



**HAL**  
open science

# Etude des transferts de matière en évaporation osmotique : application à la concentration des jus de fruits

Mathilde Courel

► **To cite this version:**

Mathilde Courel. Etude des transferts de matière en évaporation osmotique : application à la concentration des jus de fruits. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Montpellier 2 (Sciences et Techniques) (UM2), 1999. Français. NNT : 1999MON20032 . tel-03923248

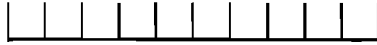
**HAL Id: tel-03923248**

**<https://mnhn.hal.science/tel-03923248>**

Submitted on 4 Jan 2023

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

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



Numéro d'Identification

UNIVERSITE MONTPELLIER II  
- Sciences et Techniques du Languedoc -

## **THESE**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Montpellier II**

Spécialité Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement par

**Mathilde COUREL**

Ingénieur INA-PG

le 22 mars 1999

**ETUDE DES TRANSFERTS DE MATIERE  
EN EVAPORATION OSMOTIQUE :  
APPLICATION A LA CONCENTRATION  
DES JUS DE FRUITS**

Directeur de thèse : M. G.M. RIOS, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Montpellier

**JURY :**

Mme C. CABASSUD, Maître de Conférences, INSA Toulouse

M. J. P. CARON, Ingénieur de Recherche, Danone, France

M. J. L. CUQ, Professeur, Université Montpellier II

M. M. DORNIER, Maître de Conférences, ENSIA-SIARC, CIRAD

M. E. DRIOLI, Professeur, Université de Calabre, Italie

M. C. GUIZARD, Directeur de Recherche, CNRS

M. B. GUPTA, Professeur, Université de Franche-Comté

M. M. REYNES, Ingénieur de Recherche, CIRAD

M. G.M. RIOS, Professeur, ENSCM

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Travail réalisé au CIRAD-FLHOR, Montpellier

**à Géraldine ...**

## AVANT-PROPOS

Le travail présenté ici a été mené à terme, grâce au soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier en particulier.

En premier lieu, je remercie Gilbert Rios, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour avoir assuré la direction scientifique de cette thèse avec tout le recul nécessaire et pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce parcours. Sa patience à répondre à mes interrogations, m'a permis de découvrir l'aspect théorique du Génie des Procédés, qui ne m'était connu jusque-là qu'à travers une expérience pratique dans l'industrie du chocolat et des sauces au sein de la société Mars.

Cet ouvrage est l'aboutissement d'un long cheminement commencé à Rotterdam en 1994 avec la rencontre de Max Reynes, Chargé de Mission au CIRAD-FLHOR, qui m'a proposé ce sujet et m'a toujours fidèlement soutenue. En m'accueillant dans son laboratoire en 1995 (à l'origine Unité de Recherche Technologie et Maîtrise de la Qualité), il m'a permis d'avoir accès à un matériel performant et m'a fait bénéficier des facilités administratives et financières qu'il n'a jamais négligées.

J'exprime ma plus sincère gratitude à Manuel Dornier, Maître de Conférence à l'ENSIA-SIARC et Chercheur associé au CIRAD-FLHOR, qui a supervisé au quotidien ces trois années de thèse et à qui revient un grand mérite pour avoir supporté avec constance les périodes de doute de sa thésarde. Ses encouragements fréquents et son engagement toujours enthousiaste ont été une grande source d'enrichissement.

C'est grâce à l'aide de François Challot, alors Responsable de la Mission Technologie au CIRAD, que j'ai pu obtenir un financement du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie, sous la forme d'une d'allocation pour la recherche tropicale en collaboration avec l'Université del Valle (Cali, Colombie). Sa bienveillance et son assiduité à suivre « l'avancement de la science » m'ont aidée à surmonter quelques obstacles. Je le remercie d'avoir généreusement sacrifié partie d'un de ses week-ends pour assurer la relecture de ce document, tout en débusquant les sournoises fautes d'orthographe et les coquilles.

Je remercie vivement Corinne Cabassud, Chargée de Recherche à l'INSA de Toulouse et Bharat Gupta, Professeur à l'Université de Franche-Comté d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et Jean-Pierre Caron, Ingénieur de Recherche chez Danone, Jean-Louis Cuq, Professeur à l'Université de Montpellier II et Christian Guizard, Directeur de Recherche au CNRS, de participer à son examen. Et grand merci à Enrico Drioli, Professeur à l'Université de Calabre de se déplacer depuis l'Italie malgré un emploi du temps chargé, pour contribuer à l'évaluation de ce travail lors d'une escale à Montpellier.

Je suis profondément reconnaissante envers Jean-Marie Herry et Gilles Gerlot, du Département Prototype de l'ENSIA Massy sans qui *Géraldine* n'aurait pas vu le jour. Ils m'ont fait profiter sans ambages, de leur professionnalisme par des échanges particulièrement amicaux qui ont abouti à la conception du prototype de laboratoire à l'origine de cette étude. Merci également à Denis Gounelle et Jean-Paul Fleuriot de l'atelier du CIRAD SAR, qui ont contribué avec beaucoup de disponibilité et de bonne humeur à la finition du dispositif de laboratoire.

Je ne saurais oublier Pierre Amblard, Responsable du Groupement Professionnel Technomembrane, qui m'a laissée avec bienveillance, consulter les revues spécialisées sur les techniques membranaires et abuser de la photocopieuse.

Les mesures d'angles de contact ont pu être réalisées au Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires du CNRS, grâce au talent d'Emmanuel Tronel-Peyroz, Chargé de Recherche CNRS, dont la valeur des conseils m'a permis d'appréhender la démarche du Chercheur dans l'interprétation de résultats expérimentaux.

Je désire également associer à la réalisation de cette thèse, les étudiantes stagiaires qui se sont initiées au travail parfois ingrat de la recherche. J'ai ainsi apprécié l'aide apportée par Carine Deflache (IUP Marseille) et Virginie David (ISTAB), et les généreux efforts d'Elisaveta Peneva (ENSCT), Svetlana Petlova (ENSCT) et Tzvetana Bojinava (ENSCT) qui m'ont aussi fait découvrir la culture bulgare.

J'adresse des remerciements particulièrement chaleureux à Anne Guillaumont, Technicienne au laboratoire, pour sa participation efficace au travail expérimental à des heures parfois très matinales, et une pensée spéciale à l'ensemble du personnel du laboratoire pour l'ambiance sympathique qu'il sait dispenser au sein de cette équipe.

Enfin, je réserve mes derniers, mais néanmoins profonds remerciements à Philippe Deblay, Inventeur du procédé d'évaporation osmotique, pour sa disponibilité et ses précieux conseils, sans qui ce travail n'aurait bien sûr pas existé.

Je ne terminerai pas sans exprimer une reconnaissance toute particulière envers mes parents, mes frères et sœurs et mes amis qui m'ont soutenue pendant cette longue aventure, et qui ont partagé les moments d'enthousiasme et de désespoir pour l'évaporation osmotique, objet pourtant fort éloigné de leurs préoccupations.

## COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS

(dans le cadre de la thèse)

### Congrès

COUREL M., TRONEL-PEYROZ E., RIOS G.M., DORNIER M. et REYNES M. 1999. The relevance of classical methods to characterise the hydrophobic porous membranes used in the process of osmotic evaporation. *2<sup>nd</sup> European Congress of Chemical Engineering*, 5-7 octobre, Montpellier, accepté en février 1999.

COUREL M., RIOS G.M., DORNIER M. et REYNES M. 1998. Influence of hydrodynamics on osmotic evaporation performances. *Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors*, 2-4 juillet, Cetraro (CS), Italie, 35-38.

COUREL M., DORNIER M., RIOS G.M., et REYNES M. 1997. Osmotic evaporation : a new technique for fruit juice concentration. *Euromembrane '97 : "Progress in Membrane Science and Technology"*, 23-27 juin, University of Twente, The Netherlands, European Society for Membrane Science and Technology, 432.

COUREL M., DEBLAY P., DORNIER M., REYNES M. et RIOS G.M. 1996. Concentracion de jugo de fruta por evaporacion osmotica. « *Tecnologias innovadoras para el procesamiento agroindustrial de frutas tropicales andinas* », 31 oct. - 1<sup>er</sup> nov., Santiago de Cali, Colombie, 17.

COUREL M., RIOS G.M., DORNIER M., REYNES M. et DEBLAY P. 1996. La concentration de jus de fruits par évaporation osmotique. *XI<sup>ème</sup> Colloque Université Industrie : Les Membranes et Techniques Séparatives*, 13 juin, Toulouse, C6/1-C6/7.

### Revue à comité de lecture

COUREL M., DORNIER M., RIOS G.M. et REYNES M. 1999. Effect of operating conditions on water transfer during the concentration of sucrose solutions by osmotic evaporation. *Journal of Membrane Science*, en cours.

COUREL M., DORNIER M., RIOS G.M. et REYNES M. 1999. Osmotic evaporation : state of the art. *AIChE*, en cours.

# NOMENCLATURE

## SYMBOLES LATINS

A	surface de la membrane en contact avec les liquides	(m <sup>2</sup> )
a <sub>i</sub>	activité du constituant i	–
A <sub>i</sub>	aire de pic du composé d'arôme i	(μV.s)
A <sub>i</sub> <sup>r</sup>	aire de pic relative	(%)
b <sub>i</sub>	coefficients des polynômes et des corrélations de nombres adimensionnels	–
C <sub>i</sub>	concentration en composé d'arôme i	(mg.kg <sup>-1</sup> )
D <sub>ij</sub>	coefficient de diffusion mutuelle de i dans j	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D <sub>ij</sub> <sup>∞</sup>	coefficient de diffusion mutuelle de i à dilution infinie dans j	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D <sub>ij</sub> <sup>e</sup>	coefficient de diffusion gazeuse effectif dans la structure poreuse	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D <sub>ij</sub> <sup>eo</sup>	coefficient de diffusion gazeuse effectif indépendant de la pression	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa)
DE	débit d'évaporation	(kg.h <sup>-1</sup> ou mol.h <sup>-1</sup> )
d	diamètre	(m)
e	épaisseur	(m)
E <sub>a</sub>	énergie d'activation	(J.mol <sup>-1</sup> )
ESS	extrait sec soluble	(g/100g)
F	force de traction	(N)
f <sub>1</sub> , f <sub>2</sub>	fraction de surface de polymère en contact avec le liquide ou l'air	–
FP	facteur de perte	–
g	accélération de la pesanteur 9,81 m.s <sup>-2</sup>	–
G	fonction de Gibbs	(J)
G <sup>ex</sup>	énergie d'excès de Gibbs	(J.mol <sup>-1</sup> )
h, h <sub>L</sub>	coefficient de transfert de chaleur local	(W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
H	coefficient de transfert de chaleur global	(W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
ΔH <sub>v</sub>	chaleur latente molaire de vaporisation	(J.mol <sup>-1</sup> )
k	coefficient de transfert de matière en milieu liquide	(m.s <sup>-1</sup> )
k'	coefficient de transfert de matière en milieu liquide exprimé dans les conditions d'équilibre liquide-vapeur	(kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
K <sub>μ</sub>	facteur de consistance	(Pa.s <sup>n</sup> )
K <sub>0</sub>	facteur de perméabilité de Knudsen	–
K <sub>1</sub>	paramètre structurel du modèle de la diffusion moléculaire	–
k <sub>B</sub>	constante de Boltzman 1,380662.10 <sup>-23</sup> J.K <sup>-1</sup>	–
K <sub>D</sub>	facteur de diffusion	–
K <sub>H</sub>	constante de Henry	(mol.l <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
K <sub>m</sub>	perméabilité membranaire	(mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
K' <sub>m</sub>	perméabilité membranaire apparente	(mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
K <sub>n</sub>	nombre de Knudsen	–
k <sup>T</sup>	conductivité thermique	(W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
L	longueur	(m)
M	masse de produit	(kg)
M <sub>i</sub>	masse molaire du constituant i	(g.mol <sup>-1</sup> )
m	molalité ou molarité	(mol.kg <sub>eau</sub> <sup>-1</sup> ou mol.l <sup>-1</sup> )
• m	débit massique	(kg.s <sup>-1</sup> )
N <sub>i</sub>	densité de flux du constituant i, molaire ou massique	(mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )
n <sub>i</sub>	nombre de moles du constituant i	(mol)
N <sup>o</sup>	densité de flux d'EO simple	(mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )



$N^T$	densité de flux de DM simple	(mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$p$	précision de la méthode ou du modèle	(%)
$P$	pression	(Pa ou bar)
$\bar{P}$	rapport $P/P_{ref}$	–
$P^\circ$	pression à l'état standard 1,0132.10 <sup>5</sup>	(Pa)
$P_a$	pression partielle de l'air dans la membrane	(Pa)
$P_i$	pression partielle du constituant i	(Pa)
$P_i^s$	Pression de vapeur saturante du constituant i	(Pa)
$P_{ref}$	pression de référence	(Pa)
$Q$	débit de circulation ou densité de flux de chaleur	(l.min <sup>-1</sup> ) (J.m <sup>-2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$R$	constante des gaz parfaits 8314,3	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$R^2$	coefficient de corrélation	–
$r$	rayon de pore	(m)
$r_{max}$	rayon maximum de la distribution des rayons de pores	(m)
$S$	entropie	(J.K <sup>-1</sup> )
$T$	température	(K ou °C)
$u$	vitesse de circulation	(m.s <sup>-1</sup> )
$V$	volume	(m <sup>3</sup> ou l)
$W$	énergie libre de cohésion ou d'adhésion	(N.m <sup>-1</sup> )
$x$	fraction massique ou molaire dans la phase liquide	(% p/p ou % mol/mol)
$y$	fraction molaire du constituant i dans la phase gazeuse	–

## SYMBOLES GRECS

$\alpha$	facteur de la perméabilité membranaire apparente	–
$\gamma$	tension superficielle	(N.m <sup>-1</sup> )
$\gamma_L^{90}$	tension superficielle critique telle que $\theta = 90^\circ$	(N.m <sup>-1</sup> )
$\gamma_L^C$	tension superficielle critique telle que $\theta = 0^\circ$	(N.m <sup>-1</sup> )
$\gamma_L^P$	tension superficielle critique correspondant à la limite de pénétration du liquide dans les pores du polymère	(N.m <sup>-1</sup> )
$\gamma_{Lpc}^P$	tension superficielle critique correspondant à la limite de pénétration du liquide dans les pores, dans les conditions de pression du procédé	(N.m <sup>-1</sup> )
$\gamma_i$	coefficient d'activité du constituant i	–
$\Gamma_i$	correction thermodynamique du coefficient de diffusion mutuelle	–
$\dot{\gamma}$	gradient de vitesse	(s <sup>-1</sup> )
$\delta$	épaisseur de la membrane	(m)
$\Delta$	différence entre deux grandeurs	–
$\Delta P_{int.}$	pression transmembranaire d'intrusion d'un liquide dans la membrane	(Pa)
$\Delta T^{st}$	différence de température nécessaire pour annuler le flux de matière généré par la différence de concentration $\Delta C$	(K)
$\varepsilon$	porosité volumique	–
$\theta$	angle de contact du polymère dense	(°)
$\theta^*$	angle de contact du polymère poreux	(°)
$\theta_h$	angle des fibres enroulées en hélice autour d'un axe	(°)
$\Theta$	coefficient de polarisation de la température	–
$\lambda$	libre parcours moyen d'une molécule de gaz	(m)
$\mu$	viscosité dynamique	(Pa.s)
$\mu_\infty$	constante de viscosité	(Pa.s)
$\mu_a$	viscosité dynamique apparente	(Pa.s)
$\mu^r$	viscosité dynamique relative	–
$\mu_i$	potentiel chimique du constituant i	(J.mol <sup>-1</sup> )
$\mu_i^\circ$	potentiel chimique du constituant i dans l'état standard à T et P°	(J.mol <sup>-1</sup> )

$\mu_i^g$	potentiel chimique de i dans la phase gazeuse	(J.mol <sup>-1</sup> )
$\mu_i^l$	potentiel chimique de i dans la phase liquide	(J.mol <sup>-1</sup> )
$\Pi$	pression osmotique	(Pa)
$\rho$	masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\rho_S$	masse volumique de la solution de sucre correspondant à l'ESS du jus	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\sigma$	diamètre de collision d'une molécule de gaz ou incertitude de la mesure	(m)
$\sigma_A$	répétabilité	
$\sigma_B$	erreur instrumentale	
$\tau$	tension de cisaillement	(N.m <sup>2</sup> ou Pa)
$\chi$	facteur de tortuosité	-
$\omega$	vitesse de rotation de l'agitateur en tours par minute	(tpm)
$\varnothing_{ext}$	diamètre extérieur	(m)
$\varnothing_{int}$	diamètre intérieur	(m)
$\nabla P_i$	gradient de pression partielle	(Pa.m <sup>-1</sup> )

