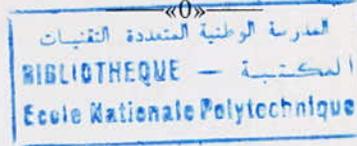


وزارة التعليم العالي
Ministère de l'Enseignement Supérieur



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

«0»

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

«0»

Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Sujet

OPTIMISATION DU PROCÉDE D'ULTRAFILTRATION
POUR LA RECUPERATION DES PROTEINES
DES EAUX DE LAVAGE DE POISSONS

Proposé par :

Mr N. MAMERI

Etudié par :

DENDENE Kamel

Dirigé par :

Mr N. MAMERI

Mr A. CHERGUI

Promotion : Juin 1990



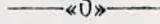


إدارة التعليم العالي

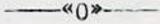
Ministère de l'Enseignement Supérieur



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Sujet

OPTIMISATION DU PROCÉDE D'ULTRAFILTRATION
POUR LA RECUPERATION DES PROTEINES
DES EAUX DE LAVAGE DE POISSONS

Proposé par :

Mr N. MAMERI

Etudié par :

DENDENE Kamel

Dirigé par :

Mr N. MAMERI

Mr A. CHERGUI

Promotion : Juin 1990

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

*A ma famille
à mes amis
à tous ceux qui ont contribué,
de près ou de loin*

Notations

J_v	: flux de perméat (solvant)	(l/h. m ²)
J_s	: flux de soluté	(l/h. m ²)
L_p	: perméabilité ou résistance hydraulique de la membrane	(l/h. m ² . bar)
ΔP	: pression transmembranaire	(bar)
$\Delta \Pi$: pression osmotique	(bar)
ΔP_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 membrane	(g/l)
C_{gel}	: concentration de la couche de gel	(g/l)
σ	: coefficient de KEDEM	
R	: taux de rejet	
Sh	: nombre de Sherwood = $k d_r/d$	
Re	: nombre de Reynolds = $\rho v d_r/\mu$	
Sc	: nombre de Schmidt = μ/SD	
n	: coefficient déterminé semi-empiriquement	
m	: - - -	
a'	: - - -	
k	: coefficient de transfert de matière	
d_r	: diamètre hydraulique	
μ	: viscosité du fluide	(Kg/m. s)
ρ	: masse volumique du fluide	(Kg/m ³)
u	: vitesse tangentielle ou de recirculation	(m/s)
Q_v	: débit de recirculation	(m ³ /s)
D	: coefficient de diffusion du soluté dans le solvant	(m ² /s)
R_a	: résistance hydraulique de la couche adsorbée	(m ⁻¹)
R_{ac}	: résistance à l'équilibre	(m ⁻¹)
p, q, x	: coefficients dépendant du pH	
F	: fréquence des pulsations	(Hz)

V	: volume pulsé	
Q_b	: débit moyen d'alimentation	
μ	: force ionique	(mol/l)
C_i	: concentration de l'ion i	
r_i	: valence de l'ion i	
δ	: épaisseur de la couche de polarisation	(m)
K	: coût global par unité de temps	(F/s)
k_c	: coefficient du coût en capital	(F/m ² .h)
k_p	: coefficient du coût de l'énergie de pompage	(F/joule)
\ln	: logarithme népérien	
A	: surface active de la membrane	(m ²)
L	: longueur de membrane active	(m)
l	: largeur de membrane active	(m)
d	: épaisseur du canal de recirculation	(m)
Q_w	: débit d'ultrafiltrat	(m ³ /s)
k_p'	: coefficient de distribution du soluté entre solution et membrane.	

ABBREVIATIONS

- MF : Microfiltration
UF : Ultrafiltration
OI : Osmose Inverse
F : Filtration
ED : Electrodialyse
D : Dialyse
Tc : Temps de contact

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	1
INTRODUCTION A L'INDUSTRIE HALIEUTIQUE	4
I L'industrie halieutique	5
1-1 Introduction	5
1-2 Présentation de l'usine	5
1-3 Les étapes de traitement du poisson	7
1-4 L'eau dans la chaîne de fabrication	8
II Revue bibliographique sur le traitement des eaux de lavage de poisson	9
INTRODUCTION A L'ULTRAFILTRATION	12
I Introduction aux techniques à membrane	13
1-1 Généralités	13
II L'ultrafiltration	16
2-1 Définition	16
2-2 Les applications de l'ultrafiltration	16
2-3 Principe de l'ultrafiltration	17
2-4 Les membranes et les modules	18
2-4-1 Les membranes	18
2-4-2 Les modules	19
2-5 Mécanisme de l'ultrafiltration	21
2-5-1 séparation par mécanisme diffusif	21
2-5-2 séparation par effet de tamis	22
III La polarisation de concentration	23

IV	Le colmatage	28
V	Problèmes posés par l'ultrafiltration et les solutions	29
	5-1 Les promoteurs de turbulence	30
	5-2 Les débits pulsés	30
	5-3 Le champ électrique	30
VI	Nettoyage des membranes	31
	PROPRIETES GENERALES DES PROTEINES	32
I	Définition	33
II	Solubilité des protéines	33
	2-1 influence de la température	33
	2-2 influence du pH	33
	2-3 influence de la force ionique	35
	2-4 influence de la constante diélectrique	35
	2-5 influence de la concentration	35
III	Dosage des protéines	36
IV	La valeur alimentaire des poissons	36
	PARTIE EXPERIMENTALE	38
I	Choix de membranes	39
II	Solution à traiter	41
III	Etude de conditions opératoires	41
	3-1 Appareillage	41
	3-1-1 schéma de l'installation	41

3-1-2 schéma de la cellule	43
3-2 Mode opératoire	44
3-3 Influence des facteurs hydrodynamiques	45
3-3-1 influence de la vitesse et de la pression sur le flux de perméat	45
3-3-2 influence de la vitesse et de la pression sur les pertes de charge	47
3-4 Influence de l'épaisseur du joint	49
3-4-1 influence de la vitesse et de la pression sur le taux de rejet	52
3-5 Influence de la concentration	52
 IV Estimation de k et C_{gel}	 56
V Variation du coefficient de transfert k avec la vitesse ...	59
VI L'impact de la méthode sur l'environnement	59
VII Optimisation économique	60
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	 67
 ANNEXES	 70
 BIBLIOGRAPHIE	 75

INTRODUCTION

- La pêche totale Algérienne atteint approximativement 1,6 millions de tonnes par an. Environ 4500 tonnes sont destinées aux usines de transformation et le reste est directement destiné aux consommateurs. Le thon constitue le principal produit des importations qui se chiffrent à 3113 tonnes par an.

La pêche industrielle en Algérie, actuellement, est encore caractérisée par de petites entreprises traditionnelles implantées le long de la côte. Il y a huit entreprises étatiques de traitement et quelques unes privées encore plus petites, avec un effectif moyen de 50 personnes par unité.

Bien que les niveaux techniques des usines aient évolué ces dernières années (notamment l'usine de Dellys et Ténès), l'industrie halieutique est souvent taxée de traditionnelle et non moderne, par rapport au reste de l'industrie alimentaire. Les entreprises sont petites et le personnel manque de formation technique de haut niveau, nécessaire dans les nouvelles technologies des usines de transformation. Ceci doit être pris en considération également, dans les débats concernant l'application des techniques à membranes.

Ces industries consomment de grandes quantités d'eau (environ 8 à 40 tonnes d'eau par tonne de production brute) se traduisant par des rejets fortement pollués. Le lavage des poissons a pour but d'éliminer les composés aromatiques, le sang, les lipides, les pigments, les acides aminés, les enzymes et les substances pouvant dégrader la chair à l'état congelée ainsi que les protéines sarcoplasmiques solubles.

Ces protéines solubles représentent environ 25 % de la masse protéique totale du poisson. Elles sont actuellement perdues dans les eaux de lavage. Les teneurs sont de l'ordre de 0,01 à 0,6 % .

Elles peuvent être extraites et utilisées pour l'alimentation animale ou même humaine. Cependant les concentrations de ces protéines sont généralement insuffisantes pour être récupérées par les procédés classiques tels que l'évaporation, séchage, centrifugation ... qui ne sont pas du tout économiques.

La récupération de ces protéines par ultrafiltration présente un triple intérêt :

- abatement substantiel de la charge polluante,
- possibilité de valorisation de ces protéines pour leurs propriétés fonctionnelles et leurs qualités organoleptiques
- possibilité de recyclage partiel des eaux de lavage épurées

Le but de notre travail est de récupérer le maximum de ces protéines sous des conditions de fonctionnement optimales notamment économiques. Pour cela, nous avons essayé d'appréhender de près les deux phénomènes qui limitent l'efficacité des procédés de séparation à membranes, en l'occurrence la polarisation de concentration due à l'accumulation des solutés rejetés par la membrane. Le colmatage qui entraîne une chute de débit au cours du temps de filtration.

*INTRODUCTION A L'INDUSTRIE
HALIEUTIQUE*

I L'INDUSTRIE HALIEUTIQUE

1-1 Introduction :

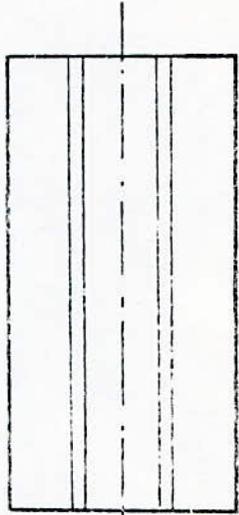
Dans le monde animal, peu d'espèces peuvent rivaliser en diversité avec celle des poissons. Très tôt, l'Homme a découvert les possibilités de nourriture que lui offre cet animal, d'une grande valeur nutritionnelle. De nos jours, la pêche est devenue une véritable industrie, qui met à la disposition des consommateurs aussi bien du poisson frais que du poisson salé, en conserve ou surgelé. En fait, on pêche et l'on consomme une quarantaine d'espèces comestibles. Celles-ci changent de nom suivant les régions, par exemple : Baudroie (lotte), Cabillaud (Morue fraîche), Congre (Anguille de mer), Lieu jaune (Saumon blanc, Merluche blonde), etc.. En Algérie, l'industrie halieutique est encore à son point de départ malgré les 1200 Km qui bordent le sud Méditerranéen, puisque les conserveries se font rares, on en dénombre exactement huit (08) : Ghazaouet, Beni-saf, Oran, Ténés, Khmisti, Jijel, Collo, Dellys. Celle de Khmisti ferme aujourd'hui ses portes pour un renouvellement des équipements par contre celles de Ténés et Dellys ont bénéficié chacune d'un nouvel équipement. C'est cette dernière qui a fait l'objet de notre visite. Signalons que la plus part de ces conserveries traitent l'anchois, la sardine et le thon; à propos du thon celui-ci est importé de Maurétanie et de Guinée.

1-2 Présentation de l'usine : (voir schéma 1)

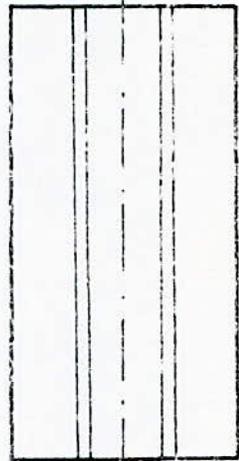
La ville de Dellys longe la côte Ouest de la Kabylie à 40 Km de Tizi-Ouzou et à 120 Km d'Alger. De son nom antique Rusuccuru, elle fût l'



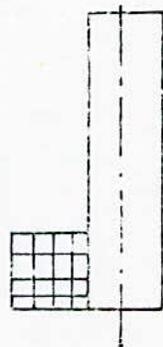
1. Sauterage



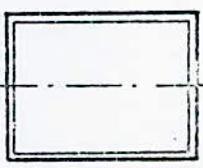
2. Etirage - Vitrage



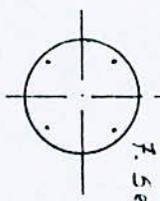
3. Emboutage



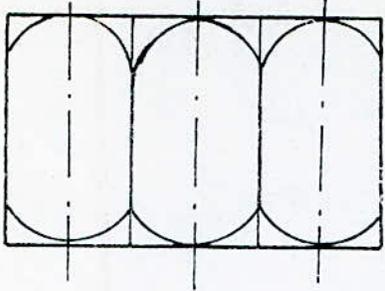
4. Egoûlage



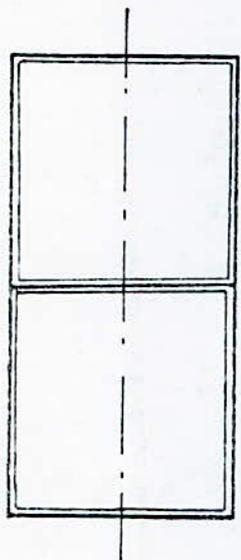
6. Dosage



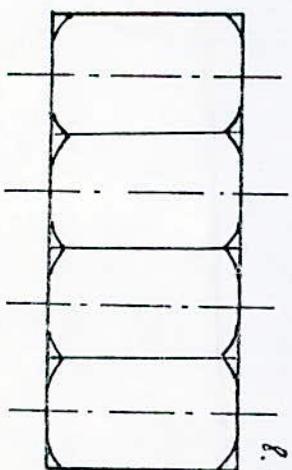
7. Settillage



5. Cuissonn



9. Laveur - Sécheur



8. Autoclava

schéma 1. Installation de l'usine

un des principaux comptoirs phéniciens. La population se nourrissait exclusivement des produits de la mer. Son port se situe au point le plus bas de la ville aux bordures duquel une conserverie a été bâtie et a ouvert ses portes à la production de boîtes de sardine et de thon en 1938.

Le rendement théorique de la conserverie est de 10 t/j, mais elle n'a jamais atteint ce chiffre à cause du manque d'eau et de matière première son rendement réel est de 30 à 40 % .

Elle tourne huit (08) heures par jour avec un effectif permanent de 37 ouvriers et un autre saisonnier de 70 à 80 ouvriers. On trouvera en Annexe d'autres renseignements tels que la production, la transformation, etc ...

1-3 Les étapes de traitement du poisson :

- Livraison : en caisses de 20 à 25 Kg de sardine fraîche ou congelée.
- Etétagé - viscéragé : il s'effectue manuellement
- Saumurage : dans des bacs de saumure à 25 % le temps de saumurage dépend du calibre de la sardine.
- Emboitage : c'est la mise en boîtes.
- Egoûtage : par renversement des grilles.
- Cuisson à la vapeur 100 à 110 °C durant 15 à 20 mn
- Dosage à l'huile ou à la tomate (14 %).
- Sertissage et prélavage.
- Stérilisation à l'autoclave à 110 °C pendant 1 heure
- Refroidissement et lavage des boîtes avec séchage.
- Etiquetage et mise en cartons.

Le schéma 2 résume en bloc toutes ces étapes :

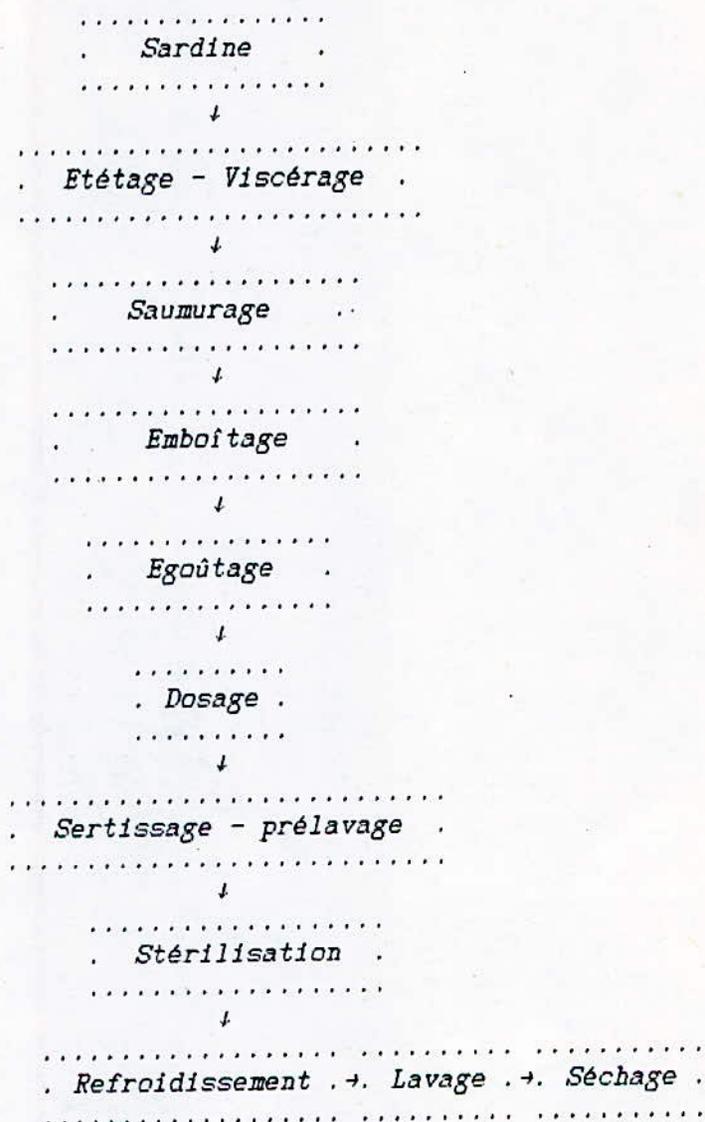


Schéma 2. Chaîne de fabrication

1-4 L'eau dans la chaîne de fabrication :

Lors du traitement du poisson, de grandes quantités d'eau sont consommées, en particulier à la troisième étape où la sardine après ététage et viscérage est lavée à part et les déchets sont entraînés par pression d'eau.

A l'emboîtement aussi on a noté une consommation d'eau plus ou moins importante. La septième étape, c'est-à-dire la cuisson à la vapeur, ainsi qu'au sertissage où un prélavage est obligatoire avant stérilisation à l'autoclave nécessitent certaines quantités d'eau. De même pour la dernière étape de refroidissement-lavage-séchage qui demande plus d'eau. On notera que les seules analyses que fait l'unité est la vérification des boîtes à la sortie de sertisseuse par la méthode à l'éther.

II REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE TRAITEMENT DES EAUX DE LAVAGE DE POISSON :

Environ 25 % des protéines [42] sont solubles et sont actuellement perdues dans les eaux de lavage dont les teneurs en protéines sont de l'ordre de 0,5 % [1].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la récupération de ces protéines.

G.O. BUCOVE et G.M. PIGOTT [2] ont fait subir (1977) à l'effluent une digestion enzymatique en utilisant la pepsine comme enzyme.

En 1980, CHAO et coll. font état d'essais d'ultrafiltration d'effluents de cuisson de crabe bleu, ces essais sont réalisés avec des modules Romicon à fibre creuse PM 50 à 51 °C avec une pression transmembranaire moyenne de 1,44 bar, le flux de perméat décroît de 62 à 27 l/h.m² en trois heures lors de la concentration d'un batch de 200 à 20 litres.

