CPA5201, max5200g,  $\pm 0.1$  g).

Tous les signaux électriques des capteurs ont été conditionnés à l'aide d'un système d'acquisition de données (Agilent Technologies, Loveland, Etats-Unis, 34901A) y compris un module d'acquisition multiplexeur (34091A) et une carte de commande (34907A) via une RS-liaison. Une commande spécifique de la pompe a été développée sous le logiciel LabVIEW pour contrôler le débit dans la boucle de dérivation.

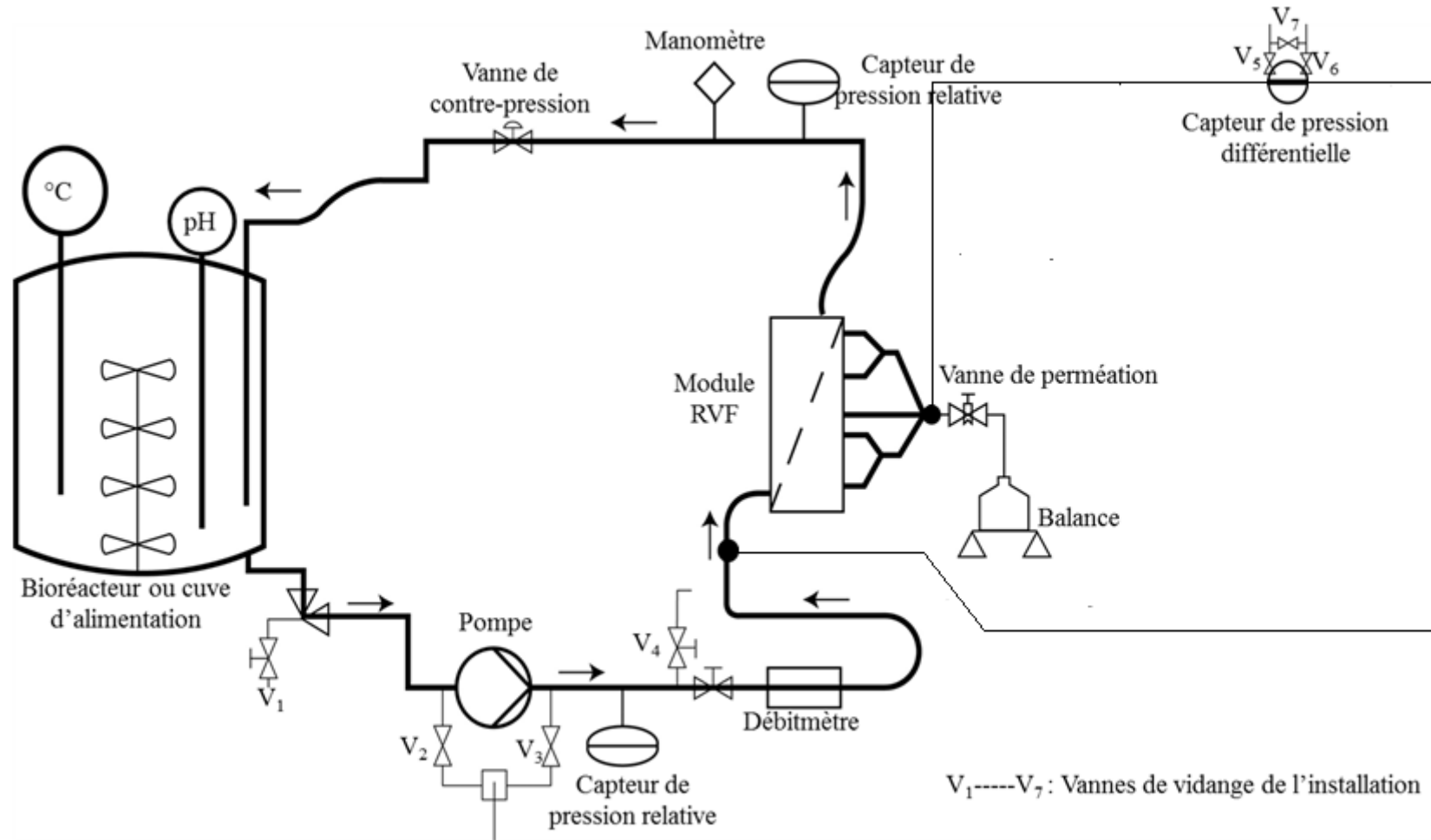


Figure V.2 : Illustration du dispositif expérimental de filtration dynamique

## 2.2. Module de filtration dynamique RVF et membranes

Le module RVF (figure V.3) se compose de deux chambres de filtration accueillant chacune deux membranes, fixées sur un support poreux drainant le perméat. Un dispositif mécanique simple (agitateur) placé au voisinage des membranes et en fonctionnement continu permet de maintenir une contrainte de cisaillement élevée ainsi qu'une perturbation de la couche limite hydrodynamique. Les corps rotatifs sont des agitateurs à 3 hélices planes contenues dans un plan vertical ( $\varnothing_{\text{ext}} = 135 \text{ mm}$ , épaisseur = 8 mm) et animés d'un mouvement de rotation rapide (0 à 50Hz) entre deux membranes. L'entrefer entre l'agitateur et la membrane est faible et égal à 3 mm. Les agitateurs engendrent, d'une part, un écoulement tangentiel et des mouvements tourbillonnaires du liquide à traiter (contribution rotationnelle), et d'autre part des mouvements oscillatoires périodiques à la surface des membranes (contribution vibrante). La commande du module RVF se fait grâce une platine de variation de fréquence autorisant une rotation de l'hélice de 0 à 50 Hz (soit  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$ ); la pression transmembranaire peut être ajustée à 3 bars maximum.



**Figure V.3: Le module RVF contenant 4 membranes (M1, M2, M3 et M4) et 2 hélices (H1 et H2).**

Des études récentes ont montré que les membranes ayant la même porosité et le même seuil de coupure mais composées de polymères différents ont montré des performances de filtration différentes [20,21]. Il a été montré que l'adsorption et l'adhésion des composés du vin sur la membrane dépendent énormément de la nature hydrophile ou hydrophobe de la membrane.

Ainsi, les composés du vin ont moins d'affinité pour les membranes hydrophobes que les membranes hydrophiles [21]. Dans ce cadre, deux matériaux membranaires sont utilisés dans cette étude (seuil de coupure de 0.2  $\mu\text{m}$ ): le Polyéthersulfone (PES) (Pall, supor®-200-6654) et le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Pall, TF-66145). La membrane PES présente un caractère hydrophile, une perméabilité à l'eau de  $4.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s.m}^2$  et un point de bulle à 3.5 bar (données constructeur). La membrane PTFE est une membrane hydrophobe reposant sur un support en polypropylène et présentant un point minimum de bullage à 1 bar (données constructeur). Aucune référence bibliographique ne mentionne l'utilisation des membranes PTFE dans le cas de filtration du vin, d'où le choix de ce matériau. Puisque le PTFE est hydrophobe, ces membranes sont trempées pendant 24 heures dans une solution hydro-alcoolique à 95% éthanol afin de mouiller la membrane et de la rendre plus perméable à l'eau à faibles pressions.

Les membranes se présentent sous la forme de disque plan de 142 mm de diamètre extérieur et d'une épaisseur de 139  $\mu\text{m}$ . La surface unitaire filtrante d'une membrane est de 0,012  $\text{m}^2$  (surface filtrante totale = 0,048  $\text{m}^2$ ) et forme une couronne avec un diamètre intérieur,  $\text{Ø}_{\text{int}}=62,25 \text{ mm}$ , et extérieur,  $\text{Ø}_{\text{ext}}=135,5 \text{ mm}$  (intégrant les corrections dues aux joints d'étanchéité).

### 2.3. Fluides filtrés et protocoles expérimentaux

Les fluides utilisés sont soit de l'eau osmosée pour la détermination de la perméabilité initiale des membranes, soit du vin filtré tangentiellement sur une membrane céramique (0.2  $\mu\text{m}$ ) (VF), soit VF additionné d'un mélange A (VF + Mél. A) simulant le vin brut (VF + 1.25 g/l tanins + 0.25 g/l pectines + 0.1 g/l mannoprotéines). Les caractéristiques du vin sont fournies au chapitre II.2. La température a été maintenue constante (20°C) à l'aide d'un cryostat.

Deux campagnes d'expériences ont été menées, chacune pour un type de matériau membranaire. Le déroulement de ces 2 campagnes est résumé dans le tableau V.1. Par la suite les résultats seront présentés pour chaque étape et pour les 2 matériaux membranaires en parallèle.

**Tableau V.1 : Déroulement des campagnes de filtration dynamique (TMP<sub>moy.</sub> = pression transmembranaire moyenne (cf.V.3.1) et N = fréquence de rotation).**

<b>Campagne PES</b>	<b>Campagne PTFE</b>
Quantification des pertes de charge linéiques (côté rétentat)	Quantification des pertes de charge linéiques (côté rétentat)
Perméabilité à l'eau	Perméabilité à l'eau (après mouillage à l'éthanol)
Filtration du vin filtré (VF) conditions opératoires : TMP, fréquence de rotation (10 et 20 Hz)	Filtration du vin filtré (VF) conditions opératoires : TMP, fréquence de rotation (10, 20 et 40 Hz)
Rinçage de l'installation à l'eau Perméabilité à l'eau	Rinçage de l'installation à l'eau Perméabilité à l'eau
Filtration du VF + Mél. A J vs N (10, 20, 30 et 40 Hz) à TMP constant J vs TMP à N constant (40 Hz)	Filtration du VF + Mél. A en testant l'impact de la rotation (10, 20, 30 et 40 Hz)

### 3. Résultats et discussion

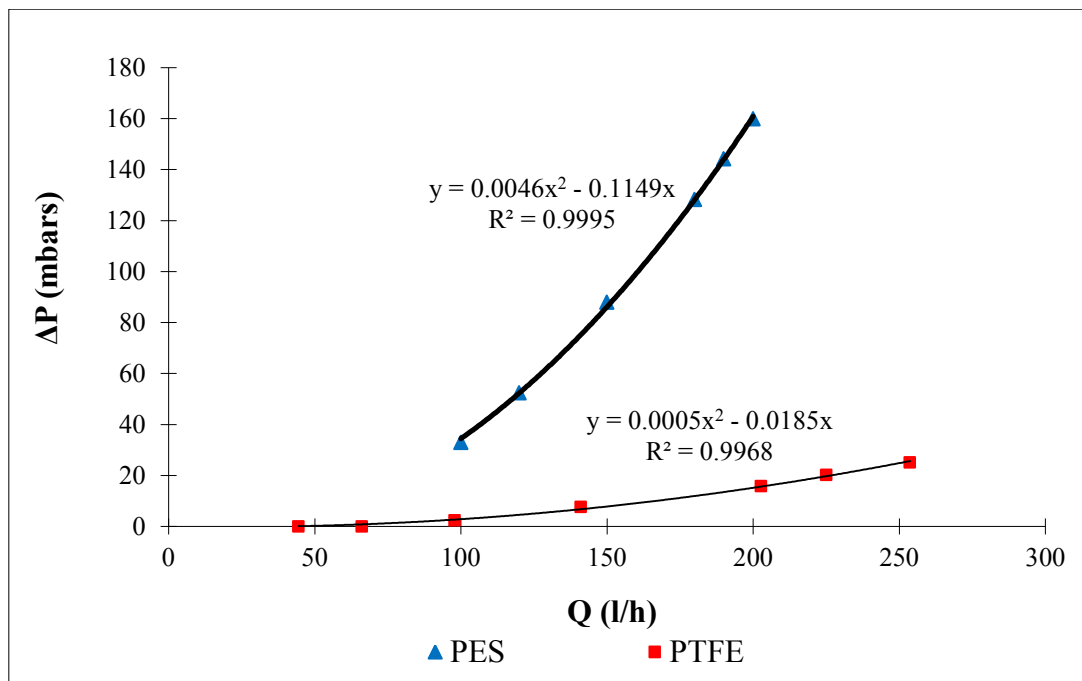
Contrairement aux opérations de microfiltration tangentielle précédentes effectuées à pression constante, les filtrations dynamiques sont réalisées à différentes pressions dépendantes de la fréquence de rotation appliquée lors de la filtration. Nous présenterons donc nos résultats sous forme de perméabilité (l/h.m<sup>2</sup>.bar) afin de nous affranchir de l'impact de la variation des conditions opératoires au cours des deux campagnes de filtration.

#### 3.1. Pertes de charge linéiques et pressions transmembranaires imposées, locales et moyennes

La première partie de ces deux campagnes (PES et PTFE) est consacrée à la détermination de la perte de charge en fonction des débits massiques. En effet, ces valeurs de perte de charge seront utilisées pour corriger les valeurs de la pression transmembranaire mesurée à un débit donné. La correction permet de calculer les valeurs réelles du flux de perméation ou de perméabilité. Les résultats présentés sur la figure V.4 ont été obtenus en faisant circuler de l'eau dans l'installation à différents débits, sans perméation ni rotation (N = 0 Hz).

Pour les deux campagnes, les résultats montrent qu'une augmentation des débits massiques entraîne une augmentation de la perte de charge. Cependant, l'évolution de la perte de charge est très différente entre les deux campagnes. La campagne PES montre des pertes de charge plus élevées que celles obtenues lors de la campagne PTFE. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence. En effet, les 2 campagnes sont séparées par un intervalle de temps

important où l'installation a été démontée et utilisée pour d'autres types d'expériences. Le remontage de l'installation n'est pas totalement identique. Lors de cette réinstallation, la position de la prise de pression différentielle a aussi été légèrement modifiée. Le serrage du module RVF n'est pas non plus uniforme entre les deux campagnes ; il suffit de quelques dixièmes de millimètres pour modifier les données. A ces différences de conditions opératoires s'ajoutent les différences dues au changement de matériau membranaire; les membranes possèdent des états de surface différents qui peuvent engendrer plus ou moins de perte de charge.



**Figure V.4 : Evolution de la perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction des débits massiques (Q) dans la boucle de circulation.**

Pour une meilleure évaluation des performances de la filtration dynamique, plusieurs définitions de la pression transmembranaire doivent être considérées. La pression transmembranaire expérimentale est celle mesurée par le capteur de pression différentielle au cours des filtrations. La pression transmembranaire imposée est obtenue en corrigeant la pression transmembranaire expérimentale par la perte de charge mesurée précédemment reportée sur la figure V.4. Dans le cas où la pression imposée est utilisée pour calculer la perméabilité, cette dernière sera notée perméabilité 1.

Le module RVF se distingue par la présence d'un agitateur (composé de 3 pales planes) à proximité de la membrane induisant une perturbation importante à cause de la fréquence de

rotation et de la fluctuation locale de pression. Les études sur l'hydrodynamique globale de ce module de filtration dynamique par Fillaudeau et al. [12] ont permis précisément l'évaluation et la modélisation de la distribution de la pression d'agitation dans les chambres de filtration liée à la rotation de l'agitateur. Cette modélisation a permis d'évaluer la pression locale en fonction de la position radiale et de la fréquence d'agitation. La pression transmembranaire locale est alors égale à la pression transmembranaire imposée additionnée des pressions additionnelles locales due à l'agitation. Cependant, il est difficile d'évaluer les pressions additionnelles locales durant la filtration, c'est pourquoi une moyenne des pressions additionnelles ( $\overline{\Delta P_{ag}}$ ) dues à l'agitation sera utilisée. La perméabilité calculée en tenant compte de cette moyenne des pressions additionnelles est notée par la suite perméabilité 2. Les valeurs calculées pour cette moyenne des pressions sont données dans le tableau V.2.

**Tableau V.2 : Les valeurs de la moyenne des pressions additionnelles en fonction de la fréquence d'agitation [12]**

Fréquence d'agitation (N) (Hz)	$\overline{\Delta P_{ag}}$ (mbars)
0	0
10 (600 trs/min)	19.65
20 (1200 trs/min)	78.6
30 (1800 trs/min)	176.8
40 (2400 trs/min)	314.4

Dans la suite de cette étude, la pression transmembranaire moyenne sera utilisée. Elle est égale à la somme de la pression transmembranaire imposée et de la moyenne des pressions additionnelles dues à l'agitation.

### 3.2. Perméabilités à l'eau

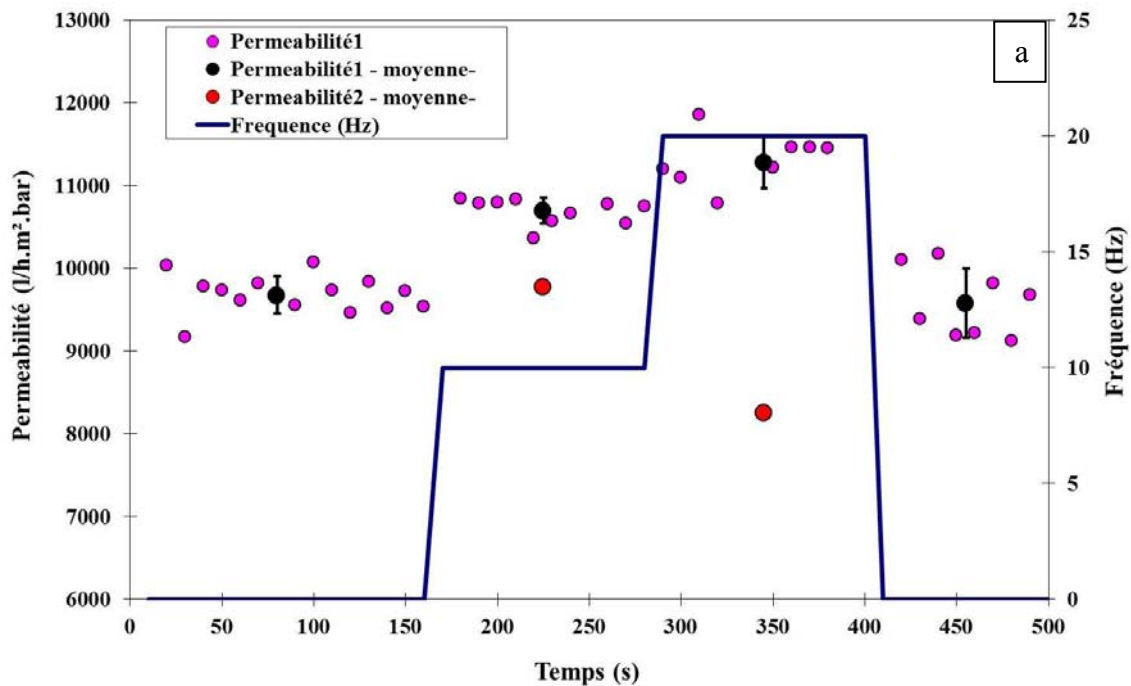
Les mesures des perméabilités à l'eau des membranes sont réalisées en filtrant de l'eau osmosée à un débit massique de 200 l/h, correspondant à un nombre de Reynolds  $Re = 55$ . D'après Fillaudeau et al. [12], ce nombre de Reynolds correspond à un régime turbulent.