## INDICES OU EXPOSANTS

°	état de référence
a	apparent ou affiché
b	conditions au coeur de la solution (bulk)
K	modèle de Knudsen
DK	diffusion de Knudsen
DM	diffusion moléculaire
V	flux visqueux, modèle de Poiseuille
ext	extérieur
f	côté solution à concentrer (feed) ou final
h	hydraulique
i	constituant i ou initial
int	intérieur
L	liquide
m	membrane ou interface solution/membrane
mg	phase gazeuse de la membrane poreuse
ml	moyenne logarithmique
ms	phase solide de la membrane poreuse (polymère)
o	osmotique
p	côté saumure (perméat) ou pore
r	réel
S	solide
s	soluté (sel ou sucre)
sau	saumure
sel	CaCl <sub>2</sub>
st	état stationnaire pour lequel N = 0
suc	solution de sucre
T	thermique ou total
tr	trame
V	vapeur
w	eau

## GROUPEMENTS ADIMENSIONNELS

---

Gr	nombre de Grashof
Gz	nombre de Graetz
Nu	nombre de Nusselt
Pr	nombre de Prandtl
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood

## ABREVIATIONS

DM	distillation sur membrane
EO	évaporation osmotique
ET	évaporation thermique
ME	microscopie électronique : B à balayage, T à transmission
MFT	microfiltration tangentielle
OI	osmose inverse
p/p	poids pour poids
PP	polypropylène
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PVDF	fluorure de polyvinylidène
UF	ultrafiltration

# TABLE DES MATIERES

---

<b>NOMENCLATURE</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>I. ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE L'ETUDE</b>	3
<b>I.1. LE PROCÉDÉ D'ÉVAPORATION OSMOTIQUE</b>	3
I.1.1. Principe général	3
I.1.2. Historique	3
I.1.3. Terminologie	5
I.1.4. Intérêts et domaines d'application du procédé	8
I.1.5. Les techniques de concentration des jus de fruits	9
I.1.5.a. Les techniques actuellement utilisées dans l'industrie des jus de fruits	9
I.1.5.b. Aspect économique	14
I.1.5.c. Le potentiel de l'EO pour la concentration des jus de fruits	15
<b>I.2. LES VARIABLES DU PROCÉDÉ</b>	16
I.2.1. La membrane	16
I.2.1.a. Caractéristiques de la membrane	16
I.2.1.b. Mouillabilité et pression d'intrusion	19
I.2.1.c. Les paramètres structuraux	29
I.2.2. Les solutions	38
I.2.2.a. Activité et équilibre liquide-vapeur	38
I.2.2.b. Propriétés physiques et rhéologie des solutions	50
I.2.2.c. Diffusivité des solutions	55
I.2.3. Module membranaire et hydrodynamique	59
I.2.3.a. Les différents modules utilisés en EO et DM	59
I.2.3.b. Caractérisation hydrodynamique des modules de DM	62
I.2.3.c. Caractérisation hydrodynamique des modules d'EO	66
<b>I.3. MODÉLISATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE</b>	68
I.3.1. Les différentes résistances au transfert de matière	69
I.3.2. Le transfert de matière dans la membrane	71
I.3.2.a. Libre parcours moyen des molécules de gaz	71
I.3.2.b. Les trois modèles de transport de vapeur d'eau dans la membrane	73

I.3.2.c. La combinaison des différents modèles	76
<hr/>	
I.3.3. Transfert de matière dans les solutions et polarisation en concentration	78
I.3.3.a. Définition de la polarisation en concentration	78
I.3.3.b. Les coefficients de transfert de matière	80
I.3.3.c. Les corrélations utilisées dans les travaux de DM et d'EO	82
<b>I.4. MODÉLISATION DU TRANSFERT DE CHALEUR</b>	<b>84</b>
I.4.1. Les différentes résistances au transfert de chaleur	86
I.4.2. Le transfert de chaleur dans la membrane	87
I.4.3. Le transfert de chaleur dans les solutions	88
<b>I.5. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DENSITÉ DE FLUX DE MATIÈRE DANS LES PROCÉDÉS DE DM ET D'EO</b>	<b>92</b>
I.5.1. Influence de la concentration et de sa polarisation sur le flux de matière en DM	92
I.5.2. Influence de la température et de sa polarisation le flux de matière en EO	94
I.5.3. Combinaison d'un gradient de concentration et de température	96
<b>II. MATERIELS ET METHODES</b>	<b>103</b>
<b>II.1. SOLUTIONS AQUEUSES ET MESURE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES</b>	<b>103</b>
II.1.1. Solutions salines concentrées	103
II.1.1.a. Préparation des solutions	103
II.1.1.b. Activité en eau	105
II.1.1.c. Masse volumique	107
II.1.1.d. Viscosité dynamique et diffusivité	109
II.1.1.e. Conductivité	112
II.1.2. Solutions aqueuses diluées	113
II.1.2.a. Préparation des solutions	113
II.1.2.b. Indice de réfraction	116
II.1.2.c. Activité en eau	116
II.1.2.d. Masse volumique	119
II.1.2.e. Viscosité dynamique et diffusivité	119
II.1.2.f. Caractérisation physico-chimique des jus de fruit	122
<b>II.2. MISE AU POINT D'UN PROTOTYPE DE LABORATOIRE POUR L'ETUDE DU TRANSFERT DE SOLVANT</b>	<b>124</b>
II.2.1. Présentation du dispositif expérimental	124

II.2.2. Modules membranaires	125
II.2.2.a. Description des modules	127
II.2.2.b. Support de membrane	128
II.2.2.c. Etanchéité des modules	129
II.2.2.d. Performances en EO	131
II.2.3. Conditions de fonctionnement	132
II.2.3.a. Débit de circulation des solutions	132
II.2.3.b. Pression	133
II.2.4. Mesure d'une densité de flux d'EO	136
II.2.4.a. Conduite des essais	136
II.2.4.b. Reproductibilité	138
II.2.4.c. Sensibilité aux effets de dilution / concentration	139
<b>II.3. AUTRES UNITÉS PILOTE</b>	<b>140</b>
II.3.1. Unité pilote d'EO	140
II.3.1.a. Description de l'installation	140
II.3.1.b. Module membranaire	142
II.3.1.c. Conduite des essais	142
II.3.2. Dispositif d'évaporation sous vide	143
<b>II.4. MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE QUANTIFICATION DES COMPOSÉS D'ARÔME</b>	<b>144</b>
II.4.1. Principe d'extraction et de séparation des composés d'arôme	144
II.4.1.a. Extraction par espace de tête dynamique	145
II.4.1.b. Injection par désorption micro-onde	147
II.4.1.c. Séparation par CPG et détection FID	147
II.4.2. Choix des conditions d'extraction et de désorption de l'espace de tête	148
II.4.2.a. Influence des conditions d'extraction	148
II.4.2.b. Influence des conditions de désorption	150
II.4.3. Linéarité et reproductibilité	153
II.4.3.a. Linéarité	153
II.4.3.b. Reproductibilité	156
II.4.3.c. Effets de matrice	157
<b>III. ETUDE DU TRANSFERT DE SOLVANT</b>	<b>159</b>
<b>III.1. RÔLE DE LA MEMBRANE</b>	<b>160</b>

III.1.1. Importance des caractéristiques structurales	160
III.1.2. Analyse de la morphologie et de l'épaisseur par MEB	162
III.1.3. Porosité et distribution de la taille des pores	166
III.1.4. Angles de contact et hydrophobicité	170
III.1.4.a. Mesures d'angles de contact	170
III.1.4.b. Hydrophobicité apparente des membranes poreuses	172
III.1.4.c. Relation entre les angles de contact des membranes poreuses et du PTFE non poreux	174
<b>III.2. INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES</b>	<b>179</b>
III.2.1. Teneur en soluté	179
III.2.1.a. Effet de la dilution de la saumure	180
III.2.1.b. Effet de la concentration de la solution de sucre	182
III.2.1.c. Effets comparés des fractions massiques en sel	182
III.2.2. Vitesse de circulation	184
III.2.2.a. Effet vitesse côté saumure	184
III.2.2.b. Effet vitesse côté solution de sucre	186
III.2.3. Température	188
III.2.4. Combinaison de forces motrices : gradients simultanés	192
<b>III.3. DISCUSSION</b>	<b>196</b>
III.3.1. Mécanisme de transfert gazeux dans la membrane	196
III.3.1.a. Nombre de Knudsen	196
III.3.1.b. Ajustement des modèles de diffusion à quelques résultats	197
III.3.1.c. Perméabilité membranaire et température	203
III.3.2. Résistances au transfert de matière	203
III.3.2.a. Coefficients d'échange locaux côté saumure	205
III.3.2.b. Comparaison des résistances locales au transfert de matière dans des conditions limites de polarisation côté saumure	209
<b>IV. ETUDE DU TRANSFERT DE COMPOSES D'AROME VOLATILS</b>	<b>213</b>
<b>IV.1. CHOIX D'UN FRUIT TROPICAL, LE FRUIT DE LA PASSION</b>	<b>213</b>
<b>IV.2. CONCENTRATION DE SOLUTIONS MODÈLE DU TYPE JUS DE FRUITS</b>	<b>215</b>
IV.2.1. Présentation des expériences	215
IV.2.2. Analyse des cinétiques d'évaporation	216

IV.2.2.a. Analyse de la première demi-heure des cinétiques	219
<del>IV.2.2.b. Estimation des densités de flux d'EO</del>	<del>220</del>
<b>IV.3. CONCENTRATION DE JUS DE FRUIT DE LA PASSION</b>	<b>224</b>
IV.3.1. Présentation des expériences	224
IV.3.2. Evaluation de la qualité des concentrés	225
IV.3.3. Analyse de la composition de l'arôme volatil des concentrés	227
<b>IV.4. DISCUSSION</b>	<b>232</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>239</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>242</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>257</b>



---

# INTRODUCTION

---

## INTRODUCTION

---

De nombreux procédés traditionnels de transformation des aliments liquides font intervenir une opération de concentration soit comme une étape précédant la déshydratation totale, soit comme un moyen de production de produits intermédiaires qui seront conservés, stockés, ou transportés avant réutilisation dans la fabrication de produits finis. L'industrie des jus de fruits n'échappe pas à la règle avec un marché mondial composé à 74 % de jus et de nectars reconstitués à base de concentré.

Pour répondre à une exigence croissante de qualité de la part des consommateurs, les techniques de concentration ont considérablement évolué ces dernières années, dans le sens d'une amélioration de la saveur des jus à base de concentré. Les techniques à membrane comme la microfiltration, l'ultrafiltration ou l'osmose inverse, sont aujourd'hui largement utilisées comme méthodes séparatives douces lors d'une étape de pré-concentration. Cependant, l'évaporation thermique reste la technique la plus répandue avec de très grandes capacités de production ; par exemple le procédé TASTE<sup>®</sup> utilisé essentiellement pour la concentration de jus d'agrumes en Floride offre une capacité évaporatoire de 1350 à 27000 l.h<sup>-1</sup> (NAGY *et al.* 1993).

L'évaporation osmotique (EO), est une technique membranaire relativement récente même si le concept de déshydratation par osmose à travers une membrane est connu depuis longtemps (FINDLEY 1967). Fonctionnant à température ambiante et à pression atmosphérique, cette technique permet d'extraire sélectivement l'eau de solutions aqueuses, en évitant les dégradations thermiques et en limitant les problèmes de colmatage. Ces avantages font du jus de fruits un candidat idéal pour l'application de cette technique à la fabrication de concentré de haute qualité organoleptique. En concurrence avec des procédés déjà bien implantés comme l'évaporation sous vide ou l'osmose inverse, l'EO reste aujourd'hui encore à l'état de projet de développement dans l'industrie des jus de fruits. Cette technique, pourtant très prometteuse, a fait l'objet de peu d'études et le manque de connaissances théoriques sur le procédé freine son développement tant du point de vue économique que du point de vue technologique. C'est pourquoi nous avons orienté ce travail vers l'étude du procédé et plus particulièrement du transfert de matière au cours de l'évaporation, afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors du traitement des jus de fruits.

Une première partie comportant entre autre, la description du principe, la terminologie ainsi qu'un bref historique, permettra au lecteur de situer le procédé par rapport à d'autres

techniques plus connues et dont le principe de fonctionnement est proche, mais aussi par rapport au contexte industriel de la concentration de jus de fruits. Les différentes composantes et leur influence sur le procédé sont détaillées dans cette première partie. L'aspect théorique du transfert de matière et de chaleur revêt la forme d'une revue bibliographique, où sont décrits les mécanismes identifiés par les nombreux auteurs ayant essentiellement travaillé sur une technique proche, la distillation sur membrane.

L'étude des transferts de matière concerne deux types de composés volatils : un composé majoritaire, l'eau et des composés volatils constitutifs de l'arôme de jus de fruits de la passion, présents à faible concentration. L'influence des variables du procédé sur le transfert de solvant - structure de la membrane, concentration, vitesse de circulation ou température des solutions - est analysée à partir du traitement de solutions binaires eau-saccharose sur un appareil de laboratoire. Le transfert des composés d'arôme est étudié sur des solutions modèles du type jus de fruits et sur des jus de fruit de la passion réels, concentrés au moyen d'une unité pilote d'EO. Les matériels et méthodes sont regroupés dans la deuxième partie et les résultats des expérimentations sont présentés et discutés dans les troisième et quatrième partie de l'exposé.

---

## **ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE L'ETUDE**

---

---

## I. ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

### I.1. LE PROCEDE D'EVAPORATION OSMOTIQUE

#### I.1.1. Principe général

Le principe de l'évaporation osmotique repose sur l'utilisation d'une membrane macroporeuse hydrophobe dont les deux faces sont en contact avec des liquides de concentrations différentes : une solution aqueuse diluée d'une part, et une saumure très concentrée d'autre part (figure I-1). Les deux liquides ne doivent pas mouiller la membrane afin d'éviter que les pores contenant de l'air ne se remplissent de liquide sous l'effet des forces capillaires. Il se crée ainsi des interfaces liquide-vapeur aux extrémités des pores et un transfert de vapeur d'eau se met en place. Les composés volatils pourront eux aussi diffuser dans le pore à condition que leurs potentiels chimiques soient différents aux deux interfaces.

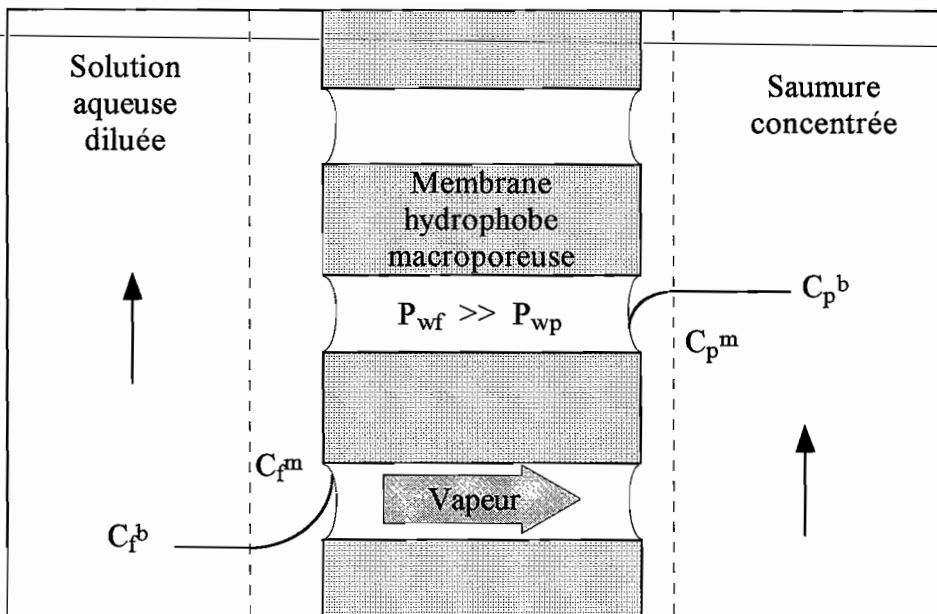
La présence de soluté à concentration élevée diminue l'activité de l'eau dans la saumure, induisant un gradient de pression partielle qui constitue la force motrice du transfert d'eau. Ainsi, la densité de flux de vapeur d'eau ( $N_w$ ) est proportionnelle au gradient de pression de vapeur des solutions aux interfaces des liquides avec la membrane ( $\Delta P_w^m$ ) et le coefficient de proportionnalité ( $K_m$ ) est appelé perméabilité membranaire :

$$N_w = K_m \Delta P_w^m \quad [1.1]$$

Le mécanisme d'extraction de l'eau en évaporation osmotique se décompose en trois étapes : une première étape d'évaporation à l'interface solution à traiter/membrane, suivie par un transport en phase vapeur à travers les pores puis par une étape de condensation à l'interface membrane/saumure.