CIVIT et coll 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 poissons par coagulation à 65 °C et à pH 5,6 - 5,9 où la récupération a été maximale [42].

Per O.NETTLI a utilisé en 1982 la précipitation des protéines par l'acide lignosulfonique à bas pH [3].

Quant à F.NISHOKA et Y.SHIMIZU, ont utilisé en 1983 la méthode de la variation du pH "pH-shifting method" [4] pour récupérer les protéines solubles lors de la transformation du Kamaboko ou du Surimi. Les meilleures précipitations ont été obtenues pour le changement de pH 7 à <4 puis à la valeur entre 7 et 9 ou bien un pH 7 à >12 puis à une valeur entre 6 et 7. Les précipités sont collectés par centrifugation à $300 \times g$. Y.MIATA, en 1984 a concentré les protéines issues des eaux de lavage du Surimi [5] par ultrafiltration avec un module tubulaire et une membrane en acétate de cellulose de $0,18 \text{ m}^2$ de surface active, sous $0,49 \text{ MPa}$, à 10°C et un débit de perméat de $1,8 \text{ l/mn}$.

BIN ABU et coll. ont publié 1984, une étude sur la clarification par ultrafiltration d'eau servant au transfert hydraulique du hareng. Le débit de perméat obtenu avec des membranes AMICON DIAFLO PM 10 (10000 D) montée dans un module de 40 cm^2 est de 26 l/h.m^2 .

CHEN et ZALL relatent en 1985 des essais de concentration et de fractionnement de protéines de viscères de clam par ultrafiltration avec un système AMICON TCF 10 équipé de membranes PM 10, PM 30 ou XM 50 à 2 et 20°C . Les débits de perméat se situent entre 30 et 50 l/h.m^2 .

Lors d'une mise au point sur l'utilisation des membranes dans les industries de la pêche, ALMAS [6] en 1985, mentionne également l'emploi de l'ultrafiltration pour traiter des eaux de cuisson de crevettes et pour régénérer des saumures de conservation de poisson à bords des bateaux de pêche.

En 1986, il y a eu une publication russe relative à la purification d'eaux de décongélation de poisson par ultrafiltration sur membranes

tubulaires en acétate de cellulose. Les débits de perméat obtenus sont de l'ordre de 55 l/h.m² sous 2,5 bars avec une vitesse moyenne d'écoulement dans les tubes de 5 m/s.

P. JAUEN et coll. ont étudié récemment (1988) l'optimisation d'un procédé à membrane (l'ultrafiltration) pour le traitement d'eau de lavage de pulpe de poissons (Tcaud) [7,8].

*INTRODUCTION A
L'ULTRAFILTRATION*

I INTRODUCTION AUX TECHNIQUES A MEMBRANE :

1-1 Généralités :

Elles concentrent, séparent, purifient, stérilisent. Ce sont les opérations de base pour lesquelles l'industrie peut avoir recours aux procédés à membrane. (Tableau 2), [9].

Sur les plans des applications industrielles, trois (03) grandes techniques se heurtent à la concurrence : l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la microfiltration dont les domaines respectifs sont : (Fig. 1)

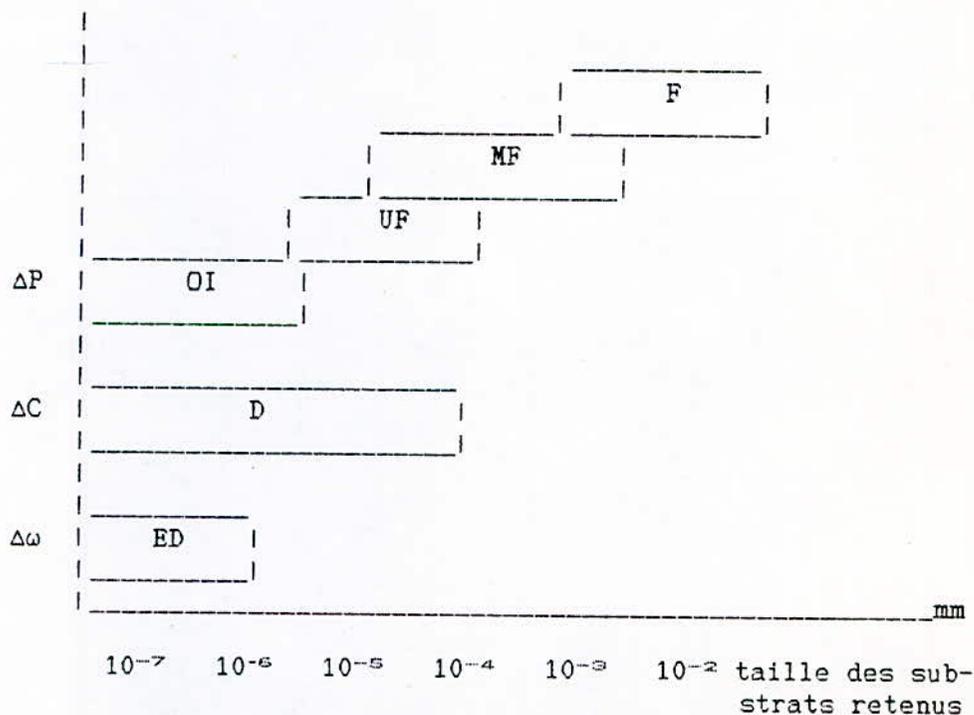


Fig 1. Domaines d'applications des procédés à membranes. [10]

- MF : - particules de diamètre supérieur à 500 Å
- pression comprise entre 0,3 et 3 bars
- flux de matière supérieur à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$

- UF : - diamètre de particules compris entre 1000 et 20 Å
- pression comprise entre 1 et 7 bars
- flux de matière compris entre 0,1 et 1 m³.m⁻².j⁻¹.bar⁻¹
- OI : - particules de diamètre compris entre 10 et 2 Å
- pression comprise entre 7 et 100 bars
- flux de matière inférieur à 0,05 m³.m⁻².j⁻¹.bar⁻¹

La membrane constitue l'élément essentiel de ces techniques dont la perméabilité est d'ordre textural à une limite, et d'ordre structural à l'autre. L'ultrafiltration fait la transition entre les procédés séparatifs qui relèvent de la mécanique des fluides et ceux qui relèvent de la thermodynamique.

Les membranes d'ultrafiltration sont réputées pour leur qualité de stabilité chimique, physique et physico-chimique, mécanique, voire micro-biologique qui conditionnent l'efficacité et les rendements technologique et économique des procédés. Leur évolution dans le temps a abouti à des membranes plus performantes, à haute stabilité thermique (400 °C), mécanique (40 bars) et pour toute la gamme de pH.

Tableau 2. Domaines d'application des techniques à membranes, d'après H. Strathman. [9]

Procédé	Type de membrane	Force motrice	méthode de séparation	Domaine d'application
Micro-filtration	microporeuse, symétrique, rayon de pore 0,1-10 μ m	pression hydro statique 0,1 - 1 bar	tamassage mécanique	filtration à but de stérilisation et clarification
Ultra-filtration	microporeuse, asymétrique, rayon de pore 1-10 μ m	pression hydro statique 0,5 - 5 bars	tamassage 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 μ m	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

II L'ULTRAFILTRATION :

2-1 Définition :

L'UF est un procédé de séparation mécanique qui met en jeu la perméabilité sélective d'une membrane sous l'effet d'un simple gradient de pression n'excédant pas en général 5 bars.[9]

2-2 Les applications de l'ultrafiltration :

* industries électronique : [11]

- débarasser les gaz des particules et microorganismes,
- utilisation de l'eau ultrapure,
- contrôle de l'air pour le transport des plaques de silicium sur coussin d'air.

* industries textiles :

- traitement des effluents provenant du lavage de la laine servant au tissage,
- récupération de protéines servant d'engrais agricoles ou d'adjuvants aux aliments de bétail.

* applications médicales et biomédicales : [11]

- préparation de différentes protéines plasmiqes et des facteurs de coagulation à partir du plasma humain pour l'hémothérapie.

* industries agro-alimentaires :

- traitement du plasma bovin, par concentration du sang additionné d'anticoagulant [12,13],
- purification et concentration du jus de fruits,[41]
- fabrication du fromage [14,41]],
- récupération du lactosérum à partir du lait [11,14,15,16,17],

- traitement de moût de fermentation [11,41].
- * industries biologiques et pharmaceutiques :
 - concentration et purification des protéines,
 - isolement des virus de certains milieux,
 - purification d'antibiotiques et de vaccins [11].
- * industries de synthèse des polymères : [11]
 - purification et concentration des polymères synthétiques.
- * industries automobiles : [9]
 - la purification des bains d'électrophorèse de peinture, permettant de recycler les bains de rinçage afin de récupérer la peinture et éviter la pollution,
 - traitement des huiles de coupe de machines outils afin de les récupérer et éviter également la pollution, [18]
 - régénération des huiles de moteurs.
- * industries des boissons alcoolisées : [11,14]
 - remplacement par UF de l'étape de collage qui sert à éliminer les protéines.

2-3 Principe de l'ultrafiltration :

Les procédés à membranes sont fondés sur le transfert partiel d'un mélange à travers une membrane qui s'oppose au passage des constituants dont la taille est supérieure à celle de ses pores. On définit le cut off ou seuil de coupure comme étant la plus petite masse moléculaire au-delà de laquelle les espèces sont totalement arrêtées.

La figure 2 schématise le principe général de l'ultrafiltration pour un système continu.

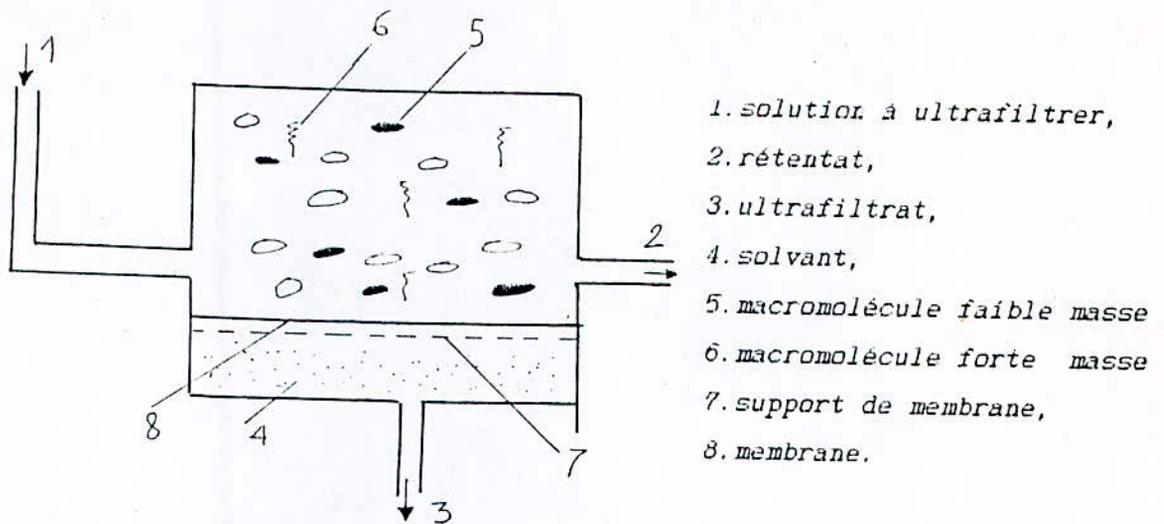


Fig 2 - principe de l'ultrafiltration

2-4 Les membranes et les modules :

2-4-1 Les membranes : [7, 9, 28]

Les membranes utilisées de nos jours présentent une structure asymétrique (Fig 3), c'est-à-dire constituée de deux couches superposées, une de 0,1 à 0,5 μm d'épaisseur jouant le rôle de pellicule semi-perméable et l'autre beaucoup plus poreuse de 100 à 200 μm d'épaisseur jouant le rôle de support pour la première. L'avantage d'une telle structure réside dans le fait que les particules à séparer ne sont retenues qu'à la surface (Fig 4). Un autre avantage est l'isotropie en surface.

L'efficacité d'une membrane est caractérisée par deux paramètres :

- la perméabilité c'est-à-dire le débit spécifique d'ultrafiltrat exprimé en $l/h.m^2.bar$,
- la sélectivité (ou taux de rejet) par rapport au produit à

séparer. Le taux de rejet est la fraction de soluté qui est retenue par la membrane.

2-4-2 Les modules d'ultrafiltration : [18,28]

pour qu'un système d'UF soit convenablement commercialisé, sujet à un nettoyage aisé et possédant moins d'encombrements, il est impératif de le concevoir sous forme modulaire. A l'heure actuelle il existe 4 types de modules industriels :

- le module plan est constitué par un empilement de plaques porte-membrane et de plaques séparatrices serées entre elles,*
- le module tubulaire est constitué par un assemblage de tubes en matériau poreux,*
- le module spiral où la membrane est enroulée autour d'un support souple,*
- le module fibre creuse qui utilise des membranes sous forme de capillaires.*

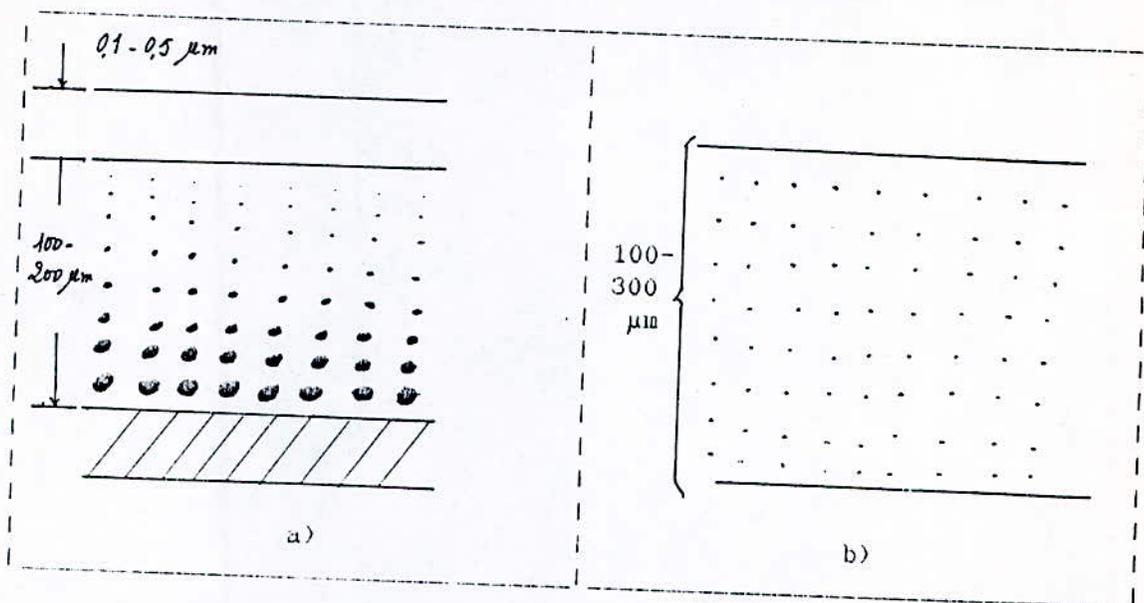


Fig 3. Types de structure membranaire
 a) membrane asymétrique
 b) membrane symétrique.

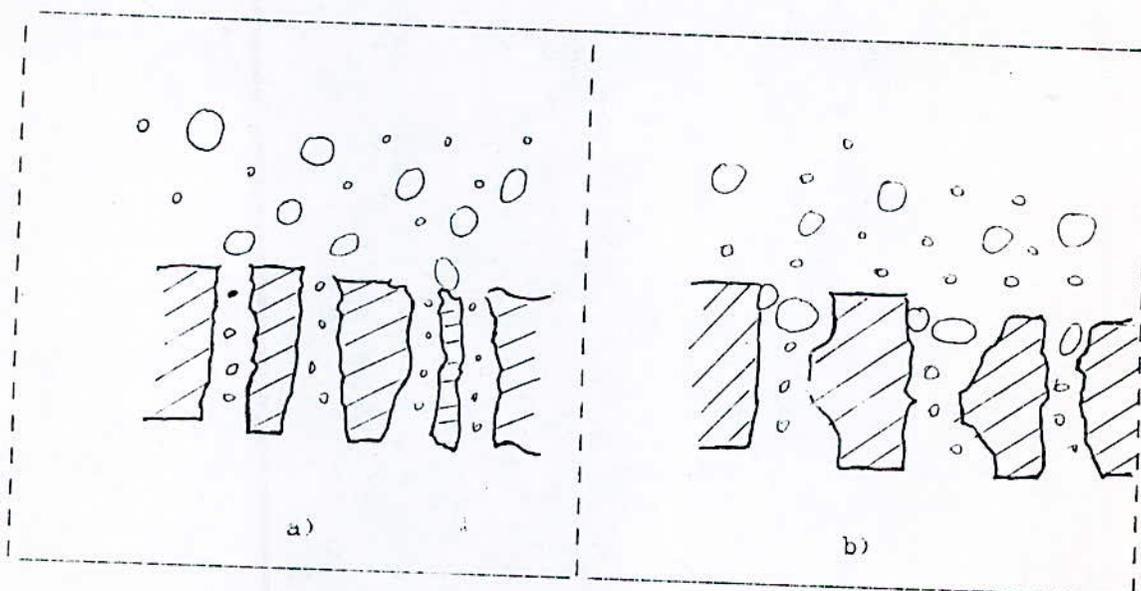


Fig 4. Mode de rétention des particules
 a) membrane asymétrique
 b) membrane symétrique.

2-5 Mécanisme de l'ultrafiltration :

En UF, seul le solvant, en l'absence de soluté, suit la loi de Darcy. En présence de soluté, plusieurs phénomènes prennent naissance à la membrane, causant ainsi une diminution du flux de perméat par rapport au flux de solvant seul, ceci peut s'expliquer par des phénomènes tels que :

- * Une augmentation de la R_m (résistance hydraulique) de la membrane sous l'effet du colmatage.
- * Une diminution du coefficient de transfert k sous l'effet de la couche de polarisation.

(ces deux phénomènes seront traités ultérieurement).

Si l'on suppose que la membrane est une couche uniforme mais pas nécessairement homogène, qu'elle comporte des zones de passage préférentiel pour certains constituants, mais que le gradient de composition entre les faces est partout le même et qu'il est constant. On supposera en outre que cette membrane non composite contient toutes les résistances au flux de matière. Dans tout ces cas, les mécanismes de transport vont du phénomène de tamis avec transfert par convection dans les pores à une dissolution dans la membrane avec diffusion dans le milieu lorsqu'on se trouve au voisinage de l'osmose inverse.