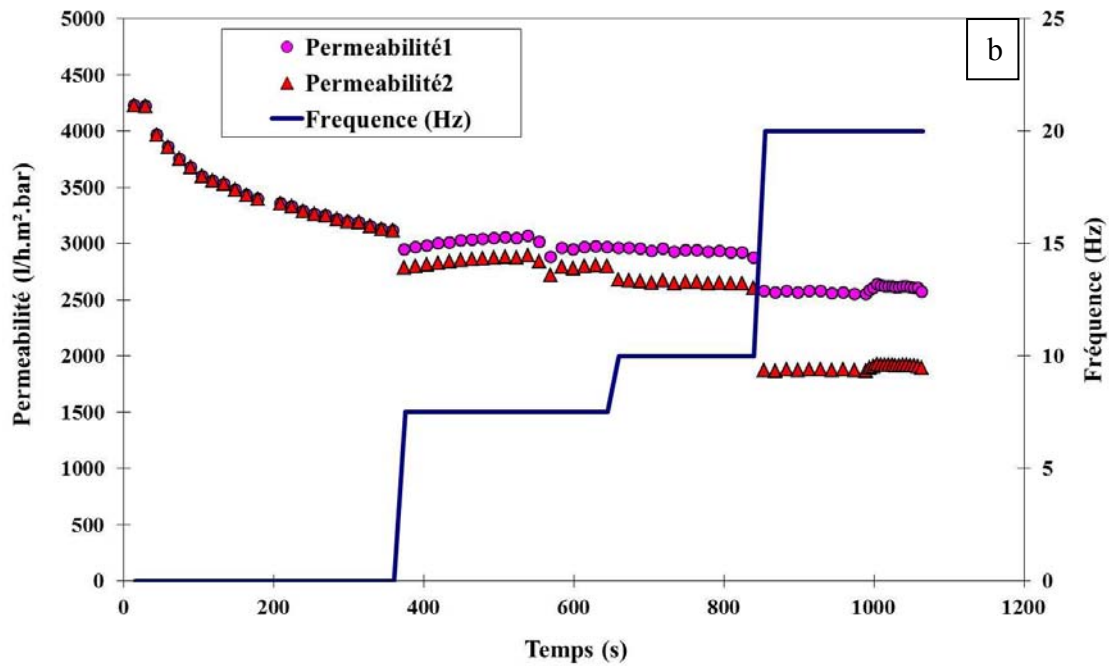
La perméabilité de la membrane à l'eau doit être identique quelle que soit la fréquence de rotation utilisée puisqu'un colmatage n'est possible. Pour la campagne PES (figure V.5 – a), la perméabilité 1, calculée à l'aide de la pression transmembranaire imposée, augmente



légèrement avec la fréquence de rotation ; ceci est logique puisque le calcul ne tient pas compte de la pression additionnelle induite par l'agitation. En tenant compte de la moyenne des pressions locales, on remarque que la perméabilité 2 chute à 20 Hz par rapport à celles enregistrées à 0 Hz et 10 Hz. Ceci peut être dû à une surestimation de la moyenne des pressions locales à 20 Hz. Nous ne tiendrons pas compte de cette baisse et nous considérerons que la perméabilité à l'eau des membranes PES est égale à 9700 l/h.m<sup>2</sup>.bar.

Pour la campagne PTFE (figure V.5 – b), la perméabilité à l'eau diminue au cours du temps à 0 Hz puis tend à se stabiliser aux alentours de 2700 l/h.m<sup>2</sup>.bar. Cette diminution est due au lessivage de l'effet éthanol qui rendait les membranes hydrophobes plus perméables à l'eau. Une chute des perméabilités est aussi observée à 20 Hz. Ceci peut être dû soit à une surestimation de la moyenne des pressions locales ou soit à l'hydrophobicité du matériau qui empêche d'avoir une linéarité entre la pression transmembranaire et la perméabilité de la membrane.





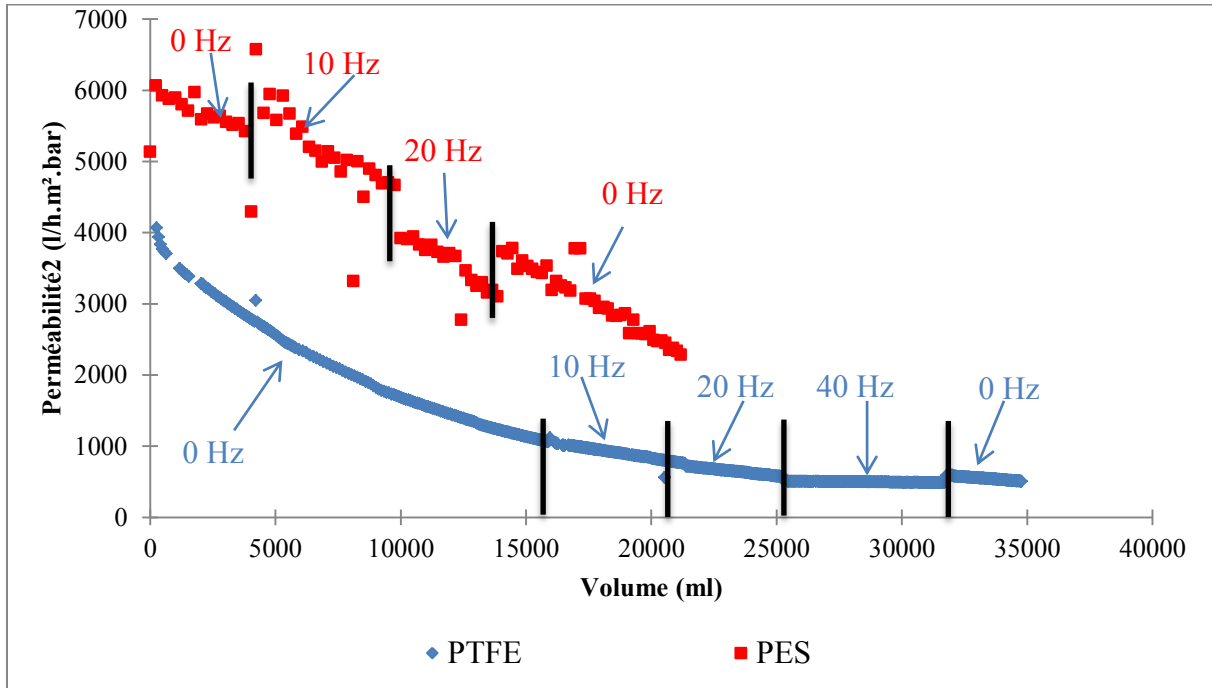
**Figure V.5 : Perméabilités à l'eau en fonction de la fréquence de rotation : a) campagne PES ; b) campagne PTFE.**

### 3.3. Vin filtré

La performance du système (RVF) avec le vin filtré (VF) a été mesurée pour les deux types de membranes. Ces mesures sont effectuées à un débit massique fixe de 200 l/h et une fréquence de rotation variant au cours du temps. Les résultats obtenus (figure V.6) montrent une diminution de la perméabilité des membranes au cours de la filtration.

Pour les membranes PES, la perméabilité de la membrane est presque divisée par 2.5 après la filtration de 20 litres de VF ( $L_p = 2495$  l/h.m<sup>2</sup>.bar). Les fréquences de rotation de 10 Hz et 20 Hz n'ont pas eu d'effet positif sur les performances de la filtration ; en effet, la perméabilité continue de diminuer malgré l'agitation.

Une nette diminution de la perméabilité est aussi observée pour les membranes PTFE. La perméabilité finale obtenue ( $L_p = 510$  l/h.m<sup>2</sup>.bar) est divisée par un facteur de 8 par rapport à celle enregistrée au début de la filtration ( $L_p = 4073$  l/h.m<sup>2</sup>.bar). La perméabilité ne cesse de chuter durant la filtration quelle que soit la fréquence d'agitation appliquée. Ces résultats montrent que, quel que soit le matériau membranaire utilisé, la perte de perméabilité est due à un colmatage irréversible par les composés du vin.

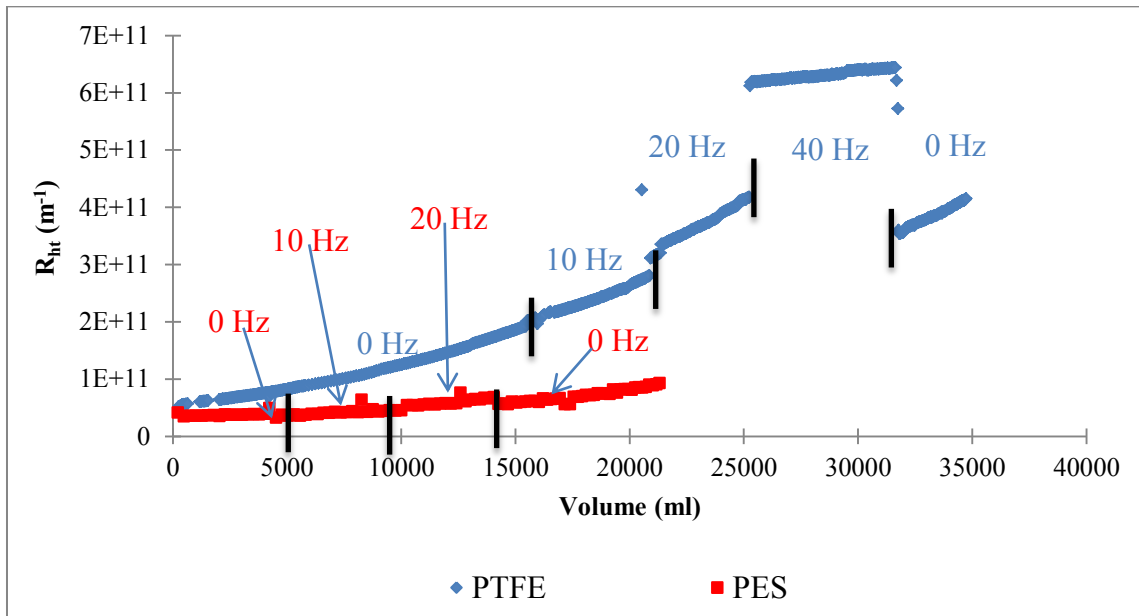


**Figure V.6. : Evolution de la perméabilité lors de la filtration du VF sur membranes PES et PTFE.**

Pour essayer de comprendre les mécanismes de colmatage, les courbes de la résistance hydraulique totale ont été tracées pour les deux types de membranes (figure V.7). Une nette augmentation de la résistance à l'écoulement est observée quel que soit le matériau membranaire utilisé. Notons qu'après la filtration de 20 litres de VF, la membrane PTFE enregistre des résistances à l'écoulement ( $R = 2.62 \times 10^{+11} \text{ m}^{-1}$ ) 3 fois supérieures à celles obtenues par la membrane PES ( $R = 0.8 \times 10^{+11} \text{ m}^{-1}$ ). Les différentes fréquences de rotation appliquées ne diminuent pas les valeurs de la résistance indiquant qu'aucun effet décolmatant dû à l'agitation n'est intervenu. Cette dernière observation confirme que l'hypothèse du colmatage irréversible. La courbe de résistance de la membrane PTFE présente un saut de la résistance lorsque la fréquence de rotation de 40 Hz est appliquée. Ce phénomène est probablement dû à l'augmentation des pressions locales par l'action de l'agitation ; cependant, cette fréquence de rotation ne présente aucune action décolmatante et semble compresser le dépôt à la surface de la membrane. Une diminution brusque de la résistance est observée après l'arrêt de l'agitation et qui semble appuyer notre hypothèse liée à la valeur de la pression. Néanmoins, cette résistance poursuit sa croissance au cours de la filtration à 0Hz.

La courbe de résistance de la membrane PES présente une allure convexe signifiant un blocage du média filtrant soit par blocage interne ou soit par blocage des pores [23]. Dans la

littérature, plusieurs auteurs ont observé des comportements similaires lors de la filtration d'un perméat de vin rouge avec des membranes PES ; ils ont proposé l'adsorption des molécules de vin sur le matériau membranaire pour expliquer la diminution de ces flux de perméat [24,25].



**Figure V.7 : Evolution de la résistance hydraulique totale en fonction du volume filtré pendant la filtration du VF sur membranes PES et PTFE**

L'évolution de la résistance hydraulique de la membrane PTFE, quant à elle, présente une augmentation progressive tout au long de la filtration ; l'allure de la courbe est caractéristique d'un encrassement de type blocage interne ou blocage des pores. L'agrégation de la matière organique en surface permet d'expliquer ce mécanisme d'encrassement, qui est aussi identifié lors de la filtration de vins parfaitement clarifiés et sur d'autres matériaux membranaires (spécialement PES) [24-26]. Les essais menés dans la littérature sur des membranes hydrophobes (Polypropylène (PP) et Polyvinylidène difluorure (PVDF)) montrent que ces dernières semblent être plus performantes que les membranes hydrophiles lors de la filtration des vins dépourvus de particules [20,21,26]. Ceci est lié aux faibles interactions entre les constituants du vin et le matériau hydrophobe et donc à l'absence de développement d'un dépôt de surface provoqué par l'agrégation des constituants du vin [20,21]. Les résultats obtenus dans notre étude divergent de ceux énoncés dans la littérature ; ceci peut être lié probablement à la nature du matériau utilisé (PTFE). Cependant, aucune étude de filtration du vin n'avait encore été réalisée avec des membranes PTFE.

La perméabilité à l'eau (à 0 Hz) a été mesurée après filtration du VF et les résultats sont rapportés par la figure V.8. Pour les membranes PTFE, on remarque une chute de perméabilité en début de la filtration jusqu'à une stabilisation aux alentours de 350 l/h.m<sup>2</sup>.bar. Cette perte en perméabilité est due au caractère hydrophobe de la membrane PTFE. Les membranes PES montrent aussi une perte en perméabilité, il est important à noter que les perméabilités de départ (4500 l/h.m<sup>2</sup>.bar) sont plus importantes que celles obtenues à la fin de la filtration de VF (2900 l/h.m<sup>2</sup>.bar). Ceci peut être expliqué par la différence en termes de viscosité entre les deux liquides utilisés ( $\mu_{\text{vin}} = 1.7 \mu_{\text{eau}}$ ). Les valeurs de perméabilités à l'eau enregistrées (2510 l/h.m<sup>2</sup>.bar) sont très proches que celles enregistrées avec le VF en fin de la campagne de filtration ( $\approx 2400$  l/h.m<sup>2</sup>.bar). En conclusion, la filtration du VF a entraîné une perte en perméabilité à l'eau très importante pour les deux membranes : pour les membranes PES, elle a chuté de 9700 à 2500 l/h.m<sup>2</sup>.bar tandis que pour les membranes PTFE une diminution de la perméabilité de 2700 à 400 l/h.m<sup>2</sup>.bar est observée.