#### I.1.2. Historique

Le procédé d'évaporation osmotique est relativement récent : en 1986, un premier brevet sur « la concentration osmotique par membrane » est déposé en Australie par Lefebvre (LEFEBVRE 1986). La force motrice du procédé est constituée par la différence de pression



*Figure I-1 : Principe général de l'évaporation osmotique*

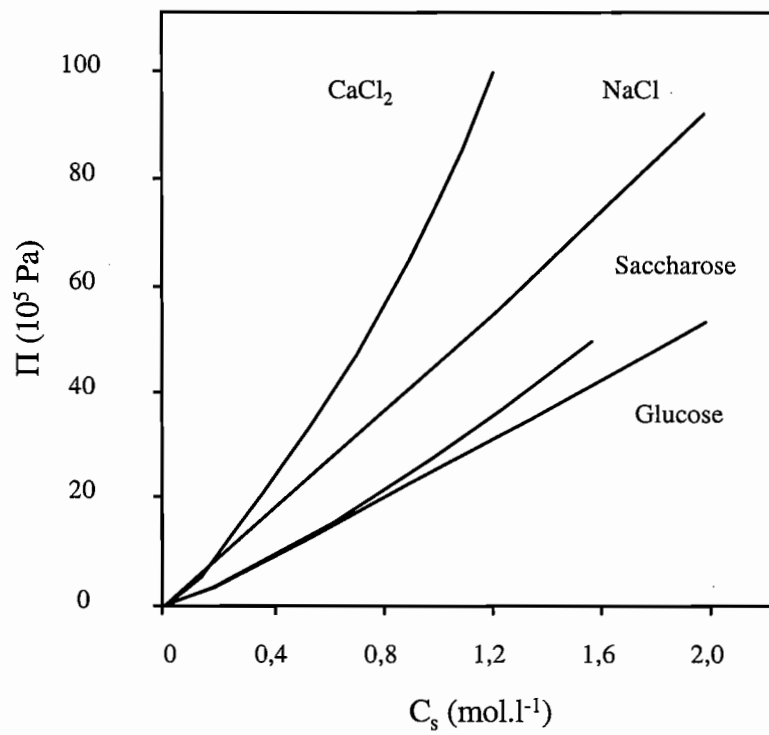
osmotique entre deux liquides séparés par une membrane hydrophobe dite « semi-perméable ». Cette méthode appelée « distillation osmotique » est employée pour concentrer des solutions de faible pression osmotique - jus de fruits dilué, lait, café - à l'aide d'une solution de pression osmotique plus élevée comme de l'eau de mer ou du sulfate de magnésium en solution concentrée. La figure I-2 illustre l'évolution de la pression osmotique de différentes solutions en fonction de leur concentration molaire. Une des applications également proposées dans le brevet est celle du dessalement d'eau de mer à l'aide d'une solution de  $MgSO_4$  à 14 % pour produire de l'eau pure ; la solution saline diluée est reconcentrée au moyen d'une unité d'osmose inverse. Les densités de flux d'évaporation ainsi obtenues sont faibles et ne dépassent pas  $0,04 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Un gradient de température est appliqué en plus de la différence de concentration pour améliorer le rendement du procédé.

Un second brevet est déposé cinq ans plus tard par Deblay concernant un « procédé de déshydratation au moins partielle d'une composition aqueuse » appelé « évaporation osmotique » (DEBLAY 1991). Le brevet sur l'évaporation osmotique se distingue du brevet déposé par Lefebvre par différents points : il vise à améliorer la sélectivité des techniques de déshydratation classiques comme l'osmose inverse ou la déshydratation osmotique déjà bien connues. L'évaporation osmotique s'applique aussi à des éléments solides enrobés dans une membrane et mis en contact avec une phase réceptrice, par exemple  $P_2O_5$ . Des densités de flux de vapeur de l'ordre de  $2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  sont revendiquées, soit environ 50 fois plus que les densités de flux obtenues par Lefebvre. Enfin, aucun gradient de température ne s'ajoute au gradient de concentration obtenu en utilisant une solution de chlorure de calcium de 5 à 6  $\text{mol.l}^{-1}$ . Les deux auteurs utilisent le même type de géométrie de membrane à savoir des fibres creuses composées d'un polymère organique.

### **I.1.3. Terminologie**

Les différents termes employés dans la littérature pour désigner l'évaporation osmotique témoignent du manque de maturité du procédé : « distillation osmotique », « concentration osmotique par membrane », « évaporation membranaire », « distillation membranaire isotherme » ou enfin « extraction par membrane gazeuse ». Nous utiliserons le terme d'évaporation osmotique que nous noterons EO par la suite.

Le concept de membrane gazeuse est introduit au début des années 80 par Zhang et Cussler pour l'extraction d'acides organiques à l'aide de solutions basiques (ZHANG et CUSSLER 1985). C'est aussi le principe de base des capteurs à membrane servant à contrôler la fermentation de glucose par perméation de produits volatils tels que l'éthanol ou



**Figure I-2** : Pression osmotique ( $\Pi$ ) de solutions aqueuses de sels et de sucres à 20°C, en fonction de la concentration molaire en soluté ( $C_s$ ) (MAUREL 1993)



l'acétaldéhyde (NGUYEN *et al.* 1991). Enfin, l'extraction par membrane gazeuse est utilisée par Bandini *et al.* pour extraire l'éthanol de moûts de fermentation et améliorer le rendement de l'opération (BANDINI et GOSTOLI 1992, BANDINI et GOSTOLI 1995, GOSTOLI et BANDINI 1995).

Le terme de « distillation osmotique » fait implicitement référence au procédé déjà bien connu de la « distillation membranaire » que nous noterons par la suite DM et plus particulièrement à la DM par contact direct (DMCD). Les premières publications portant sur cette technique plus ancienne apparaissent à la fin des années 60 avec Findley qui étudie l'évaporation à travers une membrane poreuse (FINDLEY 1967). Les deux procédés reposent sur l'existence d'un gradient de pression de vapeur à travers une membrane macroporeuse et hydrophobe. Dans le cas de la DMCD, le gradient de pression de vapeur provient d'une différence de température entre les deux solutions tandis que l'extraction d'eau en EO est contrôlée par une différence de concentration entre ces mêmes solutions aqueuses. Historiquement, le procédé de distillation membranaire a été conçu comme une alternative à la distillation conventionnelle ; là encore, c'est l'équilibre liquide-vapeur qui détermine la séparation des espèces présentes dans les solutions mais le mode de mise en contact des deux phases est différent (LAWSON et LLOYD 1997). Si l'on se réfère aux indications de terminologie données par Smolders *et al.*, les mêmes critères s'appliquent à la DMCD et à l'EO (SMOLDERS et FRANKEN 1989). En effet DMCD et EO sont très proches et une tendance semble se dessiner dans la communauté scientifique internationale vers la combinaison des deux techniques en utilisant simultanément un gradient de température et de concentration : on rencontre des termes tels que DM « thermique » ou « isotherme » (HOGAN 1996), DM « osmotique » ou « combinée » (MENGUAL et PENA 1997) en relation avec l'origine de la force motrice. Le procédé de DM ayant été largement étudié, nous utiliserons beaucoup d'exemples empruntés aux travaux réalisés dans ce domaine : en DM par contact direct, les deux solutions de températures différentes circulent directement le long de la surface de la membrane ; en DM sous vide, le vide est appliqué du côté du perméat pour y maintenir une pression partielle faible, tandis qu'en DM avec séparation d'air, la membrane est séparée de la zone de condensation du perméat par un espace rempli d'air.

Enfin, la concentration par osmose directe (DOC) est un procédé proche de l'EO qui repose aussi sur le principe d'une différence de pression osmotique entre deux solutions aqueuses (HERRON *et al.* 1994). Le procédé utilise une membrane hydrophile semi-perméable à l'origine de transferts de matière sous forme liquide, entre la solution diluée et une solution de sucre concentrée, par exemple fructose ou dextrose. Il en résulte une moins bonne sélectivité vis-à-vis des solutés solubles par rapport à l'EO.

#### I.1.4. Intérêts et domaines d'application du procédé

---

L'EO fonctionne à température ambiante et à pression atmosphérique. Elle convient particulièrement aux compositions aqueuses liquides comportant des solutés fragiles sensibles à la température et à la pression. Cette technique présente de ce fait un certain nombre d'avantages par rapport aux autres procédés de concentration, aussi bien les procédés thermiques que les autres procédés à membrane. Les compositions aqueuses rencontrées dans l'industrie biotechnologique comportant des enzymes, des acides nucléiques, des vaccins ainsi que les nombreux liquides traités dans l'industrie agro-alimentaire sont autant de produits susceptibles d'être déshydratés par évaporation osmotique. Des produits aussi variés que des jus de fruits, des solutions d' $\alpha$ -amylases, de protéines ou de vitamine B12 etc. ont été déshydratés avec succès à l'échelle du laboratoire par Deblay (DEBLAY 1994b). Mais l'essentiel des exemples d'application se trouve dans le domaine de la DM.

De nombreuses références sont disponibles sur les essais d'application et les études fondamentales de DM menées en laboratoire. Elles concernent principalement le domaine de l'eau ; par exemple le dessalement d'eau de mer (SARTI *et al.* 1985, DRIOLI *et al.* 1987, OHTA *et al.* 1990, CALABRO et DRIOLI 1996, GODINO *et al.* 1996b, LAWSON et LLOYD 1996b, DE ANDRES *et al.* 1998), la purification d'eaux usées (WU *et al.* 1991, TAMURA 1991), l'extraction des traces de composés organiques volatils polluants (SAAVEDRA *et al.* 1992, SARTI *et al.* 1993, CABASSUD *et al.* 1998), le fractionnement d'eaux lourdes (CHMIELEWSKI *et al.* 1991, ZAKRZEWSKA-TRZNADEL *et al.* 1996) etc. D'autres catégories de produits ont été envisagées : concentration de solutions aqueuses de sérum albumine bovine (ORTIZ DE ZARATE *et al.* 1998), séparation d'azéotropes (RIVIER et VON STOCKAR 1997), concentration de solutions aqueuses d'éthylène-glycol (RINCON *et al.* 1997), concentration d'acides (TOMASZEWSKA *et al.* 1995) etc. Enfin, certains produits alimentaires comme le lait, le café ou des jus de fruits ont été déshydratés par DM (KIMURA *et al.* 1987, CALABRO *et al.* 1994). Les performances de la DM sont satisfaisantes dans le cas du traitement de l'eau puisque des densités de flux de l'ordre de  $75 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , comparables à celles de l'osmose inverse peuvent être atteintes à un moindre coût, grâce aux faibles pressions mises en jeu (LAWSON et LLOYD 1997). Ce n'est pas le cas des produits alimentaires : Calabro *et al.* obtiennent des densités de flux de DM de jus d'orange à  $20^\circ\text{C}$  de l'ordre de  $3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  (CALABRO *et al.* 1992), très inférieures à celles obtenues en osmose inverse à la même température à savoir  $10$  à  $16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  (MEDINA et GARCIA III 1988). Une température de  $45^\circ\text{C}$ , déjà élevée compte tenu de la sensibilité du produit à la chaleur, est nécessaire pour atteindre une densité de flux de DM d'environ  $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

La concentration des jus de fruits est une opération délicate : pour des températures comprises entre 40 et 70°C, des réactions chimiques ou enzymatiques peuvent apparaître et altérer le jus en l'espace de quelques minutes. Fonctionnant à température ambiante, l'EO est une technique mieux adaptée que la DM pour le traitement des jus de fruits auquel nous nous intéresserons plus particulièrement dans le cadre de cette étude.

### **I.1.5. Les techniques de concentration des jus de fruits**

#### **I.1.5.a. Les techniques actuellement utilisées dans l'industrie des jus de fruits**

Avec des échanges commerciaux représentant un chiffre d'affaire annuel de plus de 4 milliards de dollars, l'industrie des jus de fruits est devenue l'une des plus importantes dans le domaine de l'agro-alimentaire au niveau mondial (BROWN *et al.* 1993). Les techniques de transformation des fruits en jus concentré ont rendu possible la conservation des produits pour des durées de consommation annuelles, favorisant ainsi le développement de la production fruitière à vocation industrielle. L'opération de concentration représente un intérêt majeur pour l'industrie des jus de fruits dans la mesure où les concentrés, de densité plus élevée que les jus frais, occupent un volume plus faible et génèrent de ce fait des économies considérables en termes de matériaux d'emballage, d'encombrement spatial pour le stockage et le transport ou de consommation d'énergie. Les jus de fruits sont des mélanges complexes de composés organiques et inorganiques en solution aqueuse. La teneur massique en eau varie en général entre 75 et 97 % et la concentration a pour objectif de réduire cette fraction d'eau autour de 10 à 25 %. C'est aussi un moyen de réduire l'activité en eau pour améliorer la stabilité microbiologique du concentré pendant le stockage. Au cours des soixante dernières années, diverses méthodes ont été développées pour la concentration des liquides alimentaires. Parmi ces techniques, trois grandes catégories ont trouvé une application dans l'industrie des jus de fruits : l'évaporation, la cryoconcentration et l'osmose inverse (SALUNKHE *et al.* 1993, SHAW *et al.* 1993b, JARIEL *et al.* 1996).

*L'évaporation* consiste à extraire sélectivement l'eau du jus par chauffage à l'aide d'un échangeur de chaleur. Les évaporateurs à flux tombant, à plaque ou à surface raclée et les évaporateurs centrifuges sont les plus couramment utilisés. Ils sont souvent équipés de systèmes de récupération de chaleur par « effets multiples » ou par compression de vapeur qui permettent de réduire significativement leur consommation d'énergie (THIJSSSEN et OYEN 1978). Dans le cas des effets multiples, la vapeur produite par l'évaporation dans le premier

« effet » fournit la chaleur nécessaire à l'évaporation dans l'effet suivant opérant à une pression inférieure.

Les traitements thermiques entraînent un certain nombre de modifications dans les jus : dénaturation des protéines et des vitamines, altération des pectines et réaction de Maillard. Il en résulte une diminution de la qualité organoleptique des jus et de leur valeur nutritionnelle. Ainsi, les principaux inconvénients liés à l'utilisation de la chaleur proviennent non seulement des dégradations chimiques et enzymatiques qui modifient la saveur et la couleur des jus mais aussi de la perte des composés d'arôme volatils entraînés avec la vapeur d'eau (ARAKI et SAKAKIBARA 1991). L'importance des dommages thermiques sur la qualité des concentrés de jus de fruits est déterminée par la température et le temps de séjour dans l'évaporateur. Afin d'optimiser ces paramètres, deux principes doivent être respectés : diminuer la température d'ébullition du produit en utilisant le vide et maximiser la surface d'échange entre le produit et le fluide caloporteur pour minimiser le temps de séjour du jus dans l'appareil. Les caractéristiques de quelques évaporateurs sont présentées dans le tableau I-1. Ainsi, le type d'évaporateur doit être choisi en fonction des caractéristiques du produit traité (propriétés thermiques, rhéologie, aptitude au colmatage), de la qualité recherchée et de critères économiques (RAMTEKE *et al.* 1993).