2-5-1 séparation par mécanisme diffusionnel :

Les membranes transportent le soluté et le solvant essentiellement par diffusion moléculaire dans la matière.

$$J_v = A (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (1) \quad \text{avec } A = -D_1 C_1 V_1 / RTh$$

$$J_w = B \Delta C \quad (2) \quad B = -D_w k_p' / h$$

- J_s : flux de soluté,
 J_v : flux de solvant,
 ΔP : pression transmembranaire,
 $\Delta \Pi$: pression osmotique,
 ΔC : différence de concentration du soluté dans la solution
 de part et d'autre de la membrane,
 C_1 : concentration moyenne du solvant dans la membrane,
 D_1 : coefficient de diffusion du solvant dans la membrane,
 D_2 : coefficient de diffusion du soluté dans la membrane,
 V_1 : volume moléculaire du solvant,
 k_D' : coefficient de distribution du soluté entre solution et
 membrane,
 σ : coefficient de KEDEM, $\sigma = 1$ lorsque $R = 1$.
 R : taux de rejet (formule (6))

Il résulte de ces relations que le flux de solvant dans cette membrane diffuse est aussi directement proportionnel à la différence de pression efficace ($\Delta P - \Delta \Pi$).

2-5-2 séparation par effet de tamis :

On admet que la membrane fonctionne comme des filtres dans lesquels le solvant s'écoule en régime visqueux au sein de micropores; les molécules de solutés sont entraînées par convection dans les seuls pores suffisamment larges pour les laisser passer. Il est facile de voir que pour un solvant pur ou quand le phénomène de polarisation est faible, le flux varie linéairement avec la pression. On retrouve bien la loi de POISEVILLE :

$$J_v = Lp_1 \Delta P \quad (3) \quad \text{pour le solvant}$$

$$J_w = C_o (1 - R) J_v \quad (4) \quad \text{pour le soluté}$$

Lp_1 : perméabilité volumique,

C_o : concentration en soluté de la solution,

C_p : concentration en soluté dans le perméat,

$(1-R)$: fraction de flux de solvant ayant passé les pores accessibles au soluté,

La condition de conservation de la masse s'écrit :

$$J_w = J_v C_p \quad (5)$$

(4) et (5) nous conduisent à la définition du taux de rejet R :

$$R = 1 - C_p/C_o \quad (6)$$

(6) exprime que le flux de soluté ne dépend pas de la composition du compartiment aval.

III LA POLARISATION DE CONCENTRATION

Mis à part les phénomènes intrinsèques de la membrane tels que, densité et répartition des pores, l'épaisseur, la résistance, d'autres phénomènes extrinsèques surgissent en fonction des conditions opératoires et du temps; parmi eux, la modification de la perméabilité, de la permselectivité, du taux de gonflement, voire même de la nature de la membrane due à l'accumulation du soluté à sa surface.

La quasi responsabilité de ces "nouveaux" phénomènes est sans conteste l'oeuvre des molécules de solutés qui se sont accumulées à l'interface : membrane-solution, jusqu'à former une couche de fluide beaucoup plus concentrée que la solution initiale. Ce phénomène est appelé la

polarisation de concentration. La polarisation de concentration est le profil de concentration qui s'établit devant la membrane. A cet effet, le solute diffuse de cette couche vers le coeur de la solution.

La Fig 5 illustre ce qui se passe à priori au niveau de la membrane, elle décrit au fait la polarisation de concentration primaire selon le modèle du film (Michaelis, 1968) [19].

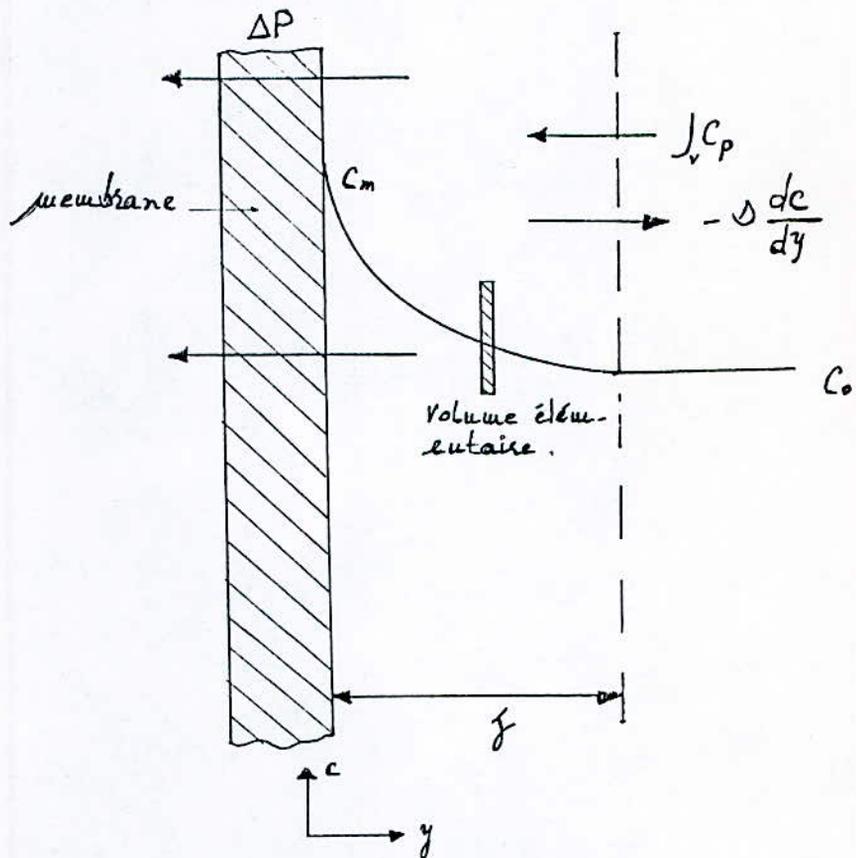


Fig 5. Polarisation de concentration primaire

- $D \frac{dC}{dy}$: le flux diffusionnel,
- $J_v C_p$: le flux convectif des solutés vers la membrane,
- J_v : densité de flux de solvant,
- δ : épaisseur de la couche limite,
- D : coefficient de diffusion moyen des solutés,
- y : distance selon la direction normale à la membrane

A l'état stationnaire nous pouvons écrire :

$$J_v (C - C_p) = - D \frac{dC}{dy} \quad (7)$$

Par intégration, nous aurons : (D et ρ constants)

$$J_v = D/\delta \ln [(C_m - C_p) / (C_0 - C_p)] \quad (8)$$

- $k = D/\delta$: coefficient de transfert de matière,
- C_p : concentration de la solution aval,
- C_0 : concentration dans le compartiment amont,
- C_m : concentration au niveau immédiat de la membrane,

Si le taux de rejet est important : ($C_p \ll C_0, C_m$)

$$J_v = k \ln C_m/C_0 \quad (9)$$

Dans la cas où le régime amont est turbulent, le coefficient de transfert de matière k peut être déterminé par analogie avec le transfert de chaleur à partir de l'analyse adimensionnelle (voir tableau 3) :

$$Sh = a' Re^n Sc^m \quad (10)$$

$$Sh = k d_r / D \quad \rightarrow \quad \text{nombre de Sherwood} \quad (11)$$

$$Re = \rho v d_r / \mu \quad \rightarrow \quad \text{nombre de Reynolds} \quad (12)$$

$$Sc = \mu / \rho D \quad \rightarrow \quad \text{nombre de Schmidt} \quad (13)$$

d_r : diamètre hydraulique,

μ : viscosité du fluide,

ρ : masse volumique du fluide,

v : vitesse moyenne du fluide,

a' : une constante,

$n = 4/5$ et $m = 1/3$ (constantes expérimentales).

Tableau 3. Corrélations du coefficient de transfert k. [20]

Régime laminaire	Equation générale			$Sh = a' (Re d/L)^n Sc^m$	
Géométrie du canal	a'	n	m	Origine	
tubulaire	0,664	0,50	0,33	Gröber et coll.	
tubulaire	1,620	0,33	0,33	Levêque et coll.	
rectangulaire	1,480	0,33	0,33	Levêque et coll.	
Régime turbulent	Equation générale			$Sh = a' Re^n Sc^m$	
Géométrie du canal	a'	n	m	Origine	
tubulaire	0,023	0,800	0,300	Dittus et Boelter	
tubulaire	0,023	0,875	0,250	Chilton et Colburn	
tubulaire	0,0096	0,913	0,346	Deissler Harriot et Hamilton	

Si nous examinons 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. Nous sommes alors dans le domaine d'une polarisation de concentration plus poussée dite polarisation de concentration secondaire, illustrée par la Fig 6 selon le modèle du gel (Blatt et col., 1970) [19].

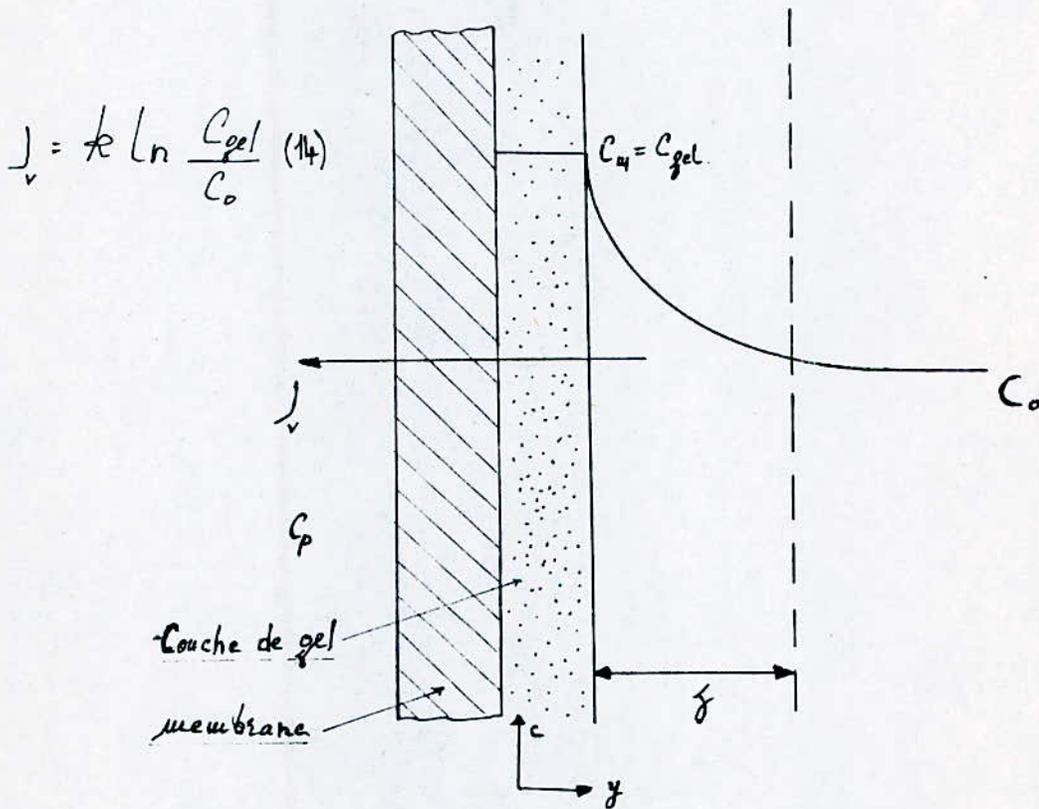


Fig 6. Polarisation de concentration secondaire

IV LE COLMATAGE

Le colmatage d'une membrane est généralement un phénomène irréversible. Il résulte de l'obstruction mécanique des pores de la membrane. Cette obstruction peut être superficielle ou en profondeur. Les principales causes de colmatage sont l'adsorption ou la formation de gels, de floccs ou de précipités. Il apparaît que ce phénomène croît avec le temps et la concentration et que la quantité de protéines adsorbée dépend de l'environnement physico-chimique du soluté et de la nature du matériau. Nous traiterons en détail ce phénomène dans la 3^{ème} partie. La résistance hydraulique de la couche adsorbée varie au cours du temps selon une loi de type, formulée par Sanchez et coll. [19]

$$R_a = R_{ac} [1 - q \exp(-p C^x t)] \quad (15)$$

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.

Une autre cause de colmatage est le dépôt par convection de particules en suspension (précipités inorganiques, débris de particules, agrégats protéiques, etc...).

V PROBLEMES POSES PAR L'ULTRAFILTRATION

Parmi les phénomènes susceptibles de modifier les propriétés de filtration d'une membrane, nous distinguerons les phénomènes réversibles de ceux qui ne le sont pas.

Les effets réversibles sont dus à la polarisation de concentration. En effet, la formation de cette couche limite est un phénomène rapide qui disparaît aussitôt que le gradient de pression devient nul.

Suivant le modèle utilisé, les effets de la polarisation de concentration peuvent être de deux manières différentes :

- (i) par une diminution de la force agissante, sous l'effet d'une pression osmotique (modèle osmotique).
- (ii) par une augmentation de la résistance au transfert, en considérant que la couche de polarisation a elle même une résistance hydraulique (modèle des résistances).

Les effets irréversibles sont dus à l'augmentation de la résistance hydraulique de la membrane.

Les phénomènes que nous venons de décrire, à savoir le colmatage et la polarisation, sont inhérents à l'ultrafiltration. Ils apparaissent simultanément et sont indissociables l'un de l'autre.

Cependant quand le problème ne provient pas du colmatage irréversible, de nombreux moyens sont mis en oeuvre pour y remédier. Ils visent à réduire simultanément l'importance de la polarisation de concentration, du colmatage réversible et de leurs effets en favorisant la diffusion ou le départ des solutés. Parmi lesquels nous citons l'accroissement de la vitesse tangentielle à la membrane, l'utilisation de promoteurs de turbulence, de débits pulsés, de champ électrique, de contre-pression ou de

particules solides formant un lit fixe ou fluidisé [25] au voisinage de la membrane.

5-1 Les promoteurs de turbulence : [20,21,22,,23,24]

Ce sont des dispositifs qui permettent de diminuer la couche de polarisation et, par là, d'augmenter le coefficient de transfert k , en créant des turbulences au voisinage de la membrane. Plusieurs promoteurs peuvent être utilisés : certains peuvent se déplacer dans le canal de circulation (promoteur libre, lit fluidisé) tandis que d'autres sont fixés face à la membrane.

Shen et Probststein [21] ont traité de façon plus quantitative l'intérêt de l'utilisation de promoteurs de turbulence en cherchant à optimiser le procédé d'un point de vue économique. En effet, si le flux de perméat est plus important, la consommation d'énergie croît également du fait de l'augmentation de la perte de charge dans le canal.

5-2 Les débits pulsés : [26]

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

5-3 Le champ électrique : [19,27,]

L'idée du couplage de l'ultrafiltration à l'électrophorèse est de diminuer le gradient de concentration à la membrane en contrôlant la polarisation de concentration. Les particules chargées, accumulées à la membrane et placées dans un champ électrique continu, E , sont soumises à

une force résultante, proportionnelle à celui-ci. Le sens de ce champ est prévu de telle sorte que la migration électrophorétique de ces particules, tendent à les éloigner de la membrane. on réduit ainsi l'ampleur de la polarisation et donc la résistance au transfert de matière.

VI NETTOYAGE DES MEMBRANES [7]

Le nettoyage des membranes est une des étapes les plus importantes pour l'optimisation d'un procédé d'ultrafiltration de protéines [7].

Watanabe et coll., ont vérifié l'efficacité de l'hypochlorite de sodium pour le nettoyage des membranes en céramique et organiques.

Un simple rinçage à l'eau permet de restaurer en grande partie le débit des membranes en cellulose régénérée, mais n'a aucun effet sur les membranes en polysulfone. La soude diluée n'est en aucun cas efficace.

Un nettoyage rapide à l'eau de javel est efficace pour la membrane en polysulfone.

Les nettoyages fréquents des membranes posent en effet les problèmes suivants :

- * durée de vie des membranes limitée,
- * coût des réactifs de nettoyage,
- * maintenance et perte de temps.

*PROPRIETES GENERALES
DES
PROTEINES*

I DEFINITION

- Les protéines sont des macromolécules de polymères d'acides aminés liés entre eux par des liaisons amides que l'on appelle liaisons peptidiques.

II SOLUBILITE DES PROTEINES

- La solubilité des protéines dans leur milieu naturel, l'eau, dépend de leur composition et de leur structure, mais peut être modifiée sous l'influence de divers facteurs qu'il est important de connaître lorsqu'on désire par exemple extraire et purifier une protéine à partir d'un milieu biologique complexe.

2-1 Influence de la température : [29, 30, 31, 32]

Dans la plus part des cas, la solubilité des protéines augmente légèrement quand la température s'élève. Toutefois, cette élévation favorise leur dénaturation suivie en général de précipitation.

2-2 Influence du pH : [19, 29, 30, 31, 32]

La solubilité des protéines passe par un minimum pour un pH déterminé, variable pour chaque protéine. C'est le point isoélectrique, valeur du pH pour laquelle la protéine est globalement neutre (Fig 7). En ce point, il y a entrainement au colmatage de la membrane par formation de précipités. Pour les mêmes raisons, le phénomène d'adsorption s'accroît quand le pH diminue (Ingham, 1980), avec un maximum d'adsorption au point isoélectrique (Baklouti, 1985). Vilker et coll. (1981), ont étudié l'influ-

ence du pH d'une solution protéique (BSA) sur la pression osmotique : l'écart à l'idéalité s'accroît avec l'augmentation de pH, par le biais de la charge globale de la protéine. Enfin, le coefficient de diffusion (Phillies et al., 1976) a une valeur minimale au pHi, et que le flux minimum est obtenu en ce point lors de l'UF (Forbes (1972), Hayes (1974), Swaminathan (1981)).