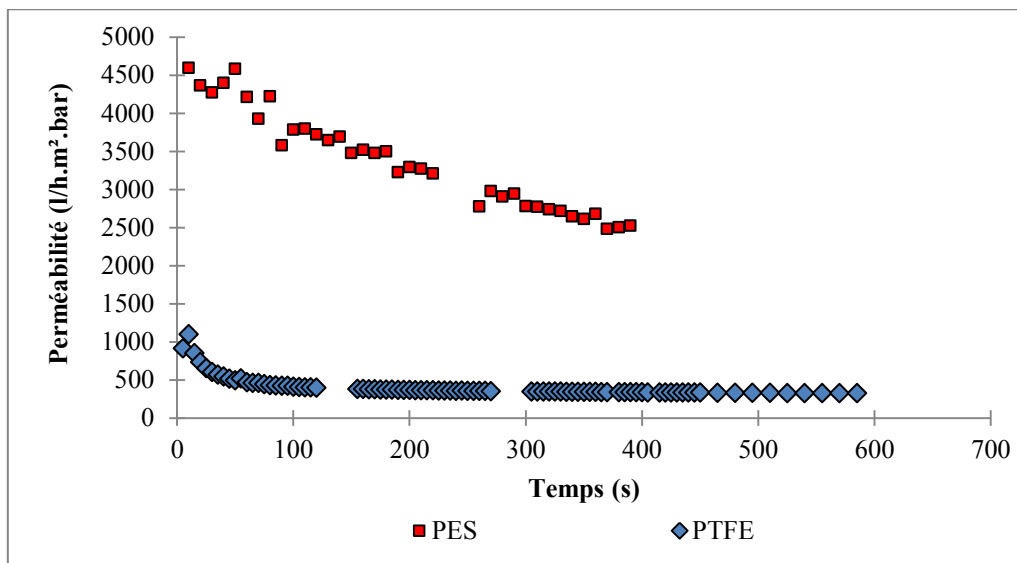


Figure V.8 : Perméabilités à l'eau à 0 Hz après filtration de VF

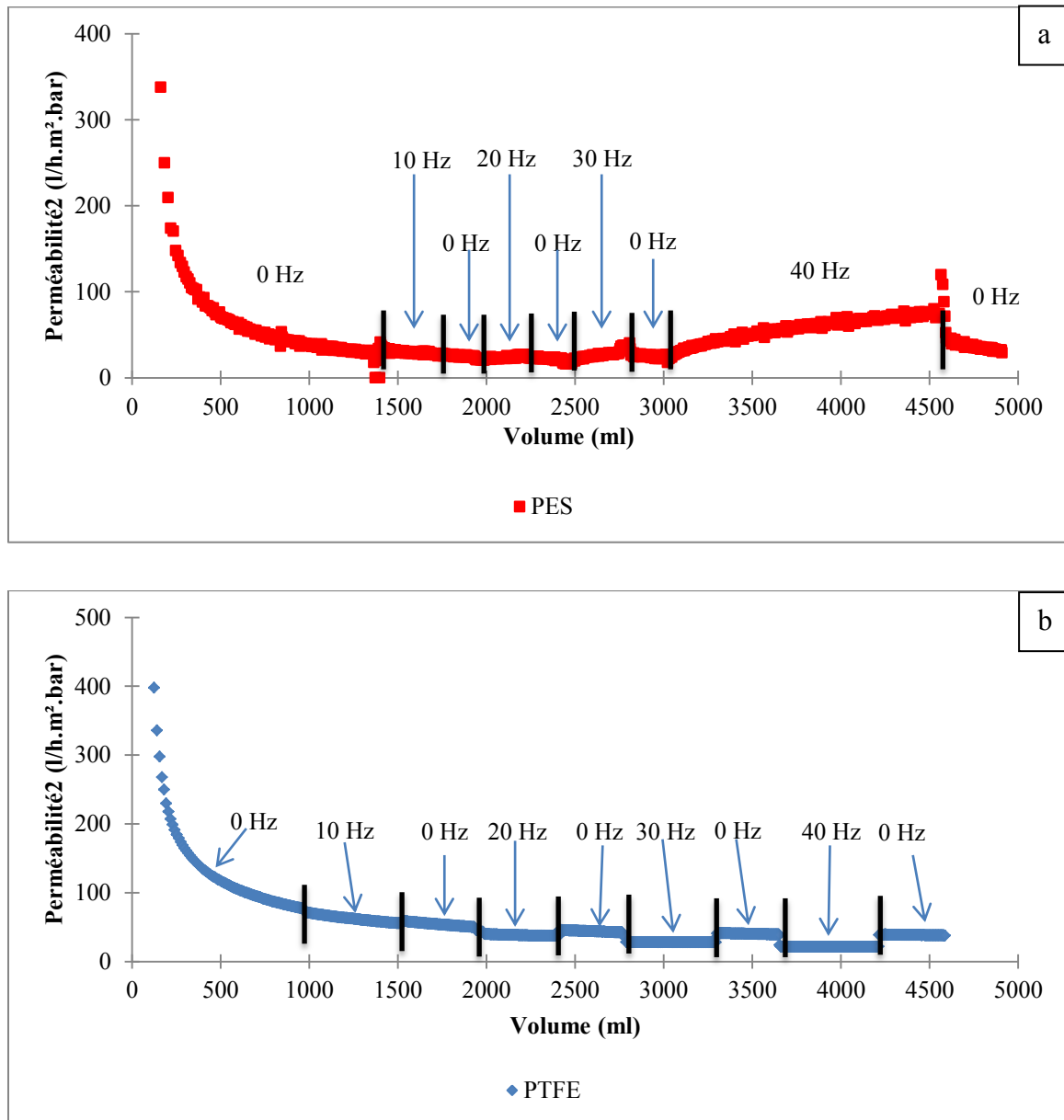
### 3.4. Vin brut (VF + Mél. A)

La filtration du vin chargé du mélange A (VF + Mél.A) est réalisée dans les conditions suivantes :

- L'ordre des fréquences de rotation est la suivante : 0 Hz, 10 Hz, 0 Hz, 20Hz, 0 Hz, 30 Hz, 0 Hz, 40 Hz puis 0 Hz.
- Au cours de la campagne PES, la diminution des débits massiques a été imposée par des contraintes de sécurité ; sinon ces conditions auraient provoqué des pressions dans l'installation non conformes à ses normes de sécurité.

Au cours de la campagne PES (figure V.9 – a), les perméabilités diminuent rapidement en début de filtration (0 Hz) jusqu'à atteindre une perméabilité 7 fois inférieure (30 l/h.m<sup>2</sup>.bar) à celle enregistrée au début de la filtration ( $\approx$  350 l/h.m<sup>2</sup>.bar). Les agitations aux fréquences de 10 Hz et 20 Hz ne semblent pas améliorer les perméabilités. Par contre, une légère augmentation de perméabilité est observée en appliquant une fréquence d'agitation de 30 Hz (1800 tours/min). Cette augmentation peut être due soit aux fluctuations de pressions dues à l'agitation ou soit à un mécanisme de décolmatage. L'application d'une fréquence de 40 Hz (2400 tours/min) augmente significativement les perméabilités de 25 l/h.m<sup>2</sup>.bar jusqu'à atteindre des valeurs de 75 l/h.m<sup>2</sup>.bar après 40 minutes de filtrations à cette fréquence d'agitation ce qui représente un gain de 200%. Cette augmentation est due certainement à un mécanisme de décolmatage puisque le gain en perméabilités est progressif au cours du temps et n'atteint pas un état stationnaire. L'arrêt de l'agitation à ce stade-là fait chuter brusquement les perméabilités qui reprennent des valeurs identiques à celles obtenues sans agitation.

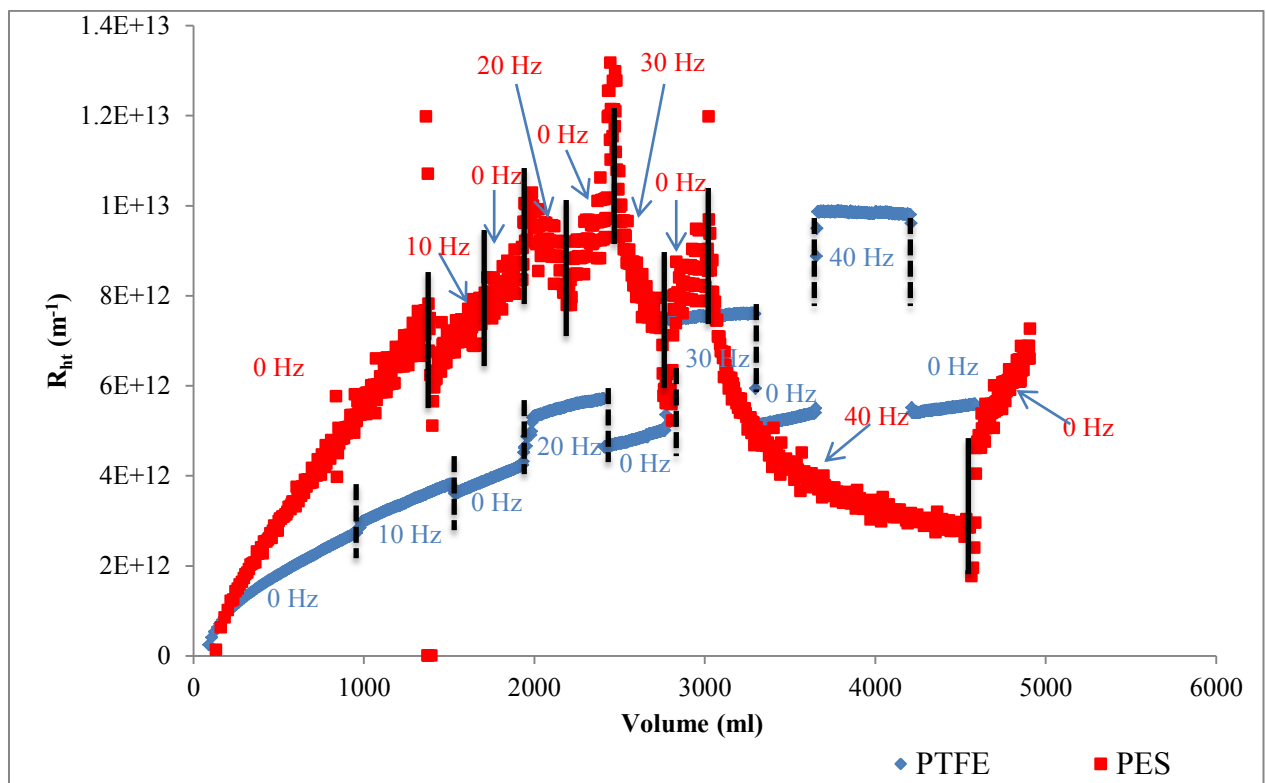
La figure V.9 – b présente les perméabilités, en fonction du volume filtré obtenues, lors de la filtration du VF + Mel. A sur membranes PTFE. Une chute très rapide de la perméabilité (de 515 l/h.m<sup>2</sup>.bar à 70 l/h.m<sup>2</sup>.bar correspondant à un facteur de 7) est observée au début de la filtration (0 Hz). Les valeurs de la perméabilité tendent à se stabiliser vers des valeurs de 45 l/h.m<sup>2</sup>.bar. En comparant les flux obtenus par les 2 membranes avant agitation, on remarque que les membranes PTFE présentent des perméabilités plus élevées que les membranes PES. Ceci confirme les observations faites dans la littérature sur l'intérêt des membranes hydrophobes [20,21]. Par la suite, l'application des fréquences de rotation de 10 Hz, 20Hz, 30 Hz et 40 Hz n'a pas eu un effet positif sur la perméabilité. L'agitation paraît inefficace voire néfaste en induisant une compression du dépôt dans le cas du colmatage des membranes PTFE. En effet, les interactions molécules/membranes et molécules/molécules semblent prendre le dessus sur les taux de cisaillement résultant des fréquences appliquées. Ceci n'était pas le cas pour les filtrations utilisant des membranes PES où on avait pu relever une efficacité des fréquences 30 et 40 Hz contre l'encrassement.



**Figure V.9 : Performances du système RVF pendant la filtration du VF + Mél. A sans et avec agitation à des fréquences différents : a) campagne PES ; b) campagne PTFE**

La figure V.10 présente l'évolution de la résistance à l'écoulement, calculée à partir des valeurs de la perméabilité, en fonction du volume filtré pendant la filtration du VF + Mél. A. Pour les deux campagnes d'expérimentations, les courbes présentent un aspect concave caractéristique d'un colmatage dû à la formation d'un dépôt à la surface de la membrane [23]. Tout au long de la filtration sur membranes PES sans agitation, la résistance hydraulique totale augmente proportionnellement au volume filtré. Des valeurs 70 fois plus élevées ( $7.66 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ) à celle initialement enregistrée ( $1.28 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ) sont obtenues durant la manipulation à 0 Hz. L'agitation à une fréquence de 10 Hz n'améliore pas la performance de

la filtration car la pente de la courbe de la résistance totale en fonction du volume filtré reste inchangée. Par contre, la rotation de l'agitateur à une fréquence de 20 Hz entraîne une diminution de la résistance totale. L'arrêt de l'agitation entraîne à nouveau une augmentation de la résistance indiquant un colmatage de la membrane par les molécules du vin. L'application des fréquences de rotation de 30 Hz et 40 Hz diminuent significativement les résistances totales jusqu'à atteindre des valeurs à 40 Hz 3 fois inférieures ( $2.85 \times 10^{+12} \text{ m}^{-1}$ ) à celles enregistrées avant agitation ( $9.02 \times 10^{+12} \text{ m}^{-1}$ ). Ces observations peuvent s'expliquer par l'action mécanique de l'agitateur qui engendre des forces de cisaillement très élevées à 30 Hz et 40 Hz rendant la nature du dépôt réversible. Ce dispositif mécanique simple (géométrie et nombre de pales, entrefer faible), appliqué en continu, permet de maintenir une contrainte élevée ainsi qu'une perturbation de la couche limite hydrodynamique.



**Figure V.10 : Evolution de la résistance hydraulique totale durant la filtration du VF+ Mél.A sur membranes PES et PTFE.**

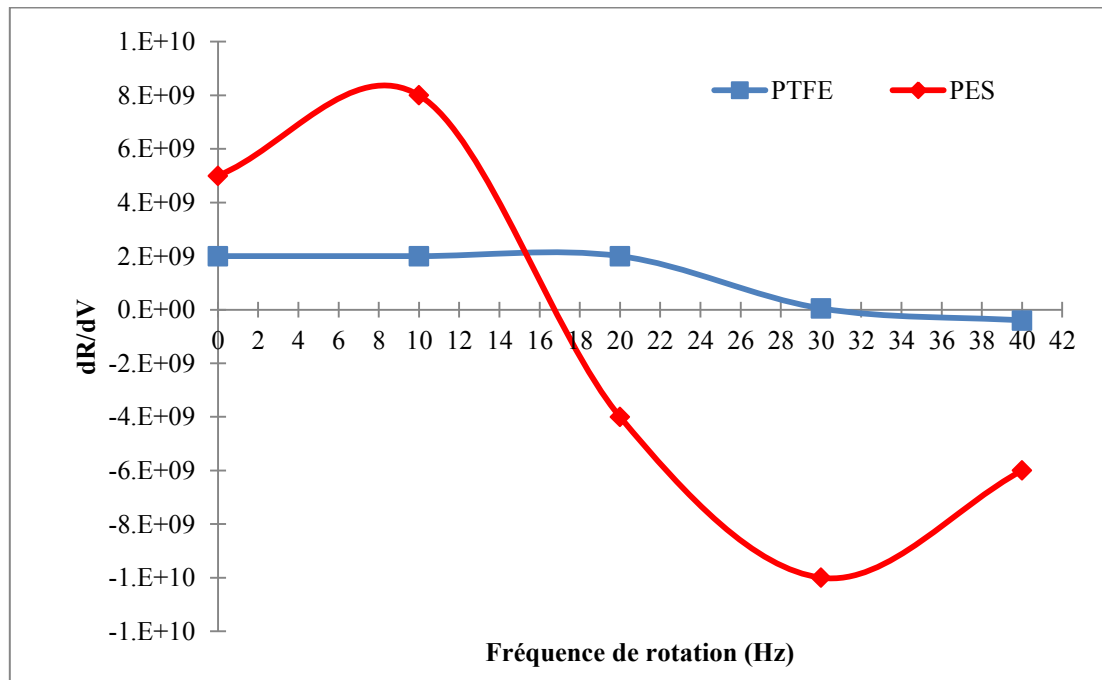
L'évolution de la résistance hydraulique lors de la campagne PTFE montre que ces membranes présentent des valeurs de résistance hydraulique totale nettement inférieures à celles obtenues avec les membranes PES. Ceci montre que l'adsorption et le dépôt des molécules de vin sont favorisés par le caractère hydrophile plus que par le caractère hydrophobe de la membrane. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus dans la



littérature. Toutefois, aucune diminution de la résistance des membranes PTFE n'est observée avec l'agitation comme dans le cas des membranes PES à l'exception de la fréquence 40 Hz. La pente des courbes des résistances diminue à chaque pallier de fréquence de rotation jusqu'à ce qu'un équilibre s'installe entre le colmatage et l'action décolmatante de l'agitateur. Une fois cet équilibre atteint, l'action décolmatante l'emporte sur le colmatage : une diminution de la résistance au cours du temps a lieu à la fréquence de 40 Hz. D'autre part, sur la figure V.10, des sauts brusques de résistance sont observés lors de l'application de l'agitation. Ceci peut s'expliquer par la pression additionnelle due à l'agitation et par la compression du dépôt. L'arrêt de l'agitation provoque une baisse des valeurs de la résistance, ce qui confirme cette hypothèse.

Dans la littérature, il a été démontré que les membranes hydrophiles tendent à générer des flux plus faibles que les membranes hydrophobes lors de la filtration du vin [25,26]. L'affinité des molécules de vin pour les membranes hydrophiles a été démontrée par l'adsorption très importante de ces molécules sur les matériaux hydrophiles par rapport aux matériaux hydrophobes. Par contre, dans notre étude, le colmatage généré par les membranes PES (hydrophiles) présente un taux de réversibilité plus important que celui installé avec les membranes PTFE le rendant plus sensible aux contraintes de cisaillement engendrées par l'agitateur.

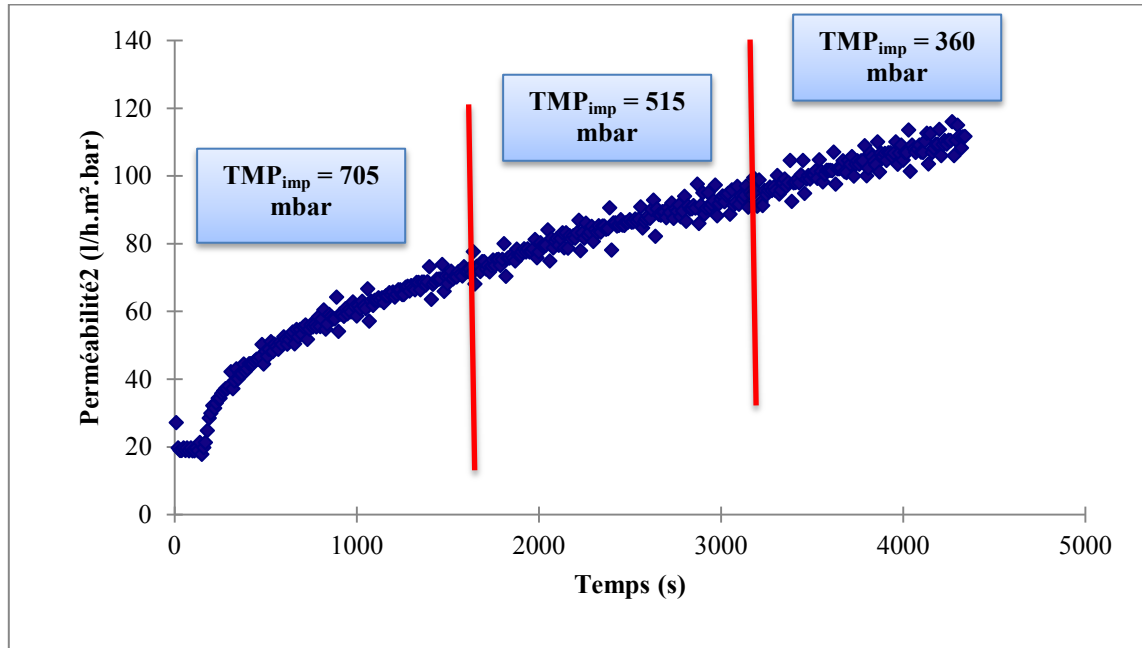
D'après les résultats présentés dans les figures V.9 et V.10, on peut définir une valeur critique de fréquence d'agitation. Cette fréquence critique peut être définie comme la fréquence à laquelle un gain de perméabilité et une diminution de la résistance sont observées. Le tracé de la dérivée des résistances par rapport à la dérivée du volume filtré en fonction de la fréquence de rotation (figure V.11) permet d'identifier les valeurs exactes de la fréquence critique pour chaque campagne. La fréquence critique se situe à l'intersection entre la courbe de la dérivée de résistance et l'axe des abscisses. Elle est égale à 17 Hz pour la campagne PES et 31 Hz pour la campagne PTFE. En effet, la dérivée de la résistance par rapport à la dérivée du volume filtré doit diminuer avec la mise en route rotation de l'agitateur, si cette dernière est efficace contre le colmatage. Plus la fréquence d'agitation est importante, plus la valeur des dérivées est négative. Pour la campagne PTFE, le colmatage semble indépendant de l'hydrodynamique du système RVF puisque la cinétique de diminution de la dérivée des résistances est très faible.



