

2 ET

وزارة الجامعات
Ministère aux Universités
المدرسة الوطنية للتكنولوجيا
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

ETUDE DES PERFORMANCES DE L'ULTRA-FILTRATION
LORS DE LA CONCENTRATION DES EAUX
DE LAVAGE DE POISSONNERIE

Proposé par :

Mr N. MAMERI

Etudié par :

AIT MOHAMED Karim

Dirigé par :

Mr N. MAMERI

Mr A. CHERGUI

PROMOTION

JUIN 1991



وزارة الجامعات
Ministère aux Universités

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GEN'E DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

ETUDE DES PERFORMANCES DE L'ULTRA-FILTRATION
LORS DE LA CONCENTRATION DES EAUX
DE LAVAGE DE POISSONNERIE

Proposé par :

Mr N. MAMERI

Etudié par :

AIT MOHAMED Karim

Dirigé par :

Mr N. MAMERI

Mr A. CHERGUI

PROMOTION

JUIN 1991

A mes deux très chères grand-mères,
A ma très chère mère pour sa patience,
A mon père,
A zizi AOUMAR,
et à ceux que j'aime, en particulier ma petite soeur Tassadit.

A K. DENDENE et D. ACHAB pour leurs aide
qu'ils ont su m'offrir et pour leur sincère
amitié qui m'a profondément touché.