**Tableau I-1 : Caractéristiques d'évaporateurs disponibles commercialement et utilisés dans l'industrie des jus de fruits (RAMTEKE *et al.* 1993).**

Type d'évaporateur	Nombre d'effets et de passages du jus	Limite de viscosité (cP)	Temps de séjour du jus
Cuve sous vide	simple effet	-	≥ 1 h.
Tubulaire, flux montant	recirculation	100	0,5 à 1 h
Tubulaire, flux montant	simple effet / 1 passage	100	± 1 min.
Tubulaire, flux tombant	simple effet / 1 passage	200	± 1 min.
Tubulaire, flux tombant	cinq effets / 1 passage	200	± 4 min.
Plaque	trois effets / 1 passage	300-400	± 4 min.
Film agité	1 passage	20000	20 à 30 s
Centrifuge	simple effet	40000	1 à 10 s

Il existe deux voies possibles pour préserver la qualité organoleptique d'un concentré (THIJSEN 1970) :

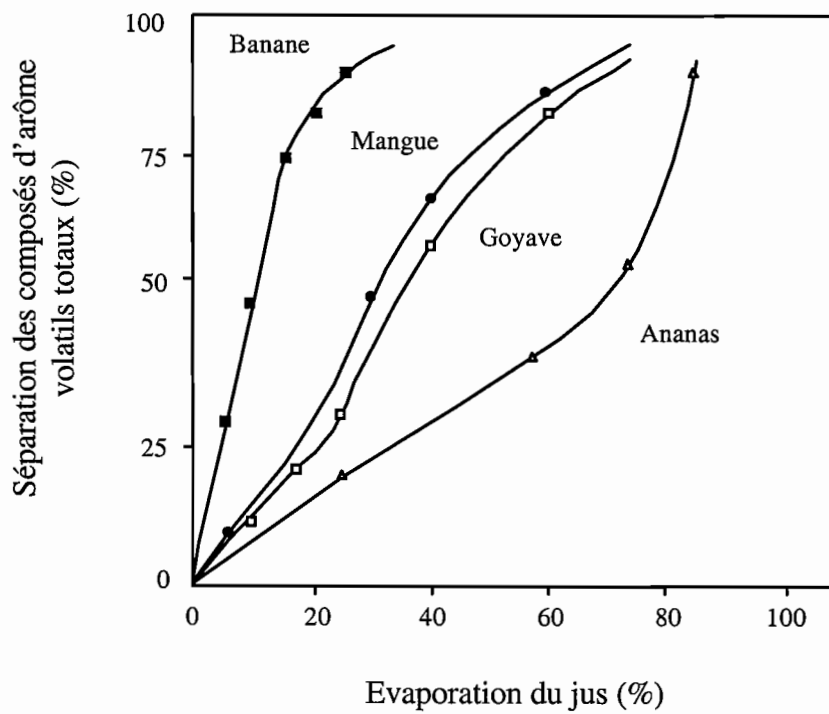
- la technique dite du « cutback » qui consiste à rajouter du jus frais au concentré afin de restaurer partiellement son potentiel aromatique ; mais la dilution qui en résulte limite la capacité de concentration à un maximum de 4 fois le niveau de concentration du jus frais sans recouvrer la totalité de sa flaveur initiale ;
- la technique de la récupération de l'arôme, qui consiste à séparer les composés d'arôme de la vapeur d'eau par distillation et à les rajouter au concentré ; beaucoup plus efficace que le « cutback », cette technique introduit néanmoins un coût supplémentaire dans le procédé.

En réalité, ces deux techniques sont souvent combinées pour obtenir une qualité organoleptique finale satisfaisante (LEE et LEE 1992).

Les pertes en substances d'arôme au cours de l'évaporation dépendent de leur volatilité relative par rapport à l'eau. Le procédé de récupération d'arôme peut ainsi être caractérisé par la quantité d'eau minimale à évaporer pour récupérer 90 % des composés contenus initialement dans le jus ou dans la pulpe de fruit. De nombreux fruits aussi bien tempérés que tropicaux ont ainsi été caractérisés (RAMTEKE *et al.* 1990). La figure I-3 représente les cinétiques de séparation des substances d'arôme de quelques jus de fruits tropicaux comme le jus de banane, la pulpe de mangue, le jus d'ananas ou de goyave (RAMTEKE *et al.* 1993). Enfin, les systèmes de récupération d'arôme sont en général efficaces pour les composés qui sont environ 3 fois plus volatils que l'eau. Dans le cas des composés dont la volatilité relative est de l'ordre de l'unité, il faudra utiliser une autre technique de concentration que l'évaporation comme la cryoconcentration si l'on cherche à préserver la qualité organoleptique du concentré.

La *cryoconcentration* est une technique douce et sélective qui consiste à cristalliser l'eau du jus en le refroidissant en-dessous de son point de congélation ; les cristaux de glace sont ensuite séparés sélectivement par centrifugation. Cette méthode garantit une excellente qualité organoleptique : les températures de fonctionnement sont suffisamment faibles pour empêcher toute réaction chimique ou biochimique et les composés volatils sont presque entièrement retenus. En revanche, l'application de la cryoconcentration est restreinte aux solutions clarifiées et aux solutions colloïdales : en effet une partie de la pulpe peut être éliminée avec les cristaux de glace. Mais le principal facteur limitant de cette technique vient du faible degré de concentration final qui ne dépasse pas 40 à 55 % d'extrait sec soluble (ESS) en raison de la viscosité élevée des concentrés aux basses températures.

Les *techniques membranaires* comme l'ultrafiltration (UF) ou l'osmose inverse (OI) sont aujourd'hui largement utilisées. L'extraction de l'eau à partir de la solution s'opère à travers une membrane plus ou moins sélective sous l'effet d'un gradient de pression. L'OI fait



**Figure I-3 :** Cinétique de séparation par évaporation sous vide des composés d'arôme volatils de quelques jus de fruits tropicaux (RAMETEKE 1993).

appel à des pressions de 25 à 100 bar, plus élevées qu'en UF où elles atteignent 1 à 5 bar. Ces techniques présentent de nombreux avantages par rapport aux procédés thermiques d'évaporation et de cryoconcentration : économie d'énergie, préservation des qualités organoleptiques, coûts d'investissement moindres et simplicité de la mise en oeuvre. De nombreux développements ont permis d'améliorer les performances des membranes d'OI, en particulier pour la rétention des composés d'arôme : des indices de rétention pour l'hexanol et l'éthyle-2-méthyle butanoate de 85 à 100 % sont rapportés par Alvarez *et al.* qui étudient les performances d'une membrane en polyamide dans le traitement de jus de pomme par osmose inverse (ALVAREZ *et al.* 1997). Toutefois les composés de faible poids moléculaire comme les esters, les aldéhydes, les cétones et les alcools de moins de 4 carbones sont perdus dans le perméat (THIJSEN et VAN OYEN 1977). L'inconvénient majeur de l'OI concerne l'importance des pressions mises en jeu et les problèmes de colmatage qui limitent le degré de concentration final à un maximum de 30 % d'ESS. Le tableau I-2 rassemble les valeurs de pression osmotique de quelques jus de fruits ainsi que les valeurs calculées à partir de la formule empirique [1.2], proposée par Thijssen (THIJSEN 1970) :

$$\Pi = 133,75 \frac{x_s}{100 - x_s} \quad [1.2]$$

avec  $\Pi$  pression osmotique exprimée en  $10^5$  Pa et  $x_s$ , teneur en ESS exprimé en pourcentage massique ou encore °Brix. Le °Brix est défini comme le titre d'une solution de saccharose en g pour 100g de solution, et donne par extension, la teneur en matière sèche soluble d'un jus de fruits dont l'ESS est composé en majorité de sucres.

**Tableau I-2 : Pression osmotique de divers jus de fruits (MAUREL 1993).**

Type de jus	Degré de concentration (% ESS ou °Brix)	Pression osmotique $\Pi$ ( $10^5$ Pa)	
		expérimentale	calculée [1.2]
Jus de betterave à sucre	20	34,5	33,4
Jus de tomates	33	69,0	65,9
Jus de citrons	10	14,8	14,8
	34	69,0	68,9
	45	103,5	109,4
Jus de canne à sucre	44	69,0	105,1

L'ultrafiltration quant à elle, si elle se prête bien aux opérations de clarification / stabilisation, est inadaptée à la concentration dans la mesure où la plupart des petites espèces traversent la membrane. En couplage, l'élimination des solides en suspension par centrifugation, micro ou ultrafiltration permet d'améliorer les performances de l'OI pour atteindre environ 40°Brix. C'est pourquoi l'osmose inverse ne peut être utilisée que comme étape de pré-traitement dans la concentration d'un jus de fruits et doit être complétée par une autre méthode de concentration. Le procédé « Fresh-Note » en combinant UF, OI et évaporation sous vide, permet notamment de produire des concentrés d'agrumes de très bonne qualité mais de concentration faible (NAGY *et al.* 1993).

### **I.1.5.b. Aspect économique**

L'aspect économique joue un rôle important dans le choix du procédé de concentration. Quelques études comparatives font état des coûts des différentes techniques déjà citées. Trois critères sont retenus pour définir la qualité d'un concentré : la dégradation thermique liée aux réactions chimiques (couleur, goût de cuit), la perte en constituants d'arôme et le degré de concentration obtenu. Thijssen *et al.* définissent le coût de la concentration par tonne d'eau extraite, comme la somme des coûts suivants : main-d'oeuvre, immobilisations, frais de maintenance, fluides, produits chimiques et pertes liées au procédé (THIJSSSEN et VAN OYEN 1977). La comparaison de différents procédés est donnée dans le tableau I-3 où l'équivalent vapeur représente le rapport entre le coût d'une tonne d'eau extraite par le procédé évalué et celui d'une tonne de vapeur d'eau. Ainsi, le coût de l'évaporation simple est significativement plus élevé que celui de la cryoconcentration ou de l'OI. Cependant avec les systèmes de récupération d'arôme et l'utilisation d'effets multiples, ces coûts deviennent comparables pour les trois techniques (RAMTEKE *et al.* 1993).

En fait, il existe autant de combinaisons des procédés de concentration que nous venons de passer en revue que de produits traités. A chaque produit correspond un segment de marché particulier au pays envisagé, une certaine capacité de production recherchée sur des périodes de production définies, avec des coûts de production spécifiques. La sélection du meilleur couple procédé/produit devient alors un problème économique.



**Tableau I-3 : Comparaison du coût énergétique de divers procédés de concentration (RAMTEKE et al. 1993).**

Procédé	Equivalent vapeur <sup>(1)</sup>	
	sans récupération d'arôme	avec récupération d'arôme
Evaporateur simple effet	1,20 - 1,28	1,25 - 1,32
Evaporateur à film tombant avec compression de vapeur		
Double effet	0,36	0,53
Triple effet	0,29	0,50
Quadruple effet	0,18	0,45
Cryoconcentration	-	0,25 - 0,50
Osmose inverse	0,01 - 0,02	0,48
Ultrafiltration	0,01 - 0,02	-

(1) Coût d'une tonne d'eau extraite par le procédé rapporté au coût d'une tonne de vapeur d'eau

### **I.1.5.c. Le potentiel de l'EO pour la concentration des jus de fruits**

L'évaporation osmotique permet d'atteindre les degrés de concentration élevés recherchés par l'industrie, à savoir au moins 65°Brix à température ambiante et à pression atmosphérique. En plus de l'absence de dégradation thermique, les faibles pressions utilisées par rapport à l'osmose inverse se traduisent par des coûts d'équipement moins élevés, de faibles risques de colmatage et des contraintes mécaniques sur la membrane moins importantes. Enfin, le principe de la séparation reposant sur l'équilibre liquide-vapeur du jus de fruits, la rétention des solutés solubles non volatils est totale. Ce n'est pas le cas de l'OI où selon la membrane utilisée, la rétention des sucres est de l'ordre de 99 % mais celle des acides n'est que d'environ 85 % dans le cas du jus d'orange (MEDINA et GARCIA III 1988).

L'EO a reçu peu d'attention de la part de l'industrie agro-alimentaire au cours de cette dernière décennie. Quelques installations industrielles localisées en Australie sont toutefois mentionnées dans la littérature. Notamment, le groupement des producteurs de vin australien semble s'être intéressé depuis le début à l'application de cette technique pour la production de concentrés de jus de raisin comme produit intermédiaire dans la fabrication du vin. Des essais ont été menés sur une unité pilote d'une capacité de 80 à 100 l.h<sup>-1</sup> pour produire 20 à 25 l.h<sup>-1</sup> de concentré à 68°Brix, de qualité organoleptique supérieure au concentré obtenu par

évaporation sous vide. Plusieurs projets de construction d'usine sont mentionnés par divers auteurs : deux usines capables de produire des concentrés de 75°Brix (JOHNSON *et al.* 1989), ainsi qu'une unité de production d'une capacité de traitement de 10000 litres de jus frais par jour (THOMPSON 1991).

Soulignons qu'il n'existe pas à l'heure actuelle d'évaluation technico-économique du procédé. Le coût de la membrane et le bilan énergétique en fonction du produit traité sont des aspects non encore étudiés qui apparaissent pourtant comme des points-clés pour la viabilité du procédé.

## **I.2. LES VARIABLES DU PROCEDE**

Le procédé d'évaporation osmotique comporte différentes composantes que l'on se propose de décrire dans ce chapitre. La membrane présente une sélectivité spécifique par rapport aux procédés de filtration dans le sens où son caractère hydrophobe n'autorise que le passage des composés volatils. Cependant elle peut introduire dans certains cas une sélectivité supplémentaire vis-à-vis de la taille des molécules de par ses caractéristiques structurales. Les propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses mises en jeu conditionnent l'importance de la force motrice qui régit le transfert de matière. Enfin, la géométrie du module au sein duquel est placée la membrane détermine le régime hydrodynamique de circulation des solutions au voisinage de la membrane.

### **I.2.1. La membrane**

#### **I.2.1.a. Caractéristiques de la membrane**

Les membranes actuellement employées en EO sont des membranes classiques hydrophobes de microfiltration destinées au traitement de gaz ou de solvants. Le qualificatif de « microporeuses » est souvent utilisé dans la littérature de façon abusive, puisque la taille des pores étant comprise entre 0,01 et 0,5  $\mu\text{m}$ , elles se situent plutôt dans la catégorie des « macroporeuses ». Le caractère hydrophobe des polymères est essentiel pour le procédé puisqu'il contribue à la non-mouillabilité de la membrane. Typiquement, des polymères de faible énergie de surface tels que le polytétrafluoroéthylène ou Téflon (PTFE), le fluorure de polyvinylidène (PVDF) ou le polypropylène (PP) ont un caractère suffisamment hydrophobe

pour le traitement de solutions aqueuses (tableau I-4), mais d'autres matériaux hydrophobes comme l'acrylique et ses dérivés ont été utilisés en EO (DURHAM et NGUYEN 1994, BANDINI et GOSTOLI 1995). Ils présentent une résistance chimique excellente et une bonne stabilité physique et thermique. En fait, une grande variété de polymères et de tailles de pores sont disponibles dans le commerce.

**Tableau I-4 : Energies de surfaces de certains polymères (MULDER 1992).**

Polymère	Energie de surface $\gamma_{SG}$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Polytétrafluoroéthylène	19,1
Polytrifluoroéthylène	23,9
Fluorure de polyvinylidène	30,3
Chlorure de polyvinyle	36,7
Polyéthylène	33,2
Polypropylène	30,0
Polystyrène	42,0

**Tableau I-5 : Caractéristiques des principales membranes disponibles commercialement et utilisées en DM et EO (BANDINI et GOSTOLI 1995, LAWSON et LLOYD 1997).**

Fabricant	Désignation commerciale	Matériau et géométrie	Epaisseur (µm)	Taille des pores (µm)	Porosité (%)
3M		PP, plane	76 à 91	0,29 à 0,73	66 à 81
Enka (Akzo)	EPP	PP, plane	100 à 170	0,1 à 0,2	75
	Accurel	PP, capillaire	150	0,43	70
		PP, capillaire	200 à 400	0,2	70 à 80
Hoechst- Celanese	Celgard 2400	PP, capillaire	25	0,02	38
	Celgard X-20	PP, capillaire	25	0,03	35
Gore	Gore-tex	PTFE <sup>b</sup> , plane	<50	a	a
Pall - Gelman	TF	PTFE <sup>b</sup> , plane	60	0,2 à 1,0	80
	Versapor	Acrylique, plane	190	1,0	-
Millipore	Fluoropore	PTFE, plane	175	0,2	70
	Durapore	PVDF, plane	110 à 140	0,20 à 0,45	75

a : membranes pour lesquelles diverses caractéristiques structurales ont été utilisées

b : membranes renforcées par un support en polymère non inclus dans les valeurs d'épaisseur et de porosité.

Les membranes existent sous deux grands types de formats : la configuration plane dans laquelle presque tous les polymères sont disponibles à l'échelle du laboratoire ; les configurations tubulaires et les fibres creuses sont moins répandues mais sont généralement préférées pour la réalisation de modules à l'échelle pilote ou industrielle. Les principales caractéristiques des membranes fréquemment employées en DM et en EO sont récapitulées dans le tableau I-5.

Les membranes poreuses peuvent être fabriquées de manières différentes en fonction des propriétés du polymère : les membranes en PTFE sont généralement préparées par étirement et chauffage tandis que celles en PVDF et PP font appel à la méthode traditionnelle d'inversion de phase ou au procédé de séparation par induction thermique (MULDER 1992). Certains auteurs ont cherché à mettre au point leurs propres membranes pour des applications spécifiques de DM : les performances de membranes planes en PVDF fabriquées par inversion de phase ont été caractérisées par des essais de DM (ORTIZ DE ZARATE *et al.* 1995, TOMASZEWSKA 1996). Fujii *et al.* ont utilisé le procédé « dry-jet wet spinning » pour réaliser des fibres creuses en PVDF de faible taille de pore - environ 4 nm - et ont caractérisé leurs membranes par des essais d'extraction d'éthanol en DM (FUJII *et al.* 1992a). L'utilisation de membranes composites a aussi été envisagée pour des applications de DM : Wu *et al.* ont rendu hydrophobes des membranes hydrophiles en acétate de cellulose par greffage de polystyrène ou par polymérisation de plasma (WU *et al.* 1991, WU *et al.* 1992). Des fibres creuses en PVDF recouvertes de matériau hydrophile du type polydiméthylsiloxane ou polykétone, et de matériau hydrophobe comme le silicone ont été mises au point et caractérisées par Fujii *et al.* (FUJII *et al.* 1992b). Ohta *et al.* ont testé les performances de membranes en fluorure de carbone partiellement hydrophiles pour des applications de dessalement (OHTA *et al.* 1991). Enfin, Lefebvre recommande dans son brevet un traitement particulier de fibres creuses en PP pour pouvoir réutiliser les membranes d'oxygénation des poumons artificiels à usage médical ; le traitement du PP au fluorure de carbone augmente son caractère hydrophobe et le rend apte à l'application de la distillation osmotique (LEFEBVRE 1986). Cependant l'utilisation de membranes fabriquées en laboratoire ne s'est pas révélée convaincante pour l'amélioration des performances en terme de perméabilité membranaire, dans la mesure où dans la plupart des cas, la résistance au transfert de matière se trouve principalement dans les phases liquides en contact avec la membrane. En outre, les membranes de microfiltration disponibles dans le commerce offrent déjà un large choix en particulier pour les essais de laboratoire.