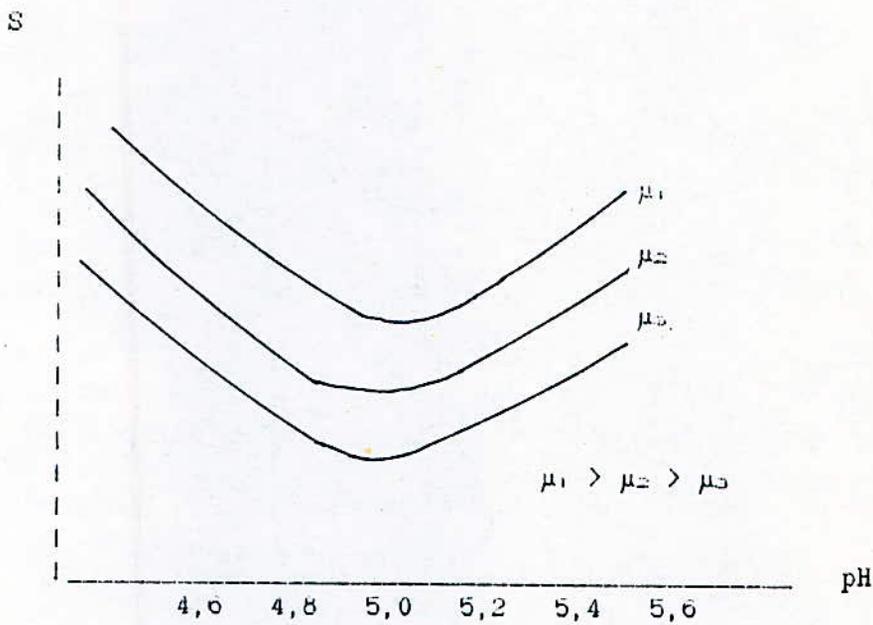


Fig 7. Variation de la solubilité en fonction du pH

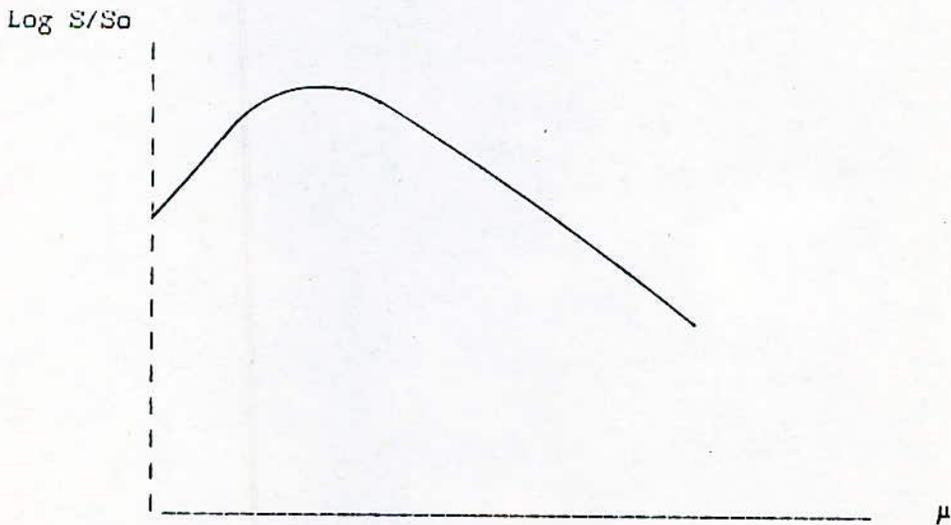


Fig 8. Variation de la solubilité en fonction de μ

2-3 Influence de la force ionique : [19,29,30,31,33]

L'effet des sels neutres sur la solubilité des protéines dépend de la force ionique μ de la solution (Fig 7 et Fig 8) selon :

$$\mu = 1/2 \sum C_i . r_i^2 \quad (16)$$

où C_i : concentration de l'ion i (en molarité),

r_i : sa valence,

La force ionique de la solution agit, par l'intermédiaire du potentiel électrocinétique, sur la charge et la conformation (taille et forme) des protéines. En outre, l'adsorption est modifiée. Selon Fane (1983), ces effets conduisent à des variations de la perméabilité de la membrane, donc du flux. Casademont (1981), montre qu'un accroissement de la force ionique provoque une diminution de la mobilité électrophorétique des protéines, cependant pour des forces ioniques élevées, la variation de mobilité est faible.

2-4 Influence de la constante diélectrique du solvant : [30,31,32]

Les protéines sont insolubles dans les solvants organiques à faible constante diélectrique.

2-5 Influence de la concentration : [19]

L'augmentation de la concentration des protéines en solution accroît les phénomènes de colmatage et de polarisation ce qui a pour conséquence de diminuer les flux de perméation.

Des concentrations élevées provoquent des variations locales du pH qui se rapproche du pH_i et conduisent éventuellement à la formation de gels. D'autre part la rétention des solutés augmente avec la concentration de la solution (Yukawa, 1983).

III DOSAGE DES PROTEINES

- Le dosage des protéines peut se faire selon deux voies différentes : soit directement en utilisant certaines propriétés chimiques ou physiques des protéines lorsque les caractéristiques du produit permettent de les mettre en évidence, soit par le dosage de l'azote après destruction de la matière organique.

Le choix de la méthode de dosage [34,35] dépendra de la nature du produit, de l'utilisation des résultats, des moyens disponibles d'analyse et du nombre d'échantillons à traiter.

Dans notre exposé, nous avons opté pour la méthode du biuret, c'est une méthode chimique, elle est caractérisée par le développement de la coloration pourpre du complexe des ions cuivriques avec les liaisons peptidiques en milieu alcalin (Voir Annexe)

IV LA VALEUR ALIMENTAIRE DES POISSONS [36, 37, 38, 39]

- La valeur nutritionnelle des poissons et des fruits de la mer rivalisent avec celle des viandes (volaille comprise) et des corps du même groupe d'aliments comme eux, ce sont des aliments batisseurs, très riche en protide, 100 g nets de poisson sans déchets sont équivalents à 100 g nets de viande ou de deux (02) oeufs [37]. Leur faible teneur en graisse leur confère un avantage sur la viande et les oeufs qui sont deux à trois fois plus gras.

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 D surtout dans leurs foies.

Les protiques animaux constituant essentiels de la cellule, sont d'une grande valeur biologique. Ils sont nécessaires à la construction pendant la croissance à l'entretien, dans le cours normal de la vie et à la réparation, en cas de convalescence des différents tissus de notre corps.

Tableau 4. Comparatif entre poissons et viandes de boucherie

Aliments	Eau %	Protides %	Lipides %
Colin	80	19	0,36
Merlan	81	18	0,62
Sardine (fraîche)	73	23	2,33
Maquereau	71	19	8,75
Veau	71	20	8,10
Gigot de mouton	63	17	19,00
Bifteck filet	52	22	23,62

D'après A. Wibout, [37].

*PARTIE
EXPERIMENTALE*

I CHOIX DES MEMBRANES :

Un choix correct des membranes, tant pour la récupération de la totalité des protéines que pour leur éventuel fractionnement est une étape importante pour l'optimisation du procédé.

L'objet de ce travail est de comparer l'affinité de chacune des membranes pour la solution protéinique en mesurant l'effet de l'adsorption sur la variation de la perméabilité. J. Jaouen et coll. [7,8] font ressortir de cette étude sur les interactions entre les protéines de poisson et les membranes, que l'adsorption des protéines par simple mise en contact, même à très faible concentration, sur différentes membranes réduit considérablement leur perméabilité.

Dans notre exposé, nous n'avons utilisé qu'un seul type de membrane: membrane organique à base de copolymère d'acrylonitrile, plane, de seuil de coupure 20000 Dalton, et de surface active de $2,106 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. C'est une IRIS 3038 de Rhône-Poulenc.

Cette membrane est conservée dans la glycérine à 3 %

* Essai d'adsorption :

En suivant le mode opératoire décrit en 3-2, nous avons obtenu une perméabilité à l'eau de la membrane neuve $L_p = 657,46 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$.

Après un temps de contact de 12 heures avec la solution, nous avons eu une perméabilité $L_p' = 502,76 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$ et après l'opération d'UF qui a duré 3 heures, elle devient $L_p'' = 449,84 \text{ l/h.m}^2.\text{bar}$. Sur la Fig 1 nous observons l'effet marquant de l'adsorption sur la perméabilité et sa chute après UF d'environ 10 %, ceci n'a pas d'incidences notables sur les résultats expérimentaux.

* Changement de membranes :

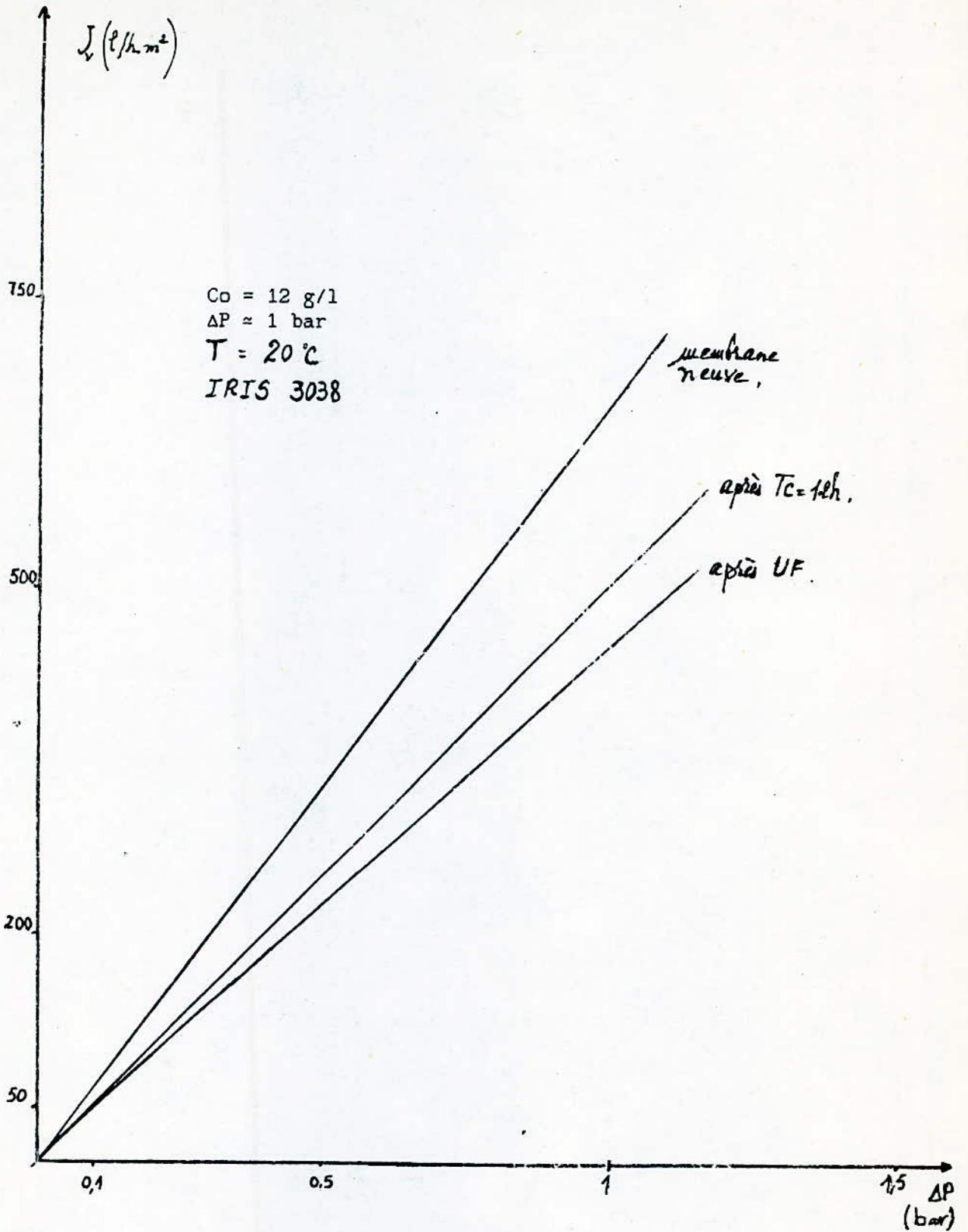


Fig 1. Essai d'adsorption

Il nous est pratiquement impossible de travailler longtemps sous une perméabilité constante. Pour cela à chaque fois que celle-ci diminue ou dépasse les 10 % , nous sommes contraints à changer de membrane et de reproduire par ce fait les mêmes conditions qui ont été utilisées pour la première membrane.

II SOLUTION A TRAITER :

L'échantillonnage s'est effectué au niveau de l'étéage-viscération (schéma 2). Les caractéristiques moyennes de ces eaux de lavage sont les suivantes :

- protéines solubles :	11	g/l
- MES	: 4,98	g/l
- MVS	: 3,50	g/l
- DCO	: 32000	mg O ₂ /l
- pH	: 6,9	
- T	: 16	°C

L'effluent a subi une décantation, un dégrillage puis une filtration sur papier filtre. Nous avons préparé des solutions à différentes concentrations par UF sur membrane. La concentration est vérifiée à l'aide d'un spectrophotomètre. La solution est conservée à 4°C en présence de NaNO₂ (Azoture de Sodium) empêchant tout développement d'une flore bactérienne

III ETUDE DE CONDITIONS OPERATOIRES :

3-1 Appareillage :

3-1-1 Schéma de l'installation d'UF : Schéma 2

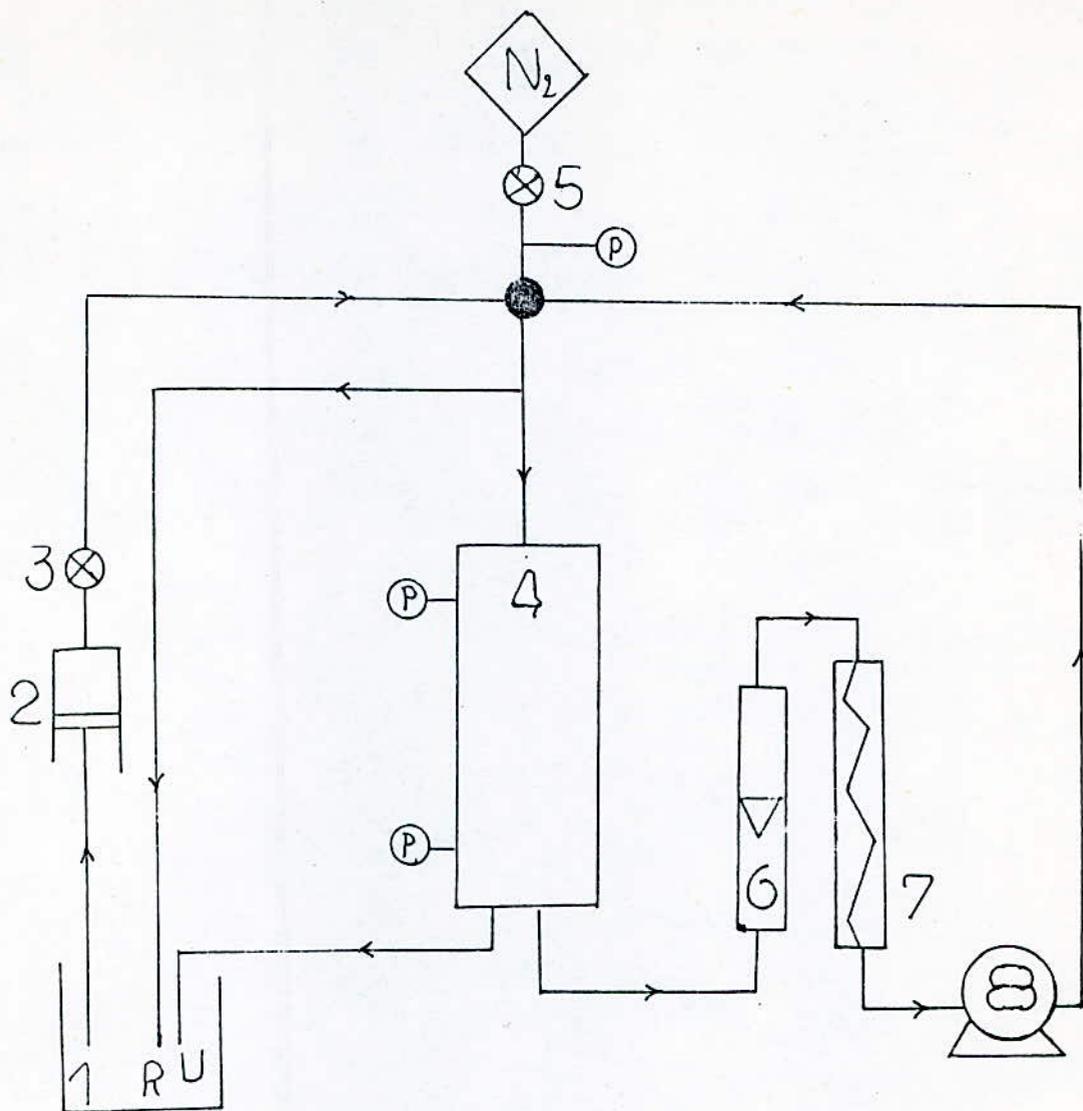


Schéma 2. Installation d'ultrafiltration

1 : bac d'alimentation. 2 : pompe volumétrique. 3 : vanne. 4 : cellule.
 5 : vanne. 6 : débitmètre. 7 : cryostat. 8 : pompe de recirculation. R :
 rétentat. U : perméat. P : manomètre.

3-1-2 Schéma de la cellule : Schéma 3

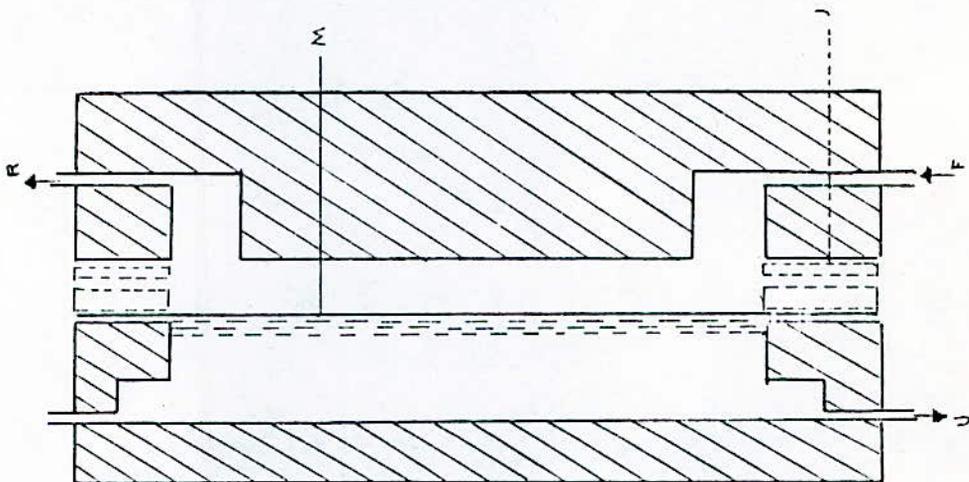


Schéma 3. Cellule d'ultrafiltration

M : membrane. J : joint. F : charge. R : rétentat. U : ultrafiltrat

3-2 Mode opératoire :

- rinçage de la membrane à l'eau courante pour éliminer la glycérine, qui est ensuite placée dans la cellule,
- calcul de la perméabilité :
 - laisser tourner le système à vitesse et pression maximales 350 l/h et 1,7 bar pendant 1 heure,
 - revenir à 1 bar, après 10 mn faire un empotage c'est-à-dire pour un volume de 5 ml de perméat, on note le temps correspondant.