< > < > < > REMERCIEMENTS < > < > < >
~~~~~

Avant d'exposer les résultats de cette étude, je tiens à remercier le Dr M. Mameri pour avoir bien voulu accepter d'être mon promoteur, je lui exprime toute ma reconnaissance et qu'il trouve ici ma gratitude la plus sincère.

Je tiens également à remercier Monsieur A. Chergui qui, malgré ses occupations et ses multiples tâches, a été pour moi à la fois un enseignant, un ami et d'une aide amplement précieuse.

Je dois à Monsieur D. Abdessmed une particulière reconnaissance pour sa participation omniprésente et sa sincère collaboration à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude pour Mme et Mrs les membres de jury :

|               |           |
|---------------|-----------|
| Mr H. MENDJEL | President |
| Mme BENSMAILI |           |
| Mr A. CHERGUI |           |
| Mr M. MAMERI  | Promoteur |

qui ont eu l'amabilité de juger ce modeste travail

Enfin, je ne saurai terminer sans trop remercier tous mes camarades de laboratoire pour l'ambiance qu'ils ont su créer au cours de la réalisation de nos projets de fin d'études

## NOTATIONS

|              |                                                            |                           |
|--------------|------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $J_v$        | : flux de perméat (solvant)                                | (l/h.m <sup>2</sup> )     |
| $N$          | : nombre de pores par unité de surface                     |                           |
| $r_p$        | : rayon de pore moyen                                      | (m)                       |
| $\Delta X$   | : épaisseur de la membrane                                 | (m)                       |
| $\mu$        | : viscosité dynamique du solvant                           | (Kg/m.s)                  |
| $L_p$        | : perméabilité ou résistance hydraulique<br>de la membrane | (l/h.m <sup>2</sup> .bar) |
| $\Delta P$   | : pression transmembranaire                                | (bar)                     |
| $\Delta \Pi$ | : différence de pression osmotique                         | (bar)                     |
| $\Delta P_r$ | : pertes de charge                                         | (bar)                     |
| $C_o$        | : concentration de la solution                             | (g/l)                     |
| $C_p$        | : concentration du perméat                                 | (g/l)                     |
| $C_m$        | : concentration au niveau immédiat de la<br>membrane       | (g/l)                     |
| $C_g$        | : concentration de la couche de gel                        | (g/l)                     |
| $R$          | : taux de rejet                                            |                           |
| $Sh$         | : nombre de Sherwood = $k d/D$                             |                           |
| $Re$         | : nombre de Reynolds = $\rho v d/\mu$                      |                           |
| $Sc$         | : nombre de Schmidt = $\mu/\rho D$                         |                           |
| $a, m, n$    | : coefficients déterminés semi-empiriquement               |                           |
| $k$          | : coefficient de transfert de matière                      |                           |
| $d$          | : diamètre hydraulique                                     |                           |
| $\rho$       | : masse volumique du fluide                                | (Kg/m <sup>3</sup> )      |
| $u$          | : vitesse tangentielle ou de recirculation                 | (m/s)                     |
| $v$          | : vitesse moyenne du fluide                                | (m/s)                     |
| $Q_v$        | : débit de recirculation                                   | (m/s)                     |
| $D$          | : coefficient de diffusion du soluté<br>dans le solvant    | (m <sup>2</sup> /s)       |
| $R_a$        | : résistance hydraulique de la couche adsorbée             | (m <sup>-1</sup> )        |
| $R_{ac}$     | : résistance à l'équilibre                                 | (m <sup>-1</sup> )        |
| $p, q, x$    | : coefficients dépendant du pH                             |                           |

|          |                                                                                                         |                        |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| $F$      | : fréquence des pulsations                                                                              | (Hz)                   |
| $V$      | : volume pulsé                                                                                          | (l)                    |
| $Q_b$    | : débit moyen d'alimentation                                                                            |                        |
| $\mu$    | : force ionique                                                                                         | (mol/l)                |
| $C_i$    | : concentration de l'ion $i$                                                                            |                        |
| $Z_i$    | : valence de l'ion $i$                                                                                  |                        |
| $\delta$ | : épaisseur de la couche de polarisation                                                                | (m)                    |
| $K$      | : coût global par unité de temps                                                                        | (DA/s)                 |
| $k_c$    | : coefficient du coût en capital                                                                        | (DA/m <sup>2</sup> .h) |
| $k_e$    | : coefficient du coût de l'énergie de pompage                                                           | (DA/joule)             |
| $\ln$    | : logarithme népérien                                                                                   |                        |
| $S$      | : surface active de la membrane                                                                         | (m <sup>2</sup> )      |
| $L$      | : longueur de membrane active                                                                           | (m)                    |
| $l$      | : largeur de membrane active                                                                            | (m)                    |
| $e$      | : épaisseur du canal de recirculation                                                                   | (m)                    |
| $Q_w$    | : débit d'ultrafiltrat                                                                                  | (m <sup>3</sup> /s)    |
| $V'$     | : volume prélevé à l'empotage                                                                           | (l)                    |
| $t$      | : temps de prélèvement à l'empotage                                                                     | (h)                    |
| $CD$     | : disposition de la grille selon la petite diagonale de la maille par rapport à l'écoulement du fluide. |                        |
| $LD$     | : disposition de la grille selon la grande diagonale de la maille par rapport à l'écoulement du fluide. |                        |



## S O M M A I R E

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION .....                                                               | 01 |
| INTRODUCTION A L'ULTRAFILTRATION .....                                           | 03 |
| I TECHNIQUES MEMBRANAIRES ET LEURS APPLICATIONS .....                            | 04 |
| I.1 DOMAINES D'APPLICATION DES TECHNIQUES A MEMBRANES .....                      | 04 |
| I.2 TRANSPORT DANS LES MEMBRANES .....                                           | 06 |
| II L'ULTRAFILTRATION .....                                                       | 06 |
| II.1 PRINCIPE .....                                                              | 06 |
| II.2 DIFFERENTS PROCEDES D'ULTRAFILTRATION .....                                 | 07 |
| II.2-1 Procédé d'ultrafiltration en mode discontinu .....                        | 07 |
| II.2-2 Procédé d'ultrafiltration en mode continu .....                           | 07 |
| II.3 MEMBRANES ET MODULES D'ULTRAFILTRATION .....                                | 07 |
| II.4 PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'ULTRAFILTRATION .....                         | 12 |
| II.5 MECANISMES DE TRANSFERT .....                                               | 12 |
| II.5-1 Modèle du film .....                                                      | 15 |
| II.5-2 Modèle osmotique .....                                                    | 18 |
| II.6 COLMATAGE DES MEMBRANES .....                                               | 20 |
| II.6-1 Adsorption des macromolécules .....                                       | 20 |
| ETUDES ANTERIEURES SUR L'ULTRAFILTRATION DES<br>EAUX DE LAVAGE DE POISSONS ..... | 22 |
| AMELIORATION DES PERFORMANCES DE L'ULTRAFILTRATION .....                         | 25 |
| I. PROMOTEURS DE TURBULENCE .....                                                | 27 |
| I.1 PROMOTEURS FIXES .....                                                       | 27 |
| I.2 PROMOTEURS MOBILES .....                                                     | 28 |
| I.3 DEBITS PULSES .....                                                          | 29 |
| I.4 ULTRASONS .....                                                              | 29 |



|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 1.5 CHAMP ELECTRIQUE .....                           | 30 |
| PROPRIETES DES PROTEINES .....                       | 31 |
| I. SOLUBILITE DES PROTEINES .....                    | 32 |
| I.1 INFLUENCE DU pH .....                            | 32 |
| I.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE .....                | 33 |
| I.3 INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE .....              | 33 |
| I.4 INFLUENCE DES SOLVANTS .....                     | 34 |
| I.5 INFLUENCE DES AGENTS CHIMIQUES DENATURANTS ..... | 35 |
| II. PROTEINES ALIMENTAIRES .....                     | 35 |
| III. DOSAGE DES PROTEINES .....                      | 38 |
| PARTIE EXPERIMENTALE .....                           | 39 |
| I. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE .....             | 40 |
| I.1 DISPOSITIF DE L'ULTRAFILTRATION .....            | 40 |
| I.1-1 Cellule .....                                  | 40 |
| I.1-2 Promoteur .....                                | 40 |
| I.2 ECHANTILLON .....                                | 41 |
| I.2-1 Caractéristiques .....                         | 41 |
| I.3 MODE OPERATOIRE .....                            | 44 |
| I.3-1 Courbes solvants .....                         | 44 |
| I.3-2 Essai d'adsorption .....                       | 45 |
| I.3-3 Ultrafiltration de la solution protéique ..... | 47 |
| I.3-4 Essai de concentration .....                   | 48 |
| II. RESULTATS ET DISCUSSIONS .....                   | 48 |

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1 INFLUENCE DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES .....                                            | 48 |
| II.1-1 Influence de la vitesse et la pression<br>transmembranaire sur le flux de perméat ..... | 48 |
| II.1-2 Influence de l'épaisseur de la veine fluide .....                                       | 52 |
| II.1-3 Influence du promoteur de turbulence .....                                              | 53 |
| II.1-4 Influence de la vitesse et de la pression<br>sur les pertes de charge.....              | 58 |
| II.1-5 Influence de la pression sur<br>le taux de rejet observé .....                          | 58 |
| II.2 ESSAI DE CONCENTRATION DE LA SOLUTION PROTEIQUE .....                                     | 60 |
| II.3 ASPECT ECONOMIQUE .....                                                                   | 60 |
| II.3-1 Etude sans promoteur .....                                                              | 64 |
| II.3-1-1 Influence de l'épaisseur de<br>la veine fluide .....                                  | 64 |
| II.3-2 Etude avec promoteur .....                                                              | 64 |
| II.4 IMPACT DU PROCEDE SUR L'ENVIRONNEMENT .....                                               | 70 |