**Figure V.11 : Représentation graphique de la dérivée de la résistance par rapport à la dérivée du volume filtré en fonction de la fréquence de rotation**

La campagne PES a été prolongée en filtrant VF + Mel. A à 40 Hz tout en diminuant la pression transmembranaire imposée. Les résultats présentés sur la figure V.12 montrent que la perméabilité continue à augmenter jusqu'à atteindre 6 fois (116 l.h.m<sup>2</sup>.bar) la perméabilité enregistrée au début de la filtration (19.8 l/h.m<sup>2</sup>.bar). Cette augmentation est valable même en diminuant les pressions transmembranaires imposées par un facteur deux. La rupture des membranes PES est observée en diminuant la pression transmembranaire imposée en dessous de 360 mbars. Deux conclusions peuvent être tirées de cette expérience :

- L'augmentation de la perméabilité est due à l'action de la rotation de l'agitateur à la surface des membranes.
- L'effet décolmatant de l'agitateur masque l'effet négatif de la diminution de la pression transmembranaire moyenne d'où la capacité de travailler pour la suite à des faibles pressions transmembranaires et faibles débits de circulation.



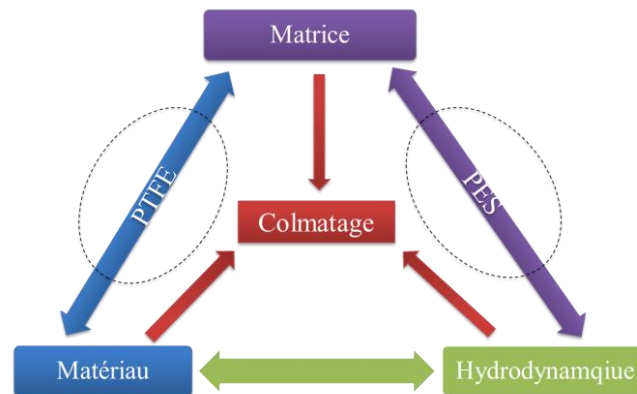
**Figure V.12 : Perméabilités obtenues lors de la filtration VF + Mél. A sur membranes PES avec une fréquence de rotation de 40 Hz en diminuant progressivement la pression transmembranaire.**

#### 4. Conclusion

Les travaux réalisés ont permis de tester pour la première fois la filtration dynamique pour la filtration du vin. La technique utilisée appelée « Rotating and Vibrating Filtration » (RVF) a été testée ainsi que l'impact du matériau membranaire en utilisant deux membranes organiques différentes : une hydrophile (PES) et une hydrophobe (PTFE).

Les deux campagnes effectuées sur ce filtre montrent une différence de performance selon le type de membrane utilisée. Avant l'application de l'agitation, les membranes hydrophobes présentent des perméabilités plus élevées que les membranes hydrophiles prouvant l'intérêt des membranes hydrophobes. Par contre, l'application de l'agitation a permis d'augmenter les perméabilités des membranes PES à cause de l'action décolmatante. A 40 Hz, les performances du filtre sont multipliées par un facteur de 6 par rapport aux valeurs enregistrées sans agitation. Pour les membranes PTFE, l'action mécanique de l'agitateur semble être inefficace contre le colmatage même à des fréquences d'agitation très élevées. Il semble que les interactions molécules/membranes puis molécules/molécules sont plus intenses que la force décolmatante induite par l'agitateur. Les facteurs affectant le colmatage des deux membranes peuvent être résumés par la figure V.13 où le colmatage des membranes PTFE

semble être affecté énormément par les interactions molécules/membrane et celui des membranes PES plutôt affecté par un équilibre entre l'hydrodynamique du système et la matière déposée.



**Figure V.13 : Facteurs affectant le colmatage des membranes PTFE et PES.**

Dans cette étude aussi, on a pu déterminer une fréquence critique d'agitation définie comme la fréquence à laquelle un gain de perméabilité et une diminution de la résistance totale sont observées. Cette fréquence critique est égale à 17 Hz pour les membranes PES, tandis qu'elle est aux alentours de 31 Hz pour les membranes PTFE.

Cette technique RVF s'avère particulièrement intéressante pour la filtration du vin car c'est la première fois qu'on dispose d'un procédé décolmatant sans avoir recours à l'inversion du perméat. Cette technologie permet aussi de travailler avec des faibles pressions transmembranaires ainsi que des faibles débits de circulation.

## Références

- [1] S.G. Redkar, R.H. Davis, Cross-flow microfiltration with high-frequency reverse filtration, *Aiche J.* 41 (1995) 501-508.
- [2] V. Kuberkar, P. Czekaj, R. Davis, Flux enhancement for membrane filtration of bacterial suspensions using high-frequency backpulsing, *Biotechnol. Bioeng.* 60 (1998) 77-87.
- [3] R.J. Wakeman, E.S. Tarleton, An experimental-study of electroacoustic cross-flow microfiltration, *Chem. Eng. Res. Des.* 69 (1991) 386-397.
- [4] D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, J.J. Lenhart, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling caused by natural organic matter and silica particles, *J. Membr. Sci.* 276 (2006) 135-144.
- [5] R.J. Wakeman, C.J. Williams, Additional techniques to improve microfiltration, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 3-18.
- [6] Z.F. Cui, K.I.T. Wright, Flux enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: Performance and mechanism, *J. Membr. Sci.* 117 (1996) 109-116.

- [7] T.Y. Chiu, A.E. James, Effects of axial baffles in non-circular multi-channel ceramic membranes using organic feed, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 233-239.
- [8] B.B. Gupta, A. Chaibi, M.Y. Jaffrin, Ultrafiltration of albumin ethanol solutions on mineral membranes, *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 53-71.
- [9] M.Y. Jaffrin, Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems, *J. Membr. Sci.* 324 (2008) 7-25.
- [10] J.A. Howell, R.W. Field, D.X. Wu, Yeast-cell microfiltration – Flux enhancement and pulsatile flow systems, *J. Membr. Sci.* 80 (1993) 59-71.
- [11] H.R. Millward, B.J. Bellhouse, I.J. Sobey, R.W.H. Lewis, Enhancement of plasma filtration using the concept of the vortex wave, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 121-129.
- [12] L. Fillaudeau, B. Boissier, S. Ermolaev, N. Jitariouk, A. Gourdon, Etude hydrodynamique d'un module de filtration dynamique pour fluides alimentaires, *Ind. Alim. Agr.* 124 (2007) 8-16.
- [13] J. Snyder, H. Haughney, Use of vibrating membrane filter for the recovery of beer from surplus yeast, *MBAA TQ* 36 (1999) 191-193.
- [14] J. Schneider, M. Krottenthaler, W. Back, H. Weisser, Vibrating membrane filtration of mash for the beer production, 28<sup>th</sup> congress of the European brewery convention, Budapest (Hungary), May 2001.
- [15] J. Pratt, Non-fouling membrane filter to recover beer from surplus yeast, *Brewing and Distilling Int.* 32 (2001) 13-14.
- [16] M. Bock, F. Rögener, Beer recovery from spent yeast with Keraflux membranes, *Brewing and Beverage Ind.* 3 (2002) 8-10.
- [17] C.A. Serra, M.R. Wiesner, J.M. Lainé, Rotating membrane disk filters, design evaluation using computational fluid dynamics, *Chem. Eng. J.* 72 (1999) 191-193.
- [18] R. Bouzerar, L. Ding, M.Y. Jaffrin, Local permeate flux-shear-pressure relationships in a rotating disk microfiltration module: implications for global performances, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 127-141.
- [19] L. Fillaudeau, B. Boissier, A. Moreau, P. Blanpain-avet, S. Ermolaev, N. Jitariouk, A. Gourdon, Investigation of rotating and vibrating filtration for clarification of rough beer, *J. Food Eng.* 80 (2007) 206-217.
- [20] A. Urkiaga, L. De las Fuentes, M. Acilu, J. Uriarte, Membrane comparison for wine clarification by microfiltration, *Desalination* 148 (2002) 115-120.
- [21] M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. König, O. Schuster, Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 335-342.
- [22] Y. Mannon, D. Anne-Archard, J.-L. Uribelarrea, C. Molina-Jouve, L. Fillaudeau, Physical and biological study of cell cultures in a bioreactor: on-line and off-line rheological analyses, *Applied Rheology* 21 (2011) In press.
- [23] E.M. Tracey, R.H. Davis, Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 167 (1994) 104-116.
- [24] A. Vernhet, M. Moutounet, Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103-122.
- [25] A. Vernhet, D. Cartalade, M. Moutounet, Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 357-370.
- [26] B. Boissier, F. Lutin, M. Moutounet, A. Vernhet, Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines-incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 276-286.

# **Conclusions générales et perspectives**

En dépit de ses avantages, la microfiltration tangentielle a eu du mal à s'implanter dans la filière œnologique à cause des flux de perméation incompatibles avec la rentabilité économique. Malgré les avancées technologiques surtout par l'introduction des rétro-filtrations, ce procédé souffre toujours des flux faibles provoqués par le colmatage des membranes par les molécules du vin.

Dans le cadre de cette thèse, l'amélioration des performances des filtres tangentiels a été visée. Cette étude s'insère dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique, l'équipe de génie des procédés de la faculté d'œnologie de Bordeaux et la société « PERA », afin d'associer au mieux les compétences nécessaires à la fois à la prise en compte des règles élémentaires du Génie des Procédés, à la connaissance approfondie de la chimie et de la physicochimie du vin, cela dans un contexte compatible avec la réalité du secteur viticole.

L'étude bibliographique (chapitre I), a permis de mettre en évidence la nécessité de mieux comprendre et définir les mécanismes impliqués dans le colmatage des membranes par les molécules du vin afin d'améliorer les performances de filtration. L'état de l'art a montré qu'il existe très peu de connaissances et d'études académiques concernant les mécanismes de colmatage par les molécules du vin ainsi que la contribution individuelle de chacune des molécules. Ainsi, les objectifs de cette étude ont pu être orientés vers :

- l'évaluation de la contribution individuelle de chacune des molécules de vin identifiée comme colmatante.
- La compréhension et la modélisation des mécanismes de colmatage induits par les molécules étudiées
- La recherche des conditions opératoires critiques dans le but de limiter le colmatage et améliorer les performances
- La recherche d'un nouveau procédé ou une nouvelle membrane pouvant créer une rupture technologique puisque les filtres conventionnels ont presque atteint les limites du progrès.

Toutes les expériences (sauf pour le dernier objectif) ont été réalisées à l'aide d'un pilote conçu spécialement pour l'étude, équipé d'une membrane céramique multicanaux (seuil de coupure 0.2  $\mu\text{m}$ ). Un vin rouge filtré et stabilisé a été utilisé comme matrice de base auquel les molécules modèles étudiées (tannins, pectines, mannoprotéines et levures) sont ajoutées.

---

Les principales conclusions des expérimentations menées durant cette thèse sont détaillées ci-après :

Dans un premier temps, la contribution individuelle des composés du vin (tannins, pectines, mannoprotéines et levures) au colmatage des membranes de microfiltration a été évaluée ainsi que les mécanismes de colmatage ont été analysés en utilisant une approche fondamentale. Il est ressorti de ces expériences que :

- Le vin filtré (matrice de base) seul induit très peu de colmatage. Une adsorption des molécules en solution en est la cause provoquant une perte de perméabilité de la membrane inférieure à 10%.
- Pour les vins chargés de tanins, et en fin des filtrations (35 l/m<sup>2</sup>), les flux de perméation sont presque identiques et quasi-stables indépendamment des conditions opératoires (variation de la pression transmembranaire 0.5 ou 1 bar). Ceci montre que la filtration dans ce cas est gouvernée par la contrainte de cisaillement induite par le flux tangentiel plutôt que par la pression transmembranaire. La formation de gâteau est le mécanisme identifié au cours de ces filtrations. D'après les modélisations menées et l'analyse de la littérature, le mécanisme le plus probable comprend une interaction très rapide entre les tanins et la membrane suivie par des interactions tanins-tanins menant à l'agrégation de ces molécules à la surface de la membrane aboutissant à la formation d'un dépôt
- Les filtrations menées avec des vins chargés de pectines présentent les flux de perméation les plus faibles. Ces résultats sont indépendants de la concentration en pectines (0.25 g/l ou 0.5 g/l) même si cette dernière est divisée par un facteur 5 ou 10 (0.05 g/l). La formation d'un gel à la surface de la membrane est identifiée comme le mécanisme de colmatage. Pour une concentration donnée en pectines, l'augmentation de la pression transmembranaire entraîne une augmentation de la résistance à l'écoulement induite par le transfert élevé des pectines vers la surface de la membrane rendant le gel plus épais et plus dense. L'addition d'enzymes, pratique courante dans les caves, aux vins chargés en pectines améliore d'une façon significative (jusqu'à 200%) les flux de perméation.
- La filtration des vins additionnés de mannoprotéines montre qu'un plateau des valeurs de flux de perméation est obtenu en dépassant une concentration limite de



mannoprotéines inférieure à 100mg/l. Plusieurs mécanismes de colmatage ont été identifiés lors de ces filtrations dépendant de la pression transmembranaire (colmatage par gâteau à 0.5 bar, transitions de mécanismes à 1 bar, blocage complet /intermédiaire /dépôt).

- L'addition des levures ( $10^5$  lev./ml) au vin filtré entraîne la plus faible résistance hydraulique comparé aux trois autres composés testés. Par contre, en cas de mélange avec des molécules, leur présence tend à améliorer les flux de filtration par formation d'une membrane dynamique qui va permettre de retenir une partie des colloïdes retardant le colmatage par ces derniers (au pouvoir colmatant élevé).
- En vérifiant l'impact de la microfiltration tangentielle sur la composition des filtrats, il a été observé que: i) la turbidité est toujours inférieure à 2 NTU, ii) 6 à 8% des tanins sont retenus par la membrane, iii) les filtrats montrent une baisse de 32 à 40% en polysaccharides (mannoprotéines et pectines), iv) l'addition des levures ne modifie pas la qualité du vin, v) les paramètres qualitatifs (IC et IPT) pour tous les vins sont peu affectés par la filtration.
- Cette étude a permis aussi de montrer que la turbidité ne peut pas être un outil de prédiction des performances dans le cas de microfiltration tangentielle du vin. En effet, aucune relation directe n'a pu être établie en comparant les flux obtenus sous une pression donnée et la turbidité initiale des vins.

Dans un deuxième temps, les conditions opératoires critiques ont été recherchées. La méthode utilisée (SWB) consiste en des variations successives d'échelons de pressions positives et négatives permettant de connaître le degré de réversibilité du colmatage lorsque la pression s'élève. Cette méthode, utilisée pour la première fois dans le domaine alimentaire, s'est montrée fiable pour la détermination des flux critiques pour l'irréversibilité (flux de perméat au-delà duquel un colmatage irréversible apparaît à la surface de la membrane).

Pour les molécules testées (tannins, pectines et mannoprotéines), aucun flux critique pour l'irréversibilité (sauf pour le vin filtré seul,  $J_{ci} > 1.4 \times 10^{-4}$  m/s) n'a pu être déterminé dans la gamme de pressions choisies (0.2 – 1 bar). En effet, le colmatage par ces molécules se produit dès les premières minutes même aux faibles pressions transmembranaires. Par contre, on a pu déterminer la valeur supérieure de l'intervalle où se situe le flux critique pour chaque solution filtrée. Au delà d'une valeur de pression transmembranaire, une diminution inattendue des

---

flux est observée pour des vins chargés de 0.5 g/l de pectines (pression > 0.4 bar) et 0.2 g/l de mannoprotéines (pression > 0.6 bar). Ce phénomène a été attribué à la compression des dépôts formés par ces molécules.

Comme le colmatage est inévitable avec les molécules du vin, nous avons proposé un nouveau critère qui devrait permettre d'opérer avec un degré de colmatage acceptable. Ce critère a été choisi de telle sorte que la résistance hydraulique totale soit inférieure ou égale au double de la résistance de la membrane ( $R_{if}/R_m \leq 1$ ).

La dernière partie de ce travail a été consacrée à une campagne d'essais sur un nouveau procédé pouvant éventuellement d'aboutir à une rupture technologique. Nous avons testé la filtration dynamique équipée par la technologie « Rotating and Vibrating Filtration (RVF) » avec deux membranes organiques différentes : hydrophile (PES) et hydrophobe (PTFE). Ce travail est l'une des premières contributions sur l'application de la filtration dynamique pour la clarification des vins bruts.

Cette technologie s'est avérée particulièrement intéressante avec les membranes PES. En effet, l'application de l'agitation a permis d'augmenter les perméabilités des membranes PES lors de la filtration du vin simulant le vin brut à cause de son action décolmatante (spécialement à 40 Hz = 2400 tours/min). Par contre, l'action de l'agitateur semble être inefficace dans le cas des membranes hydrophobes (PTFE) et tend au contraire à compresser le dépôt formé à la surface de la membrane. Ces observations ont permis de mettre en évidence que le colmatage des membranes PTFE est énormément affecté par les interactions molécules/membrane tandis que celui des membranes PES est plutôt affecté par un équilibre entre l'hydrodynamique du système et la matière déposée.