Deux critères majeurs sont à prendre en compte pour le choix d'une membrane appropriée : la non-mouillabilité dans les conditions opératoires du procédé et les

caractéristiques structurales permettant d'optimiser le transfert de vapeur à travers la paroi poreuse.

### **1.2.1.b. Mouillabilité et pression d'intrusion**

Le maintien de l'intégrité du film de gaz soutenu par le polymère poreux est une condition indispensable au bon fonctionnement du procédé. Lorsque la membrane est « mouillée », l'une des deux solutions pénètre à l'intérieur des pores et des échanges en phase liquide s'ajoutent aux transferts de vapeur, autorisant ainsi le passage des solutés de part et d'autre de la membrane. Une telle situation dans le cas de l'EO de jus de fruits pourrait conduire à la production de concentrés salés impropres à la consommation.

Peu de chercheurs ont testé l'intégrité de la membrane dans les conditions réelles du procédé. Des essais de dessalement d'eau de mer par DM ont été menés sur une durée de 1500 heures et indiquent une excellente tenue de la membrane (BANAT et SIMANDL 1994). Néanmoins, à la suite d'un arrêt accidentel du procédé, des fuites de sel ont été détectées dans le perméat. Elles sont dues à la cristallisation du sel sur la membrane induisant la formation de ponts aqueux à l'origine du passage de liquide. Une étude menée par Tomaszewska sur la concentration par DM de solutions d'acide sulfurique saturées avec du sulfate de calcium, indique une parfaite intégrité de la membrane, au moins pendant les 100 premières heures de traitement. Puis l'auteur signale le même phénomène de mouillage par cristallisation de sels de calcium sur la membrane (TOMASZEWSKA 1993). Enfin, une étude très originale menée par Durham *et al.* a pour objectif de choisir les membranes les mieux adaptées à la concentration de jus de tomate par évaporation osmotique (DURHAM et NGUYEN 1994) : la présence de pigments hydrophobes capables d'interagir avec le polymère est à l'origine d'un colmatage qui non seulement provoque une diminution du transfert de matière mais introduit également des risques de fuites de liquides. Les produits de nettoyage doivent être sélectionnés de manière à éliminer le colmatage et à régénérer l'hydrophobicité des membranes. Durham *et al.* montrent que certains composés tensioactifs sont capables de détruire l'hydrophobicité de la membrane dès la première utilisation. Certains auteurs travaillent sur la mise au point de membranes composites recouvertes d'un gel hydrophile qui limiterait le contact de composés liposolubles comme le limonène des jus d'agrumes, avec le polymère poreux (MANSOURI et FANE 1998).

Le problème de la caractérisation de la mouillabilité des membranes se pose aussi bien en EO qu'en DM. Nous présenterons dans ce paragraphe, les variables classiques comme l'angle de contact ou la tension superficielle critique, utilisées pour définir l'hydrophobicité et

la mouillabilité d'un polymère dense. Nous discuterons de la pertinence de ces critères pour caractériser les membranes poreuses. En effet, des méthodes expérimentales spécifiques ont été mises au point par certains auteurs pour tenter de quantifier la mouillabilité des membranes macroporeuses hydrophobes utilisées en EO ou en DM.

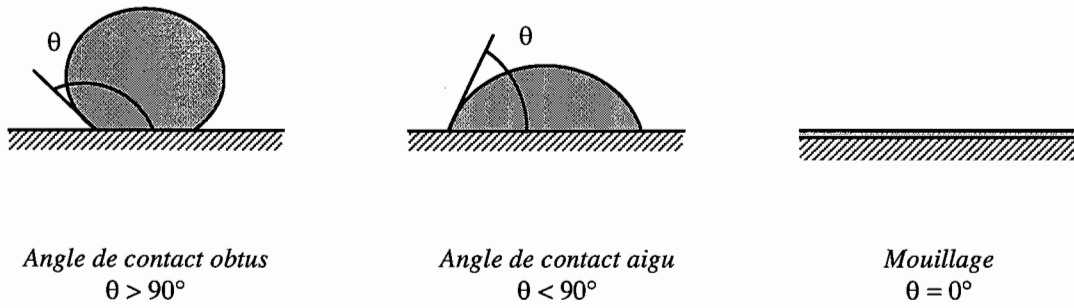
### **Angle de contact et hydrophobicité des membranes non poreuses**

L'angle de contact ( $\theta$ ) que fait une goutte de liquide déposée sur la surface d'un polymère, donne une mesure du caractère hydrophobe de ce polymère. Lorsque l'affinité entre le liquide et le polymère est faible,  $\theta$  est obtus et prend des valeurs supérieures à  $90^\circ$ . Dans le cas contraire,  $\theta$  devient aigu et au delà d'un angle limite, la goutte s'étend sur la surface de la membrane qui est dite « mouillée » (figure I-4).

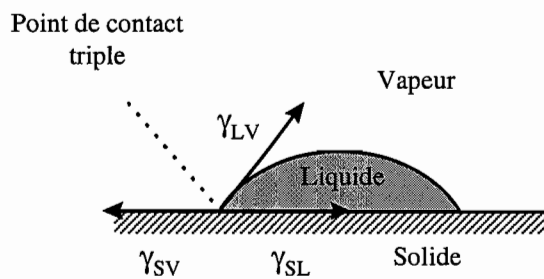
Lorsqu'une goutte de liquide mouille partiellement une surface, on distingue trois interfaces différentes : liquide-vapeur (LV), solide-vapeur (SV) et solide-liquide (SL) (figure I-5). L'état d'équilibre au point triple de contact C, exprimé par l'équation de Young fait apparaître trois tensions superficielles  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  [1.3] :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad [1.3]$$

où  $\gamma_{LV}$  est la tension superficielle du liquide,  $\gamma_{SV}$  l'énergie de surface du polymère et  $\gamma_{SL}$  la tension interfaciale entre le solide et le liquide. L'angle de contact dépend donc à la fois de la nature du polymère ( $\gamma_{SV}$ ) et du liquide ( $\gamma_{LV}$ ), et des interactions entre le liquide et le solide ( $\gamma_{SL}$ ). Nous simplifierons dans la suite du document, la notation  $\gamma_{LV}$  par  $\gamma_L$ . En présence de certains composés organiques dans la phase liquide, et à cause de leur adsorption aux interfaces LV et SL, les tensions superficielles  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SL}$  varient et entraînent une modification de l'angle de contact. A titre d'exemple, les angles de contact de liquides purs déterminés par divers auteurs sur du Téflon sont reportés dans le tableau I-6 (DANN 1970a, LI et NEUMANN 1992).



*Figure I-4 : Angle de contact  $\theta$  d'une goutte de liquide avec une surface lisse*



*Figure I-5 : Condition d'équilibre de Young*

**Tableau I-6 : Tension superficielle  $\gamma_L$  et angle de contact  $\theta$  de liquides purs avec du Téflon**

Liquide	Tension superficielle $\gamma_L$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Angle de contact $\theta$ (°)			
		Téflon <sup>(1)</sup>	FC721 <sup>(2)</sup>	FEP <sup>(2)</sup>	PET <sup>(2)</sup>
Eau	72,2	112	119,0	111,6	79,1
Glycérol	64,0	105	111,4	100,6	68,1
Formamide	58,3	91	107,3	95,4	61,5
Ethylène Glycol	48,3	87	99,0	85,6	47,5
$\alpha$ -bromonaphtalène	44,8	76	95,3	79,7	-
Ethanol-eau 30/70 v/v	36,1	83	-	-	-

(1) (DANN 1970a)

(2) (LI et NEUMANN 1992)

La relation de Young [1.3] ne donne pas directement accès à l'hydrophobicité du matériau, caractérisée entre autres grandeurs par son énergie de surface  $\gamma_{SV}$ , puisque les tensions superficielles ou interfaciales impliquant un solide ne sont pas mesurables. Une des premières méthodes utilisées pour déterminer  $\gamma_{SV}$  à partir de la relation de Young est une méthode empirique mise au point par Zisman (ZISMAN 1964). L'auteur introduit le concept de tension superficielle critique d'un solide,  $\gamma^C$ , égale à la tension superficielle d'un liquide qui mouillerait parfaitement ce solide. La méthode consiste à représenter, pour un polymère donné,  $\cos\theta$  en fonction de la tension superficielle  $\gamma_L$  des différents liquides utilisés ; le point d'intersection de la courbe avec l'axe  $\cos\theta = 1$  donne par extrapolation, la valeur de la tension superficielle critique du polymère  $\gamma_L(\theta = 0) = \gamma^C$ . Bien que  $\gamma^C$  soit proche de  $\gamma_{SV}$ , Zisman a reconnu que le caractère empirique de  $\gamma^C$  empêchait l'identification  $\gamma^C = \gamma_{SV}$ , même si  $\gamma^C$  donne probablement des indications sur l'hydrophobicité du solide proche de celle que l'on peut déduire à partir de  $\gamma_{SV}$ .

La méthode de Zisman permettant de déterminer  $\gamma^C$ , repose sur une hypothèse qui suppose que pour un angle de contact nul, les interactions entre solide et liquide sont négligeables ( $\gamma_{SL} = 0$ ). De plus, la détermination de  $\gamma^C$  est empirique et la qualité de l'extrapolation dépend de la proximité des valeurs expérimentales de  $\gamma_L$  avec  $\gamma^C$ . Lorsque la relation  $\cos\theta = f(\gamma_L)$  est linéaire, l'extrapolation est simple. Mais les expériences montrent qu'en présence de certains composés organiques comme les alcools ou les acides



carboxyliques, ou lorsque la polarité de la solution est proche de celle du polymère, la relation  $\cos\theta = f(\gamma_L)$  n'est pas linéaire (DANN 1970a). Il a également été démontré que les interactions solide-liquide ne sont pas négligeables, et que les contributions des forces dispersives et non dispersives doivent être prises en compte dans l'expression du terme  $\gamma_{SL}$  de l'équation de Young (DANN 1970b).

Prenant le contre-pied de cette démarche, Neumann propose une équation d'état [1.4] qui relie les différentes tensions interfaciales et superficielles  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_L$ .

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_{SV} \gamma_L} \exp(-\beta(\gamma_{SV} - \gamma_L)^2) \quad [1.4]$$

où  $\beta$  est un coefficient indépendant des liquides et des solides utilisés. L'équation de Neumann repose sur une approche thermodynamique qui consiste à exprimer l'énergie d'adhésion entre un solide et un liquide ( $W_{SL}$ ), à partir de la moyenne géométrique des énergies libres de cohésion du solide ( $W_{SS}$ ) et du liquide ( $W_{LL}$ ). Pour étendre la validité de l'expression de  $W_{SL}$  au cas général, un facteur correctif  $\exp(-\alpha(W_{SS} - W_{LL})^2)$  est introduit [1.5], où  $\alpha$  est une constante empirique (LI et NEUMANN 1992) :

$$W_{SL} = \sqrt{W_{SS} W_{LL}} \exp(-\alpha(W_{SS} - W_{LL})^2) \quad [1.5]$$

La tension superficielle interfaciale  $\gamma_{SL}$  est définie à partir des énergies libres de cohésion du solide et du liquide,  $W_{SS}$  et  $W_{LL}$ , et de l'énergie d'adhésion  $W_{SL}$  par l'expression [1.6]. En remplaçant par leur définition  $W_{SS} = 2 \gamma_{SV}$  et  $W_{LL} = 2 \gamma_{LV}$  dans l'équation [1.6], on obtient la relation de Dupré [1.7].

$$\gamma_{SL} = \frac{1}{2} W_{SS} + \frac{1}{2} W_{LL} - W_{SL} \quad [1.6]$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - W_{SL} \quad [1.7]$$

L'équation d'état de Neumann est établie en combinant les relations [1.5] et [1.7].

La combinaison de l'équation de Young [1.3] avec celle de Neumann [1.4], donne la relation [1.8] qui permet de déterminer la tension superficielle du solide  $\gamma_{SV}$ , à partir de l'angle de contact  $\theta$  et de la tension superficielle  $\gamma_L$  du liquide (LI et NEUMANN 1992). De cette manière, il est possible de prédire avec une certaine précision, l'énergie de surface d'un matériau dense et de caractériser ainsi son hydrophobicité à partir de la simple mesure de  $\gamma_L$  et

$\theta$ . Dans le cas où la phase liquide est un mélange, cette approche n'est plus correcte à moins de prendre en considération la tension superficielle dynamique pure du mélange, rarement accessible.

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_L}} \exp(-\beta(\gamma_L - \gamma_{sv})^2) \quad [1.8]$$

### Angle de contact et hydrophobicité des membranes poreuses

Les polymères utilisés en EO et en DM sont en général très hydrophobes et présentent une faible affinité avec les solutions aqueuses. Il en résulte des angles de contact obtus dont les valeurs se situent entre 95 et 150°. Comme nous l'avons vu précédemment, l'angle de contact d'une goutte de liquide sur une surface, dépend entre autre de la tension superficielle du liquide. Par exemple, l'angle de contact d'une goutte de mélange eau-éthanol est inférieur à celui de l'eau pure. Dans le cas d'un angle de contact aigu, lorsque le polymère est dense  $\theta$  peut prendre une valeur comprise entre 0 et 90°, mais s'il est poreux, le liquide est alors susceptible de s'étaler sur la paroi des pores et de traverser la membrane. Franken et Mulder situent l'angle limite de mouillage d'une surface poreuse à 90° (FRANKEN *et al.* 1987, MULDER 1992). Leur définition suppose que tout liquide dont l'angle de contact avec la membrane poreuse est inférieur à 90° est capable de la mouiller.

La théorie des angles de contact a été développée pour des solides aux surfaces idéales s'appliquant en particulier au cas des surfaces lisses de polymères denses. Peu d'études ont été consacrées à la caractérisation des membranes poreuses. Certains auteurs cités par Franken *et al.*, ont étudié l'influence des irrégularités de surface qui tendent à augmenter les valeurs des angles de contact par rapport à la même surface lisse (DAVIES et RIDEAL 1963). Cassie *et al.* proposent une relation pour estimer l'angle de contact  $\theta^*$  d'une surface non homogène à partir de l'angle de contact  $\theta$  de la surface lisse du même solide (CASSIE et BACTER 1944). Cette relation a été appliquée au cas d'un matériau poreux [1.9] (FRANKEN *et al.* 1987, DURHAM et NGUYEN 1994) :

$$\cos\theta^* = f_1 \cos\theta - f_2 \quad [1.9]$$

où  $f_1$  représente la fraction de surface solide avec laquelle le liquide est en contact et  $f_2$  la fraction de surface liquide-air. En effet, si l'on considère les pores de la membrane comme une hétérogénéité de surface, il est possible de définir un angle de contact  $\theta^*$  avec la surface

poreuse,  $f_2$  correspondant à une porosité de surface et  $f_1 = 1 - f_2$ . Par définition, cette équation est valable pour des membranes de porosité inférieure ou égale à 50 % soit encore pour  $f_2 < f_1$ . En effet,  $f_2 > f_1$  conduirait à des valeurs négatives de  $\cos\theta^*$  qui supposeraient que  $\theta^*$  soit toujours supérieur à  $90^\circ$  c'est-à-dire qu'une telle surface ne soit jamais mouillée (FRANKEN *et al.* 1987). Signalons toutefois que Durham *et al.* appliquent cette équation à des membranes en PTFE en utilisant pour  $f_2$ , une porosité volumique égale à 80 %. Malheureusement, ces auteurs ne valident pas le domaine d'application de l'équation et se limitent au cas de l'eau. Nous montrerons au chapitre III qu'une équation analogue confirme bien l'existence d'une relation entre les angles de contact du matériau poreux et du matériau dense, sur un domaine d'angle de contact obtus. Mais elle ne permet de représenter l'hydrophobicité des membranes poreuses que sur un domaine d'angles de contact obtus, la zone critique de mouillage étant exclue de ce domaine.