| CONCLUSION .....                                                                               | 71 |
| ANNEXE .....                                                                                   | 74 |
| BIBLIOGRAPHIE .....                                                                            | 76 |

## INTRODUCTION



L'utilisation des membranes remonte à la nuit des temps si l'on songe que la plupart des techniques alimentaires traditionnelles (séparation, fermentation, conservation) utilisaient des emballages ou des récipients aux parois plus ou moins semi-perméables constitués de matériaux naturels d'origine végétale (bois, feuilles, liège) ou animale (cuirs et peaux) ou encore artificiels à base de terre cuite ou de céramique.

Des années de recherches réalisées dans le cadre des procédés à membranes ont abouti au développement industriel de l'ultrafiltration sur membrane, ainsi des progrès rapides ont été accomplis avec l'emploi des matériaux polymériques.

Cependant on observe généralement une forte chute du débit de perméat dans les premiers instants de l'ultrafiltration ensuite plus lente, ce qui limitera les performances du procédé.

cette réduction du flux de perméat est due à des phénomènes réversibles, tels que la polarisation de concentration, ou irréversibles tels que les interactions soluté-membrane, qui eux même peuvent conduire à un colmatage progressif de la membrane.

Le but de notre travail a été donc d'essayer d'augmenter le flux de perméat. Pour cela, nous avons été amené à étudier les différents paramètres susceptibles d'influer sur le débit de perméat et les techniques utilisées pour l'améliorer, tels que l'emploi du promoteur de turbulence

La solution utilisée est un effluent issu des eaux de lavage de poissons de la conserverie de Dellys, qui contiennent des protéines solubles à des teneurs de l'ordre de 0,01 à 0,6 %.



*INTRODUCTION A L'ULTRAFILTRATION*

## **I TECHNIQUES MEMBRANAIRES ET LEURS APPLICATIONS [1] [2] [3] [4]**

Les techniques séparatives à membranes connaissent à l'heure actuelle un développement spectaculaire. En effet, les traitements par ces techniques intervenant à basse température ou sans changement d'état physique préservent mieux l'intégrité des bio-composés; elles sont présentes dans de très nombreux secteurs industriels : électronique, pharmacie, mécanique, agro-alimentaire, ...

Les membranes s'imposent donc dans plusieurs secteurs vu leurs qualités de stabilité chimique, physico-chimique, physique, mécanique, voire microbiologique.

La séparation par membranes utilise une force motrice qui peut être la concentration (dialyse) ou une force électrique (électrodialyse) mais qui est généralement la pression (osmose inverse, ultrafiltration, micro-filtration, ...).

### **I.1 DOMAINES D'APPLICATION DES TECHNIQUES A MEMBRANES :**

Les membranes sont utilisées sur une large échelle; citons entre autres :

- La production de l'eau douce à partir de l'eau de mer,
- Le traitement des effluents industriels gazeux ou liquides,
- La récupération des constituants valorisables,
- Le fractionnement, la concentration, la purification des solutions macromoléculaires dans des industries alimentaires et pharmaceutiques,
- La séparation du sang de l'urée et de toxines diverses, ...

Les domaines d'applications des techniques à membranes ont été soigneusement classés par H. STRATMAN dans le tableau suivant :

Tableau I-1. Domaines d'application des techniques à membranes, d'après H. Strathman. [1]

| Procédé            | Type de membrane                                                 | Force motrice                                        | méthode de séparation                      | Domaine d'application                                             |
|--------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Micro-filtration   | microporeuse, symétrique, rayon de pore 0,1-100 µm               | pression hydro statique 0,1 - 1 bar                  | tamissage mécanique                        | filtration à but de stérilisation et clarification                |
| Ultra-filtration   | microporeuse, asymétrique, rayon de pore 10 <sup>-3</sup> -10 µm | pression hydro statique 0,5 - 5 bars                 | tamissage mécanique                        | séparation de solutés macromoléculaires                           |
| Osmose inverse     | asymétrique à peau dense                                         | pression hydro statique 20 - 100 bars                | diffusion                                  | séparation des sels et microsolutés                               |
| Dialyse            | microporeuse, symétrique, rayon de pore 0,1-10 µm                | gradient de concentration                            | diffusion                                  | séparation de sels et microsolutés de solutions macromoléculaires |
| Electro-dialyse    | échangeuse de cations et d'anions                                | gradient de potentiel électrique                     | taille et charge électrique des particules | déssalement                                                       |
| Séparation des gaz | homogène                                                         | pression hydro statique et gradient de concentration | solubilité et diffusion                    | séparation d'un mélange de gaz                                    |



## **I.2 TRANSPORT DANS LES MEMBRANES :**

Le transport d'un liquide à travers un matériau microporeux, sous l'effet d'une différence de pression, a essentiellement lieu par convection.

Le transport sélectif à travers une membrane présente deux aspects :

**1er aspect (statique)** fait intervenir la structure physique de la membrane, sa nature chimique et celles des espèces transportées.

**2em aspect (dynamique)** qui est en rapport avec les variables externes traduisant le déséquilibre [5]. cette sélectivité réside en partie dans le processus de filtration lui-même, elle apparaît et évolue d'une manière continue lorsqu'on passe de la convection à la diffusion.

## **II L' ULTRAFILTRATION**

Le procédé d'ultrafiltration permet la concentration d'un ou plusieurs solutés macromoléculaires par filtration d'une solution aqueuse, pouvant contenir de petits ions minéraux ou des molécules de faible taille non arrêtés par la membrane, à travers cette dernière, sous l'influence d'un gradient de pression [6] ne dépassant pas en général les 5 bars [1].

### **II.1 PRINCIPE :**

L'ultrafiltration est fondée sur le transfert partiel d'un mélange à travers une membrane qui ne laisse passer que le solvant et les



molécules dissoutes ayant un diamètre inférieur au diamètre des pores de la membrane, par contre les constituants dont la taille est supérieure à celle des pores sont retenus à la surface de la membrane. L'opération de l'ultrafiltration peut être représentée schématiquement par la figure II-1

## **II.2 DIFFERENTS PROCEDES D'ULTRAFILTRATION :**

Une solution peut être ultrafiltrée de manière continue ou discontinue. Les opérations en continu sont les plus utilisées dans les grandes unités évitant les stockages importants.

### **II.2-1 Procédé d'ultrafiltration en mode discontinu :**

Les opérations en discontinu (fig. II-2) conviennent aux petites unités, ayant à traiter des solutions diluées ou concentrées.

### **II.2-2 Procédé d'ultrafiltration en mode continu :**

Le dispositif correspondant est celui de la figure II-3. La charge doit être introduite dans la boucle de recirculation à un débit égal à la somme des débits du rétentat et du perméat (la concentration étant constante dans la boucle).

## **II.3 MEMBRANES ET MODULES D'ULTRAFILTRATION :**

Les constituants des mélanges séparés par ultrafiltration peuvent être classés en fonction de leur taille et ainsi donner une idée sur la taille des pores de membrane nécessaire pour les retenir.

Dans la plupart des cas la structure des membranes d'ultrafiltration est de type asymétrique (fig. II-4) formée de deux couches superposées [7] :

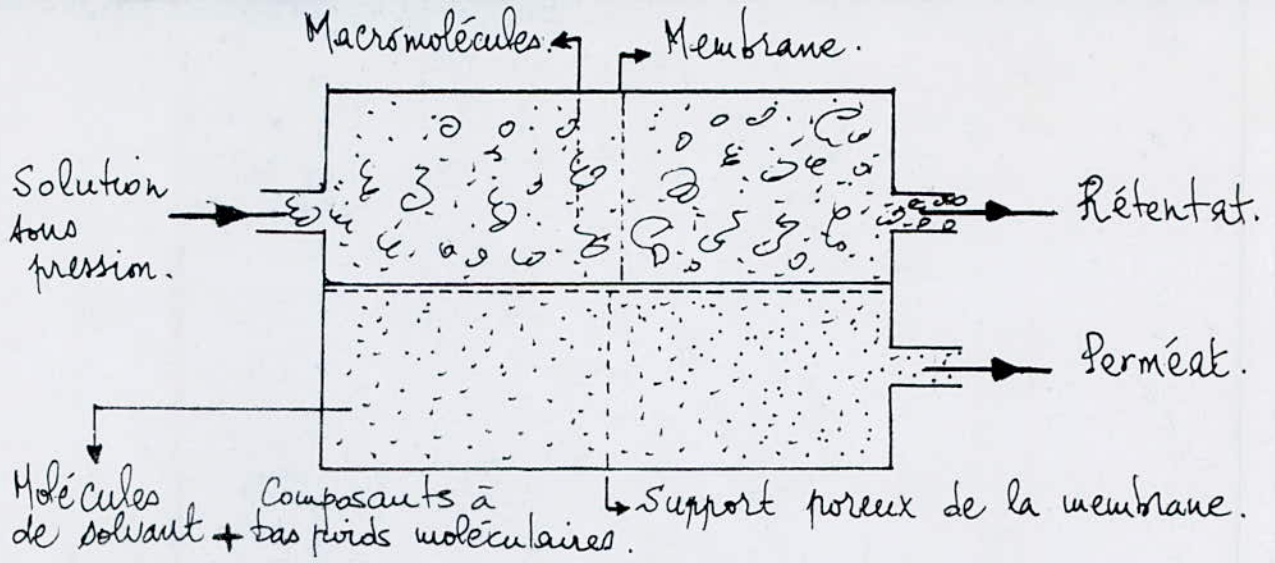


Fig. II-1 Schéma de principe d'ultrafiltration

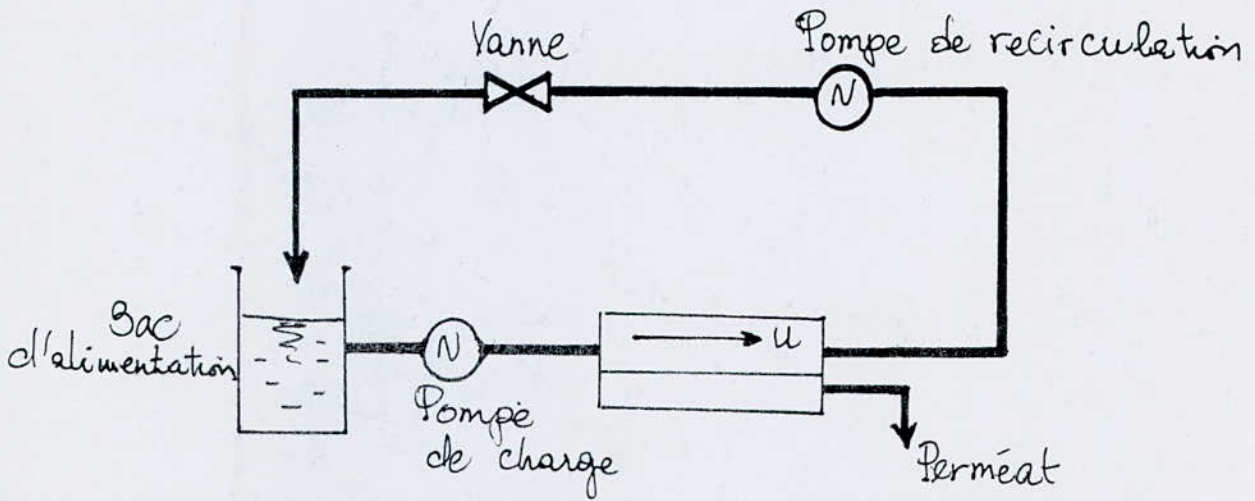


Fig. II-2 Ultrafiltration par procédé discontinu.

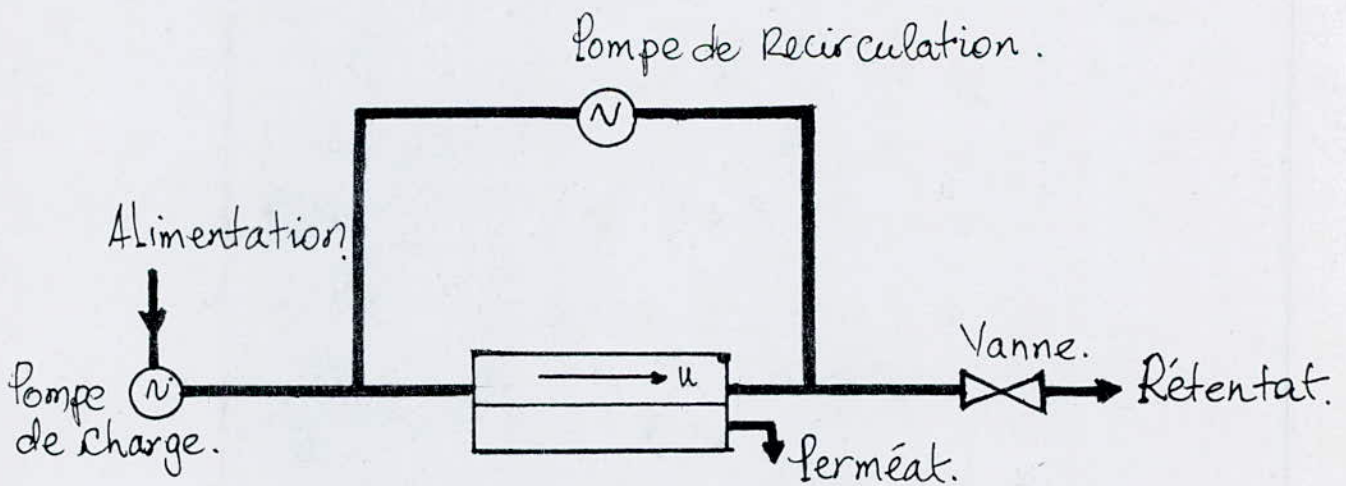


Fig. II-3 Ultrafiltration par procédé continu

la première couche très fine, appelée peau de 0,1 à 1,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, homogène jouant le rôle de pellicule semi-perméable:

la deuxième couche supportant la première, de 100 à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, beaucoup plus poreuse conférant à l'ensemble une bonne résistance mécanique. Ainsi les particules ne sont retenues qu'à la surface de celle-ci (première couche) (fig. II-5), évitant le phénomène de colmatage des pores.

Une membrane est caractérisée par sa perméabilité et son seuil de coupure [8] :

\* perméabilité à l'eau : elle est obtenue par mesure du débit d'eau pure à travers la membrane à une pression et une température données.

\* le seuil de coupure spécifique à l'ultrafiltration est la masse molaire correspondant à une rétention pratiquement totale, ou supérieure à une référence donnée, la plupart du temps comprise entre 0,9 et 1 [5]. Pour un soluté donné dont la concentration dans un fluide à traiter est  $C_0$  et la concentration dans le filtrat (perméat) est  $C_p$ , on définit le taux de rétention ou rejet par :

$$R = 1 - \frac{\text{concentration en amont}}{\text{concentration en aval}}$$

Le taux de rejet observé est donné par :

$$R_{\text{obs}} = 1 - C_p / C_0$$

et le taux de rejet réel (fonction de la membrane) :

$$R_{\text{réel}} = 1 - C_p / C_m$$

On peut ainsi caractériser une membrane d'ultrafiltration pour une séparation donnée, pour les conditions fixées, par une couche de rétention [8] :



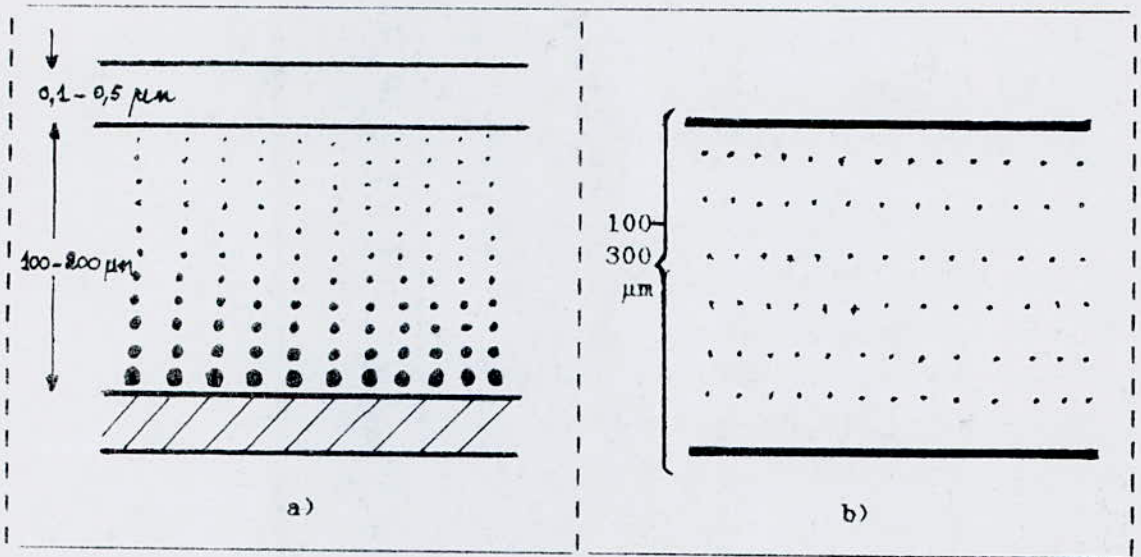


Fig. II-4 Types de structure membranaire  
 a) membrane asymétrique  
 b) membrane symétrique.

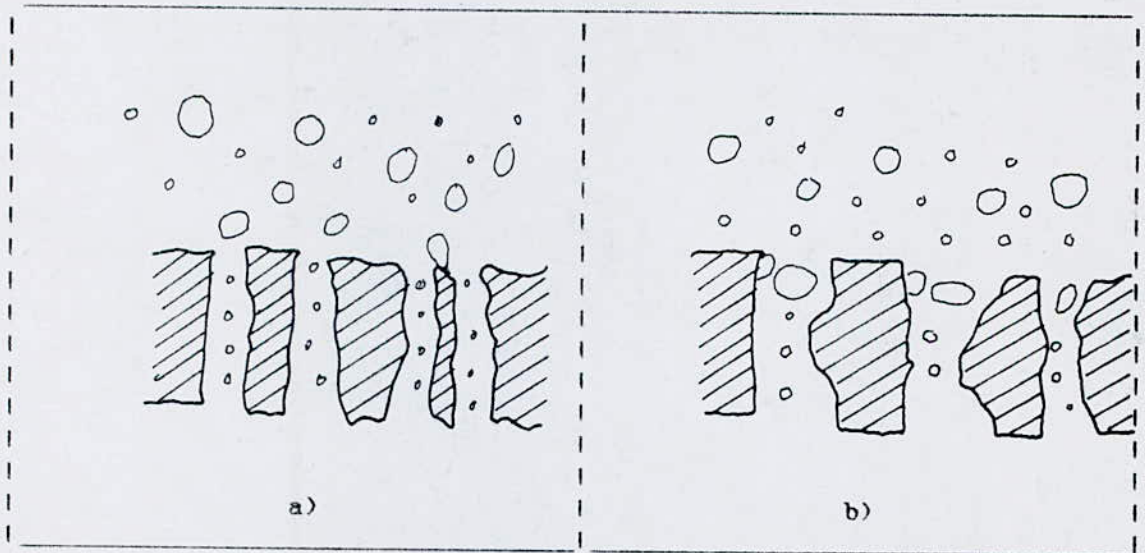


Fig. II-5 Mode de rétention des particules  
 a) membrane asymétrique  
 b) membrane symétrique.



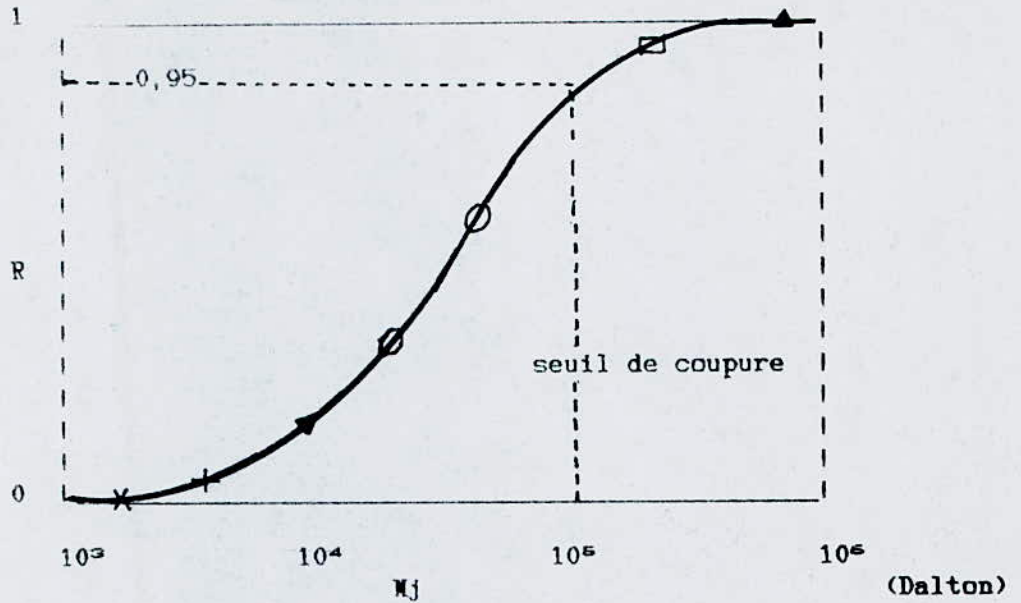


Fig. II-6 Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration.

Les membranes d'ultrafiltration continuent leur percée dans tous les domaines de la bio-industrie vu leur qualité de stabilité et de résistance aux agents basiques, acides et organiques.

A l'échelle industrielle, les membranes sont insérées dans des modules dont la conception technologique varie suivant les constructeurs.

Le choix du module dépend du type d'application.

Les modules d'ultrafiltration : Les plus répandus sont du type filtre-pressé (module Rhône-Poulenc ...); les plus économiques sont du type plan spirale (module OSMONICS OSMO 192 R, ...); les modules à fibre creuse à couche interne sont assez performants (BST R (Berghof), ...) présentent l'avantage de pouvoir traiter des suspensions relativement concentrées, à des vitesses d'écoulement élevées (2 à 6 m/s) [5].

#### II.4 PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'ULTRAFILTRATION :

Elles sont diverses, on peut citer les domaines suivants :

- \* Environnement : valorisation ou traitement des effluents, ... [4];
- \* Agro-alimentaire : la clarification et la stabilisation des boissons ... [4];
- \* Industries biologiques et pharmaceutiques : concentration et purification des protéines plasmiques et des facteurs de coagulation à partir du plasma humain pour l'hémodialyse, ... [9];
- \* Industries automobiles : régénération des huiles de moteurs, ... [11]
- \* Industries électroniques : préparation d'eau ultrapure, ... [9];
- \* Industries textiles; [9].

#### II.5 MECANISMES DE TRANSFERT :

Les tentatives de description du mécanisme de transfert ont montré que les transferts transversaux de matière se font de moins en moins facilement en allant vers la membrane et que la polarisation de concentration est un phénomène très complexe et les modèles mathématiques avancés n'arrivent pas à élaborer tous les paramètres intervenant [14].

Supposons que la membrane est un tamis moléculaire dont les pores sont assimilés à des canaux cylindriques droits, la loi de Poiseuille est dans ce cas applicable [6] :

$$J_v = \frac{N \cdot \pi \cdot r_p^4}{8 \mu} \frac{\Delta P}{\Delta X} \quad (II-1)$$

Avec :  $J_v$  : débit de solvant par unité de surface

$N$  : nombre de pores par unité de surface

$r_p$  : rayon de pore moyen

$\mu$  : viscosité dynamique du solvant



$\Delta P$  : pression transmembranaire appliquée