Finalement, les résultats obtenus ont permis de déterminer une fréquence critique d'agitation définie comme la fréquence à laquelle un gain de perméabilité et une diminution de la résistance totale sont observées. Cette fréquence critique est égale à 17 Hz pour les membranes PES, tandis qu'elle est aux alentours de 31 Hz pour les membranes PTFE. Ces derniers résultats confirment qu'il peut exister des conditions opératoires critiques limitant le colmatage dans la filtration du vin. Il est possible dans le futur d'associer le principe du flux critique pour l'irréversibilité (étudié dans le chapitre IV) avec des contraintes de cisaillement élevées qui peuvent être engendrées par une action mécanique autre que le flux tangentiel.

L'efficacité de cette association sera dépendante de la nature de la membrane utilisée, de la composition chimique du vin ainsi que de l'action mécanique choisie.

Les perspectives qui se dégagent de ces travaux pourraient être orientées de la façon suivante :

- Le développement des travaux de recherche fondamentaux sur les propriétés physico-chimiques des colloïdes du vin, pour mieux appréhender leur impact sur le colmatage, et les conséquences technologiques que cela pourrait avoir, (agrégation et formation de dépôt, structure de ces dépôts, protocoles de filtration-nettoyage, facteurs environnementaux influençant, etc...).
- Il serait opportun de mettre à la disposition des œnologues un test simple et prédictif des comportements des flux pendant les opérations de microfiltration tangentielle pour optimiser les performances par une adaptation des conditions opératoires, qui reste aisée dans le cas des procédés baromembranaires.
- Tester plusieurs vitesses tangentielles et leurs taux de cisaillement associés qui peuvent influencer les valeurs des flux critiques, évaluer la pertinence du critère choisi.
- Poursuivre les études sur le filtre dynamique RVF en testant plusieurs matériaux membranaires pour choisir le plus adéquat. Comparer, si possible, les performances de cette technologie avec d'autres types de filtres dynamiques (membrane vibrante ou en rotation, etc). Puis valider les résultats obtenus avec des vins bruts réels.

## REFERENCES

### A – B – C

- P. Aimar, P. Bacchin and A. Maurel, Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité. *Techniques de l'ingénieur J2790* (2010) v2-1 – v2-20.
- N. Arora, R.H. Davis, Yeast cake layers as secondary membranes in dead-end microfiltration of bovine serum albumin, *J. Membr. Sci.* 92 (1994) 247-256.
- J.P. Arriagada-Carrazana, C. Saez-Navarrete, R. Brodeu, Membrane filtration effects on aromatic and phenolic quality of Cabernet Sauvignon wines, *J. Food Eng.* 68 (2005) 363-368.
- P. Bacchin, D. Si-Hassen, V. Starov, M.J. Clifton, P. Aimar, A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 77-91.
- P. Bacchin, P. Aimar, Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences, *Desalination*. 175 (2005) 21-27.
- P. Bacchin, P. Aimar, R.W. Field, Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 42-69.
- P. Bacchin, P. Aimar, V. Sanchez, Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE J.* 41 (1995) 368.
- N.J. Baxter, T.H. Lilley, E. Haslam, M.P. Williamson, Multiple interactions between polyphenols and a salivary proline-rich protein repeat result in complexation and precipitation, *Biochemistry* 36 (1997) 5566-5577.
- G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, The behaviour of suspensions and macromolecules solutions in cross-flow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 1-58.
- M.P. Belleville, J.M. Brillouet, B.T. Delafuente, M. Moutounet, Fouling colloids during microporous alumina membrane filtration of wine, *J. Food Sci.* 57 (1992) 396-400.
- M.P. Belleville, J.M. Brillouet, B.T. Delafuente, M. Moutounet, Polysaccharide effects on cross-flow microfiltration of 2 red wines with a microporous alumina membrane, *J. Food Sci.* 55 (1990) 1598-1602.
- M. Blain, Clarification des moûts de chauffage de la vendange par filtration tangentielle: Expérimentations complémentaires sur les moûts et les vins, pour démontrer la polyvalence du même matériel, *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques*, 93S (1999) 41-43.
- M. Bock, F. Rögener, Beer recovery from spent yeast with Keraflux membranes, *Brewing and Beverage Ind.* 3 (2002) 8-10.
- B. Boissier, F. Lutin, M. Moutounet, A. Vernhet, Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines-incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 276-286.

- C. Bonnet-Gonnet, L. Belloni, B. Cabane, Osmotic pressure of latex dispersions, *Langmuir* 10 (1994) 4012-4021.
- A. Bouchoux, P.E. Cayemite, J. Jardin, G. Gésan-Guiziou, B. Cabane, Casein micelle dispersions under osmotic pressure, *Biophysic. J.* 96 (2009) 693-706.
- R. Boulton, The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review, *Am. J. Enol. Vitic.* 52 (2001) 67-87.
- R. Bouzerar, L. Ding, M.Y. Jaffrin, Local permeate flux-shear-pressure relationships in a rotating disk microfiltration module: implications for global performances, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 127-141.
- W.R. Bowen, F. Jenner, Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 56 (1995) 141-200.
- Broeckmann, J. Busch, T. Wintgens, W. Marquardt, Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment, *Desalination* 189 (2006) 97-109.
- P.J. Cameira Dos Santos, Colmatage en microfiltration tangentielle: mise en évidence d'interactions entre les polysaccharides et les polyphénols d'un vin et des membranes polymériques, Ph. D. Thesis. University of Montpellier II. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, 1995.
- R.M. Canal-Llaubères, G. Reynou-Gravier, A. Embeita, Intérêt économique d'une pectinase purifiée pour l'extraction et le débouillage : Synthèse d'essais industriels en blanc et rosé, *Revue des œnologues* 137 (2010) 12-14.
- Cassano, A. Mecchia, E. Drioli, Analyses of hydrodynamic resistances and operating parameters in the ultrafiltration of grape must, *J. Food Eng.* 89 (2008) 171-177.
- I.S. Chang, K.H. Choo, C.H. Lee, U.H. Pek, U.C. Koh, S.W. Kim, J.H. Koh, Application of ceramic membrane as a pretreatment in anaerobic-digestion of alcohol-distillery, *J. Membr. Sci.* 90 (1994) 131-139
- D. Chen, L.K. Weavers, H.W. Walker, J.J. Lenhart, Ultrasonic control of ceramic membrane fouling caused by natural organic matter and silica particles, *J. Membr. Sci.* 276 (2006) 135-144.
- V. Cheynier, M. Dueñas-Paton, E. Salas, C. Maury, J-M. Souquet, P. Sarni-Manchado, H. Fulcrand, Structure and properties of wine pigments and tannins, *Am. J. Enol. Vitic.* 57 (2006) 298-305. T.Y. Chiu, A.E. James, Effects of axial baffles in non-circular multi-channel ceramic membranes using organic feed, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 233-239.
- J.W. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, Membrane filtration of natural organic matter: Initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes, *Water Res.* 33 (1999) 2517-2526.
- K. Chira, J.-H. Su, C. Saucier, P.-L. Teissède, Les polyphénols du raisin, *Phytothérapie* 6 (2008) 75-82.

M. Cinta Vincent Vela, S. Alvarez Blanco, J. Lora Garcia and E. Bergantinos Rodriguez, Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG, *Sep. Pur. Technol.* 62 (2008) 489-498.

A.G. Cook, P. Weinstein, J.A. Centeno, Health effects of natural dusts: role of trace elements and compounds, *Biol. Trace Elem. Res.* 103 (2005) 1-15.

Z.F. Cui, K.I.T. Wright, Flux enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: Performance and mechanism, *J. Membr. Sci.* 117 (1996) 109-116.

P. Czekaj, F. Lopez, C. Guell, Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing, *J. Food Eng.* 49 (2001) 25-36.

P. Czekaj, F. Lopez, C. Guell, Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages, *J. Membr. Sci.* 166 (2000) 199-212.

### **D – E – F**

G. Daufin, J.L. Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau, M. Decloux, Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry, *Food Bioprod. Process.* 79 (2001) 89-102.

H. Dawes, S. Boyes, J. Keene and D. Heatherbell, Protein instability of wines: Influence of protein isoelectric point, *Am. J. Enol. Vitic.* 45 (1994) 319–326.

J. De Bruijin, R. Borquez, Analysis of the fouling mechanisms during cross-flow ultrafiltration of apple juice, *LWT*, 39 (2006)861-871.

L. Defrance, M.Y. Jaffrin, Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 203–210.

F. Delagarza, R. Boulton, The modelling of wine filtrations, *Am. J. Enol. Vitic.* 35 (1984) 189-195.

J.-M. Desseigne, Microfiltration tangentielle : mises en œuvre en œnologie, *Itinéraires de l'Institut Français de la Vigne et du Vin*, 19 (2008) 32 pages.

Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Cross-flow microfiltration applied to oenology: A review, *J. Membr. Sci.* 382 (2011) 1-19.

Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, J. Raynal, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Impact of the physico-chemistry of the wine on membrane filtration performance, GPE-EPIC, Congress Venise, June 2009.

B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination* 146 (2002) 91-96.

B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: Analysis through critical flux and osmotic pressure, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 483-490.

A.G. Fane, Sustainability and membrane processing of wastewater for reuse, *Desalination*, 202 (2007) 53-58.

H.H.P. Fang, X.L. Shi, Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge, *J. Membr. Sci.* 264 (2005) 161-166.

R.B. Ferreira, M.A. Piçarra-Pereira, S. Monteiro, V.B. Loureiro and A.R. Teixeira, The wine proteins, *Trends Food Sci. & Technol.* 12 (2002) 230–239.

R.B. Ferreira, S. Monteiro, M.A. Piçarra-Pereira, M.C. Tanganho, V.B. Loureiro and A.R. Teixeira, Characterization of the proteins from grapes and wines by immunological methods, *Am. J. Enol. Vitic.* 51 (2000) 2–28.

R.W. Field, G.K. Pearce, Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 164 (2011) 38-44.

R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 259-272.

L. Fillaudeau, B. Boissier, S. Ermolaev, N. Jitariouk, A. Gourdon, Etude hydrodynamique d'un module de filtration dynamique pour fluides alimentaires, *Ind. Alim. Agr.* 124 (2007) 8-16.

L. Fillaudeau, B. Boissier, A. Moreau, P. Blanpain-avet, S. Ermolaev, N. Jitariouk, A. Gourdon, Investigation of rotating and vibrating filtration for clarification of rough beer, *J. Food Eng.* 80 (2007) 206-217.

L. Fillaudeau, H. Carrere, Yeast cells, beer composition and mean pore diameter impacts on fouling and retention during cross-flow filtration of beer with ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 39-57.

C. Flanzy, *Œnologie : fondements scientifiques et technologiques*, Lavoisier TEC&DOC, Paris, 1998.

H. Fulcrand, M. Dueñas, E. Salas, V. Cheynier, Phenolic reactions during winemaking and aging, *Am. J. Enol. Vitiv.* 57 (2006) 289-297.

## **G – H – I**

Q. Gan, R.W. Field, M.R. Bird, R. England, J.A. Howell, M.T. McKechnie, C.L. Oshaughnessy, Beer clarification by cross-flow microfiltration: Fouling mechanisms and flux enhancement. *Chem. Eng. Res. Des.* 75 (1997) 3-8.

B. Gautier, Une nouvelle approche révolutionnaire et performante de la filtration tangentielle des vins, *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques* 109 (2003) 27-30.

R. Gawel, Red wine astringency: a review, *Aust. J. Grape Wine R.*, 4 (1998) 74-95.

Y. Glories, La couleur des vins rouges, *Connaiss. Vigne Vin* 18 (1984) 195–217.

- G. Gésan-Guiziou, E. Boyaval, G. Daufin, Critical stability conditions in cross-flux microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition, *J. Membr. Sci.* 158 (1999) 211-222.
- R. Ghidossi, Membranes céramiques: optimization de la géométrie par simulation numérique et application industrielle, Ph.D. Thesis, Université de Provence d'Aix-Marseille I (2006).
- B.B. Gupta, A. Chaibi, M.Y. Jaffrin, Ultrafiltration of albumin ethanol solutions on mineral membranes, *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 53-71.
- A. Grenier, M. Meireles, P. Aimar and P. Carvin, Analysing flux decline in dead-end filtration, *Chem. Eng. Res. Des.* 8 (2008) 1281-1293.
- C. Guell, P. Czekaj, R.H. Davis, Microfiltration of protein mixtures and the effects of yeast on membrane fouling, *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 113-122.
- J.G. Handique, J.B. Baruah, Polyphenolic compounds: an overview, *React. Funct. Polym.* 52 (3) (2002) 163-188.
- E. Haslam, Vegetable tannins-lessons of a phytochemical lifetime, *Phytochemistry* 68 (2007) 2713-2721.
- P.H. Hermans and H.L. Bredee, Principles of the mathematical treatment of constant pressure filtration, *J. Soc. Chem. Ind.* 55T (1936), p. 1-11
- J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-Newtonian fluids, *Trans IchemE* 60 (1982) 183-187.
- C.C. Ho, A.L. Zydney, A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 389-399.
- C.C. Ho, A.L. Zydney, Theoretical analysis of the effect of membrane morphology on fouling during microfiltration, *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999) 2461-2483.
- J.A. Howell, Sub-critical flux operation in microfiltration, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 165-171.
- J.A. Howell, R.W. Field, D.X. Wu, Yeast-cell microfiltration – Flux enhancement and pulsatile flow systems, *J. Membr. Sci.* 80 (1993) 59-71.
- A. Humbert-Goffard, C. Saucier, V. Moine-Ledoux, R.M. Canal-Llaubères, D. Dubourdieu, Y. Glories, An essay for glucanase activity in wine, *Enzyme Microb. Technol.* 34 (2004) 537-543.
- E. Iritani, Y. Mukai, Y. Tanaka and T. Murase, Flux decline behavior in dead-end microfiltration of protein solutions, *J. Membr. Sci.* 103 (1995) 181-191.
- R. Irrmann, Microfiltration tangentielle : Application en œnologie, *Rev. Fr. Oenol.* 137 (1992) 17-19.



## J – K – L

- M.Y. Jaffrin, B.B. Gupta, A. Chaibi, Effect of physical parameters on the microfiltration of wine on a flat polymeric membrane, *Chem. Eng. Process.* 32 (1993) 379-387.
- M.Y. Jaffrin, Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems, *J. Membr. Sci.* 324 (2008) 7-25.
- R. Jiraratananon, A. Chanachai, A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 39-48.
- R. Jiraratananon, D. Uttapap, C. Tangamornuskun, Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice, *J. Membr. Sci.* 129 (1997) 135-143.
- S.T. Kelly, A.L. Zydney, Protein fouling during microfiltration: Comparative behavior of different model proteins, *Biotechnol. Bioeng.* 55 (1997) 91-100.
- B. Keskinler, G. Akay, B.K. Bayhan, E. Erhan, Effect of ionic environment on the cross-flow microfiltration behavior of yeast suspensions, *J. Membr. Sci.* 206 (2002) 351-360.
- B. Keskinler, E. Yildiz, E. Erhan, M. Dogru, B.K. Bayhan, G. Akay, Cross-flow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspension, *J. Membr. Sci.* 223 (2004) 56-69.
- D.E. Kirk, M.W. Montgomery and M.G. Kortekaas, Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration, *J. Food Sci.* 48 (1983) 1663-1667.
- J. Kochan, T. Wintgens, R. Hochstrat, T. Melin, Impact of wetting agents on the filtration performance of polymeric ultrafiltration membranes, *Desalination* 241 (2009) 34-42.
- H. König, G. Uden, J. Fröhlich, *Biology of microorganisms on grapes, in must and in wine*, Springer science, New York, 2009.
- V. Kuberkar, P. Czekaj, R. Davis, Flux enhancement for membrane filtration of bacterial suspensions using high-frequency backpulsing, *Biotechnol. Bioeng.* 60 (1998) 77-87.
- V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Effects of added yeast on protein transmission on flux in cross-flow membrane microfiltration, *Biotechnol. Prog.* 15 (1999) 472-479.
- V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Microfiltration of protein-cell mixtures with corssflushing or backflushing, *J. Membr. Sci.* 183 (2001) 1-14.
- V.T. Kuberkar, R.H. Davis, Modeling of fouling reduction by secondary membranes, *J. Membr. Sci.* 168 (2000) 243-258.
- S. Kuiper, C. Van Rijn, W. Nijdam, O. Raspe, H. Van Wolferen, G. Krijnen, M. Elwenspoek, Filtration of lager beer with microsieves: flux, permeate haze and in-line microscope observations, *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 159-170.
- P. Le-Clech, V. Chen, T. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 17-53.

V. Ledoux, L. Dulau, D. Dubourdieu, Interprétation de l'amélioration de la stabilité protéique des vins au cours de l'élevage sur lies, *J. Int. Sci. Vigne Vin* 26 (1992) 239-251.

H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster, S. Vigneswaran, An assessment of depolarisation models of cross-flow microfiltration by direct observation through the membrane, *J. Membr. Sci.* 172 (2000) 135

H. Li, A.G. Fane, H.G.L. Coster, S. Vigneswaran, Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 149 (1998) 83-97.

R.M. Llauberes, D. Dubourdieu, J.C. Villettaz, Exocellular polysaccharides from *Saccharomyces* in wine, *J. Sci. Food Agric.* 41 (1987) 277-286.

A. Lonvaud-Funel, V. Renouf, P. Strehaiano, *Microbiologie du vin : bases fondamentales et applications*, Lavoisier, Cachan, 2010.

S. Lubbers, B. Leger, C. Charpentier, M. Feuillat, Effet colloïde-protecteur d'extraits de parois de levures sur la stabilité tartrique d'une solution hydro-alcoolique modèle, *J. Int. Sci. Vigne Vin* 27 (1993) 13-22.