La perméabilité L_p est donnée par :

$$L_p = \text{Flux} / \Delta P \quad (18) \quad (\text{l/h.m}^2.\text{bar})$$

- remplir le compartiment aval de la cellule par la solution à traiter pour un éventuel temps de contact de 12 heures,
- déterminer comme précédemment la nouvelle perméabilité, ceci pour vérifier l'effet de l'adsorption (compactage) des protéines sur une telle membrane [7,8],
- utiliser un joint en teflon de 1 mm, puis de 2 mm d'épaisseur,
- fixer un débit de recirculation, puis calculer le flux de perméat en faisant varier la pression (0,5 ÷ 1,7 bar),
- refaire la même expérience en faisant varier le débit de recirculation (Q_v : 350, 300, 200, 100 l/h),
- les paramètres : pH, T, C_0 sont maintenus constants.

$$\text{pH} = 6,9 \quad T = 20 \text{ } ^\circ\text{C} \quad C_0 = 12 \text{ g/l}$$

- refaire les mêmes expériences pour d'autres concentrations :

$$C_0 = 6 \text{ g/l}, \quad C_0 = 19 \text{ g/l}$$

3-3 Influence des paramètres hydrodynamiques :

3-3-1 influence de la vitesse et de la pression sur le flux de perméat : (Tableau 1 et Figure 2)

joint 1 mm , $C_0 = 12 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6,9$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Tableau 1

$$Q_v = 350 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,405 \text{ m/s,}$$

ΔP (bar)	0,465	0,722	0,965	1,214	1,456	1,654
J_v (l/h.m ²)	51,180	54,790	68,370	71,820	69,490	71,820
ΔP_r (bar)	0,067	0,056	0,071	0,073	0,088	0,092

$$Q_v = 300 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,347 \text{ m/s,}$$

ΔP (bar)	0,455	0,703	0,958	1,207	1,463	-
J_v (l/h.m ²)	43,610	54,440	62,840	66,260	68,380	-
ΔP_r (bar)	0,093	0,095	0,084	0,086	0,075	-

$$Q_v = 200 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,231 \text{ m/s,}$$

ΔP (bar)	0,461	0,716	0,967	1,221	1,476	-
J_v (l/h.m ²)	39,380	51,490	55,140	57,360	59,770	-
ΔP_r (bar)	0,079	0,069	0,066	0,059	0,049	-

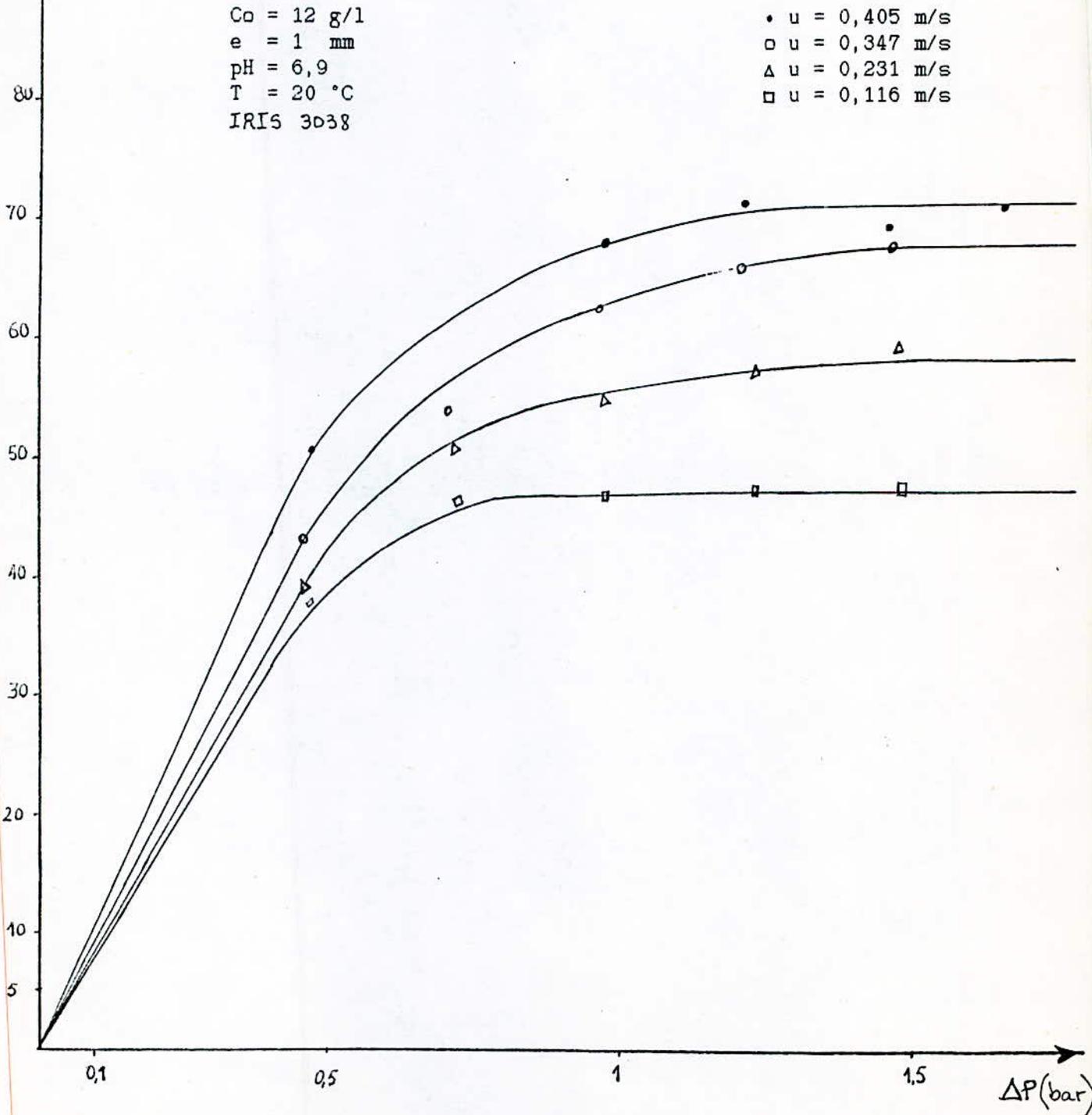
$$Q_v = 100 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,116 \text{ m/s,}$$

ΔP (bar)	0,472	0,722	0,978	1,233	1,485	-
J_v (l/h.m ²)	38,150	46,700	46,880	47,750	47,750	-
ΔP_r (bar)	0,057	0,056	0,045	0,034	0,030	-

Sur la Fig 2, on observe que l'augmentation de la vitesse a toujours une influence bénéfique sur le débit de perméat puisqu'elle diminue la

$$J_v \text{ (l/h. m}^2\text{)}$$

Fig 2. Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour différentes vitesses.



tendance à la création d'une couche de polarisation. Au-delà de celle-ci (Fig 5 de la 2^{ème} partie), l'influence de la pression devient négligeable et la formule (1) ne s'applique plus. Il y a un surcoût énergétique inutile à éviter du point de vue économique.

L'exploitation de telles courbes nous fournit cependant des renseignements de première importance pour évaluer le débit maximum de filtrat que l'on peut atteindre sous des conditions opératoires fixées et pour faire une première évaluation des points de fonctionnement optimaux.

La recherche d'un compromis entre la vitesse, la pression transmembranaire et les coûts d'énergie s'impose.

3-3-2 influence de la vitesse et de la pression sur les pertes de charge :

Sur le Tableau 1, nous observons que :

- Les fortes vitesses accroissent fortement les pertes de charge avec la pression,

Les pertes de charge varient linéairement avec le débit de recirculation Q_v selon la formule :

$$\Delta P_r = \alpha Q_v^n \quad (19)$$

voir Fig 3. où nous avons porté $\ln \Delta P_r = f(\ln Q_v)$

3-4 Influence de l'épaisseur du joint :

joint 2 mm, $C_0 = 12$ g/l, $pH = 6,9$, $T = 20$ °C

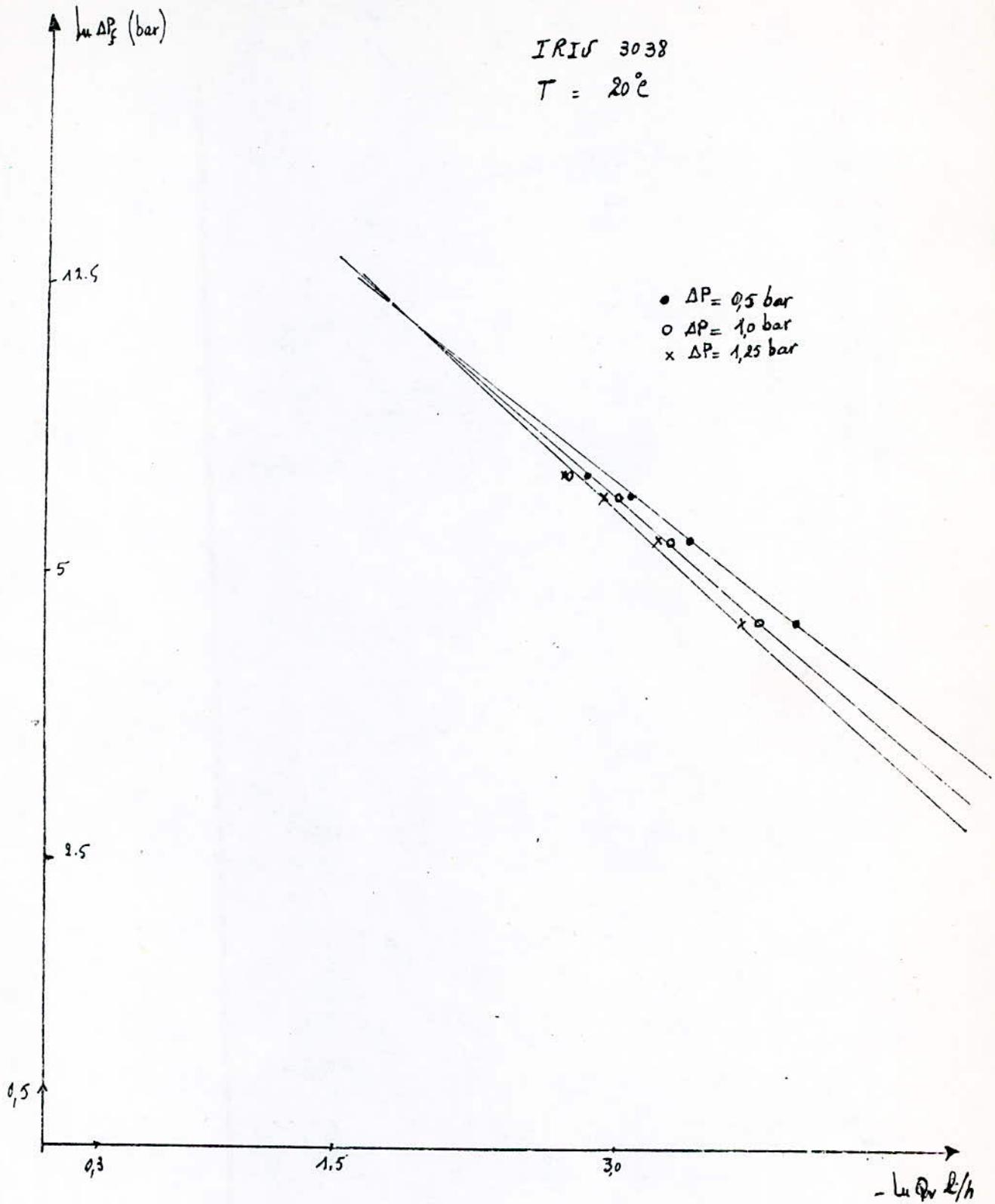


Fig 3. Variation des pertes de charge en fonction du débit de recirculation pour différentes pressions.

Tableau 2

$Q_v = 350 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,324 \text{ m/s,}$

ΔP (bar)	0,471	0,720	0,969	1,218	1,473
J_v (l/h.m ²)	41,690	52,120	54,790	55,550	56,500
ΔP_r (bar)	0,058	0,061	0,063	0,065	0,054
R %	73,333	75,000	76,833	79,500	84,167

$Q_v = 300 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,278 \text{ m/s,}$

ΔP (bar)	0,477	0,726	0,975	1,224	1,479
J_v (l/h.m ²)	29,680	41,290	44,980	48,560	48,500
ΔP_r (bar)	0,046	0,048	0,049	0,052	0,040
R %	71,500	73,833	74,500	78,042	81,333

$Q_v = 200 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,185 \text{ m/s}$

ΔP (bar)	0,484	0,733	0,982	1,231	1,480
J_v (l/h.m ²)	28,110	38,850	41,290	42,520	44,730
ΔP_r (bar)	0,033	0,035	0,036	0,039	0,040
R %	70,000	71,667	72,833	76,431	79,051

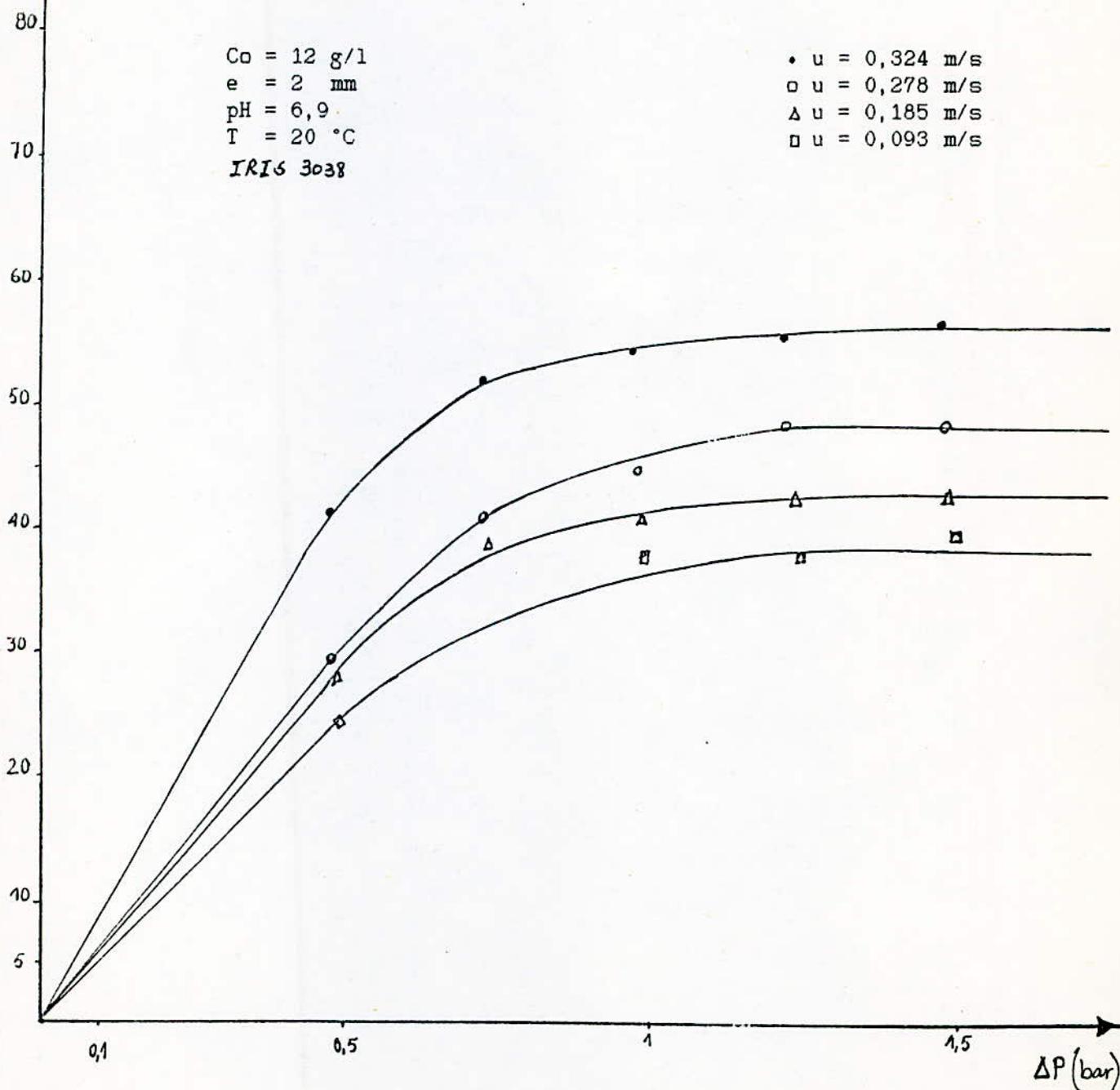
$Q_v = 100 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,093 \text{ m/s,}$

ΔP (bar)	0,490	0,739	0,988	1,237	1,485
J_v (l/h.m ²)	24,950	26,160	38,410	37,990	39,750
ΔP_r (bar)	0,019	0,021	0,023	0,025	0,030
R %	69,083	70,125	71,500	74,042	77,917

Sur la Fig 4, Le flux de perméat a sensiblement diminué avec une nette régression aux faibles vitesses. Par contre, nous constatons une diminution considérable des pertes de charge surtout aux faibles vitesses où elles deviennent négligeables (Fig 3).

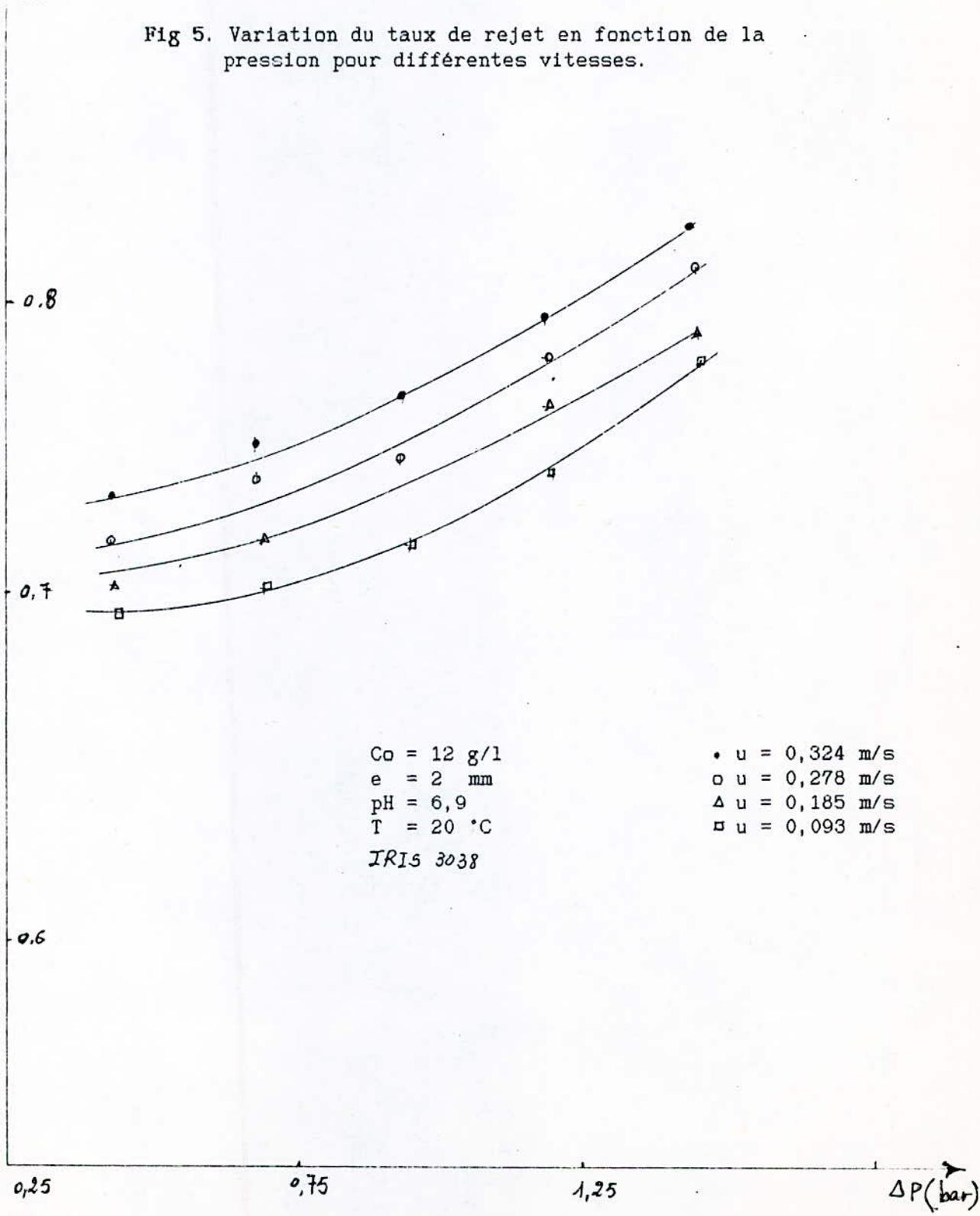
J_v (l/h.m²)

Fig 4. Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour différentes vitesses.