$\Delta X$  : épaisseur de la membrane.

Cette équation montre que le flux de solvant est inversement proportionnel à la viscosité fonction de la température, et à l'épaisseur de la partie utile de la membrane mais varie linéairement avec  $\Delta P$  et au rayon du pore intervenant à la puissance quatre.

Du point de vue macroscopique, le solvant, en absence de soluté, suit la loi de Darcy qui s'avère d'un usage plus commode car elle ne nécessite pas d'hypothèse sur la géométrie des pores [1].

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} = L_p \cdot \Delta P \quad (II-2)$$

Avec :  $R_m$  : résistance hydraulique de la membrane

$L_p$  : perméabilité hydraulique de la membrane

Cependant, quand la solution à ultrafiltrer contient un ou des solutés en plus du solvant, plusieurs phénomènes peuvent influencer sur le flux qui au delà d'une certaine pression tend à devenir indépendant de la pression transmembranaire  $\Delta P$  (fig II-7), ceci peut s'expliquer par :

\* L'accumulation de matière au voisinage de la membrane formant ainsi une couche limite appelée polarisation de concentration;

\* L'adsorption de soluté sur la surface de la membrane;

\* et le colmatage de cette dernière.

Plusieurs modèles ont été avancés pour décrire les transferts de masse à travers les membranes semi-perméables et expliquer le mécanisme de la sélectivité de ces membranes [10].

Les principaux modèles les plus couramment utilisés sont :

1- Le modèle du film

2- Le modèle osmotoque



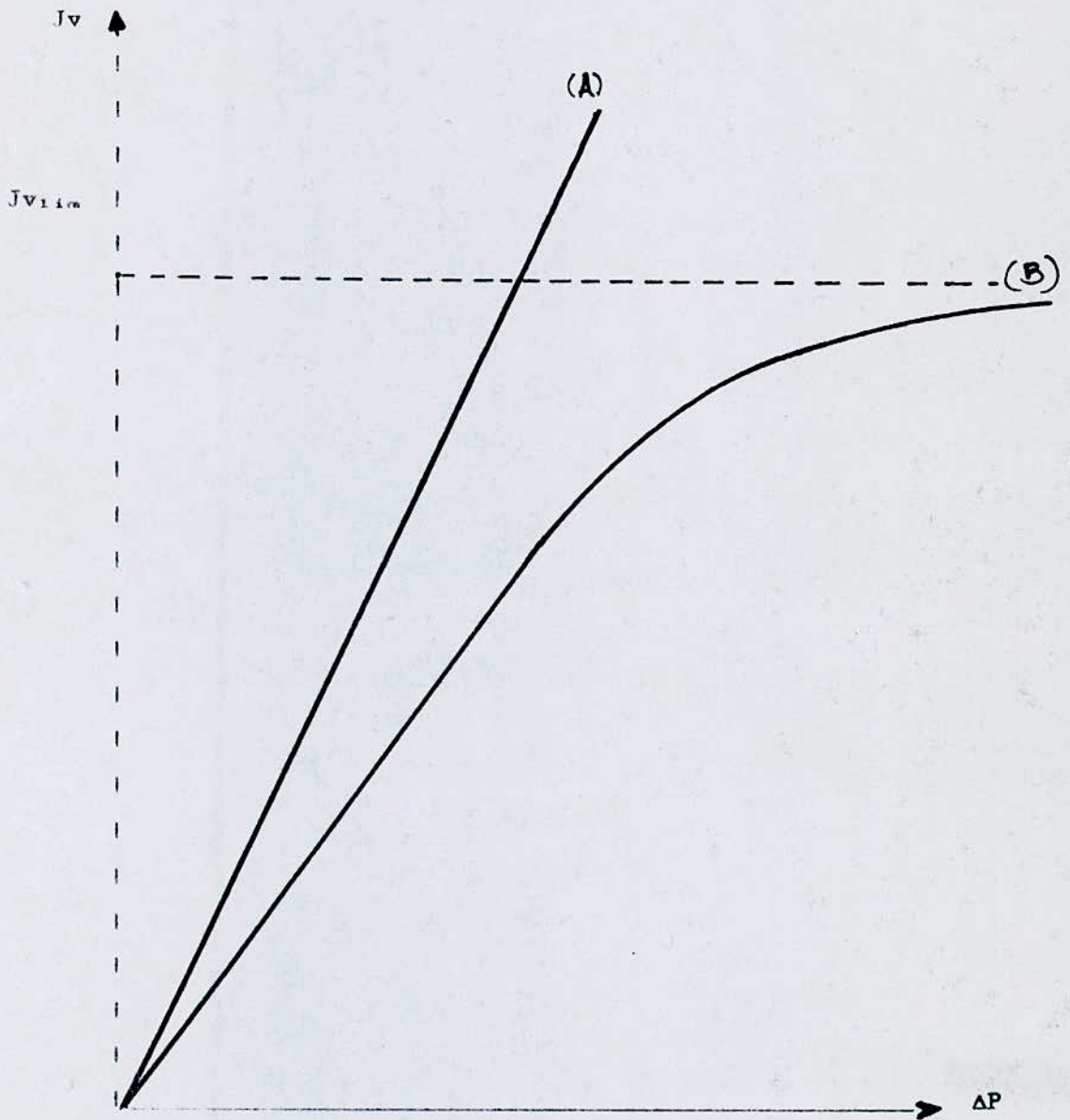


Fig.II-7 Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire.

**Courbe (A):** cette courbe représente le flux de perméation d'un solvant pur qui suit la loi de Darcy.

**Courbe (B):** elle représente le flux de perméation d'une solution de macromolécules qui ne suit pas la loi de Darcy, elle atteint une valeur limite pour une certaine pression.

### II.5-1 Modèle du film : [11] [18] [16] [12]

Un des effets les plus gênant auquel plusieurs auteurs se heurtent dans la conception de leurs dispositifs utilisant les membranes est le phénomène de polarisation de concentration.

Le modèle du film suppose la formation au voisinage de la membrane d'une couche d'épaisseur  $\delta$ , faible, dans laquelle la concentration en macromolécules passe de  $C_0$ , concentration dans la solution, à  $C_m$ , concentration près de la membrane (Fig. II-8).

Cette couche agit comme une résistance en série avec celle de la membrane, celle-ci varie jusqu'à ce que l'équilibre entre le transfert convectif des macrosolutés à travers la membrane (assuré par un gradient de pression) et la diffusion vers le coeur de la solution (due au gradient de concentration) soit maintenu.

sous cette condition, l'égalité des flux par convection et diffusion est assurée :

$$J_v (C - C_p) = - D \frac{dc}{dx} \quad (II-3)$$

-  $D \frac{dc}{dx}$  : le flux diffusionnel,

$D$  : coefficient de diffusion moyen des solutés,

$J_v$  : densité de flux de solvant,

$J_v C_p$  : le flux convectif des solutés vers la membrane,

$x$  : distance selon la direction normale à la membrane.

Considérant que  $D$  est constant dans toute la couche limite  $\delta$ .

En intégrant l'équation (II-3) de  $C_0$  à  $C_m$  on aura :

$$J_v = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \quad (\text{II-4})$$

Posant  $K = D/\delta$  représentant le coefficient de transfert de masse

$$J_v = K \cdot \ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \quad (\text{II-5})$$

Le coefficient  $K$  peut être calculé à partir des relations empiriques entre les nombres adimensionnels

$$Sh = \frac{k d}{D} \quad (\text{nombre de Sherwood})$$

$$Re = \frac{d v \rho}{\mu} \quad (\text{nombre de Reynolds})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (\text{nombre de Schmidt})$$

En régime turbulent :  $Sh = a \cdot Re^n \cdot Sc^m$

En régime laminaire :  $Sh = a \cdot (Re \cdot d/L)^n \cdot Sc^m$

$a$ ,  $n$  et  $m$  sont des constantes déterminées expérimentalement

$d$  : diamètre hydraulique

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide

$\rho$  : masse volumique du fluide

$v$  : vitesse moyenne du fluide



Tableau II-2. Corrélations du coefficient de transfert k. [11]

| Régime laminaire   |        |       |       |                        | Equation générale $Sh = a (Re d_h/L)^n Sc^m$ |  |  |  |  |
|--------------------|--------|-------|-------|------------------------|----------------------------------------------|--|--|--|--|
| Géométrie du canal | a      | n     | m     | Origine                |                                              |  |  |  |  |
| Tubulaire          | 0,664  | 0,5   | 0,33  | Gröber et col. (1961)  |                                              |  |  |  |  |
| Tubulaire          | 1,62   | 0,33  | 0,33  | Levéque et col. (1928) |                                              |  |  |  |  |
| Rectangulaire      | 1,48   | 0,33  | 0,33  | Levéque et col.        |                                              |  |  |  |  |
| Régime turbulent   |        |       |       |                        | Equation générale $Sh = a Re^n Sc^m$         |  |  |  |  |
| Géométrie du canal | a      | n     | m     | Origine                |                                              |  |  |  |  |
|                    | 0,023  | 0,8   | 0,3   | Dittus et Boelter      |                                              |  |  |  |  |
|                    |        |       |       | Chilton et Colburn     |                                              |  |  |  |  |
| Tubulaire          | 0,023  | 0,875 | 0,25  | Deissler               |                                              |  |  |  |  |
|                    | 0,0096 | 0,913 | 0,346 | Harriot et Hamilton    |                                              |  |  |  |  |

Dans le cas où le taux de rejet est égal à 1, c'est à dire que le soluté est totalement retenu alors :

$$J_v = K \ln C_m / C_o \quad (II-6)$$

Quand le transport diffusionnel est négligeable devant le transport convectif, c'est à dire lorsque  $C_m$  augmente, sous l'effet de  $\Delta P$ , suffisamment pour que la solution forme sur la membrane un gel de concentration  $C_g$  qui restera constante au cours de l'accumulation de matière sur la face amont de la membrane. on est dans le cas de la polarisation de concentration avec gel illustré par la figure II-9, la relation II-6 devient :

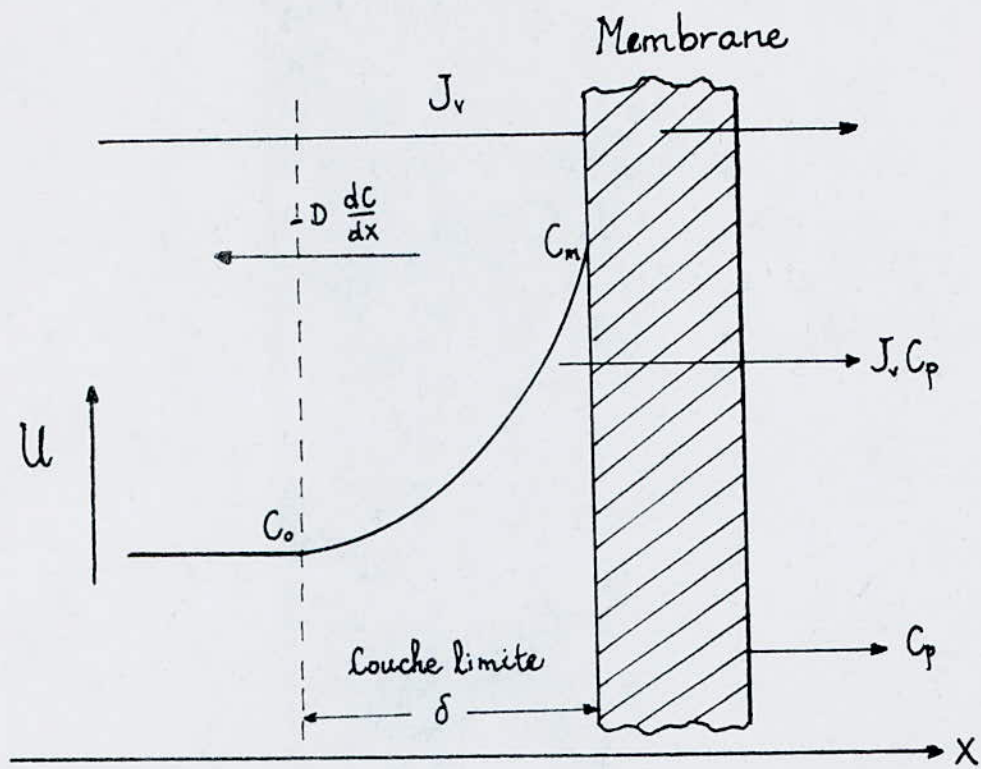


Fig. N°8 Polarisation de concentration primaire

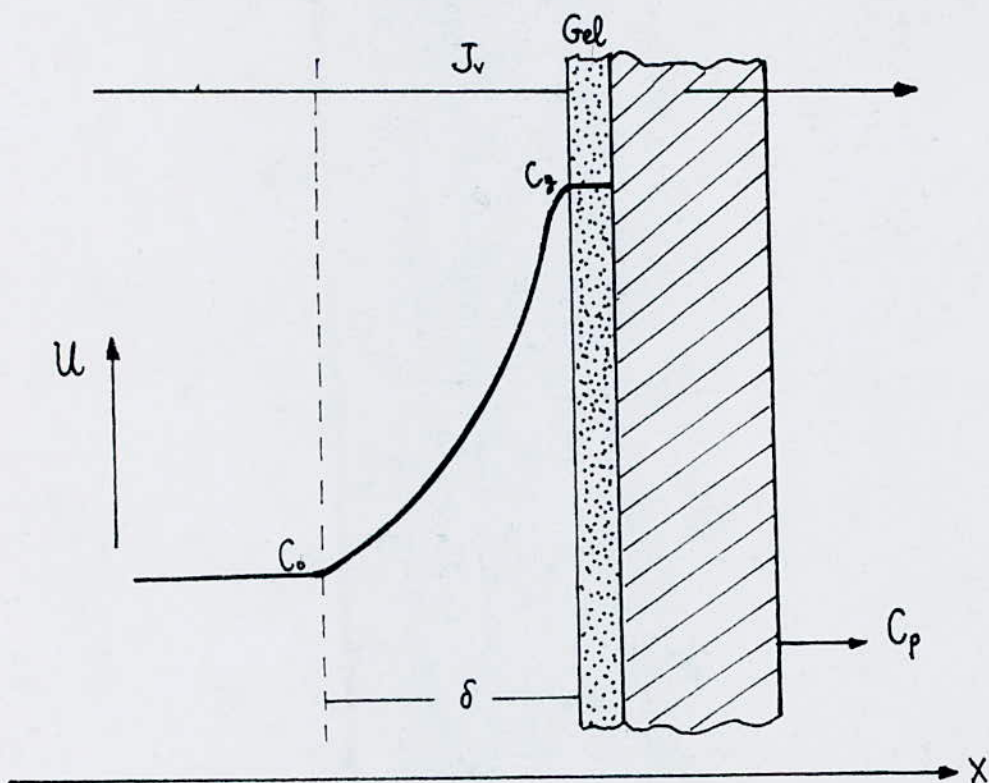


Fig. N°9 Polarisation de concentration avec couche de gel (secondaire)

$$J_v = K \ln C_g / C_o \quad (11-7)$$

En portant  $J_{v,lim}$  en fonction de  $\ln C_o$ , on obtient une droite de pente  $K$  et d'ordonnée à l'origine  $-K \ln C_g$  :

$$J_v = K \ln C_g - K \ln C_o$$

### 11.5-2 M. dèle osmotique : [5] [6] [13] [14]

La membrane d'ultrafiltration ne laisse passer que le solvant d'où l'existence de deux compartiments de concentration différentes: le compartiment solvant est très dilué (perméat) de concentration  $C_p$  et l'autre au contraire concentré, par suite du phénomène de polarisation (retentat). Il existe donc une différence de pression osmotique transmembranaire  $\Delta\Pi$  opposée au gradient de pression  $\Delta P$  appliquée sur la membrane. Le modèle osmotique proposé par GOLDSMITH en 1971 est représenté par l'équation suivante :

$$J_v = \frac{\Delta P_{eff}}{\mu R_m} = \frac{\Delta P - \Delta\Pi}{\mu R_m} \quad (11-8)$$

$\Delta\Pi$  étant la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. Pour une solution donnée, la pression osmotique est souvent traduite par un polynôme :

$$\Pi = f(C) = aC + bC^2 + cC^3 + \dots$$

ou bien :

$$\Pi = \sum a_i C^i \quad (11-9)$$

$a_i$  sont des coefficients déterminés expérimentalement

Selon P. AIMAR [14] le modèle osmotique est plus adapté, car il permet une description continue de la polarisation entre  $C_o$  et  $C_m$  limite.



## II.6 COLMATAGE DES MEMBRANES : (15) (16) (13) (14)

Le phénomène de colmatage constitue l'un des problèmes majeurs à résoudre en ultrafiltration. On peut définir le colmatage comme étant un phénomène irréversible résultant de l'obstruction mécanique ou physico-chimique des pores de la membrane et qui peut être interne ou superficielle. Celui-ci a lieu en trois étapes :

- \* L'établissement de la polarisation de concentration :

Dans le cas où le transport convectif est supérieur au transport diffusionnel, la concentration  $C_0$  croît jusqu'à une valeur limite  $C_g$  dite "concentration de gel" qui reste ensuite constante au cours de l'accumulation de matière sur la face amont de la membrane créant ainsi une couche de gel supplémentaire.

- \* L'adsorption des macromolécules.

- \* La polycondensation de la couche adsorbée.

### II.6-1 Adsorption des macromolécules :

C'est un phénomène de rétention d'un corps par un milieu dû à l'existence d'un champ de force d'interactions réciproques.

Plusieurs études dans ce domaine ont été publiées, ainsi S. BAKLOUTI (16) a étudié l'influence de l'adsorption sur le transfert de solvant en ultrafiltration dans le but de rechercher une loi cinétique d'adsorption ainsi que l'influence de ce phénomène sur la résistance hydraulique de la membrane.

L'influence de l'adsorption dépend de plusieurs paramètres telsque :

- \* Nature de la membrane
- \* Nature du soluté
- \* La concentration de la solution à ultrafiltrer
- \* Le temps d'ultrafiltration
- \* Le pH de la solution à ultrafiltrer
- \* La force ionique de la solution à ultrafiltrer

Cependant aucune loi n'a pu mettre en évidence et relier la variation de la résistance hydraulique de la membrane à ces divers paramètres.

P. AIMAR [14] a étudié un exemple de mécanisme de colmatage et il a constaté que le phénomène de polarisation de concentration joue probablement vis-à-vis du flux un rôle d'amortisseur des effets du colmatage, et la capacité d'amortir le colmatage est d'autant plus grande que le facteur de polarisation est élevé.

La résistance hydraulique de la couche adsorbée varie en fonction du temps selon une relation formulée par Sanchez et col. lors de l'ultrafiltration de BSA à différents pH à l'aide de la membrane IRIS 3038.

$$R_a = R_{ac} [1 - q \exp(-p C^x t)] \quad (II-10)$$

où

$R_{ac}$  : résistance adsorbée à l'équilibre qui dépend de la concentration à la membrane  $C$ ,

$p, q, x$  : sont des coefficients qui dépendent du pH de la solution.

$R_a$  dépend des conditions de l'environnement physico-chimique du soluté et de la nature de la membrane utilisée.

### III ETUDES ANTERIEURES SUR L'ULTRAFILTRATION DES EAUX DE LAVAGE DE POISSON

Les premières tentatives de récupération des protéines solubles de poisson dans les eaux de lavage par ultrafiltration ont été conduites au Japon en 1979.

Ces protéines solubles représentent 25 % de la masse protéique totale du poisson, elles sont actuellement perdues dans les eaux de lavage dont les teneurs en protéines sont de l'ordre de 0,5 % .

La récupération par ultrafiltration de ces protéines peut présenter un triple intérêt :

- \* Un abattement substantiel de la charge polluante organique rejetée par la chaîne de fabrication,

- \* Une possibilité de valorisation de ces protéines intéressantes notamment pour leurs propriétés fonctionnelles et leurs qualités organoléptiques.

- \* Une possibilité de recyclage partiel des eaux de lavage épurées.

Différentes études ont été entreprises dans ce domaine :

En 1980, CHAO et Coll. [13] font état d'essais d'ultrafiltration d'effluents de cuisson de crabe bleu avec des modules ROMICON à fibres creuses PM 50 à 51 °C. Le flux de perméat décroît de 62 à 27 l/h m<sup>2</sup> en trois heures, avec une pression transmembranaire moyenne de 1,44 bar lors de la concentration d'un batch de 200 à 20 litres.

CIVITI et coll. [13], ont étudié en 1981 l'effet de la température et du pH sur les protéines et les huiles récupérées à partir des déchets



sanguins de poisson par coagulation à 65 °C et à pH 5,6 - 5,9 où la récupération a été maximale.

BIN ABU et Coll. [13], ont publié en 1984 une étude sur la clarification par ultrafiltration d'eaux servant au transport hydraulique de hareng en utilisant des membranes AMICON DIAFLO PM10 montées dans un petit module de 40 cm<sup>2</sup>.