Ainsi, la mesure des angles de contact sur les membranes hydrophobes poreuses utilisées en DM ou EO, ne semble pas avoir fait l'objet de nombreuses recherches. La caractérisation de l'énergie de surface de matériaux hétérogènes se révèle compliquée et n'est étayée par aucune théorie. Enfin, les conditions de mouillage d'une membrane poreuse se définissent mieux à l'aide d'une tension superficielle critique qu'à l'aide d'un angle de contact.

Franken *et al.* se sont intéressés à la caractérisation de la mouillabilité des polymères poreux utilisés en DM en fonction des conditions opératoires du procédé comme par exemple la composition des solutions utilisées ou la pression (FRANKEN *et al.* 1987). Considérant la limite de pénétration d'un liquide dans une membrane poreuse, les auteurs ont cherché à définir dans un premier temps, une tension superficielle critique  $\gamma_L^{90}$  d'un liquide faisant un angle de  $90^\circ$  avec le matériau dense. Mais ils démontrent que les valeurs de  $\gamma_L^{90}$  ne constituent pas un critère valable pour définir les limites de mouillabilité des membranes de DM. Les auteurs définissent alors un concept de tension superficielle critique spécifique à une membrane poreuse,  $\gamma_L^P$ , pour laquelle le liquide pénètre spontanément dans la membrane ; cette grandeur est mesurée expérimentalement par la méthode dite de « la goutte pénétrante » qui consiste, à l'aide de séries de solutions aqueuses, à déterminer la tension superficielle limite associée à une certaine composition de la solution, pour qu'une goutte du mélange soit sur le point d'entrer spontanément dans les pores du solide.

Nous avons rassemblé dans le tableau I-7, quelques valeurs des grandeurs critiques  $\gamma_L^P$ ,  $\gamma_L^{90}$  et  $\gamma^C$ , obtenues par Franken *et al.* sur deux polymères hydrophobes denses ou poreux - PVDF et PP - avec des solutions d'alcools, d'acides carboxyliques et autres composés

organiques. D'après la grandeur critique  $\gamma^C$ , le PVDF utilisé dans ces expériences serait plus hydrophobe que le PP. On s'attendrait donc à trouver des valeurs de  $\gamma_L^P$  plus faibles sur les membranes en PVDF que sur celles en PP, ce qui n'est pas le cas. Deuxièmement, les valeurs de  $\gamma_L^P$  sont nettement inférieures aux valeurs de  $\gamma_L^{90}$ , ce qui signifie que la mesure d'angles de contact sur le matériau dense de surface lisse et homogène, ne constitue pas un critère pertinent pour caractériser des membranes poreuses. Enfin, les auteurs attribuent la variabilité des résultats de  $\gamma_L^P$  à l'existence d'interactions entre liquides et solides :  $\gamma_L^P$ , qui devrait être une caractéristique intrinsèque du polymère poreux, dépend en réalité de la nature et de la composition de la solution à son contact. Dans le cas du PP,  $\gamma_L^P$  dépend de la classe du composé organique - alcool, acide carboxylique ou DMF/DMAc - tandis que pour le PVDF,  $\gamma_L^P$  varie avec le nombre de carbones dans une même série de solutions. Au total, les résultats obtenus par Franken *et al.* traduisent la complexité du système solide-liquide-vapeur à l'interface d'une membrane poreuse hydrophobe avec une solution aqueuse.

**Tableau I-7 : Tensions superficielles critiques  $\gamma_L^P$ ,  $\gamma_L^{90}$  et  $\gamma^C$  de deux membranes poreuses hydrophobes utilisées en DM (FRANKEN *et al.* 1987).**

	PVDF <sup>(1)</sup>		PP <sup>(2)</sup>	
<b>Matériau poreux</b>				
Solution aqueuse	Teneur en soluté (% p/p)	$\gamma_L^P$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Teneur en soluté (% p/p)	$\gamma_L^P$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Ethanol	23,5	36,5	41,0	29,5
Acide acétique	31,0	43,4	83,0	31,8
Diméthyle formamide	43,0	48,0	98,0	35,5
Acétone	33,0	35,0	54,0	29,8
<b>Matériau dense</b>		$\gamma_L^{90} = 50$ $\gamma^C = 25$		$\gamma_L^{90} = 55$ $\gamma^C = 29$

(1) membrane poreuse PV159 ; fibre creuse en PVDF  $d_{max} = 0,25 \mu\text{m}$  ;  $\epsilon = 75 \%$  ;  $\delta = 200 \mu\text{m}$

(2) membrane poreuse Accurel 0,1 ; membrane plane en PP  $d_{max} = 0,40 \mu\text{m}$  ;  $\epsilon \approx 80 \%$  ;  $\delta = 160 \mu\text{m}$

Pour les polymères de faible énergie de surface ( $\gamma_{sv} < 23 \text{ mN.m}^{-1}$ ), Durham *et al.* utilisent une méthode proche de la « goutte pénétrante », appelée « température de pénétration ». Elle consiste à plonger des morceaux de membranes dans un solvant du type propanol ou isopropanol, dont on fait diminuer la tension superficielle en augmentant la température (DURHAM et NGUYEN 1994). Les fragments de membranes deviennent transparents lorsqu'ils sont mouillés par le solvant à partir d'une tension de surface critique

caractéristique de la membrane et de la méthode employée. Ainsi Franken, Durham *et al.* ont pu développer des méthodes expérimentales spécifiques à l'EO et à la DM, pour définir l'hydrophobicité apparente des membranes à l'aide d'une tension superficielle critique, au delà de laquelle les liquides en contact avec la membrane pénètrent spontanément à l'intérieur de la structure poreuse.

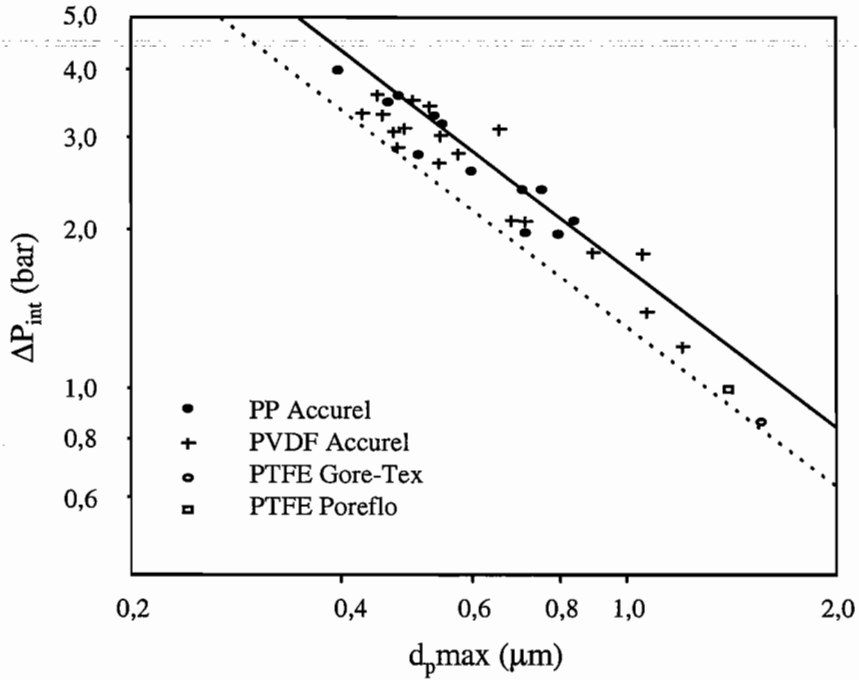
### Pression d'intrusion

Dans les conditions opératoires de DM ou d'EO, la membrane est soumise aux pressions exercées par les liquides circulant tangentiellement à ses deux faces. Ainsi, la présence d'une variable supplémentaire dans le système solide-liquide-vapeur présent aux interfaces de la membrane avec les solutions, suppose une nouvelle définition de la « mouillabilité » prenant en compte les conditions de pression dans le procédé. Une paroi poreuse peut être caractérisée par une pression limite d'intrusion définie comme la pression minimum nécessaire pour qu'un liquide donné pénètre à l'intérieur des pores. La pression d'intrusion,  $\Delta P_{\text{int.}}$ , est généralement reliée aux caractéristiques du liquide et de la membrane à partir de l'équation de Laplace [1.10], qui exprime le travail des forces de pression nécessaire pour mouiller la surface d'un cylindre de rayon  $r$ .

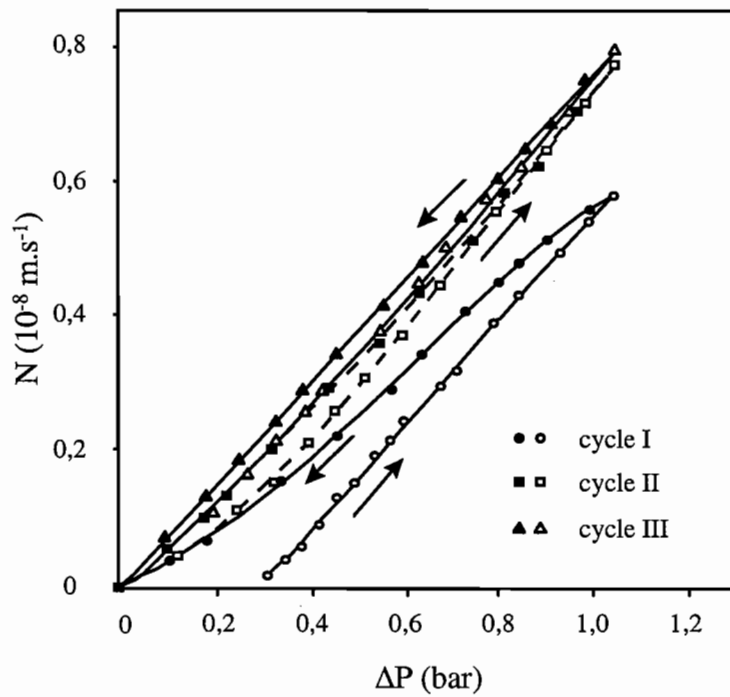
$$\Delta P_{\text{int.}} = \frac{-2B\gamma_L \cos\theta}{r_{\text{max}}} \quad [1.10]$$

$\Delta P_{\text{int.}}$  dépend de la taille des plus grands pores ( $r_{\text{max}}$ ), de leur géométrie ( $B$ ), de la tension de surface du liquide ( $\gamma_L$ ) et de l'angle de contact ( $\theta$ ).  $B$  est un coefficient qui représente la géométrie des pores et prend la valeur 1 pour un pore cylindrique.

Ortiz de Zarate *et al.* ont étudié la mouillabilité de membranes poreuses en PTFE en compensant le flux gazeux de DM par un flux liquide de filtration ajusté à l'aide d'un gradient de pression statique de part et d'autre de la membrane (ORTIZ DE ZARATE *et al.* 1992). Les auteurs montrent que la densité de flux gazeux est proportionnelle au gradient de température tandis que la densité de flux liquide suit une loi de Darcy et dépend du gradient de pression statique. Ce principe est utilisé par certains auteurs pour déterminer expérimentalement les valeurs de pression d'intrusion de l'eau dans les membranes TF1000 et TF200 :  $\Delta P_{\text{int.}} = 0,3$  et 3 bar respectivement (SARTI *et al.* 1985, PENA *et al.* 1992). Cependant, il n'est pas rare de trouver ces données auprès des fabricants. Des exemples de pressions d'intrusion de l'eau, déterminées par Schneider *et al.* pour différentes membranes sont présentés sur la figure I-6



**Figure I-6 :** Pression d'intrusion de l'eau ( $\Delta P_{int}$ ) à 25°C, en fonction du diamètre maximum des pores ( $d_{p,max}$ ) pour différentes membranes (SCHNEIDER 1988).



**Figure I-7 :** Tests d'intrusion de l'eau sur une membrane TF1000 ; symboles vides : pression transmembranaire ( $\Delta P$ ) croissante et plein : décroissante (PENA 1992).

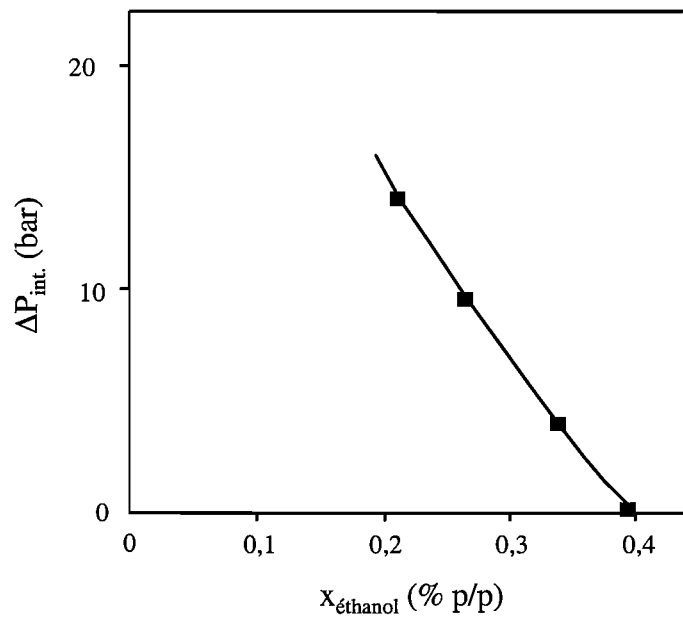
(SCHNEIDER *et al.* 1988). Plusieurs auteurs ont mis en évidence la présence d'un hystérésis (figure I-7) (PENA *et al.* 1992) : une fois les pores mouillés, ils restent remplis de liquide même si le gradient de pression statique diminue. L'hydrophobicité de la membrane ne peut être entièrement restaurée qu'à l'aide d'une procédure appropriée : l'eau doit être expulsée des pores à l'aide d'un solvant hydrophobe qui est ensuite soigneusement évaporé par séchage à l'étuve.

Comme nous l'indique l'équation de Laplace [1.10], la pression d'intrusion dans la membrane dépend de la tension superficielle du liquide à son contact. Lorsque les solutions traitées par EO ou DM contiennent des composés organiques, la composition du liquide devient un paramètre déterminant pour définir la mouillabilité d'une membrane dans les conditions opératoires du procédé. C'est pourquoi, Franken *et al.* introduisent la notion de tension superficielle critique dans les conditions de pression du procédé  $\gamma_{Lpc}^P$  (FRANKEN *et al.* 1987). Cette dernière permet de définir les conditions limites de pression et de concentration en composés organiques, au delà desquelles la membrane est mouillée. La figure I-8 représente la pression d'intrusion d'une membrane plane en PP, en fonction de la fraction massique d'éthanol en solution aqueuse : une solution à 0,2 % d'éthanol mouille la membrane sous une pression de 1,4 bar tandis qu'une solution à 0,4 % mouille la membrane à pression atmosphérique et indique la valeur de  $\gamma_L^P$  (FRANKEN *et al.* 1987).

Au total, si les notions d'hydrophobicité et de mouillabilité sont précisément définies pour la surface lisse d'un polymère dense, il en va autrement pour les membranes poreuses utilisées en EO et en DM. Il s'agit en effet de systèmes complexes dont la surface hétérogène est constituée d'un réseau polymérique rempli d'air et susceptible d'interactions avec les liquides circulants. L'étude de la mouillabilité suppose la mise au point de méthodes spécifiques permettant de prendre en compte les conditions opératoires du procédé. Ainsi, la pression est un paramètre clé qui doit être soigneusement contrôlé pour éviter le passage de matière sous forme liquide. Enfin, la structure de la membrane, par la taille des pores et en particulier par la distribution des diamètres, est aussi un facteur important à connaître pour délimiter le domaine de fonctionnement d'une membrane en EO ou en DM.

### **I.2.1.c. Les paramètres structuraux**

Au contraire des techniques membranaires classiques (filtration, osmose inverse, électrodialyse...), la membrane ne confère aucune sélectivité au procédé d'EO par la taille ou la charge des molécules. C'est son caractère hydrophobe qui interdit tout transfert sous forme liquide, tandis que la présence de composés volatils susceptibles d'être évaporés dépend des



**Figure I-8 :** Pression d'intrusion ( $\Delta P_{int.}$ ) d'une membrane plane en PP de taille de pore  $0,1 \mu\text{m}$ , en fonction de la teneur en éthanol en solution aqueuse ( $x_{éthanol}$ ) (FRANKEN 1987).



propriétés intrinsèques des solutions traitées. La membrane joue le rôle d'une barrière physique qui sépare les deux liquides mis en jeu. Le polymère poreux n'est donc que le support du film gazeux permettant l'existence des interfaces liquide-gazeux à partir desquelles se font les échanges de matière. Toutefois les paramètres structuraux comme l'épaisseur, la porosité, la taille des pores et leur distribution ont une influence déterminante aussi bien sur la mouillabilité que sur l'intensité du transfert de matière.