▲ R

Fig 5. Variation du taux de rejet en fonction de la pression pour différentes vitesses.



3-4-1 influence de la vitesse et de la pression sur le taux de rejet : (Fig 5 et tableau 2)

Le taux de rejet augmente, comme nous le voyons sur la Fig 5, avec la vitesse de recirculation pour une pression et une concentration de la charge constantes.

3-5 Influence de la concentration : (Fig 6 et Fig 7)

Pour différentes concentrations de 6 g/l et 19 g/l, nous avons porté J_v en fonction de ΔP pour une vitesse de recirculation donnée et nous obtenons les résultats suivants :

joint 1 mm, $C_0 = 6 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 7,0$ $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Tableau 3

$Q_v = 350 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,405 \text{ m/s}$,

ΔP (bar)	0,467	0,722	0,965	1,214	1,463	1,661
J_v (l/h.m ²)	76,540	98,620	104,660	106,840	111,480	111,480
ΔP_r (bar)	0,067	0,056	0,071	0,073	0,075	0,079

$Q_v = 300 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,347 \text{ m/s}$,

ΔP (bar)	0,467	0,722	0,971	1,227	1,476	1,674
J_v (l/h.m ²)	58,280	75,410	86,920	91,580	94,970	93,240
ΔP_r (bar)	0,067	0,056	0,058	0,047	0,049	0,053

$Q_v = 200 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,231 \text{ m/s}$,

ΔP (bar)	0,467	0,722	0,978	1,233	1,482	1,693
J_v (l/h.m ²)	49,310	64,910	75,410	80,130	81,400	78,890
ΔP_r (bar)	0,067	0,056	0,045	0,034	0,036	0,014

$Q_v = 100 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,116 \text{ m/s,}$

ΔP (bar)	0,479	0,736	0,984	1,239	1,489	-
J_v (l/h.m ²)	42,380	57,620	64,100	66,600	67,480	-
ΔP_r (bar)	0,041	0,029	0,032	0,021	0,023	-

$C_o = 19 \text{ g/l, joint } 1\text{mm, pH} = 7,0, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Tableau 4

$Q_v = 350 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,405 \text{ m/s,}$

ΔP (bar)	0,479	0,736	0,978	1,234	1,483	1,682
J_v (l/h.m ²)	48,794	70,591	73,742	80,935	82,961	82,959
ΔP_r (bar)	0,041	0,029	0,044	0,033	0,035	0,037

$Q_v = 300 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,347 \text{ m/s,}$

ΔP (bar)	0,460	0,716	0,958	1,221	1,463	-
J_v (l/h.m ²)	44,245	56,242	63,812	65,061	67,721	-
ΔP_r (bar)	0,080	0,069	0,084	0,059	0,074	-

$Q_v = 200 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,231 \text{ m/s,}$

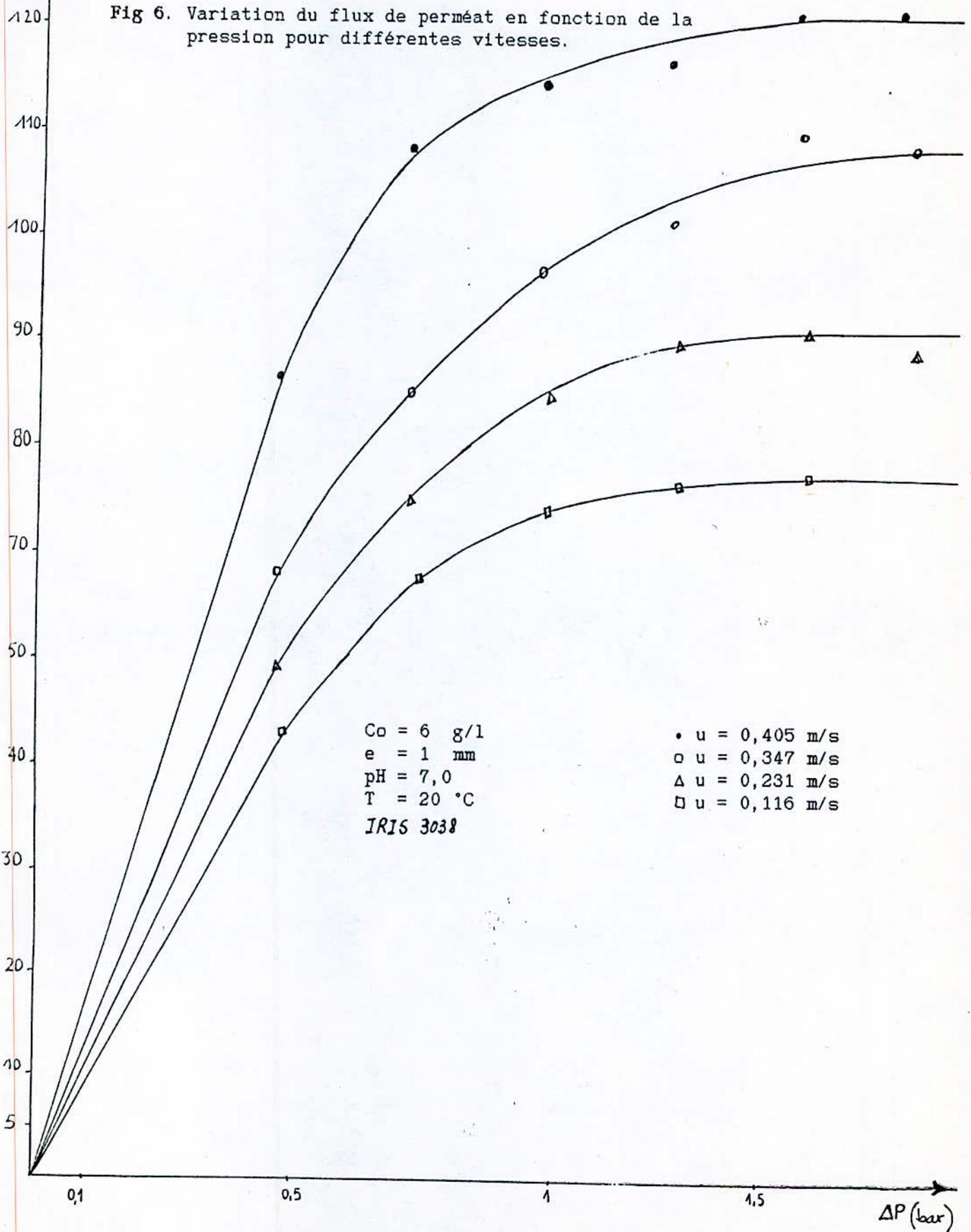
ΔP (bar)	0,467	0,723	0,978	1,234	1,476	-
J_v (l/h.m ²)	41,000	49,525	52,670	55,304	56,242	-
ΔP_r (bar)	0,067	0,055	0,044	0,033	0,048	-

$Q_v = 100 \text{ l/h} \rightarrow u = 0,116 \text{ m/s,}$

ΔP (bar)	0,479	0,736	0,991	1,247	1,489	-
J_v (l/h.m ²)	36,460	41,476	46,737	46,737	46,737	-
ΔP_r (bar)	0,041	0,029	0,018	0,007	0,022	-

J_v (l/h.m²)

Fig 6. Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour différentes vitesses.

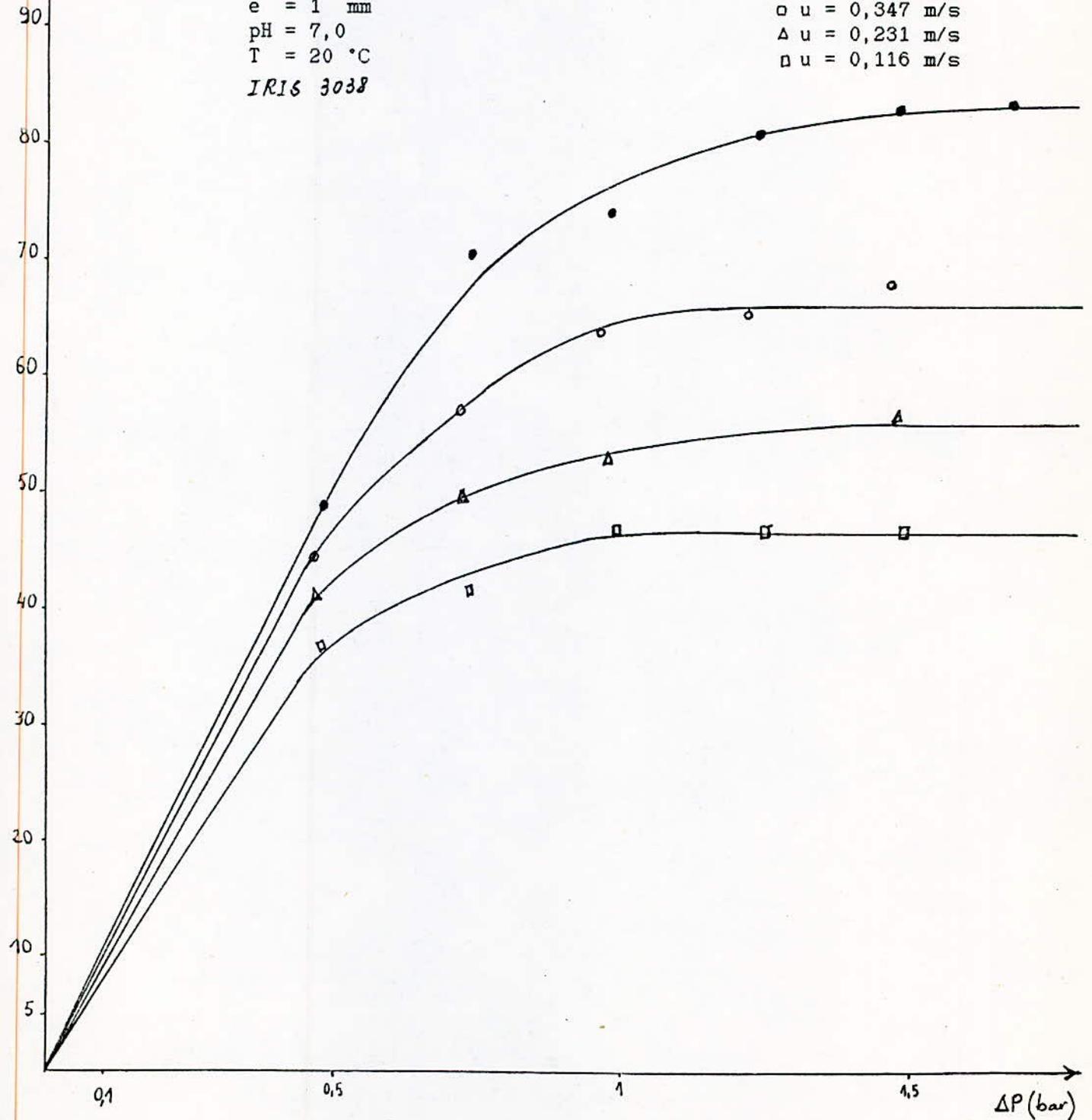


J_v (l/h.m²)

Fig 7. Variation du flux de perméat en fonction de la pression pour différentes vitesses.

$C_0 = 19$ g/l
 $e = 1$ mm
 $pH = 7,0$
 $T = 20$ °C
IRIS 3038

• $u = 0,405$ m/s
○ $u = 0,347$ m/s
△ $u = 0,231$ m/s
□ $u = 0,116$ m/s



les figures 6 et 7, montrent l'influence de la concentration des protéines sur le flux de perméat. Nous avons remarqué que ce flux diminue de façon considérable avec l'augmentation de la concentration. Cette augmentation se traduit par un épaissement de la couche de polarisation, voir formation d'une couche de gel, qui crée au voisinage de la membrane une résistance additionnelle à la résistance hydraulique.

IV Estimation de k et C_{gel} :

Examinons l'équation (14) :

$$J_v = k \ln C_{gel}/C_0 = k [\ln C_{gel} - \ln C_0]$$

On fait varier C_0 à k constant,

k varie surtout avec la vitesse v

Traçons $J_v = f(\ln C_0)$ pour une vitesse v donnée, nous obtenons des droites (Fig 8) qui concourent en un point $\ln C_{gel} = 5 \Rightarrow C_{gel} = 148,4$ g/l (concentration de la couche de gel). Cette linéarité confirme la formule (14). L'application qui vient d'être faite nous amène à déduire qu'aux erreurs expérimentales près qu'au niveau de la membrane nous avons affaire à un phénomène de tamis.

V Variation du coefficient de transfert de masse avec la vitesse :

Partant de l'équation :

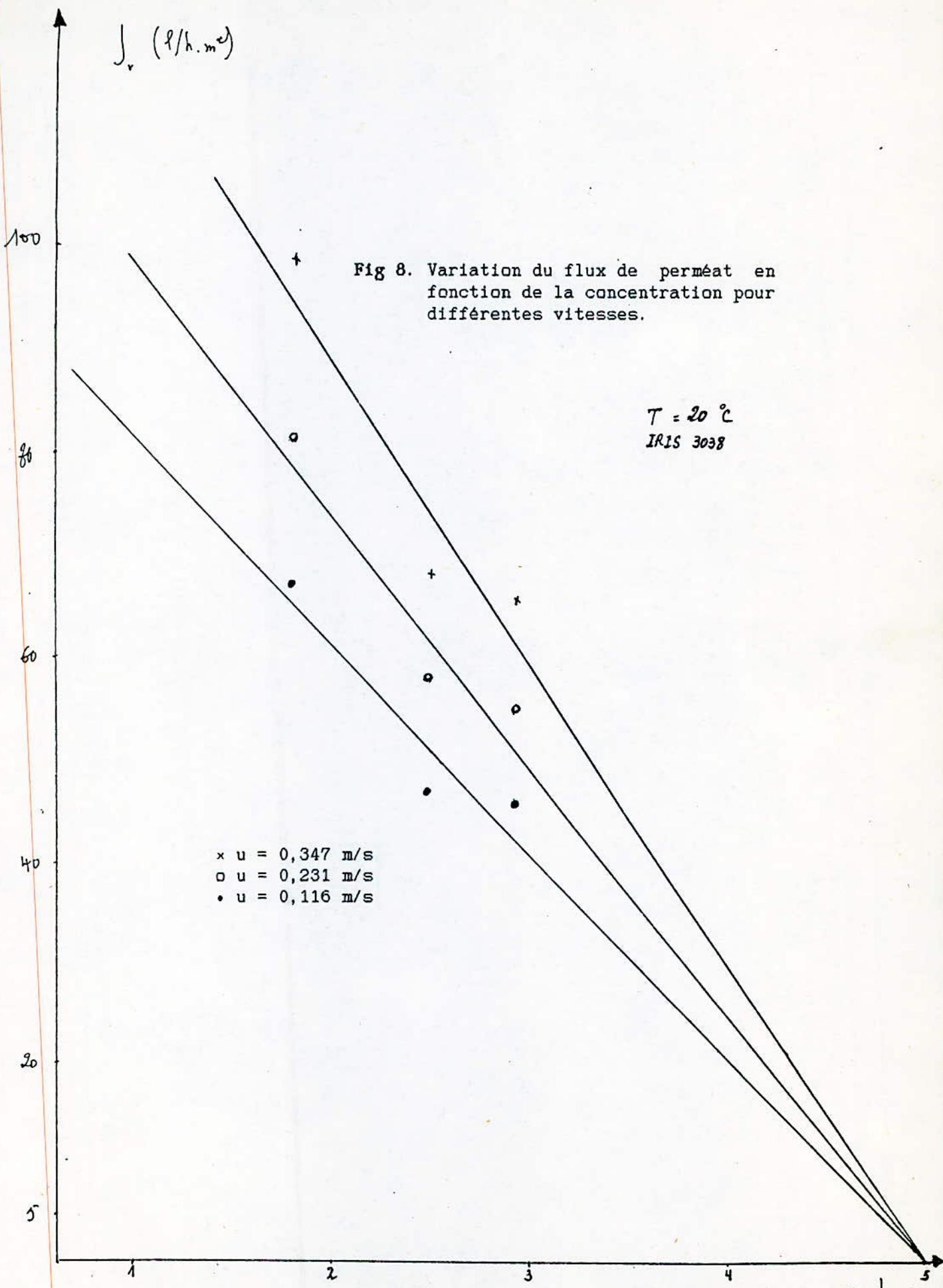
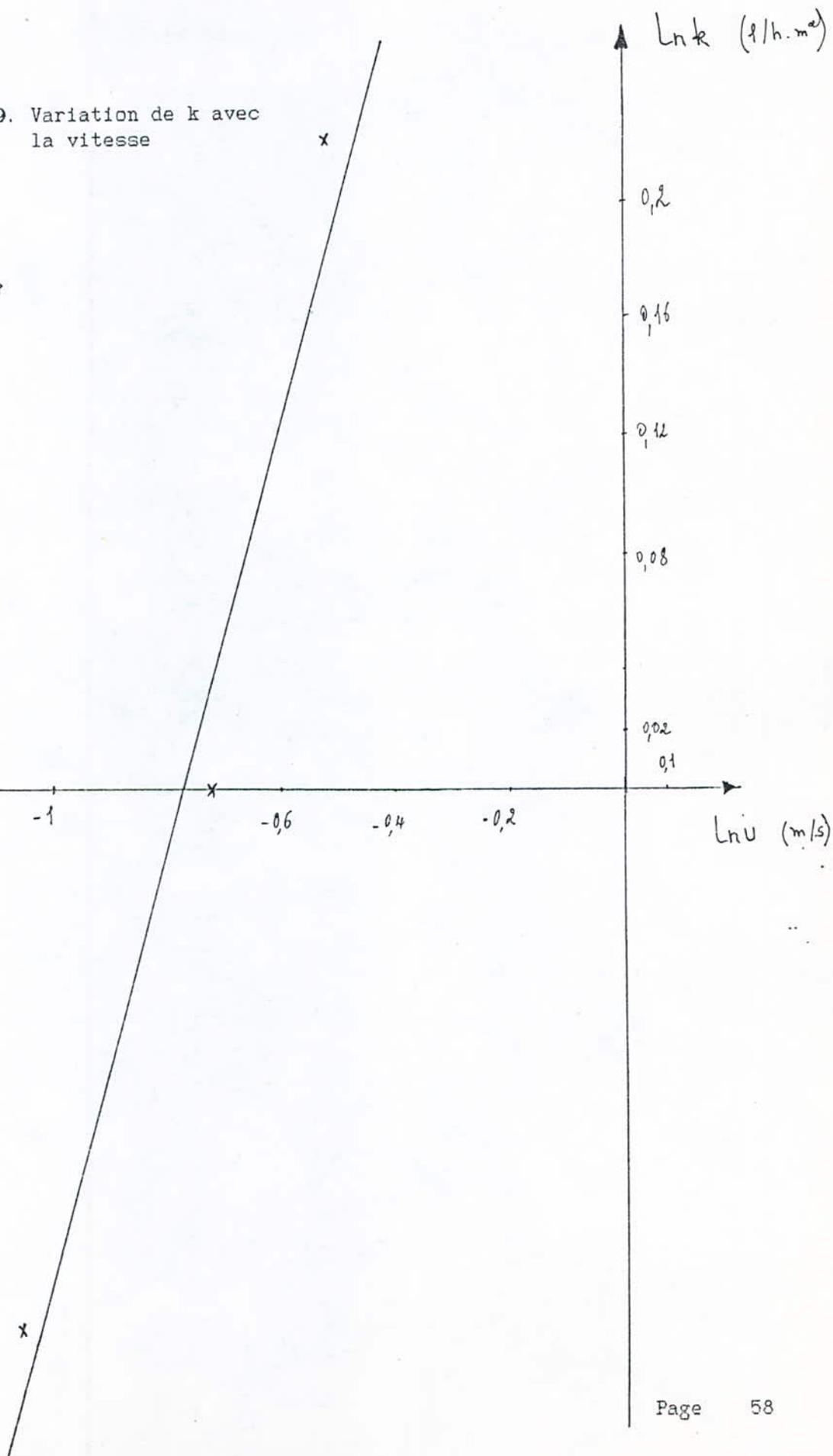