En 1984 aussi, MIYATA a fait 80 essais de traitement d'eaux de premier lavage de poisson à chair rouge (sardine, ...) contenant 2 à 9 g/l de protéines solubles. Le taux de séparation de ces protéines est estimé à 90 %; il a utilisé pour cela un module tubulaire en acétate de cellulose la surface mise en contact est de 0,18 m<sup>2</sup> sous 0,49 MPa à une température inférieure à 10 °C et la vitesse de recirculation tangentielle varie de 0,6 à 0,9 m/s; le débit de perméat est de 1,8 l/mn.

Les premiers travaux américains sur le sujet sont évoqués par GREEN et Coll. en 1984. Leur objectif principal était de réduire les besoins en eau du procédé en recyclant les eaux de lavage après ultrafiltration en utilisant des fibres creuses (ROMICON 50 000 D) agencées en série.

En 1985, différents essais ont été effectués, citons entre autres :

Les travaux de K.A. ALMAS [15] pour traiter les eaux de cuisson de crevettes et pour régénérer des saumures de conservation des poissons à bord des bateaux.

Les essais de CHEN et ZALL [16] pour concentrer et fractionner les protéines de viscères de clam par ultrafiltration avec un système AMICON TCF10 équipé de membranes PM10, PM30 ou XM50 à 2 et 20 °C.

Les débits de perméat se situent entre 30 et 50 l/h m<sup>2</sup> (initialement étaient de 60 à 170 l/h m<sup>2</sup>) pour un facteur de concentration de 10.

Depuis, WATANABE et coll. [13] ont essayé une membrane dynamique formée sur un support en céramique microporeux. Près de 100 % des protéines solubles de poids moléculaire supérieur à 10 000 D sont ainsi récupérées.

L'essai a duré 18 heures sous 8,2 bar avec une vitesse tangentielle de 1,4 cm/s. le débit de perméat décroît de 50 à 14,4 l/h m<sup>2</sup> et le facteur de concentration volumique est de 14 environ.

Une publication russe, relative à la purification d'eaux de décongélation de poisson par ultrafiltration sur membranes tubulaires en acétate de cellulose, est apparue. Les débits de perméat obtenus sont de l'ordre de 55 l/h m<sup>2</sup> sous 2,5 bars avec une vitesse moyenne d'écoulement dans les tubes de 5 m/s.

En 1987, JAOUEN et coll. ont étudié l'optimisation d'un procédé à membrane pour le traitement d'eaux de lavage de pulpe de poisson où sont testées différents types de membranes minérales ou organiques en traitant l'importance du phénomène d'adsorption [17] [18].

K. DENDENE [39] a étudié récemment l'optimisation du procédé d'ultrafiltration pour la récupération des protéines des eaux de lavage de poissons, en s'intéressant plus particulièrement à l'influence de l'épaisseur de la veine fluide et la détermination du coefficient de transfert  $k$ .

AMELIORATION DES PERFORMANCES DE  
L'ULTRAFILTRATION



En plus des phénomènes intrinsèques de la membrane, densité et répartition des pores, résistance qu'oppose la membrane au passage des solutés, etc .... nous pouvons également évoquer dans l'ultrafiltration d'autres phénomènes extrinsèques, modification de la perméabilité, de la permselectivité voire même de la nature de la membrane due à l'accumulation des solutés à la surface de celle-ci lorsque le solvant la traverse.

Le phénomène de polarisation de concentration et le colmatage diminuent toujours l'efficacité des séparations et ils sont jusqu'à présent assez mal compris. c'est pour cette raison que leurs élimination complète est difficile à réaliser.

Cependant quand le problème ne provient pas du colmatage irréversible, des moyens sont utilisés pour y remédier; ils visent à réduire simultanément l'importance de ces deux phénomènes (polarisation de concentration et colmatage réversible) et de leurs effets en favorisant la diffusion ou le départ des solutés accumulés à la surface de la membrane.

Plusieurs études ont été réalisées pour essayer d'éviter cette diminution du flux de filtrat en effectuant des essais utilisant des techniques telles que :

- \* Agitation.
- \* augmentation de la vitesse tangentielle.
- \* l'utilisation de promoteurs de turbulence:
  - promoteurs fixes (grille, ...).
  - promoteurs mobiles (lit fluidisé, ...).
  - les ultrasons.
  - débits pulsés.
  - modules tournants.
  - champ électrique.

L'utilisation de ces promoteurs nécessite un apport d'énergie, il est donc nécessaire d'étudier l'aspect économique de l'opération pour voir la rentabilité de celle-ci.

## I. PROMOTEURS DE TURBULENCE :

### I.1 PROMOTEURS FIXES :

Ce sont généralement des grilles de métal déployé placées parallèlement à la membrane. Ces grilles, obtenues par découpage et étirage d'une tôle en inox, sont placées dans les sens indiqués par les schémas (Fig. N°1 et N°2).

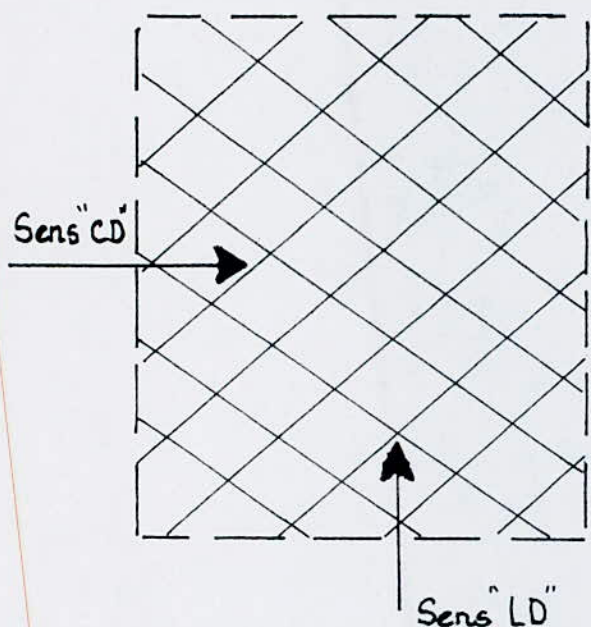


Fig. N°1 Promoteur de turbulence  
(vue de face)

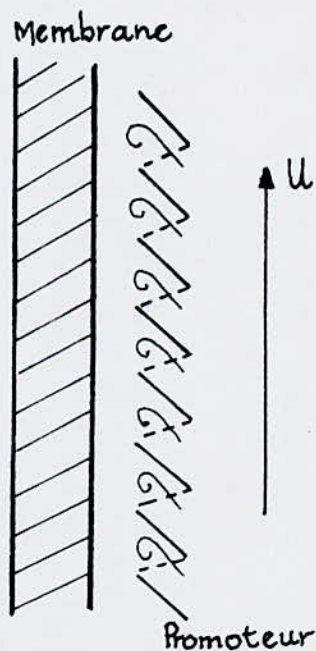


Fig. N°2 Promoteur de turbulence  
(vue en coupe)

Ces promoteurs dits statiques ont reçu davantage d'attentions. Par exemple, SHEN et PROBSTEIN [19] ont étudié la promotion de turbulence en se basant sur les travaux de SONIN et ISAACSON qui ont traité de façon plus quantitative l'intérêt de la promotion en essayant d'optimiser le procédé d'électrodialyse d'un point de vue économique.

POYEN et coll. [20] ont fait une étude quantitative pour une optimisation du procédé sur le plan hydrodynamique traitant un tensio-actif en solution organique dans une cellule plane. Ils mettent en évidence l'influence du maillage et la distance grille-membrane ainsi que le sens de disposition des grilles.

SCHLUMPF et coll. [21] ont présenté un travail expérimental portant sur un type particulier de promoteur de 0,6 mm d'épaisseur (grille en inox) disposée selon la diagonale de la maille (CD ou LD) par rapport à l'écoulement du fluide. Ils ont montré, lors d'une autre étude sur maquette, le rôle joué par ces grilles et l'importance de leur orientation sur la turbulence locale.

MAMERI [22] a utilisé deux types de promoteurs : tige torsadée et un tube creux fermé à une extrémité dont la paroi est percée de trous, avec des membranes tubulaires à parois lisses ou torsadées. Il est arrivé à la conclusion suivante : il est possible d'améliorer sensiblement le flux de perméat et de diminuer de façon notable le coût du procédé en utilisant la relation établie par SHEN et PROBSTEIN.

#### **I-2. PROMOTEURS MOBILES :**

HENRI RAKOTOARISOA HERIVOLA [23] a étudié l'influence d'un promoteur de turbulence fluidisé en ultrafiltration. Il a constaté que les



particules solides en agissant comme des promoteurs de turbulence dans la colonne d'ultrafiltration permettent un accroissement sensible du transfert de matières à différents niveaux :

- \* Amélioration notable du coefficient de transfert de matière fluide-paroi par réduction de l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle.

- \* Nettoyage continu des dépôts protéiques susceptibles de se former sur la paroi.

- \* Réduction du colmatage en surface de la membrane.

Au plan énergétique, l'ultrafiltration avec lit fluidisé est trois fois plus meilleure que sans ce dernier.

MONTLAHUC et coll.[24] ont fluidisé des billes de verre de 3 mm dans une membrane minérale tubulaire placée verticalement. Ils obtiennent sur lait écrémé un débit de filtrat dix à vingt fois supérieur à celui observé en absence de billes.

### I-3 DEBITS PULSES :

L'utilisation d'un débit d'alimentation pulsé permet d'augmenter le débit de perméat. cette augmentation est fonction du paramètre  $F.V/Q_b$  où  $F$  désigne la fréquence des pulsations,  $V$  le volume pulsé et  $Q_b$  le débit moyen d'alimentation.

Ainsi R. BEN AMAR et coll.[25] ont constaté une augmentation du débit de perméat jusqu'à un maximum de 70 % dans le cas du lait et 140 % dans le cas du vin.

#### I-4 ULTRASONS : [26]

L'efficacité de ces ultrasons (ondes ultrasoniques), pour réduire le phénomène de polarisation de concentration dans les procédés d'ultrafiltration, est remarquable, puisque pour une pression transmembranaire donnée, le flux de perméat augmente de 1700 % par rapport à un flux déterminé en travaillant dans des conditions normales.

#### I-5 CHAMP ELECTRIQUE : [27] [28] [29] [30] [31] [31]

D'autres chercheurs se sont penchés sur l'application d'un champ électrique pour voir l'intérêt et le rôle de ce champ en ultrafiltration ainsi qu'en microfiltration.

Le processus appelé électro-ultrafiltration consiste à appliquer un champ électrique perpendiculaire à l'écoulement du fluide exerçant ainsi une force électrophorétique opposée à celle due à la chute de pression transmembranaire. On réduit ainsi l'ampleur de la polarisation et donc la résistance au transfert de matière.

*PROPRIETES DES PROTEINES*



Les protéines sont des macromolécules complexes qui peuvent constituer 50 % ou plus du poids sec des cellules vivantes. Elles jouent un rôle fondamental dans la structure et la fonction des cellules. De nombreuses protéines ont été isolées et purifiées et leur masse molaire varie d'environ 5000 à quelques millions de Daltons.

Ces biopolymères sont constitués de carbone, hydrogène, oxygène, azote et la plupart du temps de soufre. certains d'entre elles contiennent également du fer, du cuivre, du phosphore ou du zinc.

## I. SOLUBILITE DES PROTEINES :

D'un point de vue pratique, les données sur les caractéristiques de solubilité sont très utiles pour la détermination des conditions optimum d'extraction et de purification des protéines à partir de sources naturelles et pour la séparation de fractions protéiques.

Pour se solubiliser, une protéine sera amenée à interagir autant que possible avec le solvant (liaison hydrogène, interactions dipôle-dipôle et ioniques). Il en résulte que de nombreux facteurs comme le pH, les sels neutres, les solvants organiques vont influencer le phénomène :

### I.1 INFLUENCE DU pH : [33]

Pour des valeurs de pH supérieures ou inférieures au point isoélectrique, la protéine porte une charge négative ou positive et les molécules d'eau interagissent avec ces charges contribuant ainsi à sa solubilisation. L'allure générale des courbes de solubilité en fonction du pH est schématisée sur la figure N°1.

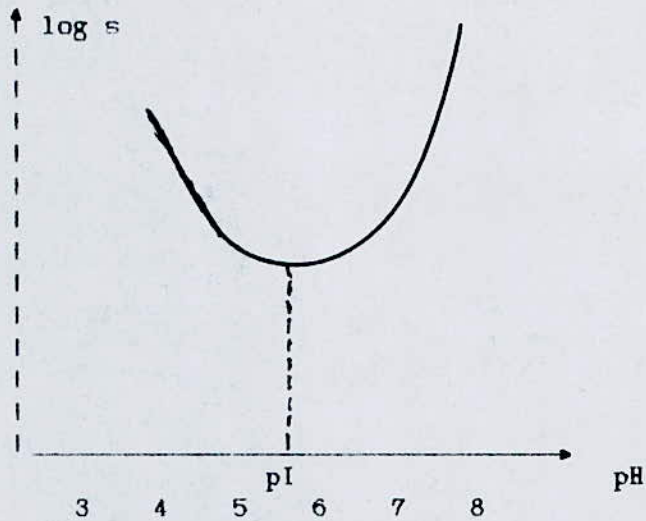


Fig. N°1 Influence du pH sur la solubilité d'une protéine

### 1.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE : [34]

(à pH et force ionique constants)

L'élévation thermique est un facteur de dénaturation des protéines qui les rend le plus souvent insolubles. En dessous de 40 °C, la température favorise la solubilité de certaines protéines.

### 1.3 INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE $\mu$ : [34] [35]

L'expression de la force ionique étant :

$$\mu = \sum C_i Z_i^2$$

où  $C_i$  : Concentration de chaque ion

$Z_i$  : Valence de chaque ion.

Les protéines sont généralement solubles à faible force ionique alors qu'à force ionique élevée (lorsque la concentration en sels augmente), elles précipitent. La figure N°2 montre pour un pH donné l'influence de la concentration saline sur la solubilité d'une protéine ( $S_0$  : solubilité quand  $\mu = 0$ )

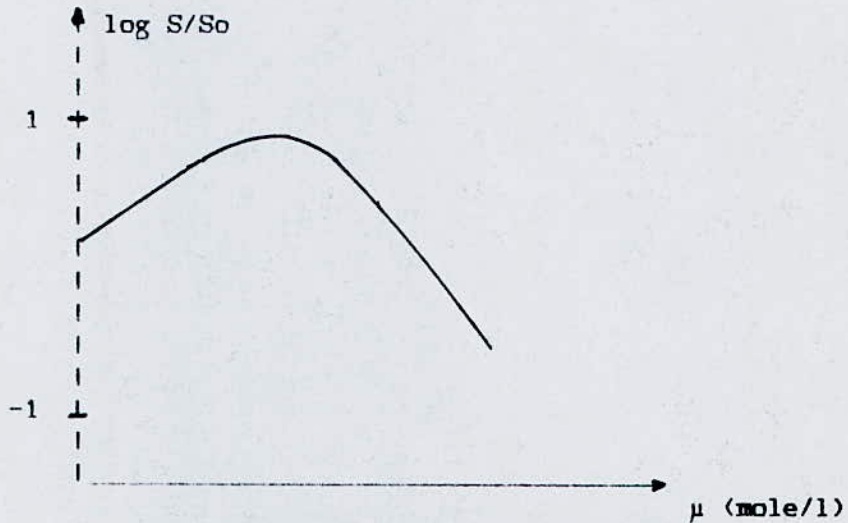


Fig N°2 Influence de la force ionique sur la solubilité d'une protéine

#### 1.4 INFLUENCE DES SOLVANTS : [33] [34]

Les protéines sont insolubles dans les solvants organiques. L'addition de certains solvants (Ethanol, acétone, ...) à une solution aqueuse de protéine abaisse la constante diélectrique du milieu.

Toutefois, certaines protéines restent solubles à des pourcentages relativement élevés en solvants organiques.



## **1.5 INFLUENCE DES AGENTS CHIMIQUES DENATURANTS : [34]**

Certains réactifs dénaturants provoquent la précipitation des protéines. Le plus utilisé est l'acide trichloracétique à des proportions atteignant 5 % du mélange.

## **II. PROTEINES ALIMENTAIRES :**

La qualité, la valeur ou l'équilibre d'une protéine alimentaire dépendent de la nature et des quantités des acides aminés qu'elle contient et représentent une mesure de l'efficacité avec laquelle l'organisme peut utiliser la protéine.

Les protéines animales sont généralement de meilleure qualité que celles d'origine végétale (Tableau II-1).

Des chercheurs ont tenté récemment d'obtenir la production, par des micro-organismes, des protéines utilisables en alimentation humaine ou animale. Par ailleurs, les progrès récents dans le domaine des biotechnologies, qu'il s'agisse par exemple des cultures de cellules ou des méthodes du génie génétique permettent également d'envisager une augmentation des ressources protéiques, ainsi qu'une amélioration des propriétés, notamment nutritionnelles, des protéines alimentaires.