A. Lüdemann, Wine clarification with a cross-flow microfiltration system, *Am. J. Enol. Vitic.* 38 (1987) 228-235.

## **M – N – O – P**

Y. Mannon, D. Anne-Archard, J.-L. Uribelarrea, C. Molina-Jouve, L. Fillaudeau, Physical and biological study of cell cultures in a bioreactor: on-line and off-line rheological analyses, *Applied Rheology* 21 (2011) In press.

R. Marchal, P. Jeandet, Use of enological additives for colloids and tartrate salt stabilization in white wines and for improvement of sparkling wine foaming properties, in: M. Victoria Moreno-Arribas, M. Carmen Polo, *Wine chemistry and biochemistry*, Springer science, New York, 2009, pp. 127-158.

J.M. McRae, J.A. Kennedy, Wine and grape tannin interactions with salivary proteins and their impact on astringency: a review of current research. *Molecules* 16 (2011) 2348-2364. M. Meireles, C. Molle, J.M. Clifton, P. Aimar, The origin of high hydraulic resistance for filter cakes of deformable particles: cell-bed deformation or surface layer effect?, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 5819-5829.

M. Meireles, P. Aimar, V. Sanchez, Albumin denaturation during ultrafiltration: Effects of operating conditions and consequences on membrane fouling, *Biotechnol. Bioeng.* 38 (1991) 528-534.

M. Mietton-Peuchot, V. Milisic, R. Ben Aim, Microfiltration tangentielle des boissons. Influence des caractéristiques hydrodynamiques, *Lait* 64 (1984) 121-128.

H.R. Millward, B.J. Bellhouse, I.J. Sobey, R.W.H. Lewis, Enhancement of plasma filtration using the concept of the vortex wave, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 121-129.

B.K.Nandi, R. Uppaluri and M.K. Purkait, Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes, *LWT* 44 (2011) 214-223.

B.K. Nandi, B. Das, R. Uppaluri and M.K. Purkait, Microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membrane, *J. Food Eng.* 95 (2009) 597-605.

N. Nehme, F. Mathieu, P. Taillandier, Impact of the co-culture of *Saccharomyces cerevisiae*–*Oenococcus oeni* on malolactic fermentation and partial characterization of a yeast-derived inhibitory peptidic fraction. *Food Microbiology*, 27 (2010) 150-157.

S.P. Palecek, A.L. Zydney, Intermolecular electrostatic interactions and their effect on flux and proteins deposition during protein filtration, *Biotechnol. Progr.* 10 (1994) 207-213.

Y.G. Park, Effect of hydraulic pressure and electric field on electro-microfiltration in the wine-brewery industry, *Desalination* 191 (2006) 411-416.

P. Pellerin, T. Doco, S. Vidal, P. Williams, J.M. Brillouet, M.A. Oneill, Structural characterization of red wine rhamnogalacturonan II. *Carbohydr. Res.* 290 (1996) 183-197.

P. Pellerin, S. Vidal, P. Williams, J.M. Brillouet, Characterization of 5 type-II arabinogalactan-protein fractions from red wine of increasing uronic-acid content, *Carbohydr. Res.* 277 (1995) 135-143.

C. Peri, M. Riva, P. Decio, Crossflow membrane filtration of wines: comparison of performance of ultrafiltration, microfiltration and intermediate cut-off membranes, *Am. J. Enol. Vitic.* 39 (1988) 162-168.

I. Pianet, Y. André, M-A. Ducasse, I. Tarascou, J-C. Lartigue, N. Pinaud, E. Fouquet, E.J. Dufourc, M. Laguerre, Modeling Procyanidin self-association processes and understanding their micellar organization : a study by diffusion NMR and molecular mechanics, *Langmuir* 24 (2008) 10027-11035.

D. Poirier, M. Bennasar, B. Tarodo de la Fuente, J. Gillot, D. Garcera, Clarification et stabilisations des vins par ultrafiltration tangentielle sur membranes minérales, *Lait* 64 (1984) 141-142.

C. Poncet-Legrand, D. Cartalade, J.-L. Putaux, V. Cheynier and A. Vernhet, Flavan-3-ol aggregation in model ethanolic solutions: incidence of polyphenol structure, concentration, ethanol content and ionic strength, *Langmuir* 19 (2003) 10563-10572.

J. Pratt, Non-fouling membrane filter to recover beer from surplus yeast, *Brewing and Distilling Int.* 32 (2001) 13-14.

S. Preys, J.M. Souquet, E. Meudec, C. Morel-Salmi, V. Cheynier, Development of a rapid quantitative method to analyse proanthocyanidins in red wines, XXII International Conference on Polyphenols, Helsinki (Finland), August (2004).

C. Prieur, J. Rigaud, V. Cheynier, M. Moutounet, Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds, *Phytochemistry* 36 (1994) 781-784.

## Q – R – S

- P. Rai, G. C. Majumdar, S. DasGupta and S. De, Modeling of permeate flux of synthetic fruit juice and mosambi juice (*Citrus sinensis (L.) Osbeck*) in stirred continuous ultrafiltration, LWT 40 (2007) 1765-1773.
- P. Rai, G. C. Majumdar, S. DasGupta and S. De, Modeling of sucrose permeation through a pectins gel during ultrafiltration of depectinsized mosambi [*Citrus sinensis (L.) Osbeck*] juice, J. Food Sci. 71 (2006) 87-94.
- P. Rai, G.C. Majumdar, S. Dasgupta, S. De, Understanding ultrafiltration performance with mosambi juice in an unstirred batch cell, J. Food Process Eng. 28 (2005) 166-180.
- S.G. Redkar, R.H. Davis, Cross-flow microfiltration with high-frequency reverse filtration, Aiche J. 41 (1995) 501-508.
- F. René, M. Lalande, Momentum and mass transfer during ultrafiltration of dextran with tubular mineral membranes in turbulent flow regime, J. Membr. Sci. 56 (1991) 29-48.
- V. Renouf, Description et caractérisation de la diversité microbienne durant l'élaboration du vin : Interactions et équilibres – Relation avec la qualité du vin, Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. dubourdieu., Handbook of enology Volume 2 : The chemistry of wine, stabilization and treatments, 2<sup>nd</sup> ed., Dunod, Paris, 2006.
- P. Ribéreau-Gayon, E. Stonestreet, Le dosage des anthocyanes dans les vins rouges, Bulletin de la société de chimie 9 (1965) 2649-2652.
- P. Ribéreau-Gayon, E. Stonestreet, Le dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure, Chimie Analytique 48 (1966) 188-192.
- K. Riedl, B. Girard, R.W. Lencki, Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification, J. Membr. Sci. 139 (1998) 155-166.
- V. Riou, A. Vernhet, T. Doco and M. Moutounet, Aggregation of grape seed tannins in model wine – effect of wine polysaccharides, Food Hydrocolloids 16 (2002) 17-23.
- H. Romat, G. Reynou, Notion de rhéologie en œnologie : Application à l'influence de la température sur la viscosité et des conséquences sur quelques pratiques œnologiques et sur la filtrabilité des vins, Revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques, 138 (2010) 15-17.
- H. Romat, G. Reynou, Proposition de critères de filtration en application de coefficient de colmatage (partie 2/2), Revue des œnologues 124 (2007) 36-38.
- A.C.K. Sato, P.R. Oliveira and R.L. Cunha, Rheology of mixed pectins solutions, Food Biophysics 3 (2008) 100-109.
- F.N. Salazar, J.P.F. de Bruijn, L. Seminario, C. Guell, F. Lopez, Improvement of wine crossflow microfiltration by a new hybrid process, J. Food Eng. 79 (2007) 1329-1336.

J. Schneider, M. Krottenthaler, W. Back, H. Weisser, Vibrating membrane filtration of mash for the beer production, 28<sup>th</sup> congress of the European brewery convention, Budapest (Hungary), May 2001.

J. Senee, B. Robillard, M. Vignes-Adler, The zeta potential of the endogenous particles of a wine of Champagne in a relation to the foaming behaviour, *Colloid Surface B*, 21 (2001) 59-67.

C.A. Serra, M.R. Wiesner, J.M. Lainé, Rotating membrane disk filters, design evaluation using computational fluid dynamics, *Chem. Eng. J.* 72 (1999) 191-193.

M. Serrano, B. Pontens, P. Ribéreau-Gayon, Etude de différentes membranes de microfiltration tangentielle: comparaison avec la filtration sur précouche de diatomées, *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 26 (2) (1992) 97-116.

G. Singh, L.F. Song, Experimental correlations of pH and ionic strength effects on the colloidal fouling of silica nanoparticles in crossflow ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 112-118.

J. Snyder, H. Haughney, Use of vibrating membrane filter for the recovery of beer from surplus yeast, *MBAA TQ* 36 (1999) 191-193.

L.F. Song, Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling, *J. Membr. Sci.* 139 (1998) 183-200.

L.F. Song, M. Elimelech, Theory of concentration polarization in cross-flow filtration, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 3389-3398.

P. Sudraud, Interprétation des courbes d'adsorption des vins rouges, *Ann. Technol. Agric.* 7 (1958) 203-208.

M.Z. Sulaiman, N.M. Sulaiman, M. Shamel, Ultrafiltration studies on solutions of pectins, glucose and their mixtures in a pilot scale crossflow membrane unit, *J. Chem. Eng.* 84 (2001) 557-563.

M.Z. Sulaiman, N.M. Sulaiman, L.Y. Shih, Limiting permeate flux in the clarification of untreated starfruit juice by membrane ultrafiltration, *J. Chem. Eng.* 68 (1998) 145-148.

H. Susanto, Y. Feng, M. Ulbricht, Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration, *J. Food Eng.* 91 (2009) 333-340.

AR Szaniawski and HG Spencer, Microfiltration of pectins solutions by a titanium dioxide membrane, *Key Eng. Mater.* 61/62 (1991), 243-248.

## T – U – V

E.S. Tarleton, R.J. Wakeman, Understanding flux decline in cross-flow microfiltration. 2. Effects of process parameters, *Chem. Eng. Res. Des.* 72 (1994a) 431-440.

- G. Thoukis, Chemistry of wine stabilization: a review, in: A. Dinsmoor Webb, chemistry of wine making, American Chemical society, Washington, 1974.
- E.M. Tracey, R.H. Davis, Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 167 (1994) 104-116.
- A. Urkiaga, L. De las Fuentes, M. Acilu, J. Uriarte, Membrane comparison for wine clarification by microfiltration, *Desalination* 148 (2002) 115-120.
- M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. Konig, O. Schuster, Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 335-342.
- L. Usseglio-Tomasset, Les colloïdes glucidiques solubles des moûts et des vins, *Connaiss. Vigne Vin* 10 (1976) 193-226.
- F. Vaillant, P. Millan, G. O'Brien, M. Dornier, M. Decloux, M. Reynes, Cross flow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction, *J. Food Eng.* 42 (1999) 215-224.
- F. Vaillant, A.M. Perez, O. Acosta, M. Dornier, Turbidity of pulpy fruit juice: A key factor for predicting cross-flow microfiltration performance, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 404-412.
- A. Vernhet, D. Cartalade, M. Moutounet, Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 357-370.
- A. Vernhet, M.N. BellonFontaine, J.M. Brillouet, E. Roesink, M. Moutounet, Wetting properties of microfiltration membrane: Determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins, *J. Membr. Sci.* 128 (1997) 163-174.
- A. Vernhet, A. Grangeon, Innovations dans la microfiltration des vins: membranes et procédés, *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques*, 113 (2004) 37-40.
- A. Vernhet, A. Grangeon, Innovations dans la microfiltration des vins : membranes et procédés, *Revue des œnologues* 113 (2004) 37-40.
- A. Vernhet, M. Moutounet, Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103-122.
- A. Vernhet, P. Pellerin, M.P. Belleville, J. Planque, M. Moutounet, Relative impact of major wine polysaccharides on the performances of an organic microfiltration membrane, *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (1999) 51-56
- R. Veyre, Carbosep ultrafiltration inorganic membranes in the food-industry, *Lait* 64 (1984) 261-275.
- J.C. Villetaz, Les colloïdes colmatants et la filtration des vins, *Rev. Fr. Oenol.* 122 (1990) 59-64.

S. Vidal, P. Williams, M.A. O'Neill, P. Pellerin, Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. *Carbohydr. Polym.* 45 (2001) 315-323.

S. Vidal, P. Williams, T. Doco, M. Moutounet, P. Pellerin, The polysaccharides of red wine: total fractionation and characterization. *Carbohydr. Polym.* 54 (2003) 439-447.

G. T. Vladislavljjevic, P. Vukosavljevic and B. Bukvic, Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes, *J. Food Eng.* 60 (2003) 241-247.

### **W – X – Y - Z**

W.W. Wai, A.F.M. AlKarkhi and A. Mat Easa, Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectins, *Carbohydr. Polymer.* 79 (2010) 584-589.

R.J. Wakeman, C.J. Williams, Additional techniques to improve microfiltration, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 3-18.

R.J. Wakeman, E.S. Tarleton, An experimental-study of electroacoustic cross-flow microfiltration, *Chem. Eng. Res. Des.* 69 (1991) 386-397.

E.J. Waters, W. Wallace and P.J. Williams, Heat haze characteristics of fractionated wine proteins, *Am. J. Enol. Vitic.* 42 (1991) 123–127.

I.G. Wenten, Mechanisms and control of fouling in cross-flow microfiltration, *Filtr. Separat.* 32 (1995) 252-253.

J.G. Wijmans, S. Nakao, C.A. Smolders, Flux limitation in ultrafiltration: osmotic pressure model and gel layer model, *J. Membr. Sci.* 20 (1984) 115-124.

(2002) 39-57.

D.X. Wu, J.A. Howell, R.W. Field, Critical flux measurement for model colloids, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 89–98.

Y. Ye, P. Le Clech, V. Chen, A.G. Fane and B. Jefferson, Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances, *Desalination* 175 (2005) 7-20.

W. Youravong, M.J., Lewis, A.S. Grandison, Critical flux in ultrafiltration of skimmed milk, *Food Bioprod. Process.* 81 (2003) 303-308.

M. Zator, M. Ferrando, F. Lopez, C. Guell, Microfiltration of protein/dextran/polyphenol solutions: Characterization of fouling and chemical cleaning efficiency using confocal microscopy, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 82-91.

A.L. Zydney, C.H. Colton, A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Chem. Eng. Commun.* 47 (1986) 1-21.

## ANNEXE I : Compression osmotique et filtration

### I- Pression osmotique

La pression osmotique est une propriété thermodynamique caractérisant les solutions de sels ou de molécules. L'utilisation de la mesure de pression osmotique pour les dispersions colloïdales fait toujours l'objet de nombreuses études afin de la relier aux interactions de surface et de caractériser la complexité des dispersions concentrées dans les transitions de phases de la matière solide -dissoute. Cette mesure sera appliquée ici pour étudier la stabilité des suspensions colloïdales qui est reliée à sa filtrabilité potentielle. La méthode consiste en une concentration des particules (compression) par dialyse jusqu'à l'obtention de la transition liquide/solide.

#### I.1 – Définition de l'osmose

Le phénomène d'osmose traduit un transfert de solvant à travers une paroi poreuse (dans notre cas membrane) sous l'action d'un gradient de concentration. Considérons un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que le solvant. Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée (figure 1). Si on applique une pression sur la solution concentrée pour empêcher le flux d'eau, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer jusqu'à être annulée. Cette pression d'équilibre est appelée pression osmotique et est notée  $\Pi$ .

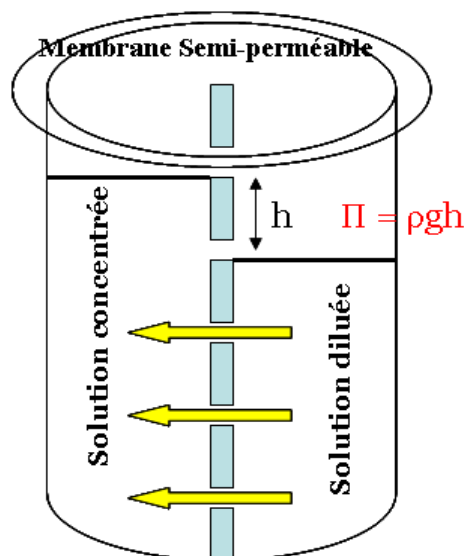


Figure A.I.1 : phénomène d'osmose et pression osmotique



## I.2 – La pression osmotique

La pression osmotique est une grandeur thermodynamique directement mesurable dont la valeur présente des intérêts multiples permettant de déterminer à la fois :

- La réduction du flux du solvant : En filtration, le flux de perméation est décrit en fonction de la pression transmembranaire. Il est nécessaire de définir les différentes résistances opposées au flux :  $J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu(R_m + R_c)}$  où  $\Delta P$  est la pression transmembranaire appliquée et  $\Delta \Pi$  est la pression osmotique opposée à la pression,  $\mu$  est la viscosité du perméat,  $R_m$  et  $R_c$  sont respectivement les résistances de la membrane et du colmatage.
- L'accumulation de matière à la membrane : le coefficient de diffusion est théoriquement relié à la dérivée de la pression osmotique par rapport à la fraction volumique. Pour une dispersion colloïdale, la diffusion collective des particules dans un gradient de concentration peut être déduite de la loi de Stokes-Einstein reliant la diffusion au coefficient hydrodynamique,  $K$ , et à la pression osmotique  $\Pi$  :  $\frac{D(\phi)}{D_b} d\phi = K(\phi) d\Pi^*$  avec  $\Pi^* = \Pi \frac{V_p}{k_B T}$  où  $\Phi$  est la fraction volumique,  $k_B$  est la constante de Boltzman,  $T$  est la température et  $V_p$  est la vitesse particulaire.
- La transition entre une concentration de polarisation réversible et une concentration de polarisation irréversible (dépôt).

De façon générale, la pression osmotique traduit la résistance à la concentration et à la compression d'une suspension et apparaît aussi comme le seul moyen de mesurer de façon directe l'effet de la diffusion et des interactions inter-particulaires qui relatent la stabilité des suspensions.