Fig 9. Variation de k avec la vitesse

$T = 20^{\circ}\text{C}$
IRIS 3038



$$k = \alpha u^n \quad (19)$$

Les pentes des droites précédentes donnent les coefficients de transfert de matière

$$u = 0,347 \text{ m/s} \rightarrow k = 1,25$$

$$u = 0,231 \text{ m/s} \rightarrow k = 1,00$$

$$u = 0,116 \text{ m/s} \rightarrow k = 0,83$$

portons $\ln k = f(\ln u)$

Sur la Fig 9 , nous obtenons une droite, d'où la linéarité du coefficient de transfert de masse avec la vitesse; ce qui correspond à un régime stable. Suivant la valeur du Reynolds, $Re = 3000$, le régime est laminaire.

La pente de cette droite donne $n = 0,37$

Nous constatons que la valeur $n = 0,33$ déduite de la relation de LEVÊQUE et coll. (tableau 3 de la partie relative à l'introduction à l'UF) concorde avec la valeur expérimentale $n = 0,37$ aux erreurs expérimentales près.

VI Impact du procédé sur l'environnement :

Paramètre	avant UF	après UF
DCO mg O ₂ /l	32000	2778 - 9722
MES g /l	4,98	-
MVS g /l	3,50	2,1
pH	6,9	7,0

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

VII Aspect économique :

SHEN et PROBSTEIN [21] calculent la dépense globale par unité de temps K en prenant compte :

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

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

Soit

$$K/Q_w = k_p \Delta P + k_c/J_v [1 + (k_p/k_c) (U d/L) \Delta P_r] \quad (20)$$

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 ($m^3/s \cdot m^2$),

Q_v : débit de recirculation = Ule (m^3/s),

Q_w : débit d'ultrafiltrat = $J_v l L$ (m^3/s),

k_c : coefficient du coût en capital ($F/m^2 \cdot h$),

k_p : coefficient du coût de l'énergie

de pompage

(F/joule).

$$(20) \text{ devient : } K/Q_w = k_p \Delta P + k_c/J_v (1 + 5,38 Q_v \Delta P_r) \quad (21)$$

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 :

$$k_c = 6 \cdot 10^{-6} \text{ Francs/m}^2 \text{ de membrane/heure,}$$

$$k_p = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ Francs/joule.}$$

Le fonctionnement optimum :

Partant de l'équation (21), nous pouvons tracer K/Q_w en fonction de Q_v pour un ΔP donné en mesurant à chaque fois J_v et ΔP_r . On obtient une courbe passant par un minimum correspondant aux conditions optimales de fonctionnement. Ces courbes sont représentées sur les figures 10, 11, 12, 13, 14.

* Influence du joint :

sur la Fig 11 (joint 2 mm), nous remarquons que pour une pression transmembranaire $\Delta P = 0,75$ bar nous obtenons une courbe ayant le minimum le plus important est bien en dessous du minimum le plus faible obtenu pour un joint de 1 mm (Fig 10). Cette constatation relate déjà la rentabilité économique du joint de 2 mm, (voir la Fig 12 pour une comparaison à $\Delta P = 1$ bar.

Nous remarquons en outre, qu'à différentes concentrations, le fonctionnement optimum est obtenu à une pression transmembranaire $\Delta P = 1,5$ bar, à un débit de recirculation allant de $1,32 \cdot 10^{-5}$ à $4,5 \cdot 10^{-5}$ m³/s.

Puisque le joint de 2 mm est économique par rapport à celui de 1 mm, la vitesse de fonctionnement sera celle du joint de 2 mm, c'est-à-dire $u = 0,044 \div 0,15$ m/s.

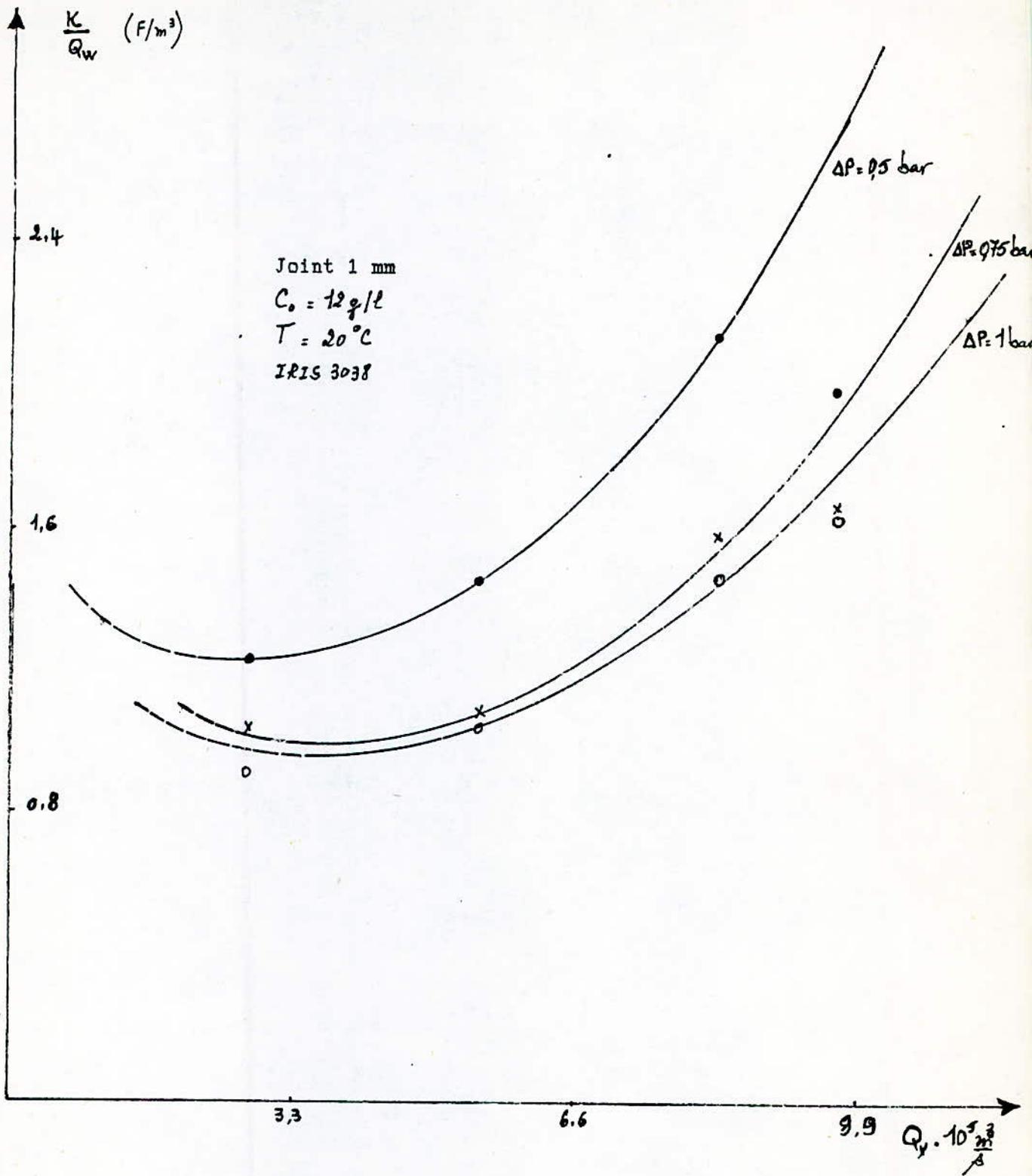


Fig 10. Influence de la vitesse et de la pression sur le coût opératoire.

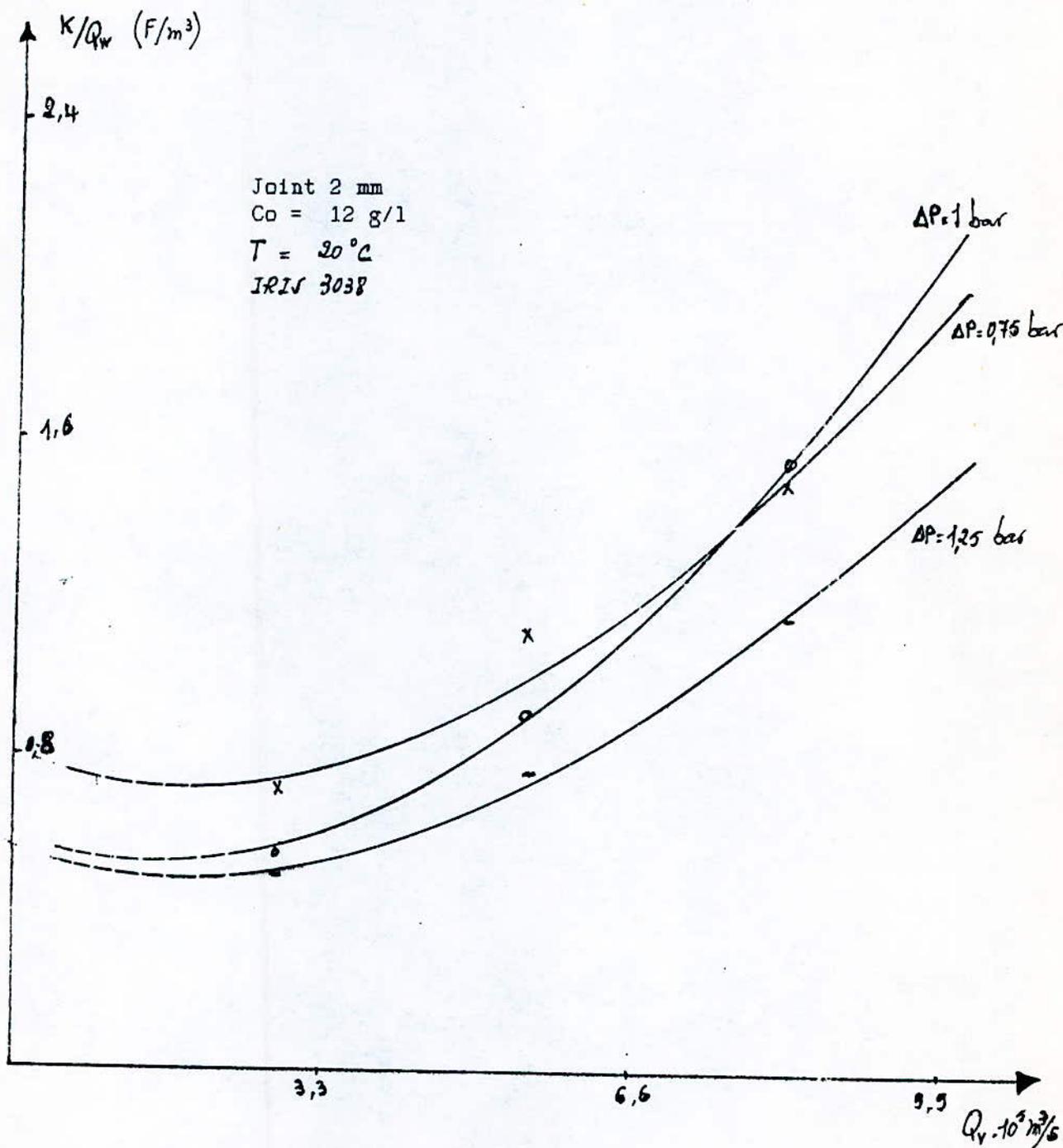


Fig 11. Influence de la vitesse et de la pression sur le coût opératoire.

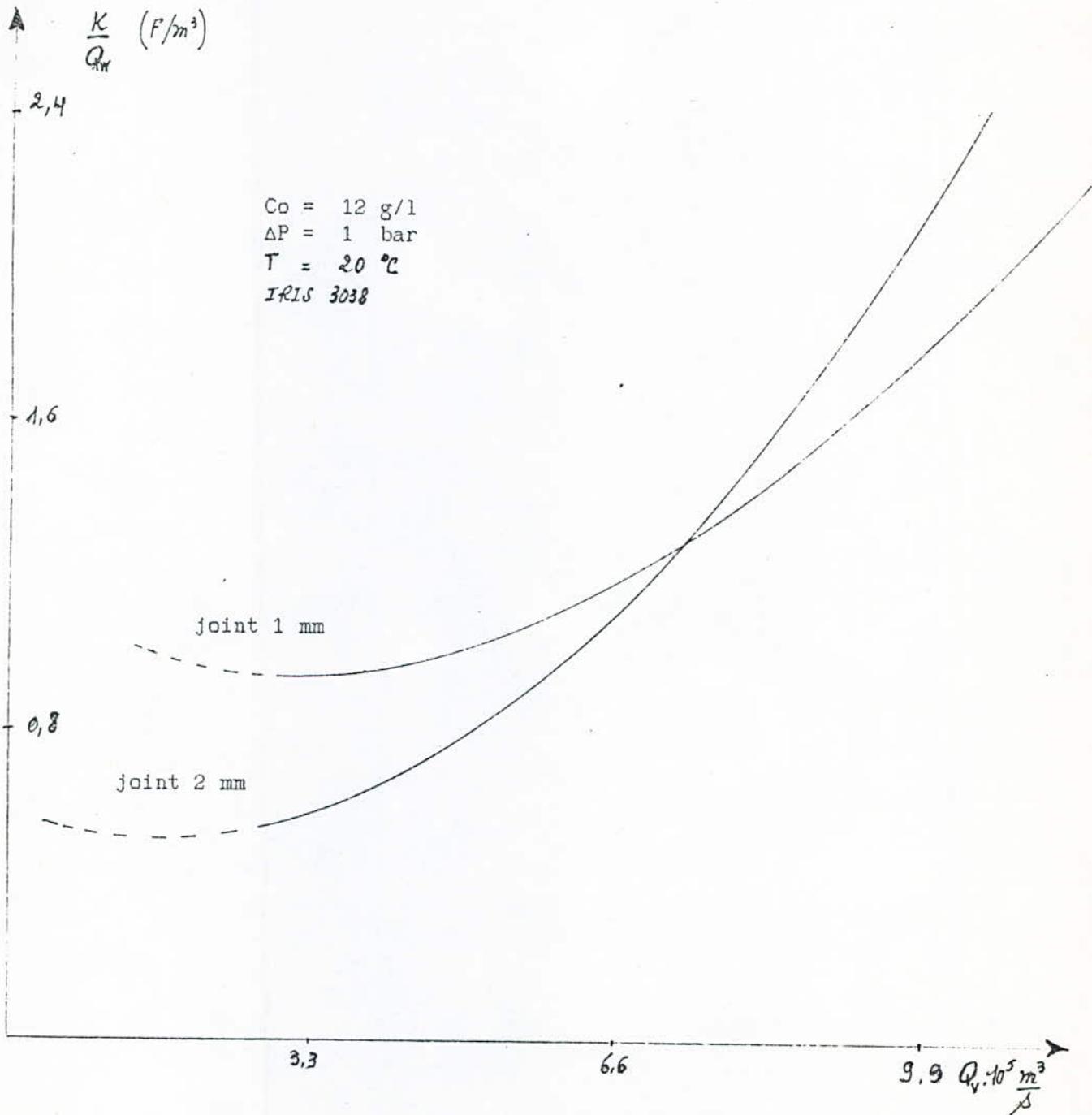


Fig 12. Influence du joint sur le coût opératoire.