Les propriétés fonctionnelles des protéines alimentaires peuvent être classées en trois groupes principaux :

\* Propriétés d'hydratation (adsorption et rétention d'eau, la mouillabilité, le gonflement, l'adhésion, la dispersibilité, la solubilité et la viscosité) dépendant des interactions protéine-eau.

\* Propriétés dépendant des interactions protéine-protéine.

\* Propriétés de surface, ce groupe concerne la tension superficielle, l'émulsification et les caractéristiques moussantes de la protéine.

Ces groupes ne sont pas totalement indépendants.

La valeur nutritionnelle des poissons et d'autres espèces aquatiques rivalisent avec celle des viandes (volaille comprise) et des corps du même groupe d'aliments comme eux. Ce sont des aliments très riches en protéide, 100 g nets de poisson sans déchets sont équivalents à 100 g nets de viande ou de deux (02) oeufs [36].

Les poissons sont également très intéressants par leur apport en minéraux (iode, phosphore, fer) et en vitamines, principalement celles du groupe B. On retrouve les vitamines A et B surtout dans leur foies.

D'après A. WIBOUT [36], la sardine (fraîche) contient 73 % en eau, 23 en protéides et 2,33 % en lipides; par contre le veau contient 71 %, 20 % en protéides et 8,10 % en lipides : la faible teneur en graisse de la sardine confère un avantage sur la viande (veau) et même les oeufs qui sont deux à trois fois plus gras.

TABLEAU II-1. Composition en acides aminés indispensables et valeur nutritionnelle de divers aliments protéiques [33]

|                                                        | oeuf de poule | viande (boeuf) | poisson (diverses especes) | grain de blé | grain de riz(brun) | grain de soja |
|--------------------------------------------------------|---------------|----------------|----------------------------|--------------|--------------------|---------------|
| Histidine                                              | 22            | 34             | 35                         | 25           | 26                 | 28            |
| Isoleucine                                             | 54            | 48             | 48                         | 35           | 40                 | 50            |
| Leucine                                                | 86            | 81             | 77                         | 72           | 86                 | 85            |
| Lysine                                                 | 70            | 89             | 91                         | 31           | 40                 | 70            |
| Methionine + Cysteine                                  | 57            | 40             | 40                         | 43           | 36                 | 28            |
| Phenylalanine+tyrosine                                 | 93            | 80             | 76                         | 80           | 91                 | 88            |
| Threonine                                              | 47            | 45             | 46                         | 31           | 41                 | 42            |
| Tryptophane                                            | 17            | 11             | 11                         | 12           | 13                 | 14            |
| Valine                                                 | 66            | 50             | 61                         | 47           | 58                 | 53            |
| Total des acides aminés<br>sans l'histidine(mg/g.prot) | 490           | 445            | 450                        | 351          | 405                | 430           |
| Teneur en protéine (% P/P)                             | 12            | 18             | 19                         | 12           | 7,5                | 40            |



### III. DOSAGE DES PROTEINES :

Plusieurs méthodes de dosage des protéines sont mises en évidence telles que : la détermination du poids sec, la détermination de l'azote protéique et les méthodes colorimétriques (méthode du Biuret, méthode de Folin et la méthode de Lowery) [34].

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la méthode du Biuret. Elle se fait par la mesure de la densité optique du composé coloré obtenu par réaction entre l'ion cuivrique et polypeptide comprenant au moins quatre liaisons peptidiques. C'est une réaction peu sensible.

Soulignons que le choix de la méthode de dosage [37][38] dépendra de la nature du produit, de l'utilisation des résultats, des moyens disponibles d'analyse et du nombre d'échantillons à traiter.

*PARTIE EXPERIMENTALE*

## I. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

### I.1 DISPOSITIF DE L'ULTRAFILTRATION :

Le montage représenté sur le schéma N°1 comporte :

- une cellule d'ultrafiltration,
- un système d'alimentation par une pompe doseuse,
- Un circuit de recirculation comportant une pompe centrifuge, un échangeur de chaleur (cryostat), un débitmètre et des prises de pression (P1 et P2) qui permettent de mesurer les pertes de charge pour toute la cellule ainsi que la pression transmembranaire,
- une bouche d'évacuation de la solution protéique du circuit (vidange)

#### I.1-1 Cellule :

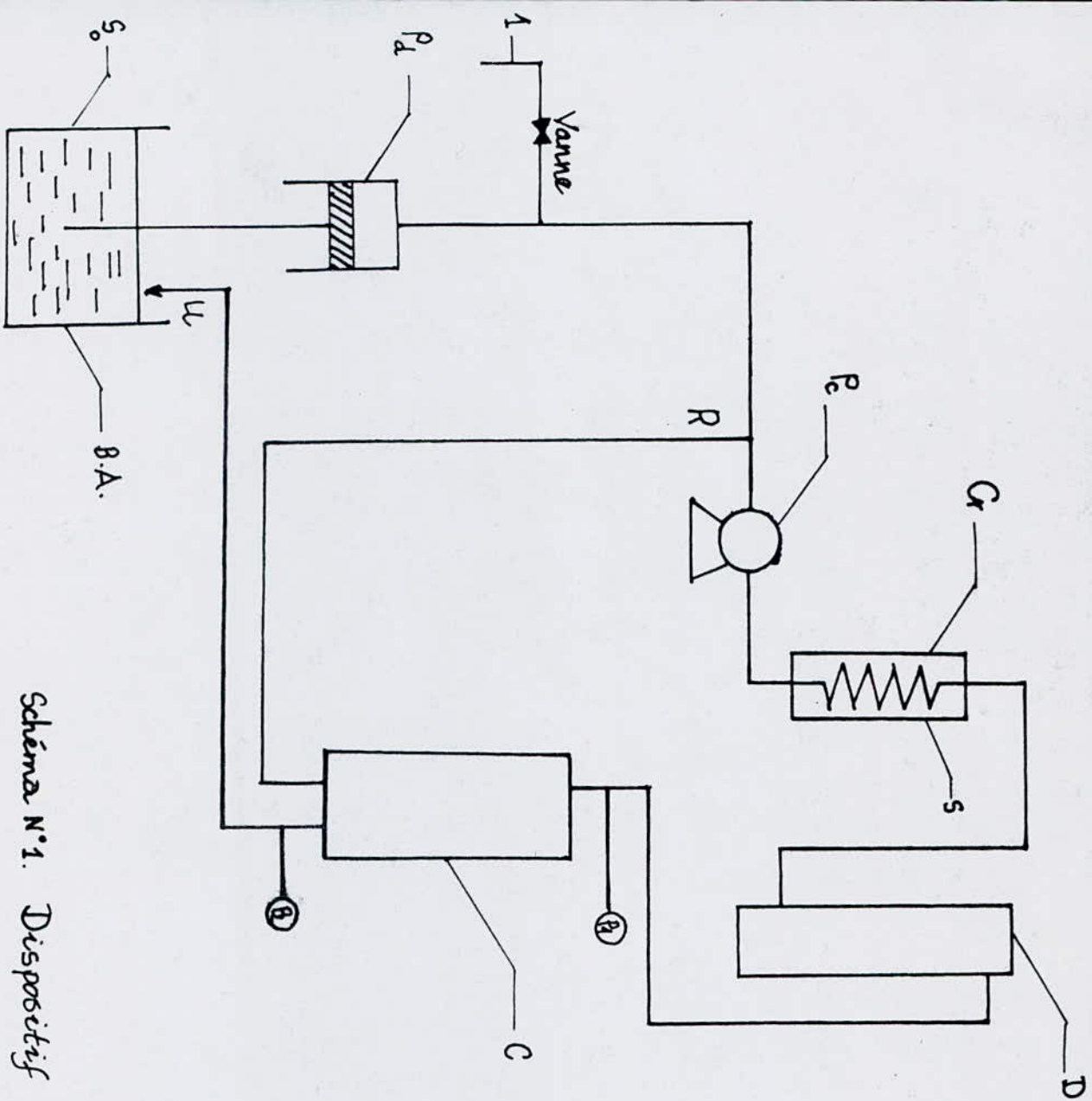
C'est une cellule rectangulaire en plexiglass à deux compartiments séparés par la membrane. Celle-ci, de type IRIS 3038 de Rhône Poulenc (seuil de coupure 20 000 Daltons), a une surface active de l'ordre de 56 cm<sup>2</sup> et est supportée par un support poreux. Des joints en teflon permettent d'obtenir des épaisseurs de veine fluide (notées evf) variables.

(voir schéma N°2)

#### I.1-2 Promoteur :

Il est constitué par une grille en plastique placée parallèlement à la membrane et disposée comme indiqué sur le schéma N°2 , avec une épaisseur d'environ 1 mm. La distance grille-membrane est fixée par des joints en teflon.





Schema N°1. Dispositif d'ultrafiltration

|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| BA             | Bac d'alimentation        |
| S <sub>0</sub> | Solution à traiter        |
| Pd             | Pompe doseuse             |
| P              | Pompe Centrifuge          |
| Gr             | Bypass                    |
| S              | Serpentin                 |
| D              | Débitmètre                |
| C              | Cellule d'ultrafiltration |
| U              | Ultrafiltrat              |
| R              | Rétentat                  |
| P <sub>1</sub> | Pression d'entrée         |
| P <sub>2</sub> | Pression de sortie        |
| 1              | Vidange                   |

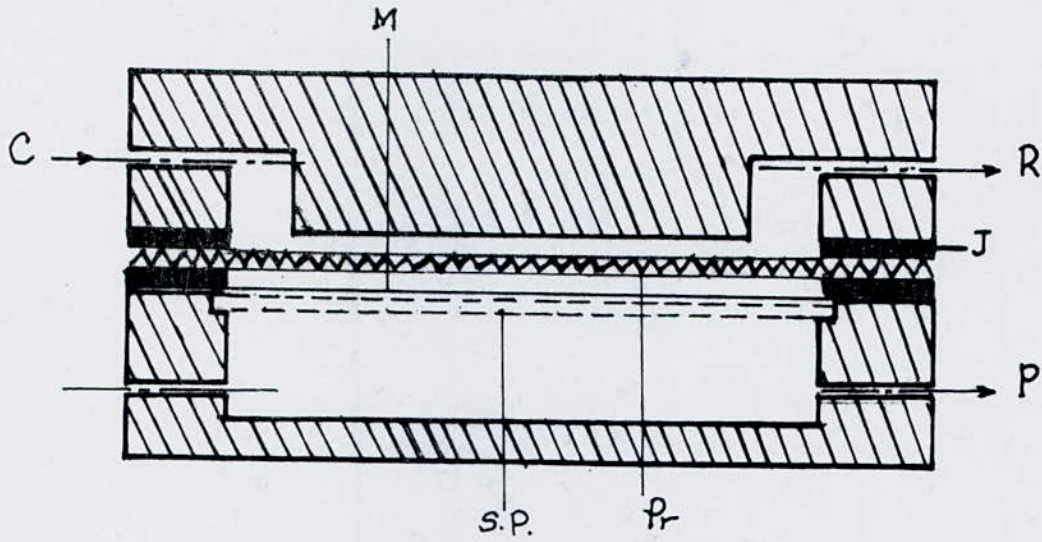


Schéma N°2 Cellule d'ultrafiltration

C : charge

M : membrane

J : joint en teflon

P : perméat

Pr : promoteur

R : rétentat

S.P. : support poreux

## 1.2 ECHANTILLON :

Lors du traitement du poisson à la conserverie de Dellys, de grandes quantités d'eau sont consommées, en particulier à la troisième étape où la sardine, après saumuration dans des bacs de saumure à 25 % de NaCl (on renouvelle la saumure deux fois par jour), est lavée à part et les déchets sont entraînés par pression d'eau.

Donc le prélèvement a été effectué à l'étatage-viscération dans des boîtes en plastique propres. L'échantillon est conservé, en présence de morceaux de glace, dans une glacière par ajouts de l'azotate de sodium empêchant tout développement de flore bactérienne.

L'effluent a subi, au laboratoire, une centrifugation (20 000 tr/mn pendant 15 mn et à une température de 16 °C) afin d'éliminer les matières grasses qui ont la réputation d'être très colmatantes vis à vis des membranes d'ultrafiltration.

### 1.2-1 Caractéristiques :

Les caractéristiques moyennes des eaux de lavage de poissonnerie après centrifugation sont les suivantes :

- protéines solubles : 5,585 g/l
- matières en suspension : 8,94 g/l
- DCO : de l'ordre de 30000  $\text{mgO}_2/\text{l}$
- pH : 7,01
- Température : 20 °C



### I.3 MODE OPERATOIRE :

#### I.3-1 Courbes solvants :

Pour tracer la courbe solvant pour une membrane neuve, on suit la démarche suivante :

- rincer la membrane avec de l'eau et placer celle-ci dans le dispositif.
- remplir le système avec du solvant (eau) et laisser tourner le système à débit et pression constants (300 l/h, 1,7 bars) pendant une heure.
- revenir à un (01) bar et après Dix minutes environ, faire un empotage (c'est à dire pour un certain volume, on note le temps correspondant) pour différentes pressions transmémbranaires.

La courbe solvant est obtenue en portant  $J_v$  en fonction de  $\Delta P$ , qui est une droite linéaire [6] :

$$J_v = \frac{V'}{t.S} \quad \text{en l/h.m}^2$$

avec  $V'$  : volume prélevé à l'empotage

$t$  : temps correspondant

$S$  : surface active de la membrane

La perméabilité de la membrane neuve est donnée par :

$$L_p = J_v / \Delta P \quad \text{en l/h.m}^2.\text{bar}$$

Le calcul a donné la valeur de 545,45 l/h.m<sup>2</sup>.bar (fig.N°1)

Après chaque opération d'ultrafiltration, on fait le calcul de la perméabilité de la membrane, en procédant de la même façon que précédemment,

néanmoins il faut laver le circuit avec de l'eau pendant 15 minutes environ avant de faire des mesures de flux de solvant par empotage.

Le calcul de la perméabilité au solvant, après ultrafiltration de la solution protéique pendant trois heures, a donné la valeur de  $L_p = 105,26$  l/h.m<sup>2</sup>.bar (fig. N°1).

On peut expliquer cette chute de perméabilité par le colmatage de membrane (les protéines présentent une grande affinité pour le polyacrylonitrile) et par une adsorption additionnelle due à la très forte concentration accumulée au voisinage de la membrane suite aux phénomènes de polarisation.

### **I.3-2 Essai d'adsorption :**

Pour tous les essais d'adsorption, on procède comme suit :

- rincer la membrane à l'eau courante pour éliminer la glycérine (à 3 %, dans laquelle la membrane a été conservée afin d'éviter le problème de déshydratation).
- placer la membrane dans la cellule.
- placer la cellule dans le dispositif d'ultrafiltration.
- remplir le système avec de l'eau (solvant) et laisser tourner le système à débit et pression maxima (300 l/h et 1,7 bar) pendant une heure (afin d'obtenir des résultats reproductibles lors de l'établissement de la courbe solvant).

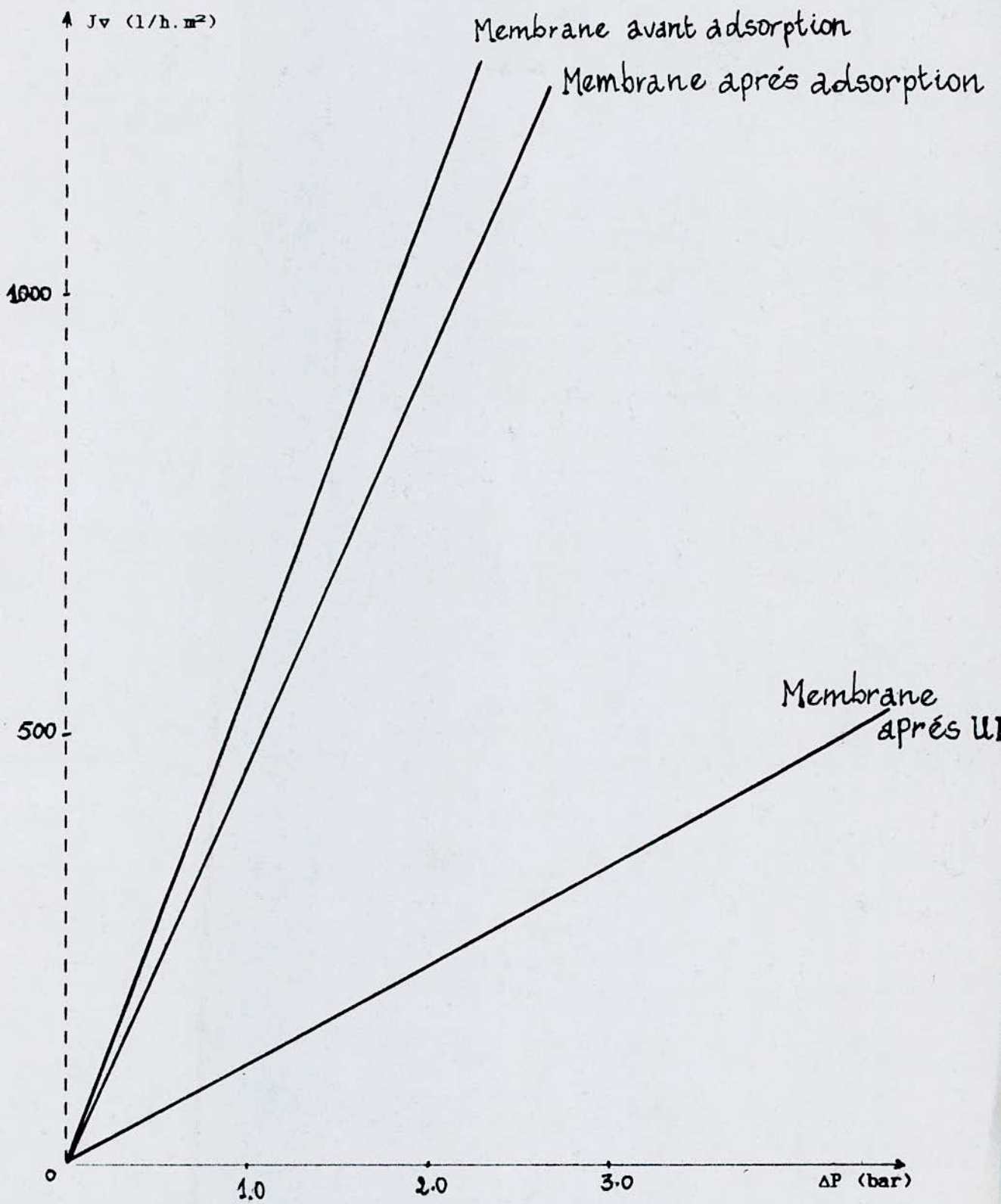


Fig. N°1- Essai d'adsorption



- vidanger le dispositif de l'eau, remplir de nouveau le compartiment aval de la cellule pour la solution à traiter pour un temps de contact de l'ordre de 24 heures.
- après ce temps, déterminer le flux de perméat, à différentes pressions transmembranaire fixées, par empotage.

La perméabilité de membrane adsorbée est de 464,28 l/h.m<sup>2</sup>.bar (fig.N°1)

Ce calcul nous permet de vérifier l'effet de l'adsorption des protéines sur une telle membrane (partie ultrafiltration).

Il nous est donc impossible de travailler avec la même membrane; on a cependant été conduit à changer de membrane et refaire les mêmes essais d'adsorption afin d'opérer à perméabilité initiale constante.

### I.3-3 Ultrafiltration de la solution protéique :

Nous avons mis en route l'installation toujours selon la même procédure, à savoir :

- fixer un débit de recirculation,
- calculer ensuite le flux de perméat (par empotage) en faisant varier la pression transmembranaire,
- refaire la même expérience pour différents débits de recirculation  $Q_v$ .

Nous avons recyclé le perméat et le rétentat de façon à maintenir la concentration de la charge constante.

Une grille en plastique (promoteur de turbulence) et deux différentes épaisseur de la veine fluide ( $evf = 2 \text{ mm}$ ,  $evf = 3 \text{ mm}$ ) ont, dans ce cas, été utilisées.

### **I.3-4 Essai de concentration :**

Dans ce cas, on fixe un volume de la charge à concentrer sans recyclage du perméat en travaillant dans des conditions de pression et de vitesse bien déterminées. Le volume final de concentrat, obtenu après un temps  $t$  de fonctionnement permet le calcul du facteur de concentration volumique :

$$FCV = \frac{\text{volume initial de la charge}}{\text{volume final de concentrat}}$$

et voir à la même occasion les performances sur un tel système.

## **II. RESULTATS ET DISCUSSIONS :**

### **II.1 INFLUENCE DES PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES :**

L'influence de la vitesse et/ou de la pression est étudiée à concentration constante ( $C_0 = 5,585 \text{ g/l}$ ) et avec une membrane correctement nettoyée après chaque essai d'adsorption.