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour rendre compte de la structure d'une membrane et caractériser sa perméabilité. Le plus fréquent et le plus simple est le modèle capillaire qui repose sur l'hypothèse d'une géométrie cylindrique droite. La réalité de ce modèle peut être améliorée en tenant compte d'une répartition des diamètres selon une distribution statistique et en introduisant des facteurs correctifs de la géométrie cylindrique droite : facteur de constriction ou d'inclinaison du pore et facteur de tortuosité. Le facteur de tortuosité, noté  $\chi$ , est le plus fréquemment utilisé et se définit comme le rapport entre la longueur du pore associée à la géométrie réelle et la longueur du pore cylindrique. La densité de flux molaire ( $N_i$ ) à travers la membrane est reliée à la structure par la relation de proportionnalité [1.11] (LAWSON et LLOYD 1997).

$$N_i \propto \frac{r^b \varepsilon}{\chi \delta} \quad [1.11]$$

où  $r$  est le rayon moyen des pores,  $\varepsilon$  la porosité ou encore la fraction volumique de vide du polymère,  $\chi$  la tortuosité et  $\delta$  l'épaisseur de la membrane ; enfin  $b$  est un exposant qui prend la valeur 0, 1 ou 2 selon le mécanisme de transport gazeux considéré.

### **La taille des pores**

Le rayon des pores conditionne la mouillabilité comme l'illustre l'équation de Laplace [1.10] où la pression d'intrusion est inversement proportionnelle à  $r$  (cf. figure I-6). Cette grandeur peut aussi influencer l'intensité du transfert de matière [1.11] : lorsque le transfert de vapeur suit le modèle de la diffusion de Knudsen la densité de flux est proportionnelle au rayon du pore et  $b = 1$  ; dans le cas d'un écoulement visqueux du type Poiseuille,  $N$  est proportionnel au carré du rayon et  $b = 2$ .

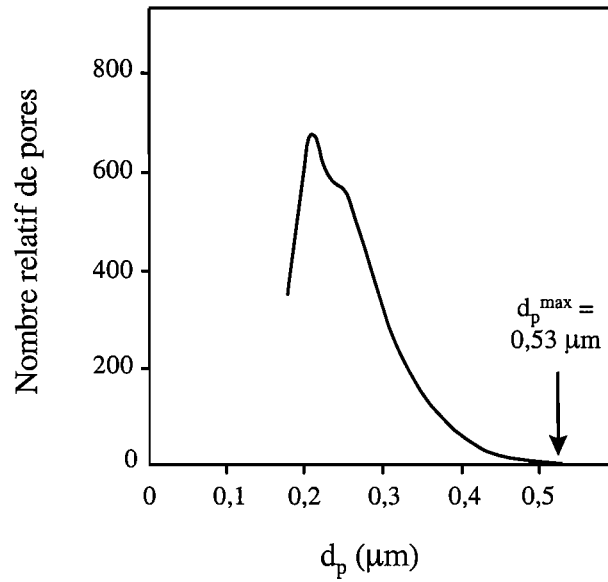
La taille des pores rencontrée en EO se situe entre 0,01 et 1  $\mu\text{m}$  mais la plus couramment employée est de 0,2  $\mu\text{m}$ . Schofield souligne l'ambiguïté de la notion de taille de

pore dans la littérature (SCHOFIELD *et al.* 1990a) : indifféremment appelé « rayon » ou « diamètre », ce paramètre fait référence à des grandeurs dont la signification physique est différente selon la méthode d'analyse utilisée. La taille des pores mesurée par les méthodes de rejet de particules, point de bulle ou par porosimétrie à mercure n'est pas la même que celle mesurée par perméation gazeuse. Les premières font plutôt référence à un diamètre hydraulique tandis que la perméation gazeuse fait intervenir le mécanisme de Knudsen où le rayon des pores est comparé à une distance moyenne parcourue par la molécule entre deux collisions avec les parois de la membrane. Enfin l'application du modèle capillaire faisant référence à des pores de géométrie cylindrique, à des membranes en PTFE pose des questions quant à la signification exacte du concept même de rayon. En effet, dans ce matériau, les pores sont obtenus par étirement du polymère et présentent une géométrie très éloignée de celle du cylindre. Ce problème sera argumenté plus en détails au chapitre III.1.

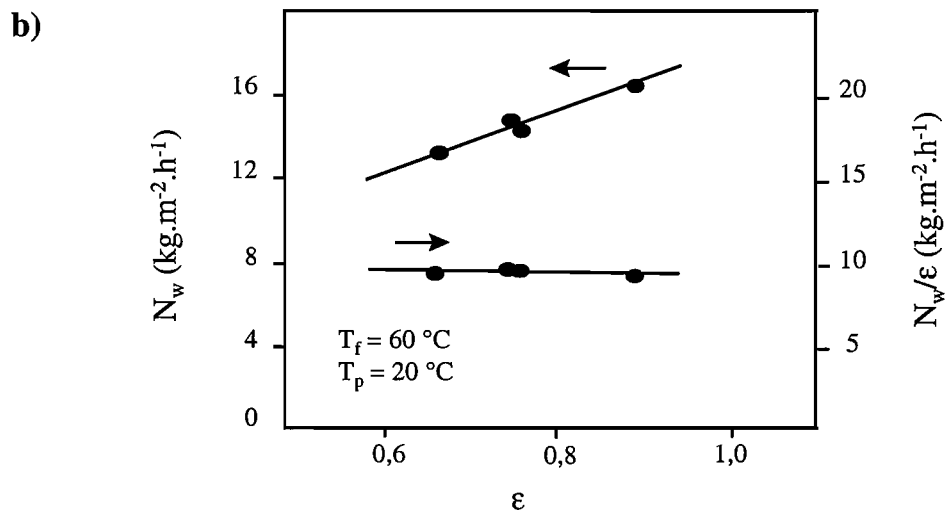
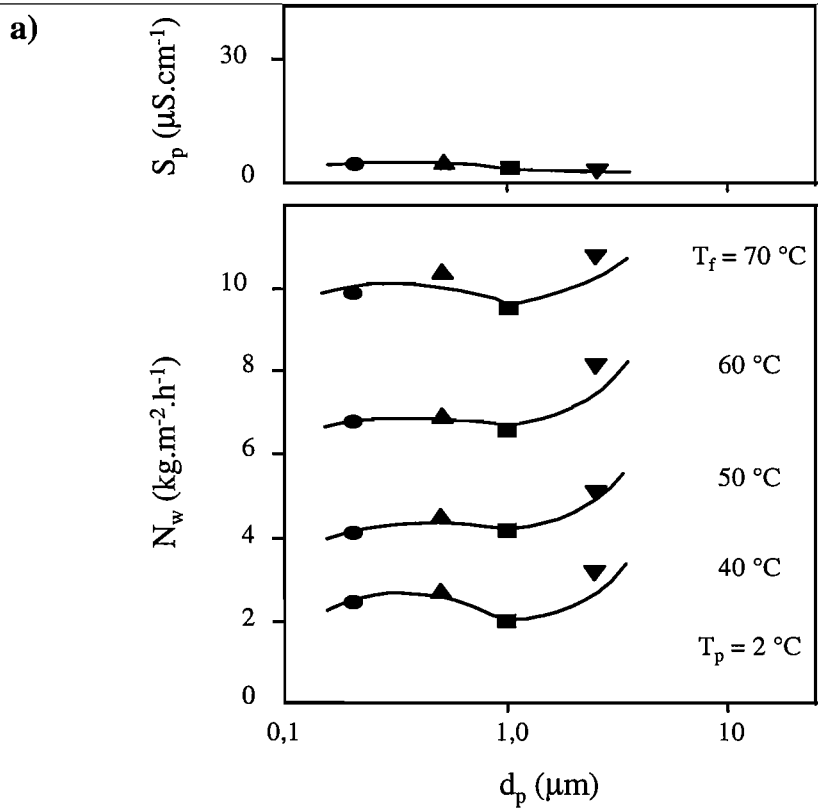
Les membranes utilisées en DM ou EO étant développées à l'origine pour des applications de microfiltration, le diamètre de pore indiqué par les fournisseurs est généralement obtenu en mesurant le taux de rejet de macromolécules ou de particules de diamètres et poids moléculaires croissants. Cette grandeur correspondant à un seuil de coupure, donne une indication approximative du diamètre des pores et n'apporte aucune information sur leur distribution statistique. De manière générale, on recherchera en EO une distribution de taille la plus étroite possible autour de la valeur moyenne : des pores suffisamment larges pour faciliter le passage de la vapeur d'eau et suffisamment étroits pour limiter les risques de mouillage de la membrane.

Il existe de nombreuses méthodes de mesure du rayon des pores et de leur distribution statistique (MULDER 1992, HERNANDEZ *et al.* 1996) :

- la méthode du point de bulle, basée sur la mesure de la pression nécessaire pour faire passer de l'air à travers une membrane dont les pores sont remplis d'eau ;
- la porosimétrie à mercure, une variante du point de bulle où un liquide non mouillant - le mercure - est utilisé pour chasser l'air contenu dans les pores. Le principal inconvénient de cette méthode vient de la déformation de la membrane liée aux pressions élevées nécessaires à l'analyse des pores de faible rayon. De plus cette méthode est destructive ;
- le seuil de coupure déjà cité. Il s'agit de mesurer la rétention de solutés comme des protéines, des dextrans ou des dérivés de glycol dans des conditions standard (solutions diluées, faible polarisation en concentration, faible pression, vitesses de recirculation élevées) ;
- la microscopie électronique (ME), permettant de visualiser la membrane sur sa surface et sur sa tranche. Diverses variantes sont disponibles : ME à balayage (MEB), ME à



**Figure I-9** : Distribution des diamètres de pores d'une membrane fibre creuse Accurel en PP. Le diamètre moyen des pores est d'environ la moitié du diamètre maximum (SCHNEIDER 1988).



**Figure I-10** : Evolution de la densité de flux de vapeur d'eau ( $N_w$ ) de DM d'une solution de NaCl à 3,8 %, et de la conductivité du perméat ( $S_p$ ) en fonction -a) de la taille des pores ( $d_p$ ) et -b) de la porosité ( $\epsilon$ ) (KIMURA 1987).

transmission (MET), ME à effet de champ, etc. Il est possible d'estimer la distribution de la taille des pores et la porosité grâce aux techniques d'analyse d'image.

---

La méthode du point de bulle, spécialement utile aux applications de filtration est la plus fréquente mais n'indique que la taille des pores les plus grands. Schneider *et al.* montrent par exemple, que le diamètre moyen d'une fibre creuse Accurel en PP est d'environ la moitié du diamètre maximum ( $d_{\max} = 0,53 \mu\text{m}$ ) mesuré par la méthode du point de bulle (figure I-9) (SCHNEIDER *et al.* 1988). C'est pourquoi, les chercheurs travaillant sur des applications de DM lui préfèrent la méthode de la perméation gazeuse, plus proche du transfert en phase vapeur, pour caractériser la structure de la membrane. La perméabilité des membranes est obtenue en faisant varier la densité de flux de gaz non condensables comme l'hélium, le méthane, l'azote, l'air ou le dioxyde de carbone en fonction de la pression. La perméabilité des composés volatils condensables comme l'eau ou les alcools est obtenue par extrapolation (SCHOFIELD *et al.* 1990a).

Au total, même s'il n'a qu'un effet modéré sur la densité de flux de matière par rapport à l'épaisseur ou à la porosité (KIMURA *et al.* 1987), le diamètre des pores est un paramètre fondamental dans la mesure où il conditionne la mouillabilité de la membrane.

### **La porosité**

La porosité est un paramètre structural important au regard de la densité de flux de matière à travers la membrane. Schneider *et al.* ont étudié l'influence de ce facteur sur les densités de flux de DM avec des fibres creuses en PP et recommandent l'utilisation de volumes poreux de 50 à 60 % minimum (SCHNEIDER *et al.* 1988). Des porosités de l'ordre de 80 % conduisent aux perméabilités les plus élevées. La proportionnalité entre densité de flux et porosité, représentée sur la figure I-10 est clairement établie par Kimura *et al.* (KIMURA *et al.* 1987).

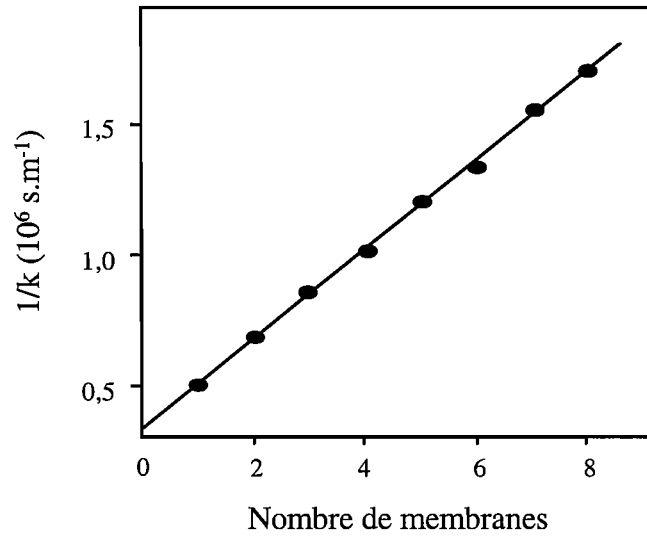
La membrane participe aux échanges thermiques du système solution-paroi poreuse, en DMCD où ils ont un rôle essentiel, comme en EO où ils apparaissent comme un corollaire du transfert de matière. On recherchera en EO une conductivité thermique maximale pour favoriser la restitution de la chaleur latente d'évaporation à la solution diluée. Les membranes de DMCD devront être au contraire les moins conductrices possible pour conserver un gradient de température maximum sur la paroi et limiter les pertes de chaleur dans le système (cf. paragraphe I.4.). Plusieurs auteurs ont montré que les échanges thermiques au niveau de la

membrane dans les deux types de procédés sont principalement reliés à la porosité et aux conductivités thermiques de l'air et du polymère (SCHOFIELD *et al.* 1990a, BANDINI *et al.* 1991, BANDINI et GOSTOLI 1995, LAWSON et LLOYD 1997). La conductivité thermique de l'air étant environ 10 fois plus faible ( $k_{\text{air}}^T = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) que celle d'un polymère ( $k_{\text{PP}}^T = 0,14$  et  $k_{\text{PTFE}}^T = 0,26 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) (LAURENT et VUILLERMOZ 1993), la porosité aura un effet thermique isolant favorable à la DMCD (BANDINI *et al.* 1991) mais défavorable à l'EO (CERVELLATI *et al.* 1998).

### L'épaisseur

L'épaisseur des membranes d'EO se situe dans une gamme de 25 à 400  $\mu\text{m}$ . Les membranes les plus fines correspondent généralement à la configuration plane et les plus épaisses à la configuration tubulaire. Comme l'indique la relation [1.11], la densité de flux de matière est inversement proportionnelle à l'épaisseur  $\delta$ . Des expériences d'EO menées par Deblay indiquent une réduction de la densité de flux de vapeur d'eau d'un facteur 3 lorsque plusieurs membranes sont accolées (DEBLAY 1994a). Des résultats similaires sont obtenus lors de l'étude de la résistance au transfert d'ammoniac extrait à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à travers une membrane poreuse en PP (figure I-11) (ZHANG et CUSSLER 1985). Enfin, une étude originale réalisée par Lawson *et al.*, aborde l'effet de la compaction de la membrane sur la densité de flux de vapeur en DM, dû à la pression exercée par les liquides sur le polymère (LAWSON *et al.* 1995). Ils paramètrent le phénomène de compaction à l'aide du produit de la tortuosité et de l'épaisseur  $\chi\delta$ , représentant ainsi le chemin réel parcouru par les molécules d'eau à travers la membrane. L'auteur obtient une amélioration de l'ordre de 11 % des densités de flux de DM, grâce à la diminution de l'épaisseur par compaction.

Le rôle de l'épaisseur dans le bilan thermique des procédés d'EO et de DM est particulier. En effet le coefficient de transfert de chaleur comme la perméabilité de la membrane sont inversement proportionnels à  $\delta$ . En DMCD, les pertes de chaleur par conduction dans la membrane affectent sensiblement la rentabilité du procédé. Une augmentation de  $\delta$  réduit les échanges de chaleur par conduction, mais diminue aussi la perméabilité membranaire et par conséquent la densité de flux. Bandini *et al.* analysent le cas particulier du traitement d'eau par DMCD où les deux effets s'annulent, donnant un bilan thermique indépendant de l'épaisseur de la membrane (BANDINI *et al.* 1991) ; c'est aussi le cas de l'EO (BANDINI et GOSTOLI 1995, CERVELLATI *et al.* 1998). En revanche, pour le traitement de solutions salines, les auteurs montrent l'existence d'une épaisseur de membrane



**Figure I-11** : Effet de l'épaisseur de la membrane sur le coefficient de transfert de matière de l'ammoniac ( $k$ ) ; l'ordonnée à l'origine correspond à la résistance  $1/k_f$  au transfert de matière dans la solution diluée ; la pente de la droite, associée à la résistance de la membrane est liée à l'épaisseur (ZHANG 1985).

optimale permettant de minimiser les pertes de chaleur par conduction et de maximiser la perméabilité.