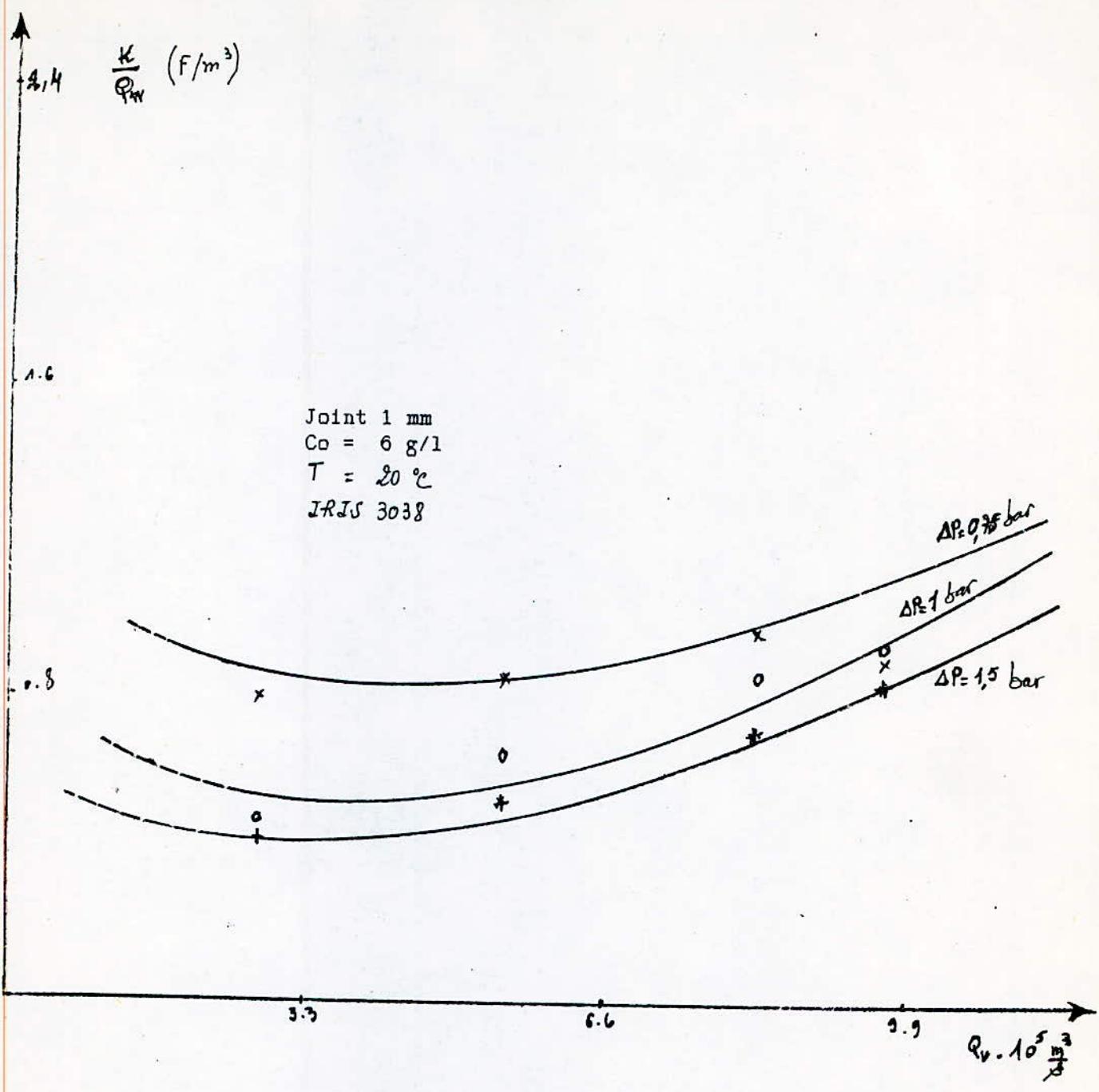


Fig 13. Influence de la vitesse et de la pression sur le coût opératoire.

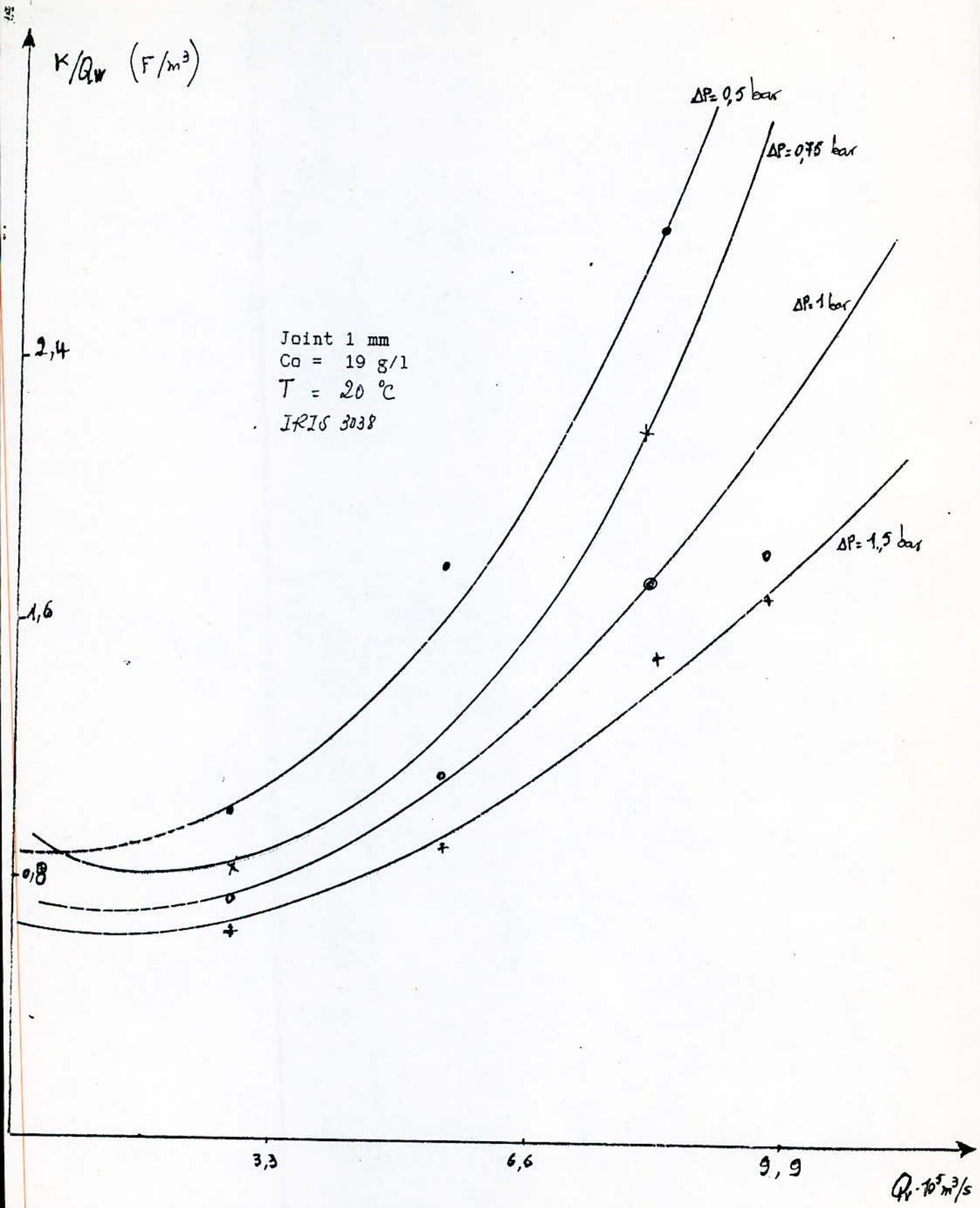


Fig 14. Influence de la vitesse et de la pression sur le coût opératoire.

CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES

La revue bibliographique que nous avons effectuée nous a permis de comprendre certains phénomènes qui régissent le transfert à travers les milieux poreux et d'interpréter par la même occasion nos valeurs expérimentales ainsi que les anomalies qui en découlent.

Cet exposé nous a aidé à connaître les paramètres qui influent de façon plus ou moins importante sur le coût économique K/Q_w du procédé, ce sont les paramètres qui se rapportent à la mécanique des fluides ($\Delta P, \Delta P_r, Q_w, U$). Pour cela nous avons étudié l'influence de ces paramètres séparément ce qui nous a conduit à les optimiser. Cette optimisation est rapportée à la valeur de K/Q_w et pour une meilleure récupération, nous obtenons un flux de perméat allant de 40 à 50 l/h.m², sous $\Delta P = 1,5$ bar et une vitesse de recirculation se trouvant dans l'intervalle $0,044 \div 0,150$ m/s, pour un joint de 2 mm d'épaisseur.

Nous avons aussi remarqué que la concentration influe sur K/Q_w .

En plus des paramètres hydrodynamiques, d'autres paramètres peuvent être cités tels que :

- les paramètres technologiques : le choix de la membrane, les différents équipements qui influent sur la valeur de k_c .
- Les paramètres qui tiennent compte du prix unitaire de l'énergie
- Le dernier paramètre est le prix de revient du produit à traiter par rapport à un prix de référence. Ce paramètre doit tenir compte de tout les procédés utilisés, de la récolte jusqu' à l'obtention du produit sous forme de poudre.

En ce qui concerne l'amélioration du procédé, mis à part celle citée dans la partie UF (partie théorique), nous projetons à l'avenir :

- une étude poussée sur le choix des membranes ainsi que sur les moyens de régénération,
- faire une hydrolyse enzymatique en série avec l'UF,
- vue la variation de la concentration de l'effluent, une étude devrait se porter sur l'UF à de fortes concentrations. Ceci va nous permettre de connaître la valeur de la concentration à atteindre pour une opération d'UF en tenant compte des performances économiques du procédé.
- Installation d'une unité semi-pilote ce qui va permettre de travailler en continu et à grands débits.

ANNEXES

A

A.1 Etat de la production, de la transformation et des importations à l'échelle nationale durant les quatre trimestres de 1989.

Production pêches

Trimestre	Prévision (t)	Réalisation (t)
1	573471	316785,5
2	826428	433516,8
3	1043905	586186,5
4	604196	263556,5
Total	3045000	1600045,3

Tonnage Traité Local / importé

Trimestre	Tonnage local traité	Tonnage importé traité
1	224,101	568,941
2	405,814	857,129
3	678,718	292,231
4	189,969	1169,428
Total	1498,602	2887,729

Transformation Réalisation / Prévision

Trimestre	Prévision (t)	Réalisation (t)
1	811	793,042
2	1167	1262,943
3	1237	970,943
4	877	1859,887
Total	4092	4886,815

A.2 Etat des quantités transformées du 01/01/89 au 31/12/89

Port de Dellys

Mois	Sardine (Kg)	Thon (Kg)	Tonnage global
Janvier	1860	-	1860
Février	15100	25279	40379
Mars	5000	71721	76721
Avril	9025	56113	65138
Mai	25063	51411	76474
Juin	98265	4620	102885
Juillet	16137	-	16137
Août	46198	-	46198
Septembre	53603	-	53603
Octobre	29200	20751	49951
Novembre	49516	21804	71320
Décembre	11980	111905	123885
Totaux	360947	363604	724551

Taux de production / au prévision de 1980
 Sardine : 60 %
 Thon : 120 %

A.3 Evaluation du prix de revient : Sardine ,

20 Kg de matière première → 100 boîtes = 50 cartons

Prix de vente des 50 cartons : 27500,00 DA

Matière première : 1000 Kg × 10 DA = 10000.00 DA

huile : 50 cartons × 4 l × 6,50 = 1300.00 DA

sel : - × 2 Kg × 1,055 = 58.00 DA

eau : - × 0,150 m³ × 3,00 = 22.50 DA

fuel : - × 2 l × 0,95 = 80.00 DA

électricité : - × 1 Kw × 0,50 = 25.00 DA

emballage : 5000 boîtes × 0,651 = 3255.00 DA

étiquette : - × 0,25 = 1250.00 DA

Colle : - × 20 Kg × 0,14 = 1400.00 DA

Frais du personnel: 50 cartons × 5 h × 8,94 = 2235.00 DA

Charges sociales	:	2235	×	24 %	=	536.40 DA
Impôts et taxes						
TUGP	:	27500.00	×	20 %	=	5500.00 DA
TAIC	:	27500.00	×	2,55 %	=	701.25 DA
VF	:	2235.00	×	6 %	=	134.10 DA

Prix de revient TTC : 25097.25 DA

Ecart par prix de vente : 27500.00 - 25097.25 = 2402.75 DA

Ecart sur prix de vente d'une boîte : 5.50 - 5.01 = 0.49 DA

A.4 Evaluation du prix de revient : thon,

1000 Kg de matière première traitée,

60% de déchets = 600 Kg

Poids net utilisé = 400 Kg → 4700 boîtes

Matière première	:	1000 Kg	×	15 DA	=	15000.00 DA		
huile	:	47 cartons	×	5 l	×	6,50	=	1527.50 DA
sel	:	-	×	2 Kg	×	1,055	=	54.52 DA
Eau	:	-	×	0,2 m ³	×	3,00	=	28.20 DA
fuel	:	-	×	2 l	×	0,85	=	75.20 DA
électricité	:	-	×	2 KW	×	0,50	=	47.00 DA
emballage	:	4700	×	0,6510	=	3059.70 DA		
étiquette	:	-	×	0,25	=	1175.00 DA		

Frais du personnel : 47 × 5 h × 8,94 = 2100.90 DA

Charges sociales : 2100.00 × 24 % = 504.21 DA

Impôts et taxes

TUGP	:	47235	×	20 %	=	9447.00 DA
TAIC	:	47235	×	2,5 %	=	1204.49 DA
VF	:	3100,90	×	6 %	=	126.05 DA

Prix de revient TTC : 34349 DA

Prix de revient d'une boîte : 7.30 DA

Ecart : 47235.00 - 34349.77 = 12885.23 DA

B

B.1 Méthode du Biuret

Réactifs du Biuret :

- $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$: 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 10 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.

B.2 Calcul de la DCO : [40]

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.

B.3 Calcul des MES : [40]

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

B.4 Calcul des MVS : [40]

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

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H. Watanabé, R. Takai, A. Sekigawa, H. Habegawa, An estimation of the amount of protein lost in the effluent from frozen sumiri manufacture, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 48, 869-71, (1982).
- 2) G. D. Bucove, G. M. Pigott, Pilot plant production of a functional protein from fish waste by enzymatic digestion. *US. Environ. prot. Agency, off. Res. Dev. Nat. Symp. Food. Process*, 7th; PB 265698, 67-82 (1976).
- 3) O. Nettli, protein recovery from food factory waste using ligno-sulfonates. *Alwatech, Habitzalleen 3, oslo, Norway*, 337-40 (1982).
- 4) F. Nishioka, Y. Shimizu, Recovery of proteins from washings of minced fish meat by pH-shifting method, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 49(5), 795-800, (1983).
- 5) Y. Miyata, Concentration of protein from the wash water of red meat fish by ultrafiltration membrane, *Bull. Jap. Soc. Fish*, 50, 659-63 (1984).
- 6) K. A. Almas, Applications of crossflow membrane technology in the fishing industry, *Desalination*, 53, 167-80, (1980).
- 7) P. Jaquen, F. Quemeneur, Deux exemples d'application des membranes pour la valorisation des produits de la mer, *Filtra*, 279-85, (1989)
- 8) P. Jaquen, 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, (1980).
- 9) H. Mendjel, Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes synthétiques asymétriques à propriétés hémocompatibles, thèse, Montpellier, (1984).
- 10) C. Eyraud, L'ultrafiltration. conférence présentée au XX^{ème} cycle de perfectionnement. Bruxelles, les 26, 27, 28 novembre, (1979).
- 11) G. Guillot, Membranes : Les trois procédés de l'avenir, sciences et techniques n°15- Mai 1985
- 12) J. P. Tessier, V. Louveau, concentration du sang additionné d'anticoagulant et du plasma de boeuf par ultrafiltration et osmose inverse - Nov. (1978) C. T. G. R. E. F. Ed. Antony.
- 13) M. Golderg et D. Chevrier, Traitement du plasma bovin par ultrafiltration. Industries alimentaires et agricoles, N°9-10 P. 951-55 association des chimistes .Ed. Paris.
- 14) R. Scriban, Biotechnologie, Ed. Masson, (1988)
- 15) J. P. Tessier, Ultrafiltration et osmose inverse appliquées à la

valorisation du plasma bovin

- 16) M. Bennasar, *Ultrafiltration du lait sur membranes minérales: Amélioration des performances*, thèse, Montpellier.
- 17) M. N. Zidoune, *Etude de l'ultrafiltration des lactosérums sur membranes minérales*, thèse, Montpellier, 1983.
- 18) F. Quemeneur, J. P. Schlumpf, *Traitement des huiles solubles par ultrafiltration*, *Entropie* N°93, 22-29, (1980).
- 19) D. Vivoni-assice, *Influence d'un champ électrique continu sur le transfert de solvant en ultrafiltration*, thèse, (1989)
- 20) N. Mameri, *contribution à l'étude de l'ultrafiltration*, thèse de doctorat Rennes (1987)
- 21) 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).
- 22) S. Poyen, F. Queumeneur, B. Bariou, *Amélioration du flux de perméat en ultrafiltration par promoteur de turbulence*, *Entropie* N°120, 50-55 (1984).
- 23) B. Bariou, N. Mameri, M. Portier, S. Poyen, *Promotion de turbulence en ultrafiltration : Influence des prix des membranes*, *R. P. G. D.*, 351-356, (1989).
- 24) A. L. Copas, S. Middleman, *Use of convection promotion in the ultrafiltration of a gel-forming solute*, *Ind. Eng. Chem. Des. Develop. Vd. 13, N°2*, (1974).
- 25) G. Montlahuc, P. Tarodo, G. M. Rios, *Transfert de matière entre un lit fluidisé homogène et une paroi poreuse*, *Entropie* N°124, 24-27 (1984).
- 26) 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).
- 27) S. Boulahchich, Y. Lemoussekh, *Amélioration du procédé d'ultrafiltration par application d'un champ électrique*, PFE, ENP (1989)
- 28) A. Maurel, *Osmose inverse et ultrafiltration. II Technologie et application*, technique de l'ingénieur J. 2792-1 - 8, (1984)
- 29) M. Debatisse, *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires*, Tome 4, Analyse des constituants alimentaires, Techniques et documentation, (1981).
- 30) F. Percheron, R. Perlès, M. J. Forgliette, *Abrégé de biochimie générale*

Tome 1, Bioénergétique, Protides, Enzymologie, Acides nucléiques, Masson (1981).

- 31) Polanovski, *Biochimie : Les protides*. O.P.U (1987).
- 32) C. Kessous, *Biochimie structurale*. O.P.U (1987).
- 33) Collectif, *Biochimie : Acide aminés, protéines*, O.P.U (1987).
- 34) M. Debatisse, *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires, Tome 2, Principes de techniques d'analyse technique et documentation*, (1981)
- 35) *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.*
- 36) P. Durand, Y. Lagoil, *Valorisation des sous-produits de la pêche, Réalisations et perspectives. science et pêche*, Bull. Inst. Pêches marit. N°330, 5-19, Janvier (1983).
- 37) A. Wibout, *Le livre des produits alimentaires. Commercialisation, valeur, utilisation, consommation*, Ed. Max Brezol, (1986).
- 38) L. Han-ching, *Valorisation du poisson et perspectives de développement de nouveaux produits : La texturation de chair de poisson. Sciences et pêches*, Bull. Inst. Pêches marit., N°347, Sep. (1984)
- 39) T. Akahane, J. C. Cheftel, *Surimi et analogies de produits de la mer: Aspects technologiques, biochimiques et économiques*. IAA, oct. 1989
- 40) G. Rodier, *L'analyse de l'eau*, Dunod technique (1978).
- 41) S. Bruin, *Preconcentration and drying of food materials*, Elsevier (1988).
- 42) E. M. Civiti, M. A. Parin, H. M. Lupin, *Recovery of protein and oil from fishery bloodwater waste*, Water Res. Vol. 16. pp 809-14, (1984).
- 43) A. Simon, *Dimensionnement d'une unité d'ultrafiltration industrielle sur membranes minérales. Méthode d'approche d'un problème concret et critères de choix du procédé*, Congrès Filtra Paris, 39-49, (1986)
- 44) S. Poyen, B. Bariou, *Optimisation d'un procédé d'ultrafiltration*, Rennes, Congrès Filtra Paris, 123-37, (1984)