Toutes les expériences ont été réalisées à  $\text{pH} = 7,00$  et à température  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **II.1-1 Influence de la vitesse et de la pression transmembranaire sur le le flux de perméat ( $e_{vf} = 2 \text{ mm}$ ) :**

Agissant sur le flux, la pression constitue en ultrafiltration un paramètre important. Son action sur le flux est toujours assez complexe: linéaire au départ et tend généralement vers une limite qui dépend de plusieurs paramètres, on peut citer : la vitesse de recirculation de la charge, la concentration de la solution à ultrafiltrer, etc ...

Sur le tableau 1, On remarque qu'à chaque fois que la pression augmente, le flux augmente aussi mais devient indépendant de la pression transmembranaire pour une valeur supérieure à  $\Delta P = 1,375$  bar.

Ces résultats sont portés sur la figure N°2 où l'évolution du le flux de perméat est représenté en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta P$ .



Tableau 1 (evf = 2 mm)

$Q_v = 290 \text{ l/h} \rightarrow u = 1,007 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,08 \text{ bar}$

|                             |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P$ (bar)            | 0,425 | 0,560 | 0,765 | 0,960 | 1,355 | 1,65  |
| $J_v$ (l/h.m <sup>2</sup> ) | 19,48 | 20,51 | 22,69 | 24,41 | 26,06 | 26,06 |

$Q_v = 200 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,694 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,05 \text{ bar}$

|                             |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P$ (bar)            | 0,455 | 0,600 | 0,775 | 0,975 | 1,375 | 1,575 |
| $J_v$ (l/h.m <sup>2</sup> ) | 14,83 | 17,37 | 18,54 | 19,68 | 21,19 | 21,19 |

$Q_v = 150 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,521 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,04 \text{ bar}$

|                             |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P$ (bar)            | 0,475 | 0,600 | 0,795 | 0,980 | 1,375 | 1,575 |
| $J_v$ (l/h.m <sup>2</sup> ) | 15,07 | 16,62 | 18,19 | 19,28 | 20,73 | 20,73 |

La figure N°2 nous montre clairement l'effet bénéfique de la vitesse sur le flux de perméat puisqu'elle diminue la tendance à la formation de la couche de polarisation, c'est à dire qu'elle augmente les performances du procédé.

Membrane IRIS 3038. (20 KD)

pH = 7.00 ; T = 20°C

$C_0 = 5.585 \text{ g/l}$  ;  $evf = 2 \text{ mm}$ .

•  $Q_v = 290 \text{ l/h}$  ,  $u = 1,007 \text{ m/s}$

o  $Q_v = 200 \text{ l/h}$  ,  $u = 0,694 \text{ m/s}$

+  $Q_v = 150 \text{ l/h}$  ,  $u = 0,520 \text{ m/s}$

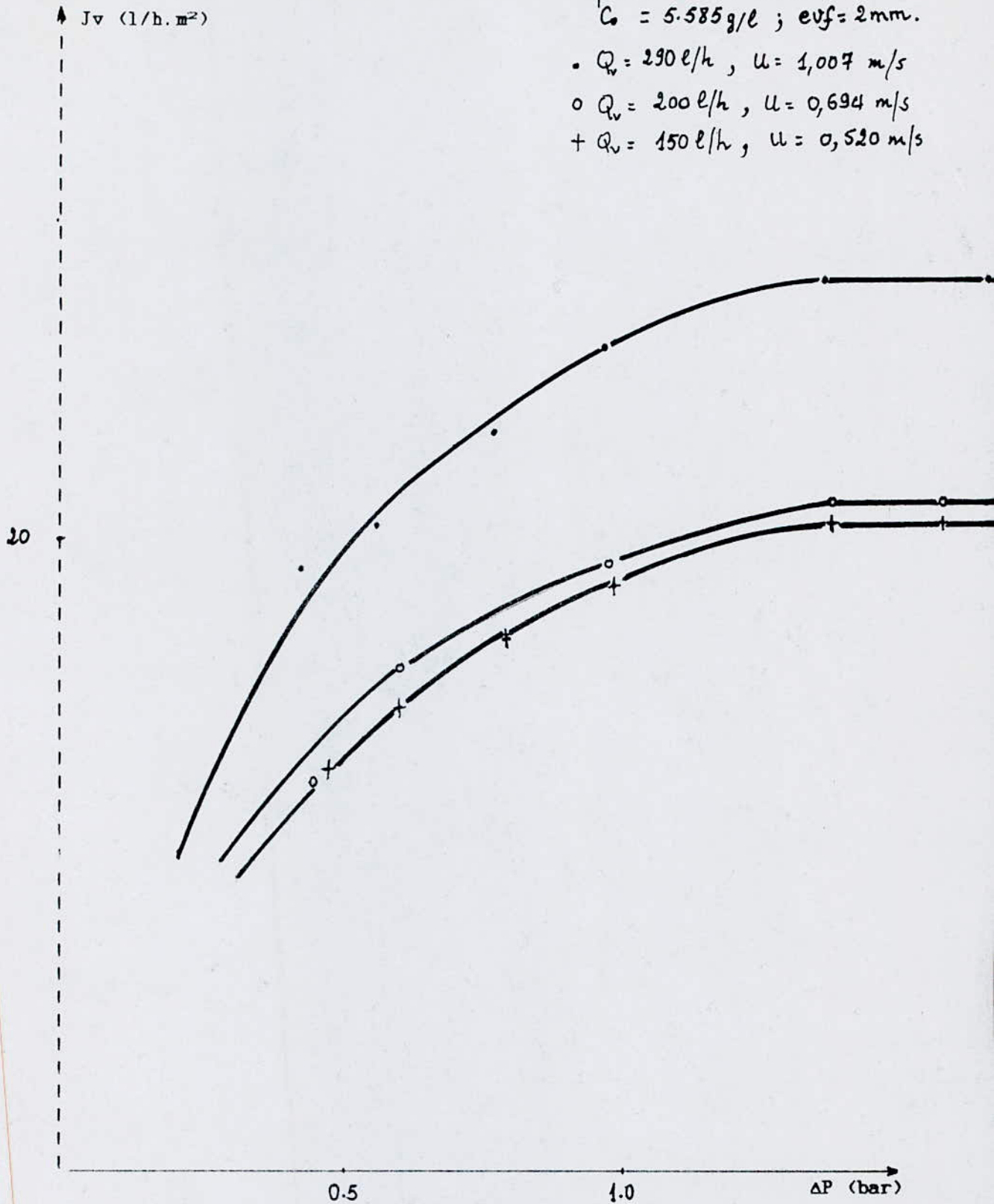


Fig. N°2- Evolution du flux de perméat avec la vitesse de recirculation et la pression transmembranaire.

11.1-2 Influence de l'épaisseur de la veine fluide :

L'étude de l'influence de l'épaisseur de la veine fluide a été faite en utilisant deux épaisseurs ( $e_{vf} = 2 \text{ mm}$  et  $e_{vf} = 3 \text{ mm}$ ).

Les résultats obtenus sont mentionnés sur les tableaux 1 et 2.

Tableau 2 ( $e_{vf} = 3 \text{ mm}$ )

$Q_v = 290 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,671 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,11 \text{ bar}$

|                             |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P$ (bar)            | 0,560 | 0,695 | 0,920 | 1,075 | 1,465 |
| $J_v$ (l/h.m <sup>2</sup> ) | 24,72 | 28,78 | 32,14 | 33,83 | 33,83 |
| R %                         | 34,64 | 33,21 | 26,41 | 41,98 | 42,88 |

$Q_v = 200 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,463 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,09 \text{ bar}$

|                             |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P$ (bar)            | 0,380 | 0,565 | 0,710 | 0,895 | 1,085 | 1,475 |
| $J_v$ (l/h.m <sup>2</sup> ) | 17,53 | 23,81 | 25,71 | 27,55 | 30,13 | 30,13 |
| R %                         | 38,23 | 24,97 | 34,64 | 34,11 | 26,41 | _____ |

$Q_v = 150 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,347 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,09 \text{ bar}$

|                             |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P$ (bar)            | 0,380 | 0,570 | 0,710 | 0,895 | 1,085 | 1,480 |
| $J_v$ (l/h.m <sup>2</sup> ) | 16,07 | 20,30 | 21,91 | 25,37 | 26,42 | 26,42 |
| R %                         | 26,41 | 32,49 | 27,12 | 33,39 | 42,88 | 40,73 |



L'évolution du flux de perméat avec  $\Delta P$  est portée sur la figure N°3, pour l'épaisseur  $evf = 3 \text{ mm}$ . Nous constatons une évolution linéaire du flux de perméat jusqu'à une certaine limite, celle-ci est retardée à chaque fois que la vitesse de recirculation de la charge est augmentée et cela concorde avec les résultats obtenus pour  $evf = 2 \text{ mm}$ .

En comparant les figures N°2 et N°3, on remarque que, pour une vitesse de  $0,347 \text{ m/s}$  ( $evf = 3 \text{ mm}$ ), le flux de perméat est supérieur à celui obtenu pour une vitesse de  $1,002 \text{ m/s}$  ( $evf = 2 \text{ mm}$ ).

On voit, contrairement à la littérature, que l'épaisseur de la veine fluide de  $3 \text{ mm}$  est meilleure que  $evf = 2 \text{ mm}$ . En effet, Schlumpf et col. [21] ont montré que le débit de perméat décroît quand l'épaisseur de la veine fluide augmente et ce d'autant plus que la vitesse dans la cellule est élevée (en utilisant des émulsions huileuses).

#### II.1-3 Influence du promoteur de turbulence ( $evf = 3 \text{ mm}$ ) :

Les promoteurs de turbulence ont pour rôle de diminuer l'importance de la couche de polarisation en créant des turbulences au voisinage de la membrane et de ce fait, ils augmentent le flux de perméat.

Nous nous sommes intéressés à évaluer l'influence du promoteur de turbulence (grille en plastique) sur les performances de l'ultrafiltration.

Les résultats obtenus pour  $evf = 3 \text{ mm}$  sont portés sur le tableau 3.

A l'aide de ces derniers, nous avons tracé la figure N°4 donnant l'évolution du flux de perméat en fonction de  $\Delta P$ .

On remarque sur la figure N°4 une amélioration du flux de perméat, par rapport à celui obtenu sans promoteur de turbulence; à titre d'exemple nous présentons sur la figure N°5 les courbes de polarisation ( $Jv=f(\Delta P)$ ) obtenues avec et sans promoteur pour une vitesse  $u = 0,463 \text{ m/s}$ .

Membrane IRIS 3038 (20 kD)

pH = 7.00 ;  $C_0 = 5.585 \text{ g/l}$  ;

$e_{vf} = 3 \text{ mm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

•  $u = 0.671 \text{ m/s}$

○  $u = 0.463 \text{ m/s}$

+  $u = 0.347 \text{ m/s}$

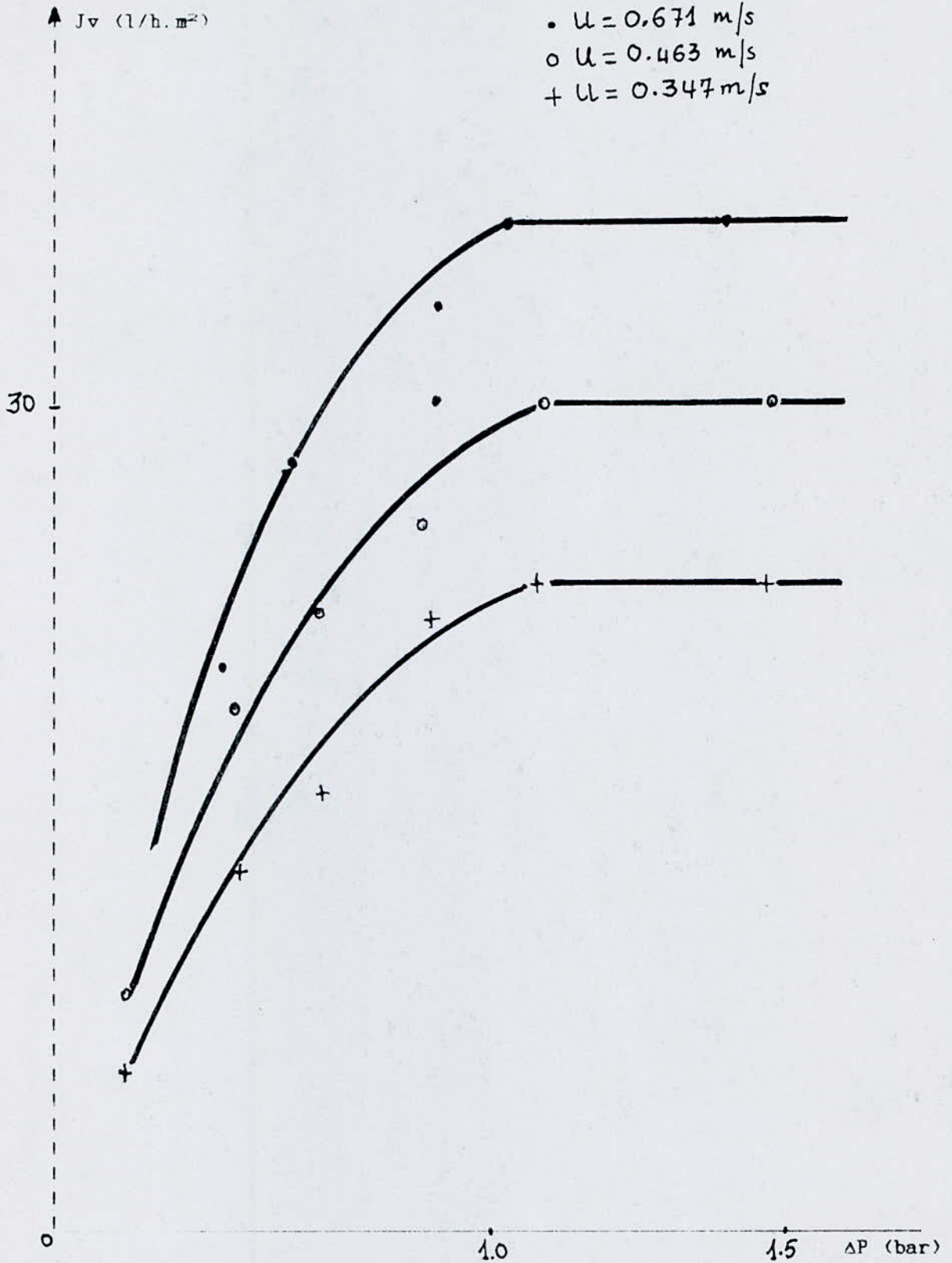


Fig. N°3- Evolution du flux de perméat avec la vitesse de recirculation et la pression transmembranaire.

Membrane IR15 5050 (20 kD)  
pH = 7.00 ;  $C_0 = 5.585 \text{ g/l}$  ;  
e<sub>vf</sub> = 3 mm , T = 20 °C  
(avec promoteur de turbulence).

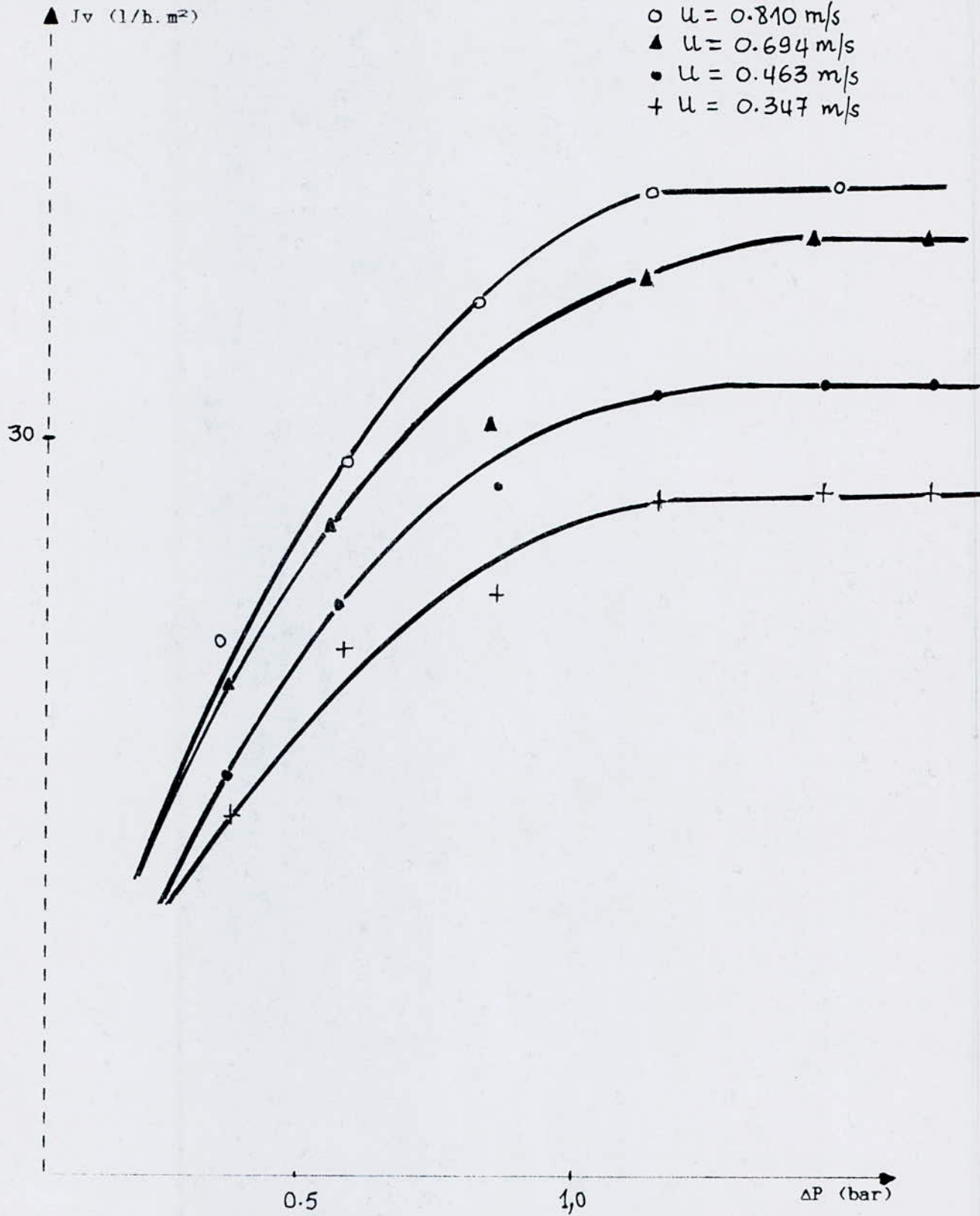


Fig. N°4- Evolution du flux de perméat avec la vitesse de recirculation et la pression transmembranaire.



pH = 7.00 ; T = 20 °C

C<sub>0</sub> = 5,585 g/l, e<sub>vf</sub> = 3 mm

u = 0,463 m/s

- Avec Promoteur
- + Sans Promoteur

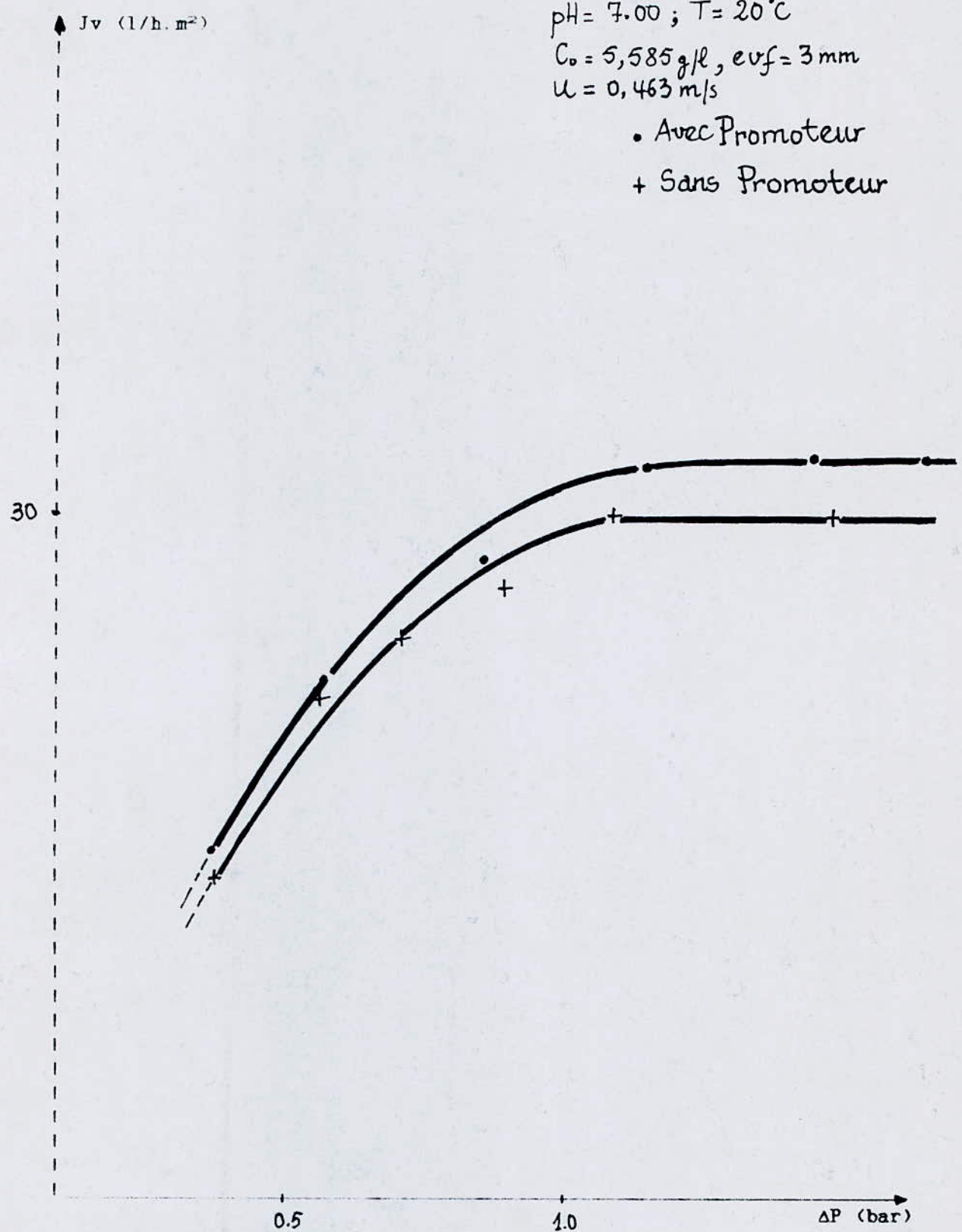


Fig. N°5- Influence du promoteur de turbulence sur les performances de l'ultrafiltration

Tableau 3 (étude avec promoteur de turbulence)

$Q_v = 150 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,347 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,11 \text{ bar}$

|                                |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P \text{ (bar)}$       | 0,390 | 0,580 | 0,855 | 1,145 | 1,440 | 1,635 |
| $J_v \text{ (l/h.m}^2\text{)}$ | 16,92 | 22,69 | 24,73 | 27,95 | 28,36 | 28,36 |

$Q_v = 200 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,463 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,12 \text{ bar}$

|                                |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P \text{ (bar)}$       | 0,390 | 0,575 | 0,855 | 1,140 | 1,440 | 1,635 |
| $J_v \text{ (l/h.m}^2\text{)}$ | 18,20 | 24,41 | 28,36 | 31,62 | 32,14 | 32,14 |

$Q_v = 300 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,694 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,14 \text{ bar}$

|                                |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P \text{ (bar)}$       | 0,375 | 0,560 | 0,840 | 1,130 | 1,415 | 1,620 |
| $J_v \text{ (l/h.m}^2\text{)}$ | 21,43 | 27,16 | 30,61 | 35,71 | 37,09 | 37,09 |

$Q_v = 350 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,810 \text{ m/s} ; \Delta P_r = 0,17 \text{ bar}$

|                                |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta P \text{ (bar)}$       | 0,355 | 0,590 | 0,820 | 1,113 | 1,460 |
| $J_v \text{ (l/h.m}^2\text{)}$ | 23,23 | 29,22 | 34,44 | 38,57 | 38,57 |

Toutefois, sur le tableau 3, nous remarquons une augmentation des pertes de charge avec la croissance de la vitesse de recirculation de la charge

#### II.1-4 Influence de la vitesse et de la pression

sur les pertes de charge :

Les fortes vitesses accroissent fortement les pertes de charge avec la pression. Elles varient linéairement avec le débit de recirculation  $Q_v$  selon une equation de type :

$$\Delta P_r = \alpha Q_v^n$$

où

$$\ln \Delta P_r = \ln \alpha + n \ln Q_v$$

Nous avons porté sur la figure N°6 le logarithme népérien de  $\Delta P_r$  (perte de charge) en fonction du logarithme népérien de  $Q_v$  pour  $\Delta P = 0,140$  bar.

On remarque que la perte de charge est beaucoup plus importante en présence du promoteur de turbulence. En effet, la perte de charge est directement liée à la turbulence supplémentaire provoquée par la grille et toute augmentation de la turbulence augmente  $J_v$ .

#### II.1-5 Influence de la pression sur le taux de rejet observé :

L'évolution de la rétention de la membrane IRIS 3038 (20 KD) à différentes pressions est représentée sur le tableau 2. Nous constatons d'une façon générale une augmentation du taux de rejet ( $R_{obs}$ ) avec la



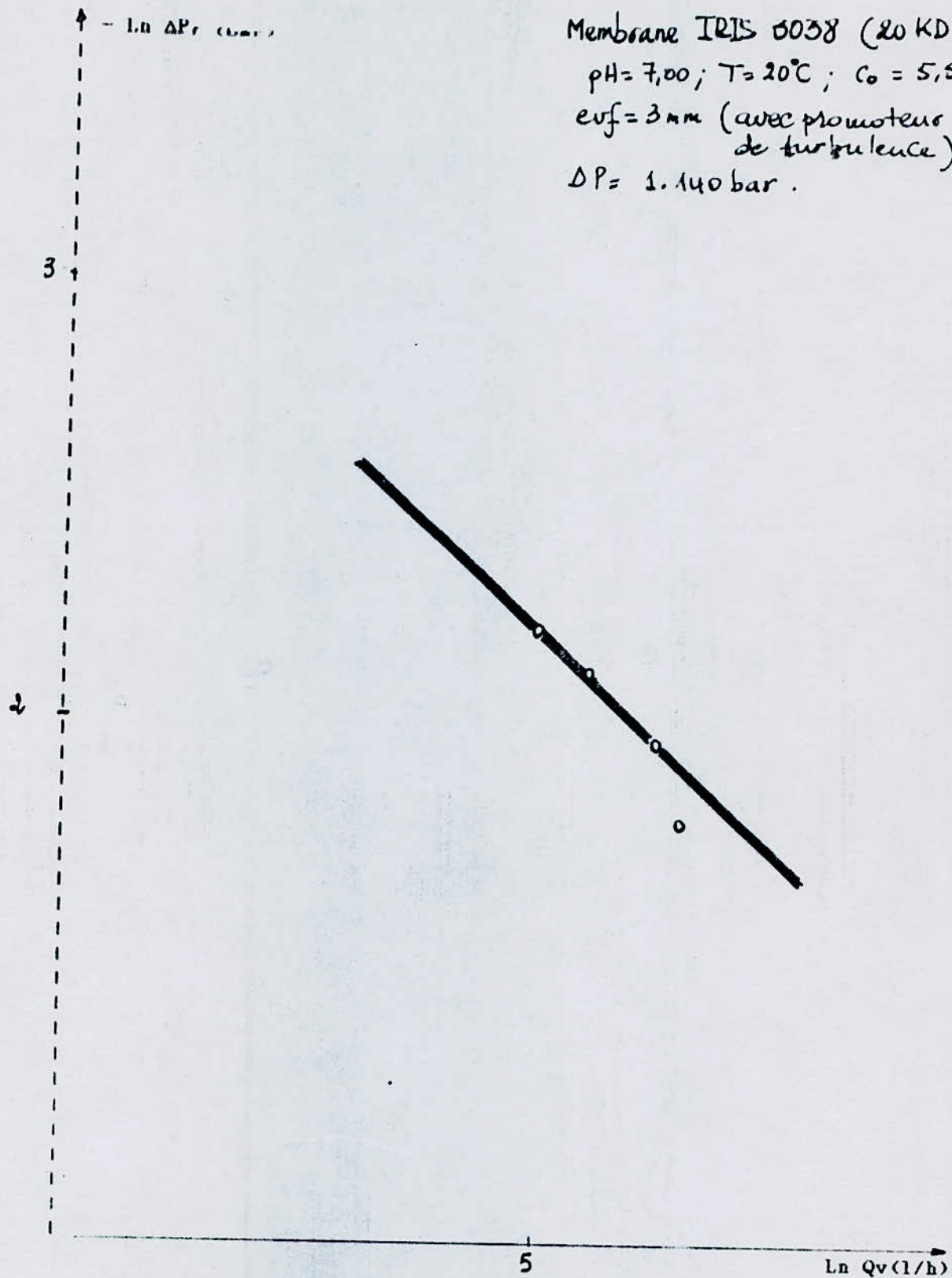


Fig. N°6- Evolution des pertes de charge avec le débit de recirculation.

croissance de  $\Delta P$ . A titre d'exemple, nous présentons la figure N°7 pour une vitesse et une concentration constantes ( $u=0,671$  m/s,  $C_0=5,585$  g/l).

### II.2 ESSAI DE CONCENTRATION DE LA SOLUTION PROTEIQUE :

On a effectué cet essai pour un volume de la charge de trois litres; l'opération a duré quatre heures pour obtenir un concentrat de 1,8 l d'où un facteur de concentration de 1,67. Nous avons constaté une variation du flux de perméat au cours de l'essai de concentration.

cette dernière est portée sur la figure N°8. On observe une chute brutale du flux de perméat (de  $43,83$  l/h.m<sup>2</sup> à  $32,14$  l/h.m<sup>2</sup>) dans les premiers instants de l'opération (25 mn) puis une diminution de moins en moins forte, se terminant par un pseudo-palier très remarquable. Vu le faible facteur de concentration, comparé aux études antérieures [41] [13], nous nous sommes intéressés surtout à analyser le comportement de la membrane ainsi que les interactions possibles entre celui-ci et la solution protéique au fur et à mesure de l'essai de concentration.

### II.3 ASPECT ECONOMIQUE :

SHEN et PROBSTEIN [19] calculent la dépense globale par unité de temps  $K$  en prenant compte :

- l'investissement en capital, supposé en première approximation proportionnel à la surface  $S$  de la membrane,
- le coût du pompage pour compenser la chute de pression  $\Delta P$  subie par le perméat à travers la membrane et la perte de charge  $\Delta P_r$  dans le circuit. On a alors :

Membrane IRIS 3038 (20KD)  
pH = 7.00; T = 20°C  
C<sub>0</sub> = 5.535 g/l; u = 0,671 m/s  
exf = 3 mm.

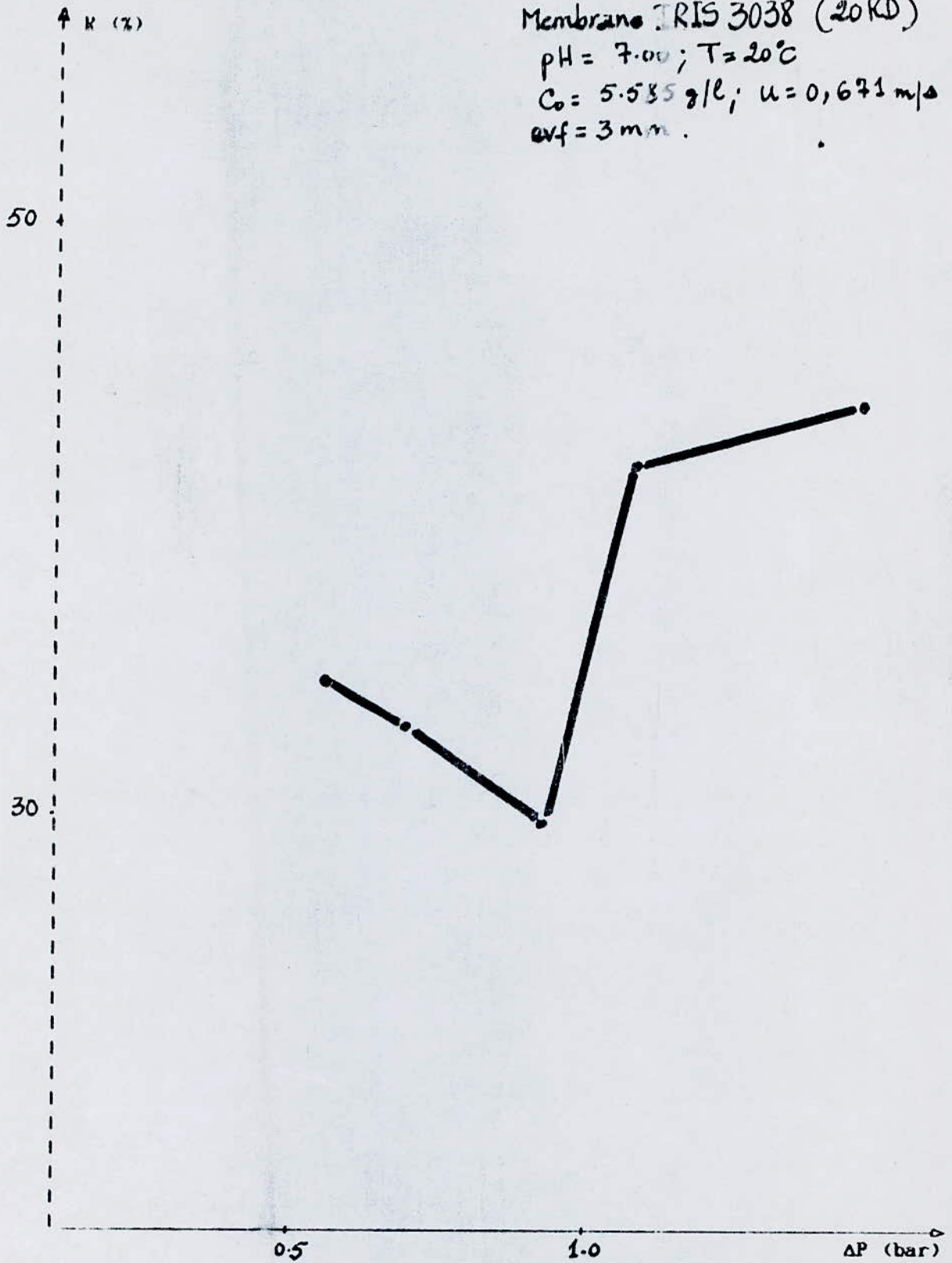


Fig. N°7- Evolution du taux de rejet avec la pression transmembranaire.



Membrane IRIS 3038 (20 kD)

Surface active = 56  $\text{cm}^2$

pH = 7.00 ;  $T^\circ = 20^\circ\text{C}$  ;  $C_0 = 5.585 \text{ g/l}$

$\Delta P = 1 \text{ bar}$  ;  $u = 0.694 \text{ m/s}$

FCV = 1,67.

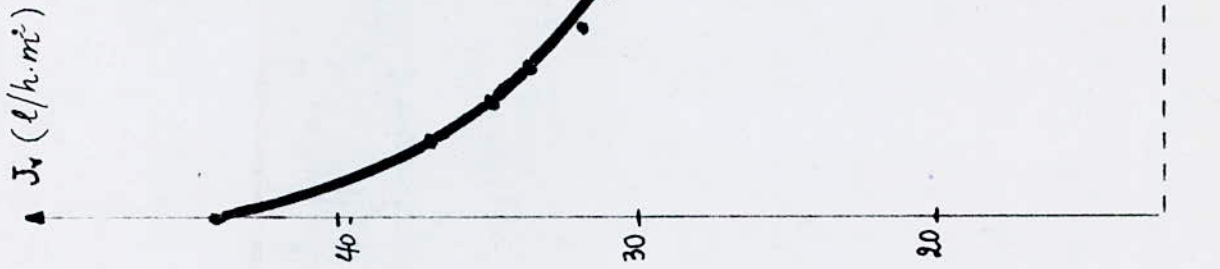


Fig. N°8 - Evolution de la perméation dans le temps

$$K = k_c A + k_e (Q_v \Delta P_r + Q_w \Delta P)$$

Soit

$$K/Q_w = k_p \Delta P + k_e/J_v [1 + (k_r/k_c) (U d/L) \Delta P_r] \quad (II-1)$$

où

$U$  : vitesse de recirculation (m/s),

$L$  : longueur de membrane active (m),

$d$  : épaisseur du canal de recirculation (m),

$l$  : largeur du canal de recirculation :

largeur de membrane active (m),

$J_v$  : flux de perméat (m<sup>3</sup>/s.m<sup>2</sup>),