## II. Mesure de pression osmotique

Les mesures de pressions osmotiques sont effectuées suivant une méthode de compression chimique développée par C. Bonnet Gonnet (1994). Ces mesures consistent à plonger des sacs de dialyse (12000 – 14000 Da) semi-perméable remplis du vin dans une solution de polymères de pression osmotique connue (PEG, dit polymère « stresseur »). Le seuil de coupure est choisi pour être du même ordre que celui de la membrane de microfiltration

utilisée. La membrane choisie pour cette étude est un sac de dialyse de seuil de coupure de 12 à 14 Da qui laisse passer l'eau, les sels et les petites molécules mais ni les particules, ni le polymère « stresser ». Le diamètre du sac est de 32 mm, et la longueur effective utilisée de 200 mm. Le sac peut ainsi contenir 30 ml de dispersion.

Un flux de solvant apparaît sous le gradient de potentiel chimique jusqu'à l'équilibre de pressions dans chaque compartiment. Lorsque l'équilibre est atteint, la pression osmotique est la même à l'intérieur du sac et à l'extérieur. Il est possible de tracer des courbes pressions osmotiques en fonction de l'extrait sec.

Le polymère stresser sert à fixer la pression osmotique appliquée sur les dispersions . Il alors doit avoir les propriétés suivantes :

- neutre : il ne doit pas réagir lors de l'ajout de sel, d'acide, de base et donc résister à une gamme de pH de 1 à 12.
- Non thermosensible
- De taille supérieure au seuil de coupure de la membrane pour qu'il ne traverse pas la membrane et pour qu'il ne se retrouve pas dans la dispersion à concentrer.
- Hydrosoluble car les dispersions préparées sont en milieu aqueux.
- De masse molaire monodisperse, pour éviter les erreurs de dosage
- Facilement dosable (par exemple : COT (Carbone Organique Total)).

Dans cette étude, le PolyEthylèneGlycol (PEG) est un polymère répondant à ces critères. Il a une masse molaire de 35000 g.mol<sup>-1</sup>. La pression osmotique ( $\Pi$  en Pa) de ce polymère, déterminée expérimentalement (Bouchoux, 2009), est donnée par l'équation 1 en fonction de sa concentration (%w) :  $\log\Pi = a + b (\%w)^c$  où  $a = 0.49$ ,  $b = 2.5$  et  $c = 0.29$ .

Pendant la compression osmotique, il y a également un processus de lavage de la dispersion dû au transfert d'ions à travers la membrane. Il faut s'assurer d'avoir la même concentration en ions pour chaque espèce en solution de part et d'autre de la membrane. Les sacs de dialyse sont fermés d'un côté par une pince à dialyse ensuite remplis avec le vin puis l'autre extrémité est à son tour fermée avec une autre pince. La quantité du vin introduite dans les sacs est fonction de la solution de PEG; s'ils sont amenés à se gonfler, ceux-ci sont peu remplis, et inversement, s'ils sont amenés à se dégonfler, ceux-ci sont bien remplis. Ils sont ensuite placés dans les béchers de PEG fermés hermétiquement pour éviter toute pollution

microbienne et toute évaporation. Les béchers sont ensuite placés dans une enceinte thermo-régulée à 20°C et avec une agitation de 60 tours / minute.



Figure A.I.2 : Béchers contenant les sacs de dialyse (la couleur rouge est due au transfert des anthocyanes à travers les pores des sacs de dialyse)

La forme finale des sacs ne doit être ni trop gonflée ni trop aplatie afin que le potentiel chimique soit le même à l'intérieur du sac et dans la solution de PEG et que la résistance des

sacs de dialyse n'intervienne pas. Pour que la résistance des sacs soit minimale, ceux-ci doivent avoir en coupe la forme de globules rouges, aplatis au centre et gonflés sur les côtés (Bonnet-Gonnet 1994). Une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint, le contenu des sacs est analysé. Les sacs sont vidés et leur fraction massique est déterminée par extrait sec avec une balance dessiccatrice à une température de 120°C.

### III. Résultats

Dans la littérature, l'équilibre entre le compartiment contenant le milieu stresseur et celui contenant la solution modèle de Latex est atteint en une dizaine de jours. Or dans notre cas, le transfert entre le milieu vin et celui de PEG est très rapide. Les sacs de dialyse sont quasiment vidés au bout de 24 heures nécessitant un remplissage journalier des sacs de dialyse et un changement de la solution de PEG tous les trois jours pour garder la même pression osmotique. Cette première observation laisse penser que la pression osmotique engendrée par les composés du vin est très faible. Pour cela, la campagne de dialyse a été prolongée durant deux mois pour pouvoir éventuellement retenir de la matière.

Une fois la campagne arrêtée, les sacs de dialyse sont pesés puis vidés. Très peu de matière précipitée ou coagulée dans les sacs a été observée. Les résultats obtenus (Poids sec/ poids initial en fonction de la concentration en PEG (qui reflète la pression osmotique induite par le PEG) sont illustrés sur la figure 3. La variation du rapport des poids en fonction de la pression osmotique est négligeable pour un vin donné et reste dans le pourcentage d'erreur dû à la manipulation. D'une autre côté, aucune différence n'est remarquée entre le vin filtré (vin II) dépourvu de toutes particules et grosses macromolécules et les vins bruts (vin I et vin III) qui sont chargés.

Tous ces constats prouvent que les molécules du vin ne présentent pas une pression osmotique notable lors de la microfiltration tangentielle. Par contre, en cas d'ultrafiltration, cette donne peut changer puisque le seuil de coupure des sacs de dialyse serait inférieur à celui utilisé dans cette étude.

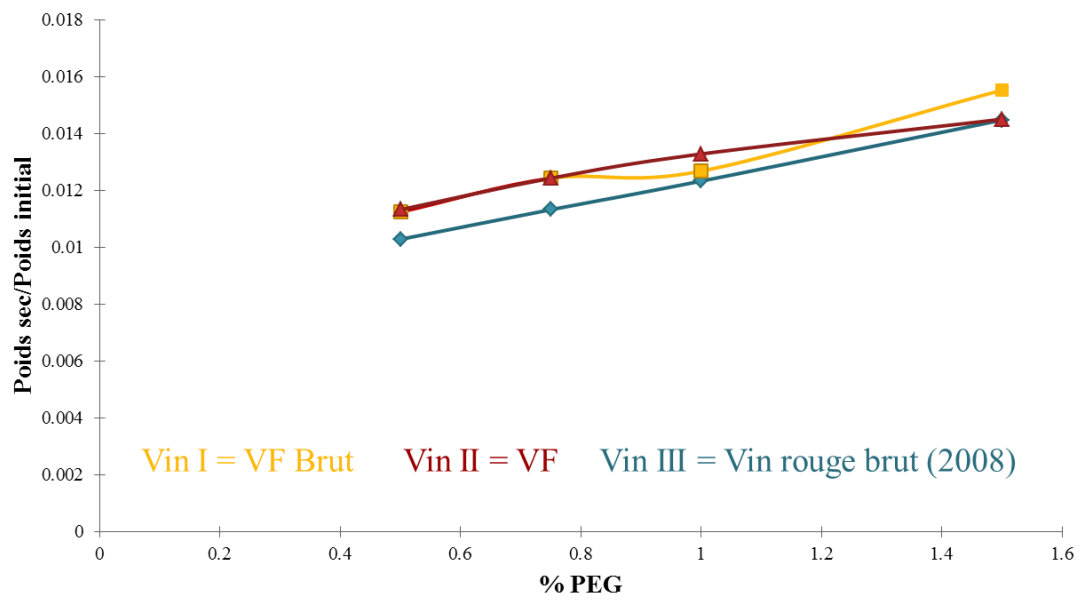


Figure A.I.3 : Rapport de poids sec sur poids initial des sacs de dialyse en fonction de la concentration en PEG

## ANNEXE II: Chromatogrammes de Thiolyse

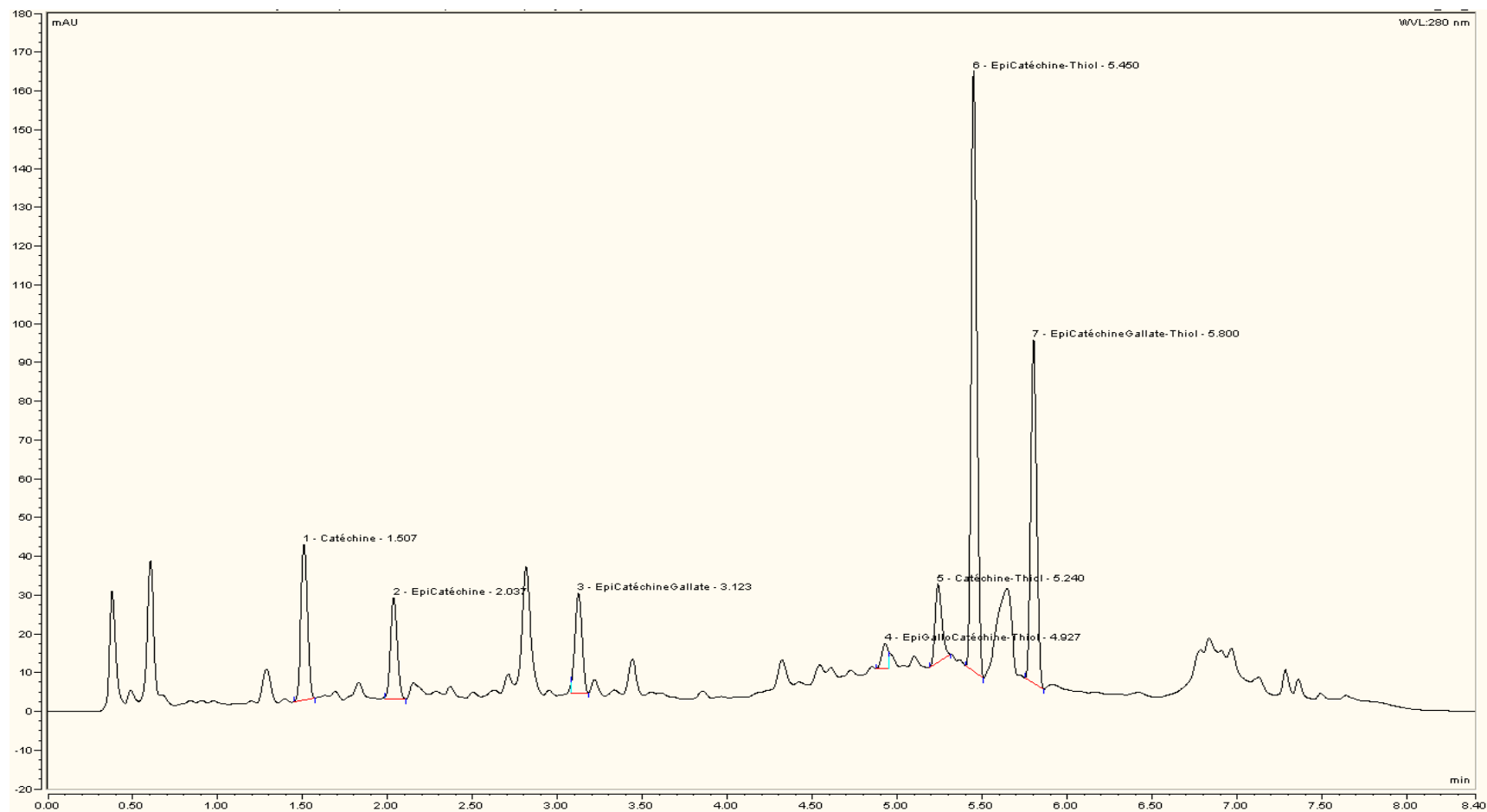


Figure A.II.1 : Profil chromatographique du vin chargé de 2.5 g/l de tanins

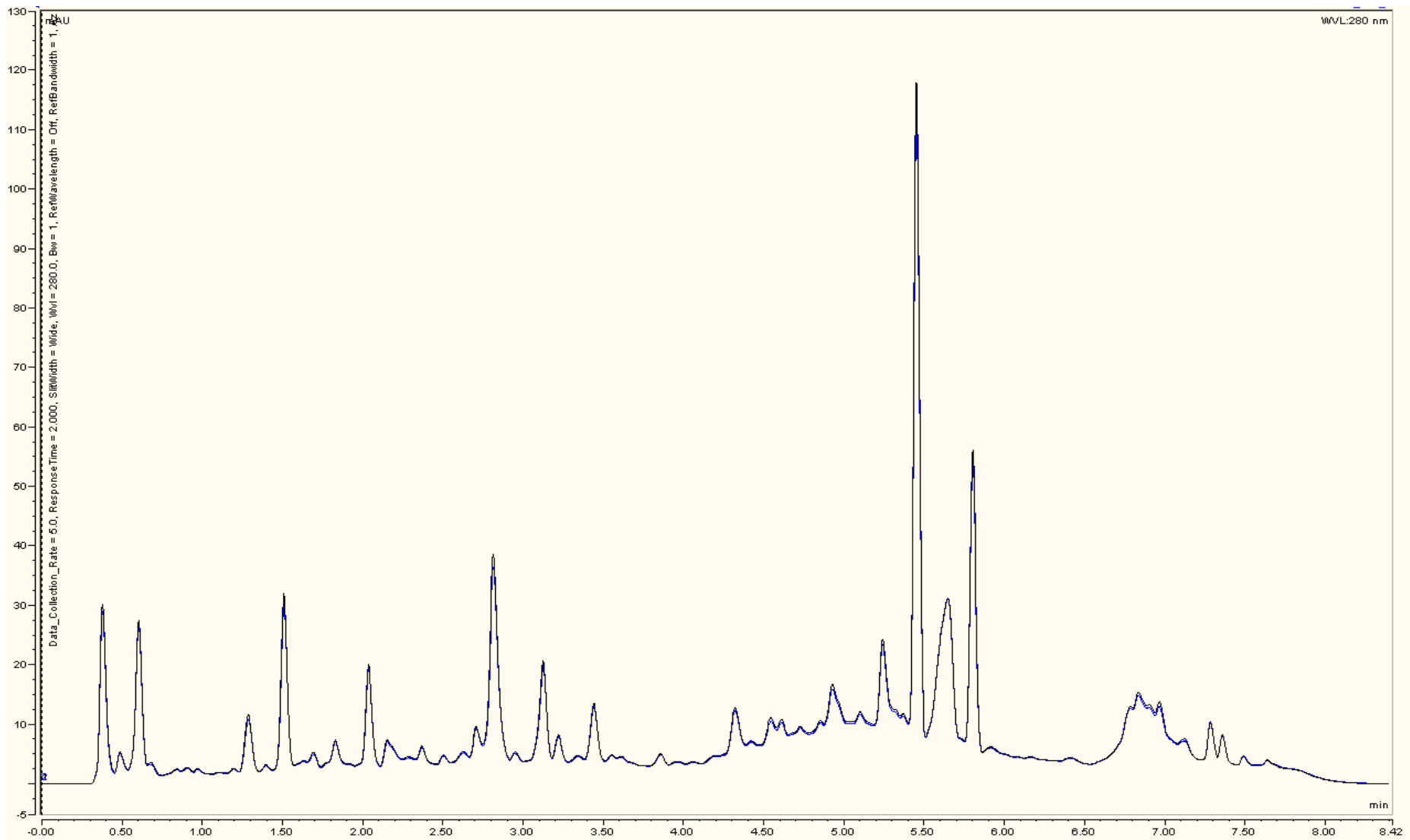


Figure A.II.2: Profils chromatographiques du vin additionné de 1.25 g/l de tanins avant filtration ( →) et après filtration ( —).

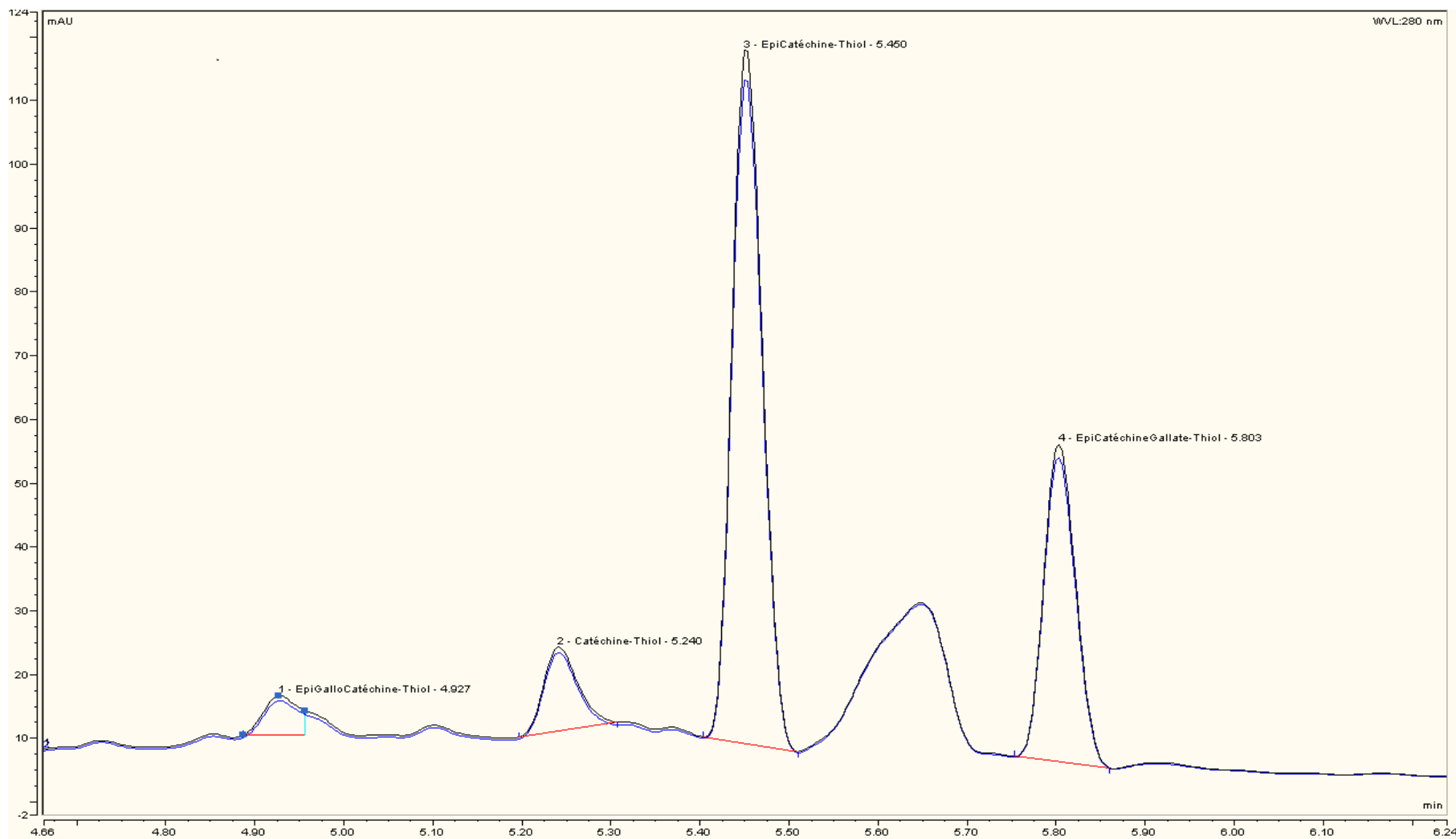


Figure A.II.3 : Zoom sur les chromatogrammes du vin additionné de 1.25 g/l de tanins avant filtration ( → ) et après filtration ( → ).