$Q_v$  : débit de recirculation =  $Ule$  (m<sup>3</sup>/s),

$Q_w$  : débit d'ultrafiltrat =  $J_v lL$  (m<sup>3</sup>/s),

$k_c$  : coefficient du coût en capital (DA/m<sup>2</sup>.h),

$k_p$  : coefficient du coût de l'énergie  
de pompage (DA/joule).

(II-1) devient:  $K/Q_w = k_p \Delta P + k_e/J_v (1 + 5,59 \cdot 10^{-2} Q_v \Delta P_r)$  (II-2)

Les données de la littérature concernant les valeurs de  $k_c$  et de  $k_p$  varient beaucoup; nous avons adopté celles proposées par SHEN et PROBSTEIN (suivant le prix actuel de l'énergie électrique) :

$$k_c = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ DA/m}^2 \text{ de membrane/heure,}$$

$$k_p = 8,33 \cdot 10^{-10} \text{ DA/joule.}$$

Partant de l'équation (II-2), nous pouvons tracer  $K/Q_w$  en fonction de  $Q_v$  pour un  $\Delta P$  donné en mesurant à chaque fois  $J_v$  et  $\Delta P_r$ . La courbe

obtenue doit passer par un minimum correspondant aux conditions optimales de fonctionnement. Cependant les courbes représentées sur les figures N°9, N°10, N°11, N°12 et N°13 n'atteignent pas ce minimum, le débit de recirculation maximum qu'on pouvait atteindre était de 350 l/h.

### *II.3-1 Etude sans promoteur :*

#### *II.3-1-1 Influence de l'épaisseur de la veine fluide :*

Sur la figure N°10 ( $evf = 3 \text{ mm}$ ), nous constatons que, pour une pression de 0,75 bar, le coût opératoire est moindre comparativement à celui obtenu pour  $evf = 2 \text{ mm}$  (figure N°9). A titre d'exemple, nous présentons la figure N°12 pour une pression  $\Delta P = 1 \text{ bar}$ , où nous constatons que l'écart du prix de revient de l'unité de volume entre  $evf = 3 \text{ mm}$  et  $evf = 2 \text{ mm}$  est de dix dinars en faveur du premier.

### *II.3-2 Etude avec promoteur :*

En comparant les figures N°10 et N°11, on peut remarquer que la dépense globale ramenée à l'unité de volume du perméat dans le cas du promoteur est faible qu'en absence de celui-ci. A titre d'exemple, nous présentons la figure N°13 pour une pression  $\Delta P = 1 \text{ bar}$  pour bien illustrer la rentabilité du promoteur (grille en plastique) sur les performances de l'ultrafiltration et son fonctionnement optimum.



Membrane IRIS 3038 (20 KD)

$e_{vf} = 2 \text{ mm.}$

- $\Delta P = 0.5 \text{ bar}$
- $\Delta P = 0.75 \text{ bar}$
- ▲  $\Delta P = 1.0 \text{ bar}$
- +  $\Delta P = 1.5 \text{ bar}$

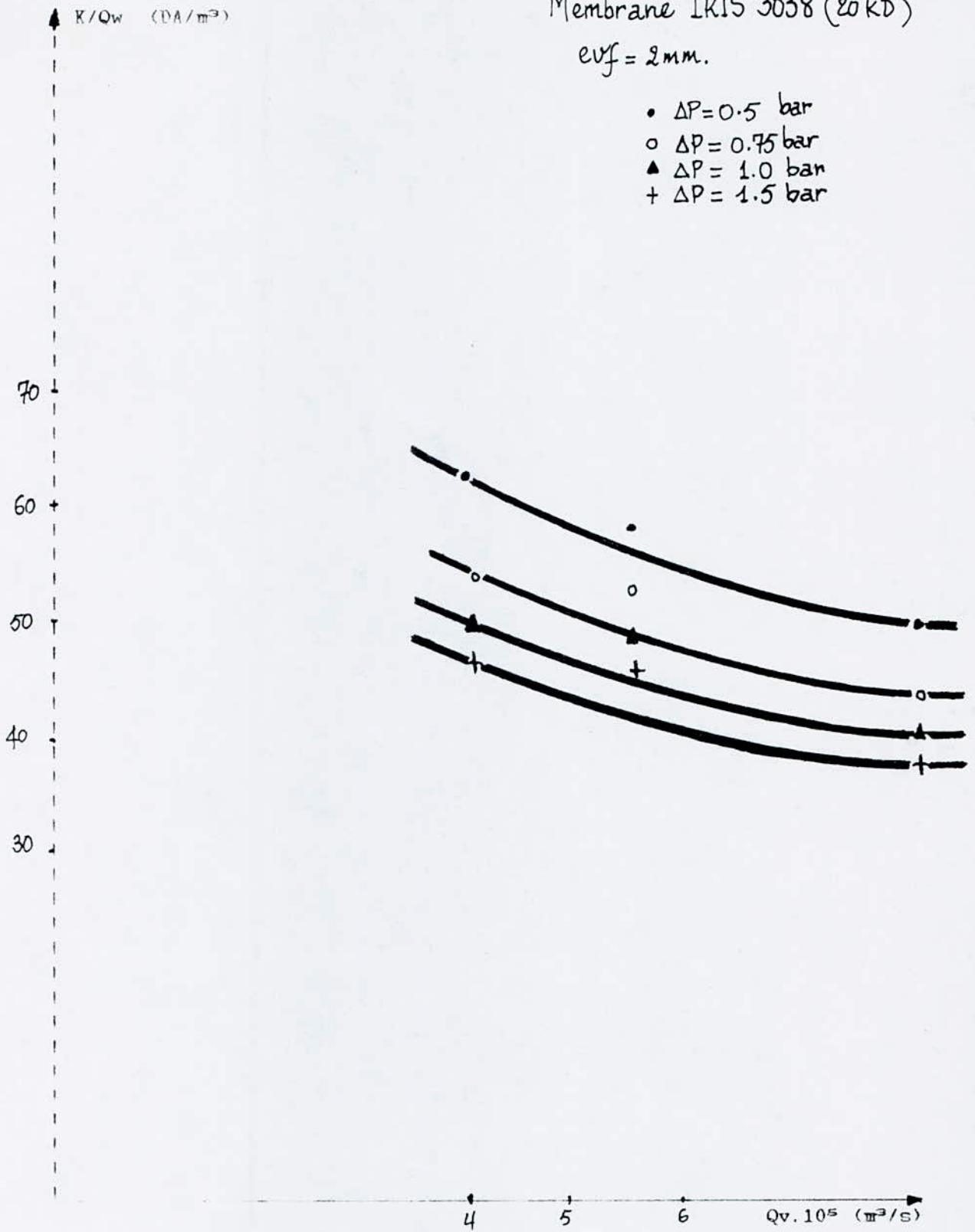


Fig. N°9- Influence de la pression transmembranaire et de la vitesse de recirculation sur le coût opératoire.

Membrane IRIS 5000 (40-40)  
e<sub>mf</sub> = 3mm (sans Promoteur de turbulence)

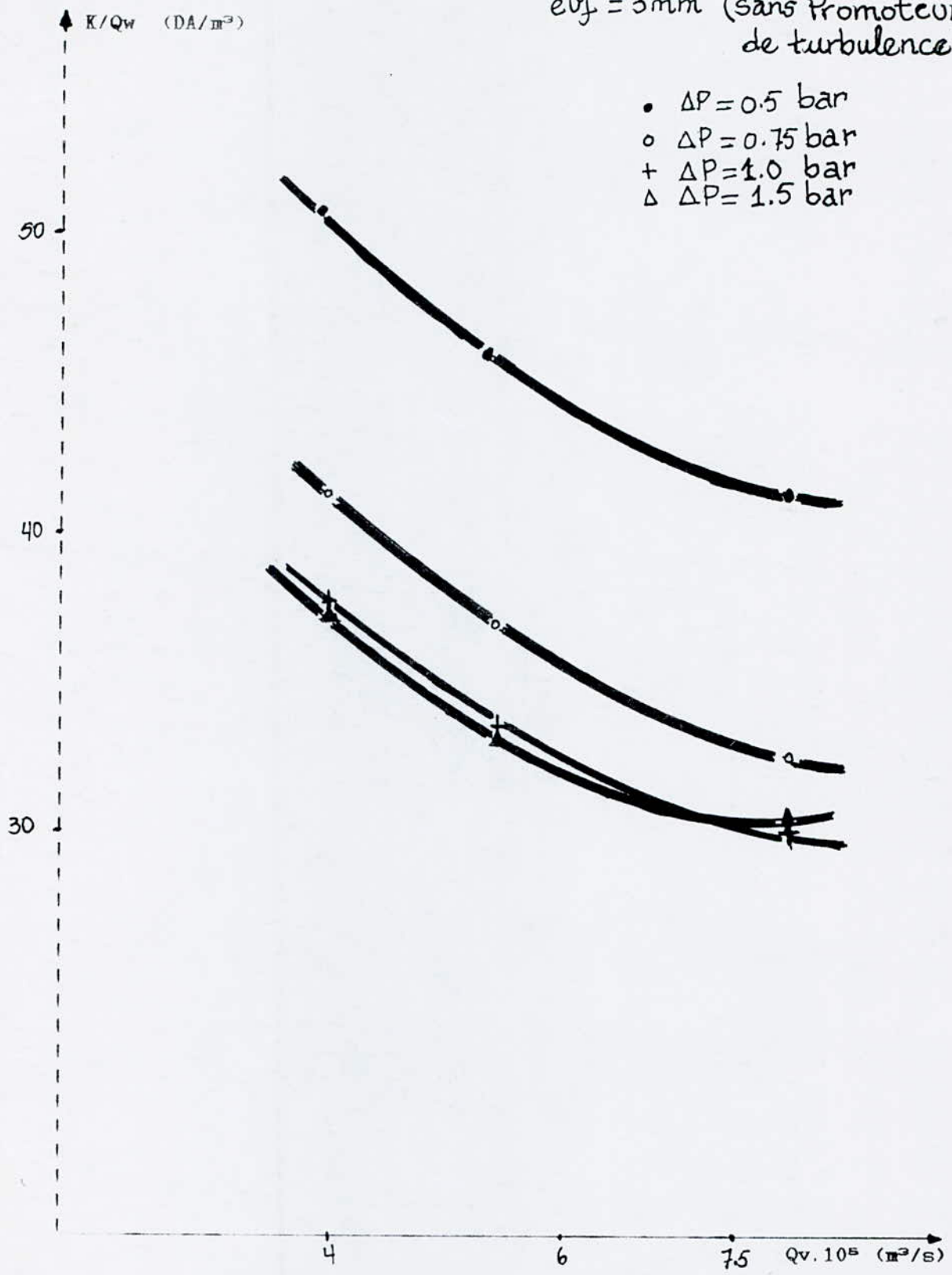


Fig. N°10- Influence de la pression transmembranaire et de la vitesse de recirculation sur le coût opératoire.

$e_{vf} = 3 \text{ mm}$  (avec Promoteur de turbulence)

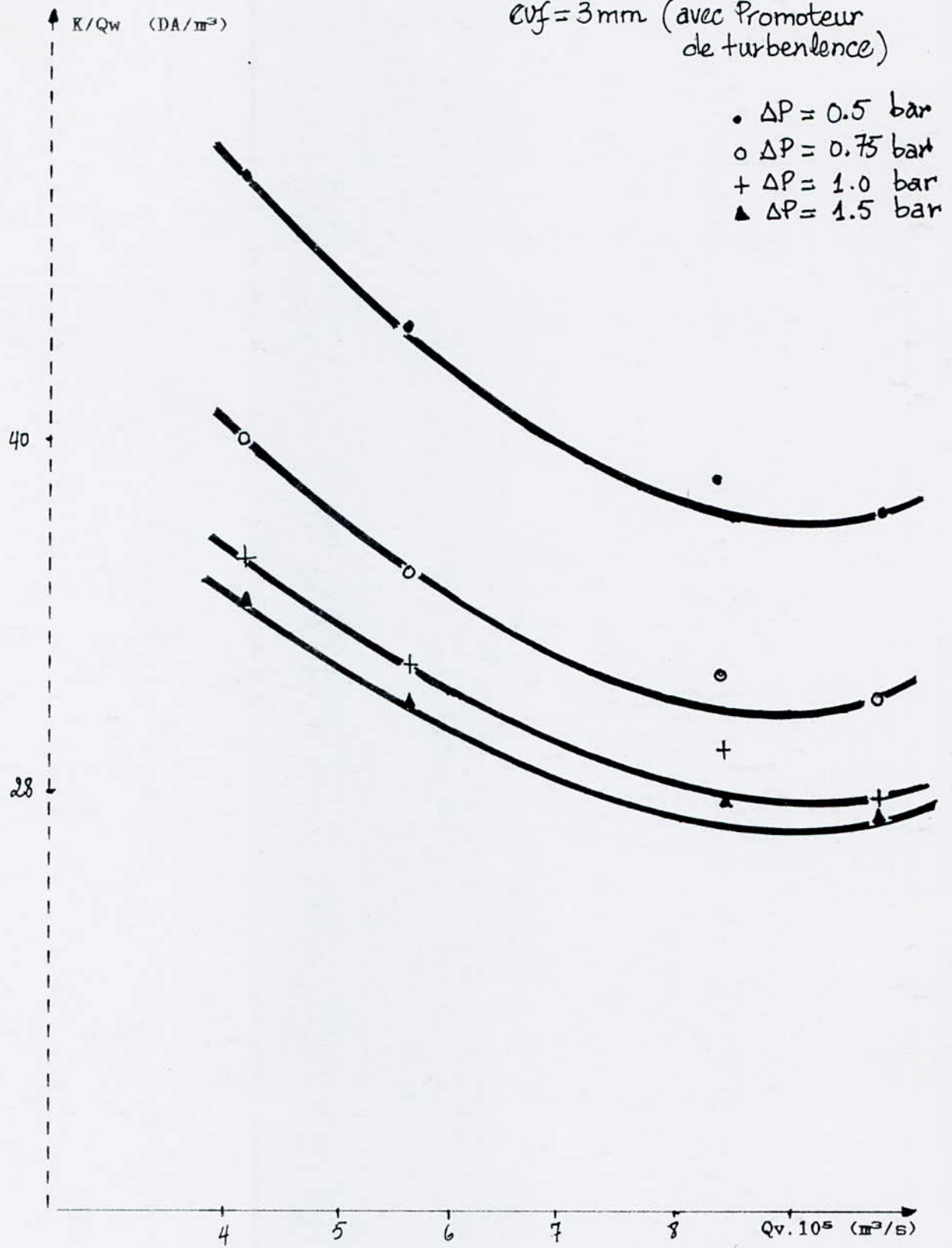


Fig. N°11- Influence de la pression transmembranaire et de la vitesse de recirculation sur le coût opératoire.



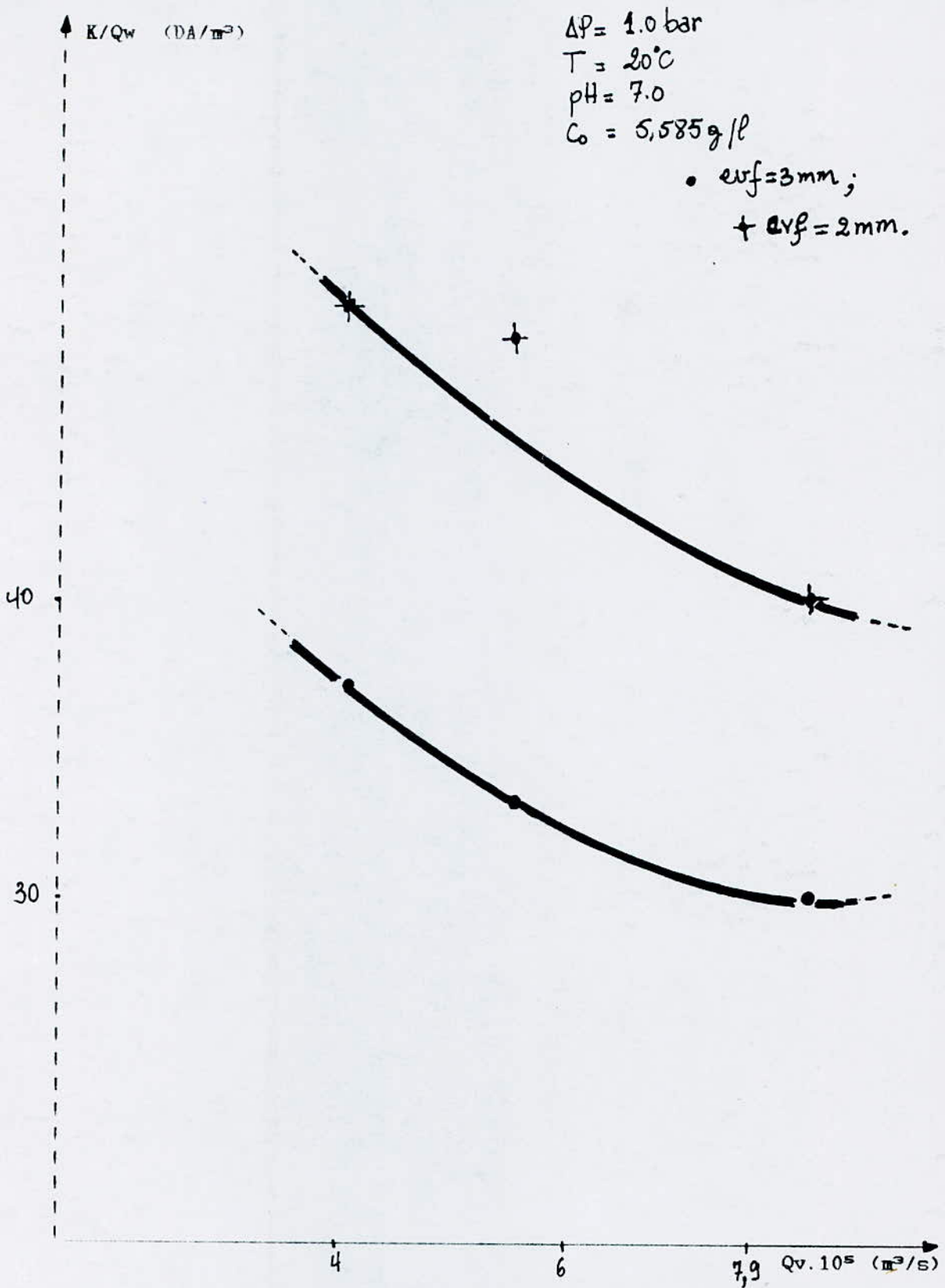


Fig. N°12- Influence de l'épaisseur de la veine fluide sur le coût opératoire.

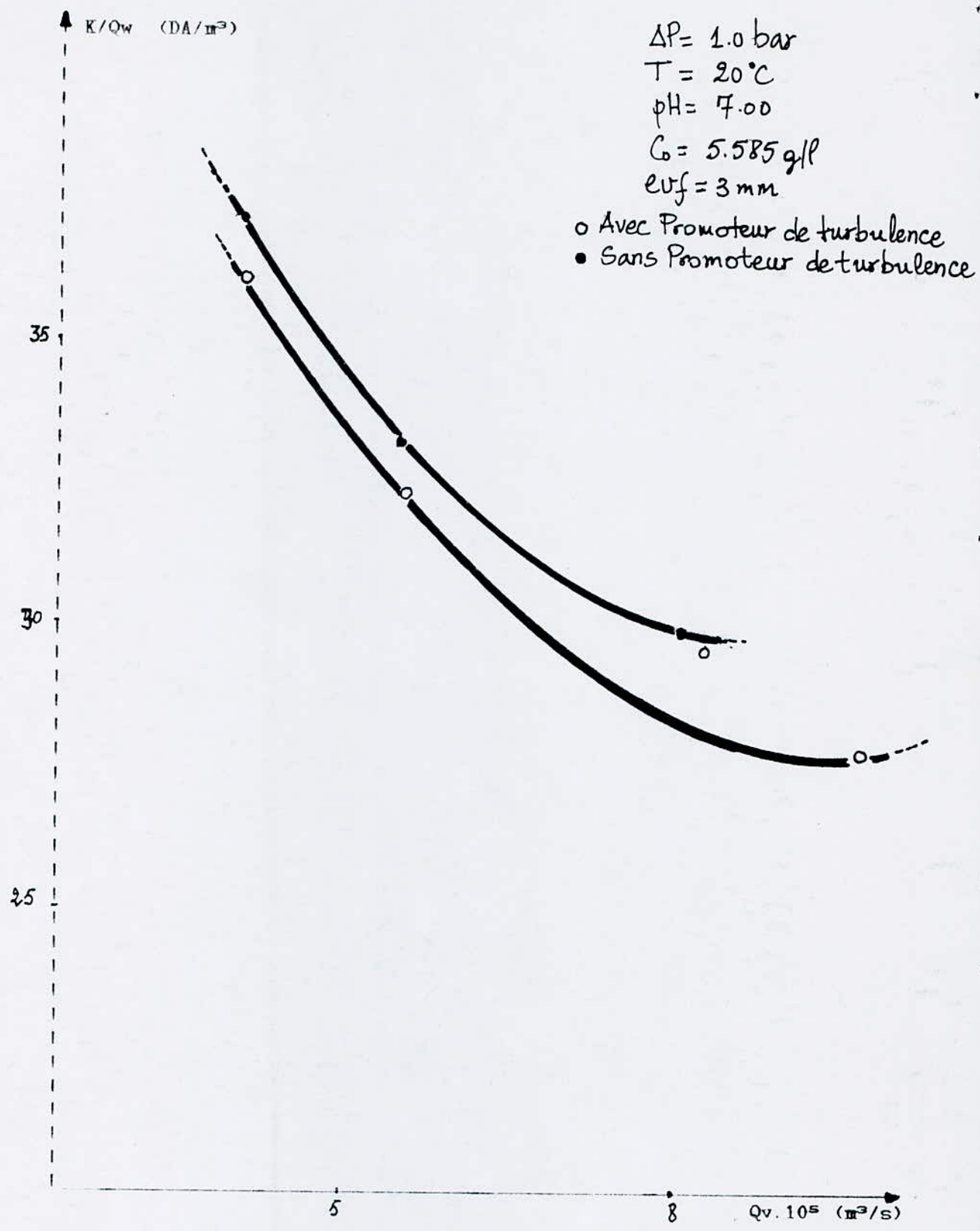


Fig. N°13- Influence du promoteur sur le coût opératoire.

#### II.4 IMPACT DU PROCÉDE SUR L'ENVIRONNEMENT :

| Paramètre                | avant UF | après UF    |
|--------------------------|----------|-------------|
| DCO mg O <sub>2</sub> /l | 30000    | 2000 - 9000 |
| MES g /l                 | 8,94     | 3,62        |
| MVS g /l                 | -----    | 1,00        |
| pH                       | 7,01     | 7,00        |

*L'ultrafiltrat obtenu est visiblement plus clair par rapport à la solution initiale*



C O N C L U S I O N

Cette étude confirme l'intérêt de l'utilisation de promoteur de turbulence pour l'amélioration des performances de l'ultrafiltration. Pour une pression et une vitesse données identiques, le débit de perméat est de 1,05 fois plus élevé en présence de la promotion de turbulence.

Au plan énergétique, l'application de promoteur de turbulence est plus avantageuse que le procédé traditionnel d'ultrafiltration. Dans le cas particulier où l'on travaille autour de l'optimum avec la grille en plastique, le prix de revient de l'unité de volume de perméat est de 1,34 fois plus faible que sans le promoteur de turbulence.

Par contre, l'emploi de différentes épaisseurs de la veine fluide ( $evf = 2 \text{ mm}$  et  $evf = 3 \text{ mm}$ ) a donné des résultats contradictoires avec ceux obtenus dans la littérature. En effet, on constate que les performances de l'ultrafiltration avec l'épaisseur  $evf = 3 \text{ mm}$  est nettement meilleure que celle obtenue avec  $evf = 2 \text{ mm}$ .

On a constaté aussi que les pertes de charge étaient importantes (17,5 % de  $\Delta P$ ), il est donc souhaitable d'essayer de réduire ces pertes de charge en installant un dispositif adéquat (absence de coude, emploi de tubes en verre pour les colonnes de mercure (mesure de pression) et opter pour une pompe de recirculation de meilleure qualité (pompe centrifuge déconseillée [42])).

Enfin, il serait aussi intéressant de poursuivre cette étude, qui n'a constitué qu'une première approche à l'amélioration des performances de l'ultrafiltration, par d'autres travaux au cours desquels on pourrait d'une part, employer une grille en métal déployé incorporée dans la cellule d'ultrafiltration et étudier le rôle et l'importance de l'orientation de la grille en métal sur la turbulence locale. D'autre part, refaire l'étude de l'influence de l'épaisseur de la veine fluide en utilisant les mêmes épaisseurs ainsi que l'épaisseur  $evf = 1 \text{ mm}$  pour confirmer ou infirmer nos résultats.



A N N E X E

## 1. Méthode du Biuret

Réactifs du Biuret :

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 5g dans 250 ml d'eau distillée.
- Tartrate double de Na et K : 6g dans 250 ml.
- NaOH : 300 ml à 10 % .

Les trois solutions sont mélangées et complétées à 1 litre.

Mode opératoire :

4 ml du réactif du Biuret sont ajoutés à 1 ml de prise d'essai. Après agitation, le mélange est laissé pendant 30 mn à température ambiante, puis on lit au spectrophotomètre à 540 nm.

Expression des résultats :

La teneur en protéines est exprimée en g/l .

Une courbe d'étalonnage est préalablement tracée.

## 2. Calcul de la DCO : [43]

Principe : dans des conditions définies certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

## 3. Calcul des MES : [43]

Principe : à 150 °C dans l'étuve jusqu'à évaporation.

## 4. Calcul des MVS : [43]

Principe : à 550 °C dans le four pendant 20 mn.

BIBLIOGRAPHIE



- [1] H. Mendjel, Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes synthétiques asymétriques à propriétés hémocompatibles, thèse, Montpellier, (1984).
- [2] La technique moderne n°7 - 8, 1990.
- [3] Biofutur n°5, Septembre 1986.
- [4] Biofutur n°39, Novembre 1990.
- [5] J.P. Brun, Procédés de séparation par membranes. Transport-techniques membranaires-applications. Ed. Masson, 1989.
- [6] S. Baklouti, Influence de l'adsorption sur le transfert de solvant en ultrafiltration, thèse Toulouse, 1985.
- [7] A. Maurel, Osmose inverse et ultrafiltration. II Technologie et application, technique de l'ingénieur J. 2792-1 - 8, (1984)
- [8] M. Dahim, Physico-chimie des bio-produits. Interactions soluté-membranes en ultrafiltration. Influence du champ électrique. DEA
- [9] G. Guillot, Membranes : Les trois procédés de l'avenir, sciences et techniques n°15- Mai 1985.
- [10] A.N. Cherkasov, Selective ultrafiltration. Journal of membrane sc., 50 (1990) 109-130.
- [11] S. Poyen, B. Bariou, Optimisation d'un procédé d'ultrafiltration, Rennes, Congrès Filtra Paris, 123-35, (1985)
- [12] H. Reihanian, C.R. Robertson and A.S. Michaels, Mechanisms of polarization and fouling of ultrafiltration membranes by protéins, J. membrane sc., 16 (1983) 237.

- [13] P. Jaouen, *Etude des techniques de séparation par membranes dans le domaine des pêches et des cultures marines*, thèse Nantes, 1989.
- [14] P. Aimar, *Mécanismes de transfert de matière en ultrafiltration*, thèse Toulouse, 1987.
- [15] K.A. Almas, *Applications of crossflow membrane technology in the fishing industry*, *Desalination*, 53, 167-80, (1980).
- [16] H.C. Chen and R.R. Zall, *concentration and fractionation of clam viscera protéinases by ultrafiltration*, *process biochem.* 20 (2): 46, April 1985.
- [17] P. Jaouen, F. Quemeneur, *Deux exemples d'application des membranes pour la valorisation des produits de la mer*, *Filtra*, 279-85, (1989)
- [18] P. Jaouen, P. Belleville, J. P. Schlumpf, F. Quemeneur, *Optimisation d'un procédé à membrane pour le traitement d'eau de lavage de pulpe de poissons*, *R. P. G. T. M. Nancy*, vol. 1N°2 75-80, Nancy 1987.
- [19] J. J. S. Shen, R. F. Probst, *Turbulence promotion and hydrodynamic optimisation in an ultrafiltration process*, *Ind. Eng. Chem. process Des. Dev.*, 18, 547, (1979).
- [20] S. Poyen, F. Queumeneur, B. Bariou, *Amélioration du flux de perméat en ultrafiltration par promoteur de turbulence*, *Entropie N°120*, 50-55 (1984).
- [21] J. P. Schlumpf, O. Sebbane et F. Quemeneur, *Utilisation de promoteurs de turbulence en ultrafiltration d'emulsions huileuses*, *Filtrat* 88.
- [22] N. Mameri, *contribution à l'étude de l'ultrafiltration*, thèse de doctorat Rennes (1987)
- [23] H. Rakotoarisoa Herivola, *Influence d'un promoteur fluidisé en UF et E. U. F.* thèse INP de Grenoble, 1986.



- [24] G. Montlahuc, P. Tarodo, G. M. Rios, Transfert de matière entre un lit fluidisé homogène et une paroi poreuse, *Entropie* N°124, 24-27 (1985).
- [25] R. Ben Amar, A. K. Bouzaza, M. Y. Jaffrin, B. B. Gupta, Augmentation du flux de perméat en ultrafiltration et microfiltration tangentielle par l'emploi de débit pulsé, récents progrès en génie des procédés, Ed. Technique et documentation Lavoisier, vol. 1, N°2, 57-67 (1987).
- [26] E. S. Tarleton, How electric and ultrasonic fields assist membrane filtration. *Filtration and separation*, November/december, pp 402-406, 1988.
- [27] H. Yukawa, K. Shimura, A. Soda and A. Maniwa, Characteristics of cross flow electroultrafiltration for colloidal solution of protéin. *J. of chem. eng. of Japan*, 246-48, 1982.
- [28] J. -M. Radovich and I. -Meen chao, E. U. F. of a cationic electrodeposition paint. *J. of Coatings technology*, Vol. 54, n°695. Dec. 1982.
- [29] C. Guizard, F. Legault, N. Idrissi, A. Larbot, L. Cot and C. Gavach, electronically conductive mineral membranes designed for electro-ultrafiltration; *J. of membrane sc.*, 41 (1989) 127-42.
- [30] G. N. Rios, H. Rakotoarisoa and B. Tarodo de LaFuente, Basic transport mechanisms of ultrafiltration in the presence of an electric field, *J. of membrane sc.*, 38 (1988) 147-59.
- [31] J. M. Radovich, R. E. Sparks, electrophoretic techniques for controlling concentration polarization in ultrafiltration, plenum press -N. Y. membranes and applications.
- [32] S. Boulahchich, Y. Lemoussekh, Amélioration du procédé d' ultrafiltration par application d'un champ électrique, PFE, ENP (1989)



- [33] J.-C. Cheftel, J.-L. Cuq, D. Lorient, protéines alimentaires. Biochimie- propriétés fonctionnelles- valeur nutritionnelle- modifications chimiques. (1985).
- [34] P. Louisot; Biochimie, Ed. SIMEP (1983)
- [35] F. Percheron, R. Perlès, M. J. Forgliette, Abrégé de biochimie générale Tome 1, Bioénergétique, Protides, Enzymologie, Acides nucléiques, Masson (1981).
- [36] A. Wibout, Le livre des produits alimentaires. Commercialisation, valeur, utilisation, consommation, Ed. Max Brezol, (1986).
- [37] M. Debatisse, Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires, Tome 2, Principes de techniques d'analyse technique et documentation, (1981)
- [38] Méthodes rapides de contrôle de fabrication dans les industries agricoles et alimentaires. Leur développement et leur performance. Colloque organisé par l'apria à Paris le 19 et 20 Mars 1981.
- [39] K. Dendene, optimisation du procédé d'UF pour la récupération des protéines des eaux de lavage de poissons, P.F.E - ENP 1990.
- [40] R. A. M. Delaney, J. K. Donnelly and L. D. Bender, concentration and characterisation of porcine blood plasma.
- [41] J. Iriksson and I. Von Bockelmann, UF of animal blood serum : technology and microbiology, process biochemistry, Sept. 1975.
- [42] G. Rodier, L'analyse de l'eau, Dunod technique (1978).
- [43] M. N. Zidoune, Etude de l'ultrafiltration des lactosérums sur membranes minérales, thèse, Montpellier, 1983.