## ANNEXE III : Résultats de la Granulométrie

La granulométrie a été testée dans le but d'apporter quelques éléments de réponses sur la nature et les mécanismes de colmatage. Par exemple, si une solution contient des molécules ayant un diamètre moyen inférieur à celui des pores et que les mécanismes de colmatage montrent que le colmatage est dû à la formation d'un gâteau, alors il peut être conclu que les molécules s'agrègent à la surface de la membrane par des interactions physico-chimiques.

Les résultats obtenus lors des mesures réalisées sur les vins avant filtration et sur les perméats montrent que les vins filtrés sont dépourvus d'agrégats et de particules. Par contre, les mesures sont non-répétables et non-reproductibles avec les vins chargés de molécules colmatantes pour plusieurs raisons. En effet, la longueur d'onde (633 nm) utilisée pour effectuer les mesures n'est pas adaptée à des milieux colorés comme le vin où les composés phénoliques responsables de la couleur peuvent absorber une quantité non négligeable de la lumière diffusée à cette longueur d'onde.

Comme déjà mentionné à plusieurs reprises dans ce manuscrit, les tanins ont un pouvoir de réactivité chimique très élevé. Cette réactivité entraîne des modifications de la structure chimique ainsi que de la taille moléculaire. Il n'existe que très peu d'information dans la littérature concernant leurs évolutions structurales. Les résultats obtenus (figure A.III.2) avec les vins chargés de tanins sont difficilement exploitables voire non exploitables. En effet, les résultats sont non répétables sur le même échantillon. Une grande polydispersité de la taille de ces molécules est observée ainsi qu'on peut trouver des tailles plus élevées dans le perméat que dans le vin brut, ce qui est illogique par rapport au principe de la filtration.

Concernant les pectines, une autre difficulté reste à surmonter concernant le principe de l'appareil (Zetasizer Nano S). En effet, le principe est basé sur la mesure des angles de diffraction et considère que les molécules sont sphériques. Par contre, les pectines sont des chaînes qui peuvent être ramifiées. Elles ont une structure en forme de zigzag. Il faut donc tenir compte dans l'appréciation des résultats que l'appareil fournit des diamètres de sphères équivalentes et non pas les dimensions exactes des pectines

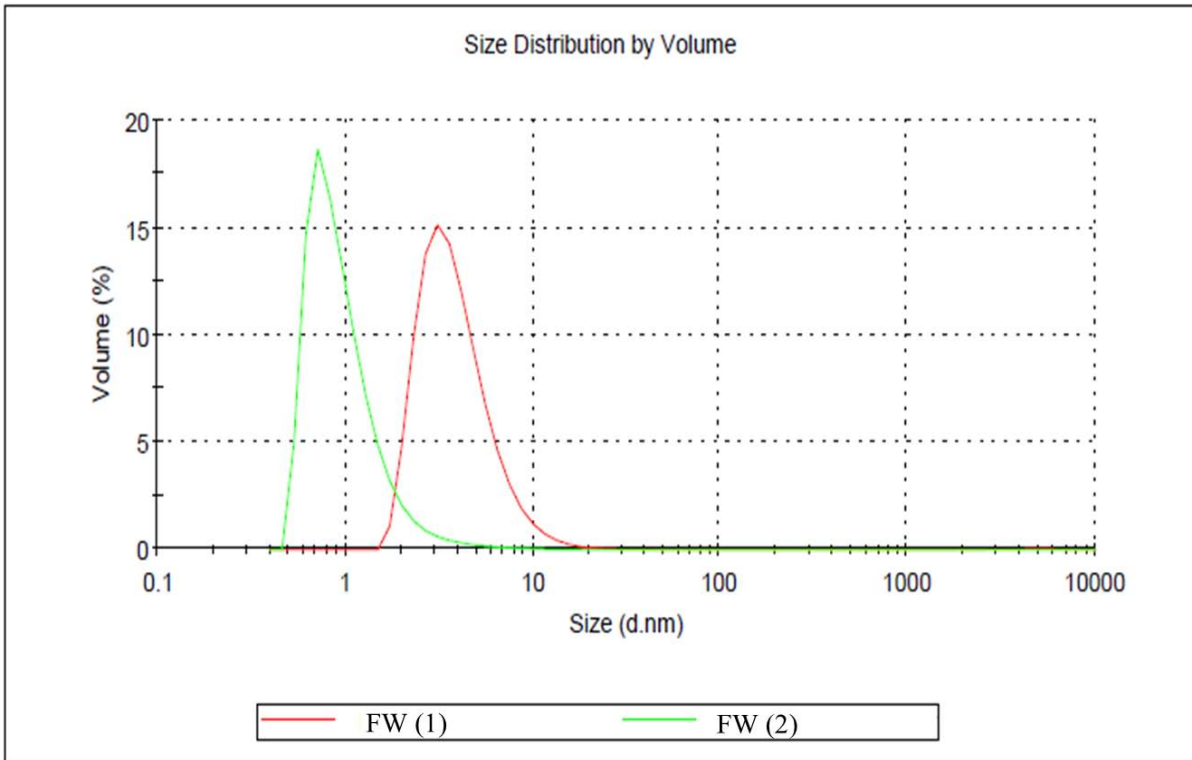


Figure A.III.1 : Distribution de tailles des molécules du vin filtré (VF ou FW)

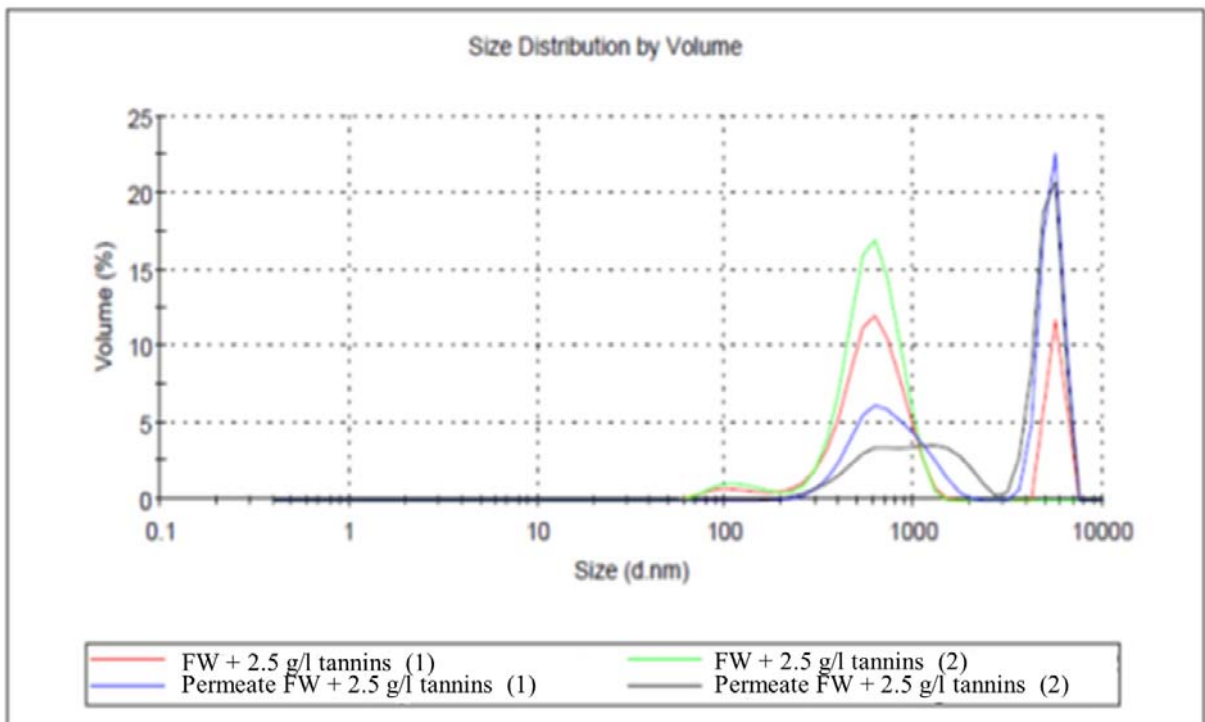


Figure A.III.2 : Distribution de tailles des molécules du VF additionné de 2.5 g/l de tanins

## ANNEXE IV: Viscosité du vin

Cette partie présente les résultats obtenus pendant la détermination de la viscosité des perméats. La viscosité du vin filtré (figure A.IV.1) est égale à  $1.7 \times 10^{-3}$  Pa.s. Le taux de cisaillement choisi pour mesurer cette viscosité est celui calculé ( $\tau_w = 12$  Pa) à la vitesse tangentielle utilisée pour les opérations de filtration (chapitre II.3.1)

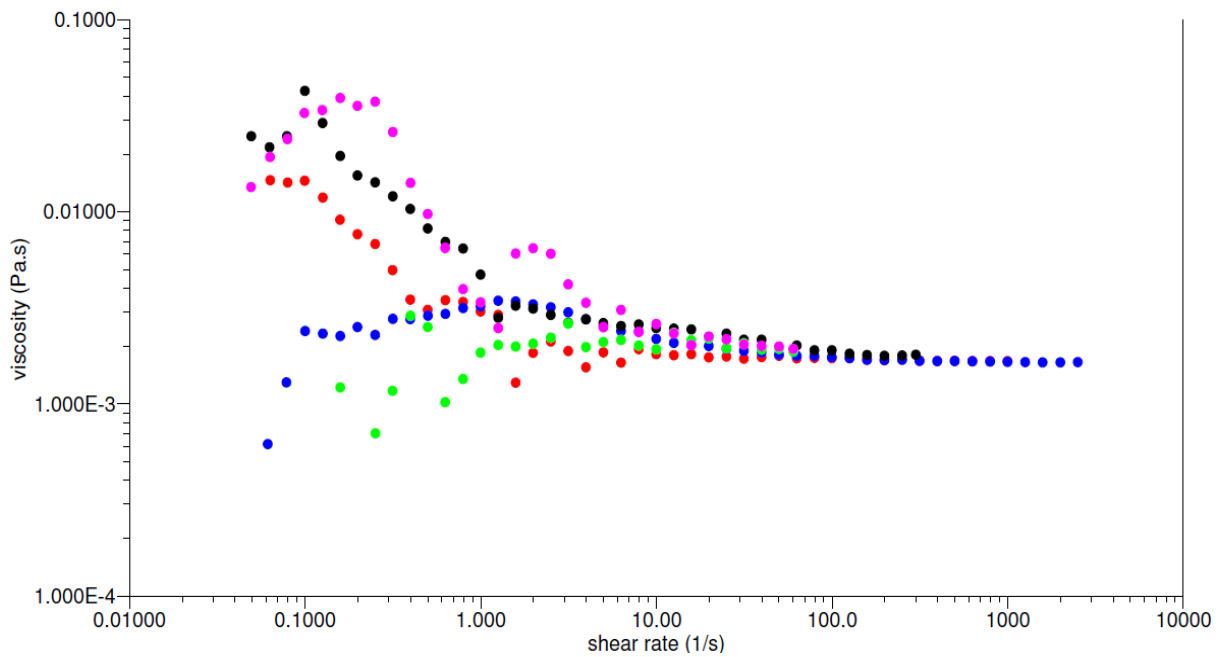


Figure A.IV.1 : Viscosité du vin filtré à 20 °C

Les résultats de viscosité des perméats des vins utilisés (figure A.IV.2) montrent que toutes les solutions présentent presque la même viscosité et qui se situe aux alentours de  $1.8 \times 10^{-3}$  Pa.s.

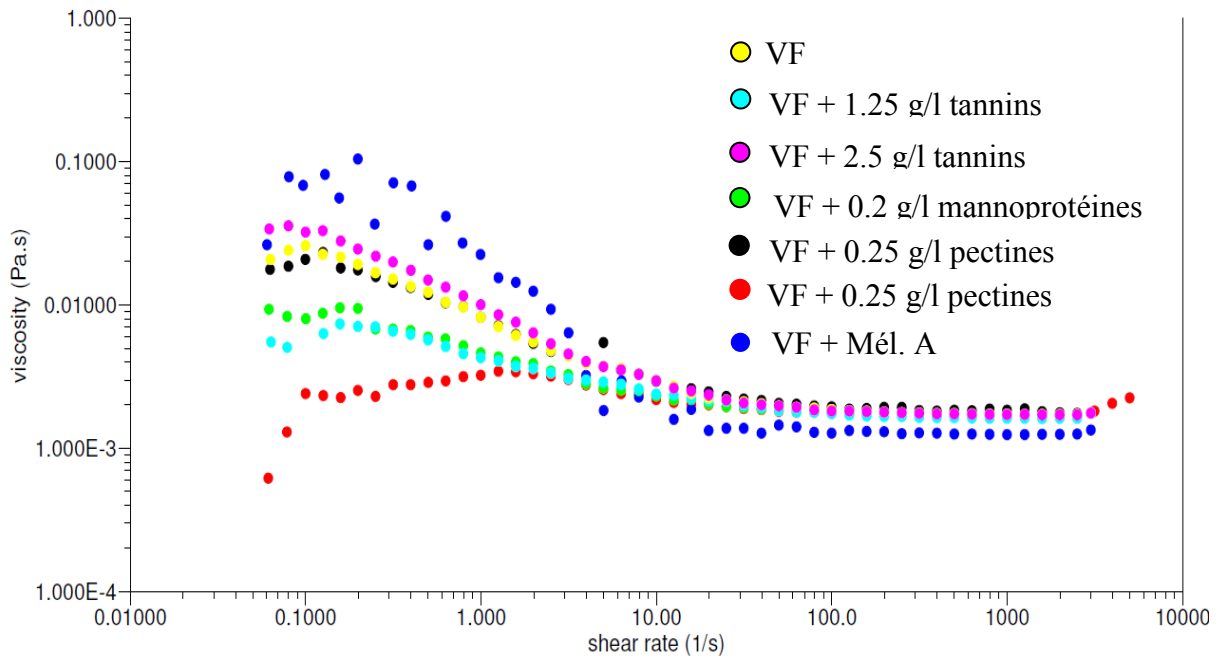


Figure A.IV.2: Viscosités des perméats des différents vins additionnés de molécules à 20 °C

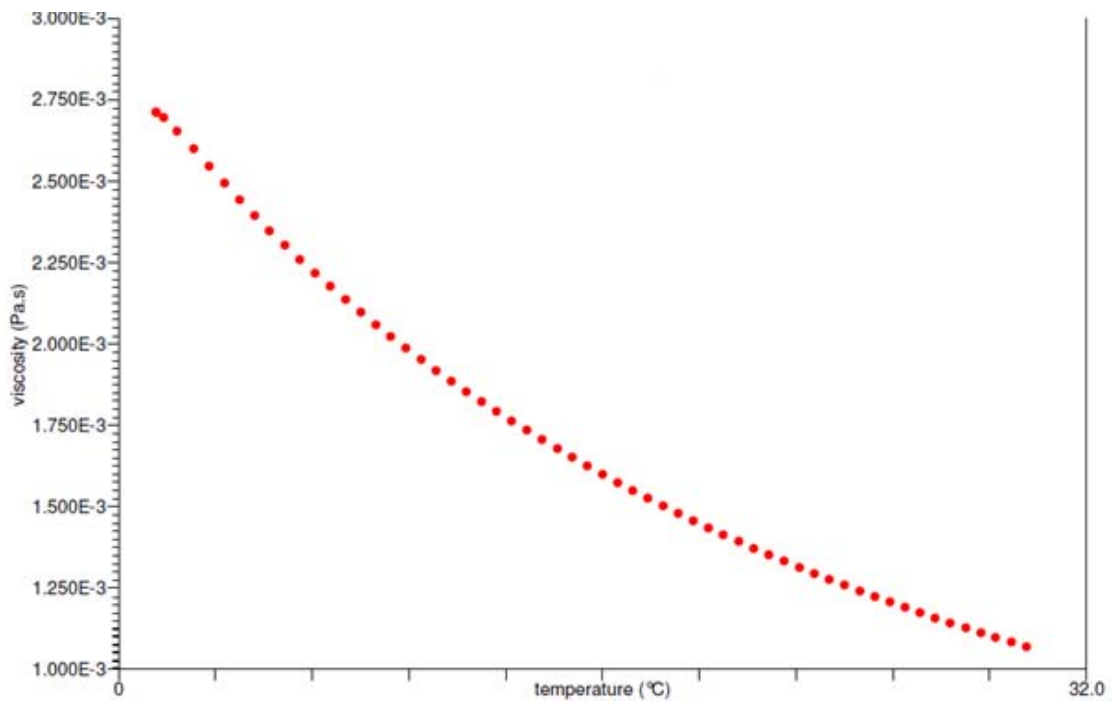


Figure A.IV.3: Evolution de la viscosité en fonction de la température du perméat VF + Mél.