## I.2.2. Les solutions

Le rôle des solutions est essentiel en EO. En effet, certaines de leurs caractéristiques intrinsèques conditionnent l'importance des transferts de matière. Il s'agit principalement de l'activité, qui détermine les propriétés d'équilibre liquide-vapeur, du comportement rhéologique des solutions et de la diffusivité des solutés.

### I.2.2.a. Activité et équilibre liquide-vapeur

#### Potentiel chimique et activité

Lorsque la composition d'un système monophasé varie par suite du changement du nombre de moles de certains constituants, en raison d'une transition de phase ou d'une réaction chimique, les variables température  $T$  et pression  $P$  ne suffisent plus pour décrire l'état du système. Il est nécessaire d'introduire le nombre de moles  $n_i$  des différents constituant  $A_i$ . La fonction d'état de Gibbs  $G$  qui est une fonction de  $T$ ,  $P$  et des différents  $n_i$  est alors utilisée. Sous sa forme différentielle  $dG$ , elle s'exprime suivant l'équation [1.12] :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad [1.12]$$

Le *potentiel chimique* du constituant  $A_i$  d'un système monophasé est défini selon l'équation [1.13] :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad [1.13]$$

Le potentiel chimique correspond à l'enthalpie libre molaire partielle d'un constituant dans un mélange. Il traduit l'effet que produisent sur l'enthalpie libre du système, l'apport ou le retrait d'une certaine quantité de ce constituant. En développant l'expression de  $dG$  on obtient la forme différentielle bien connue de l'équation de Gibbs-Duhem [1.14] :



$$\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad [1.14]$$

L'expression intégrée de l'équation de Gibbs-Duhem permet de définir à partir du potentiel chimique, l'activité d'un corps pur en phase gazeuse ou en phase condensée [1.15] :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad [1.15]$$

où  $a_i$  est l'*activité* du constituant  $i$ , et  $\mu_i^\circ(T)$  son potentiel chimique standard à la température  $T$ . On définit le plus souvent l'état standard, comme l'état physique de la même phase de ce corps pur (gaz, liquide ou solide) à la température  $T$ , sous la pression  $P^\circ = 1,0132 \cdot 10^5$  Pa.

L'activité du constituant  $i$  en phase gazeuse idéale, est le plus souvent donnée par le rapport entre sa pression partielle  $P_i$  et la pression standard  $P_i^\circ$  du gaz pur à la même température [1.16] :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad \text{avec} \quad P_i = y_i P \quad [1.16]$$

La pression partielle est définie par le produit de la fraction molaire dans le mélange gazeux  $y_i$  et de la pression totale  $P$ . Nous considérerons dans cette étude que l'air et la vapeur d'eau se comportent comme des gaz parfaits en mélange idéal compte tenu des faibles pressions mises en jeu en évaporation osmotique.

Dans le cas d'un liquide, l'activité du constituant  $i$  dans la phase condensée idéale est définie par sa fraction molaire dans le mélange [1.17] :

$$a_i = x_i \quad [1.17]$$

Lorsque la fraction molaire augmente, on constate dans certains cas des différences importantes entre les solutions réelles et les solutions idéales, ce que l'on attribue aux modifications des interactions moléculaires des différents constituants du mélange réel. L'écart à l'idéalité d'une solution se traduit à l'aide d'un terme correctif appelé énergie d'excès de Gibbs ( $G^{ex}$ ) qui s'ajoute au potentiel chimique de la solution idéale [1.18] :

$$\left. \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln(\gamma_i) \quad \text{d'où} \quad \mu_i(T, x_i) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$

avec  $a_i = \gamma_i x_i$  [1.18]

On a alors  $a_i = \gamma_i x_i$  où  $\gamma_i$  est un nombre sans dimension appelé *coefficient d'activité*. L'équation [1.18] donne la définition générale de l'activité des constituants d'une solution aussi bien pour le solvant que pour les solutés. La différence entre solvant et solutés provient des états standards arbitraires pour lesquels l'activité vaut 1 :

- solvant :  $\gamma \rightarrow 1$  lorsque  $x \rightarrow 1$
- soluté :  $\gamma \rightarrow 1$  lorsque  $x \rightarrow 0$

### Non idéalité des solutions aqueuses

L'estimation des coefficients d'activité  $\gamma_i$  des différents constituants dans la phase aqueuse, prend en compte les interactions qui se développent au sein de ces solutions. Les contributions énergétiques associées, peuvent être regroupées en deux familles. D'une part celles relatives aux interactions de courte portée, soit d'ordre physique et décrites par la théorie de Van Laar, soit d'ordre chimique comme les réactions de solvation ; d'autre part les interactions dues aux charges électriques dites de longue portée. Une synthèse détaillée des différents modèles a été réalisée par Bohuon dans le cadre d'une étude visant à estimer les coefficients d'activité de solutions ternaires eau-NaCl-saccharose (BOHUON 1995). Un grand nombre de modèles thermodynamiques sont proposés dans la littérature, qui relient l'énergie d'excès de Gibbs à différentes variables d'état du système (température, composition). Pour des solutions neutres qui développent uniquement des interactions de courte portée, nous citerons parmi les modèles classiques les plus utilisés : les équations de Van Laar, le modèle de Wilson, le modèle NRTL (Non Random Two Liquid).

La représentation du comportement thermodynamique des solutions électrolytiques nécessite un traitement spécifique permettant de prendre en compte les interactions de longue portée. La théorie classique de Debye et Hückel fournit des résultats précis pour des solutions diluées à partir de la connaissance de la force ionique, des charges des ions et de la constante diélectrique du solvant (BAUMGARTEN 1981, MEIER 1982). Pour des solutions concentrées, le modèle de Pitzer comprend une contribution du type Debye-Hückel, modifiée par un développement du viriel prenant en compte les interactions de courte portée. Ce modèle est appliqué avec succès par Bromley pour calculer les coefficients d'activité de nombreuses solutions d'électrolytes jusqu'à des concentrations élevées de 6 molalités

(BROMLEY 1973). D'autres auteurs étendent le champ d'application de ce modèle à une large gamme de concentrations et de températures en remplaçant le terme viriel par un terme de composition locale, issu de l'équation NRTL (CHEN *et al.* 1982) ou du modèle UNIQUAC prenant en compte des interactions moléculaires (BALL *et al.* 1985, LIU *et al.* 1989).

### Equilibre liquide-vapeur

L'évaporation osmotique traite de mélanges diphasés dont l'état d'équilibre se traduit par l'égalité du potentiel chimique dans les phases liquide ( $\mu_i^l$ ) et vapeur ( $\mu_i^g$ ) [1.19] :

$$\mu_i^l(T,P) = \mu_i^g(T,P) \quad \text{et} \quad \mu_i^g(T,P) = \mu_i^o(T) + RT \ln(P_i/P_i^o) \quad [1.19]$$

Lorsque  $i$  est seul présent sous les deux phases en équilibre, sa pression partielle  $P_i$  est égale à la pression de vapeur saturante du constituant  $i$  à la température  $T$  et  $P_i = P_i^s$ . Le potentiel chimique du constituant  $i$  dans la phase liquide s'exprime ainsi par rapport à un état standard où le liquide est pur, à la température  $T$ , sous la pression standard  $P_i^o = P_i^s$  [1.20] :

$$\mu_i^l(T,P) = \mu_i^o(T) + RT \ln(P_i/P_i^s) \quad [1.20]$$

Dans certains cas de mélanges dilués en phase liquide, on constate expérimentalement que le rapport de la pression partielle sur la pression de vapeur saturante  $P_i/P_i^s$  est égal à la fraction molaire  $x_i$  du constituant  $i$  dans le mélange liquide [1.21] :

$$P_i = y_i P = x_i P_i^s \quad [1.21]$$

Cette relation est connue sous le nom de *loi de Raoult* : la présence d'autres constituants dans le mélange abaisse la pression de vapeur du constituant  $i$ , ce que l'on explique simplement par la gêne qu'occasionnent les autres molécules dans l'accès des molécules  $i$  à la surface de séparation entre les deux phases. Lorsque les constituants d'un mélange suivent la loi de Raoult, quelles que soient les fractions molaires, le mélange est dit idéal. Cependant, une situation courante en EO correspond au traitement de solutions non idéales en équilibre avec un mélange de gaz idéal. Dans ce cas l'égalité des potentiels chimiques entre les deux phases se traduit de manière plus générale par la relation d'équilibre liquide-vapeur [1.22] :

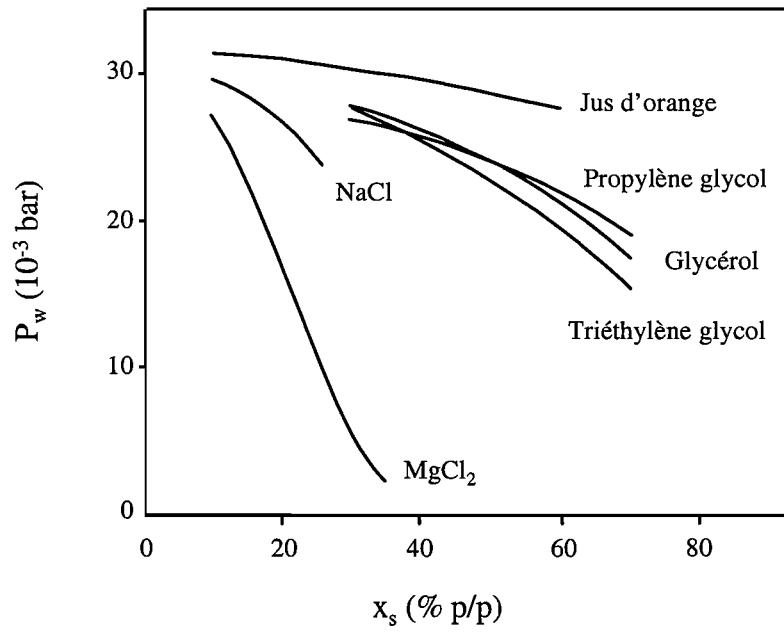
$$P_i = y_i P = \gamma_i x_i P_i^s$$

[1.22]

Une solution est un mélange particulier qui contient un constituant largement majoritaire, le *solvant*, par rapport aux autres qui forment les *solutés*. Les solutions traitées en EO ont pour solvant l'eau et peuvent contenir des solutés variés : des électrolytes forts comme les sels, des composés organiques comme les sucres ou encore divers composés volatils comme des alcools, des acides etc. et plus particulièrement les composés d'arôme dans le cas des jus de fruits.

Le *solvant*, suit généralement la loi de Raoult si la solution est suffisamment diluée. Ainsi les pressions de vapeur de solutions aqueuses traitées par DM et contenant des solutés non volatils comme le chlorure de sodium (SCHOFIELD *et al.* 1987) ou divers acides minéraux et organiques (TOMASZEWSKA *et al.* 1995) ont pu être estimées à l'aide de la loi de Raoult. Au delà d'une certaine teneur en soluté, les solutions présentent un comportement qui s'écarte de l'idéalité et il devient nécessaire de corriger la loi de Raoult à l'aide du coefficient d'activité. Ainsi, la pression partielle d'équilibre liquide-vapeur de solutions aqueuses eau-éthanol est estimée à partir des équations de Van Laar (GOSTOLI et SARTI 1989, BANDINI et GOSTOLI 1992, FUJII *et al.* 1992a). Gostoli *et al.* utilisent les modèles de Wilson et NRTL pour établir les conditions d'équilibre liquide-vapeur de mélanges éthanol-eau-glycol utilisés dans une application d'extraction d'éthanol par évaporation osmotique (GOSTOLI et BANDINI 1995). Enfin, les coefficients d'activité de mélanges variés, eau-éthanol, eau-benzène, eau-MTBE ou eau-acide formique sont déterminés par différents chercheurs en DM grâce au modèle NRTL (SARTI *et al.* 1993, LAWSON et LLOYD 1996a, RIVIER et VON STOCKAR 1997). Cependant de nombreux auteurs font appel à des tables donnant les valeurs expérimentales des pressions de vapeur des solutions étudiées. Des corrélations empiriques sont alors établies à partir de ces tables pour relier l'activité des solutions à la concentration en soluté (SCHOFIELD 1989, MENGUAL *et al.* 1993, HOGAN 1996). Signalons enfin que la pression de vapeur des solutions de sucre est relativement peu affectée par la présence des solutés en comparaison avec les solutions de sels. La pression de vapeur des jus de fruits provenant essentiellement de leur composition en sucres, cette propriété fait d'eux un candidat idéal pour la concentration par évaporation osmotique (figure I-12).

Des *solutés volatils* peuvent également être présents dans la vapeur d'eau en équilibre avec le liquide et sont susceptibles de traverser la membrane s'il existe un gradient de pression partielle. A faible concentration, on constate généralement une proportionnalité entre la pression partielle  $P_i$  du constituant  $i$  dans la phase gazeuse et sa fraction molaire  $x_i$  dans la phase liquide. Cette relation est connue sous le nom de *loi de Henry* [1.23], énoncée à l'aide



**Figure I-12** : Pression de vapeur ( $P_w$ ) de différentes solutions aqueuses à 25°C, en fonction de leur teneur massique en soluté ( $x_s$ ) (BANDINI 1995).

des concentrations du constituant  $i$  ( $C_i$ ), du solvant  $w$  ( $C_w$ ) exprimées en  $\text{mol.l}^{-1}$ , et de la constante de Henry ( $K_H$ ) en  $\text{mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  :

---

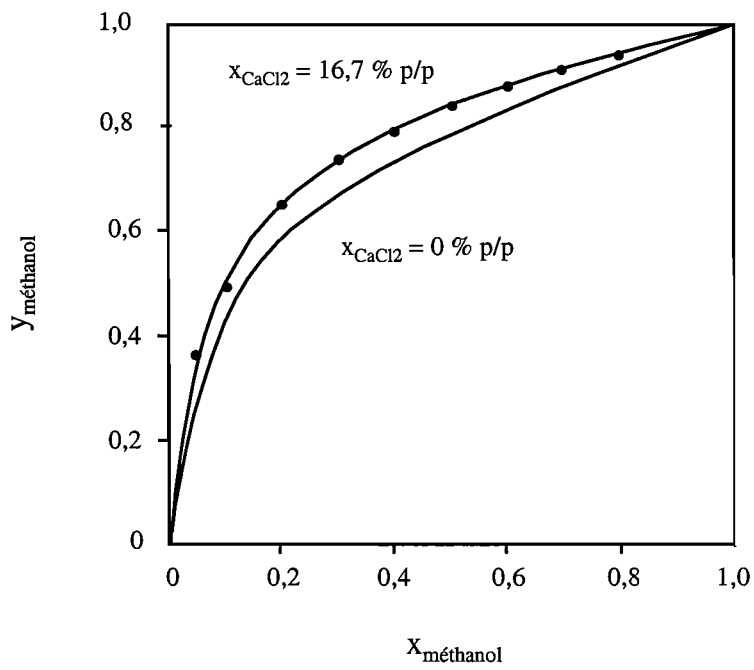
$$C_i = K_H P_i \quad \text{où} \quad K_H = \frac{C_w x_i}{P_i} \quad [1.23]$$

Cette loi est appliquée par Bandini *et al.* dans l'étude de l'extraction d'oxygène dissout dans l'eau par DM sous vide (BANDINI *et al.* 1992). Lorsque la teneur en solutés volatils est élevée, ces derniers sont considérés comme co-solvant et la loi de Henry ne s'applique plus. Les interactions entre eau et co-solvant s'expriment alors à l'aide des relations de Van Laar ou des modèles cités précédemment.

### **Effets de matrice sur l'équilibre liquide-vapeur des composés organiques volatils**

La présence de composés minéraux ou organiques non volatils à concentration élevée dans une solution est susceptible de modifier les conditions d'équilibre liquide-vapeur des composés volatils présents dans la solution.

Dans le cas des *sels*, cette propriété communément appelée « effet de sel » est couramment employée en distillation pour faciliter l'extraction des constituants volatils. En effet le sel, capable de réagir avec le solvant, limite les interactions entre le solvant et le composé volatil dont la pression partielle augmente. De nombreux auteurs ont travaillé sur les modèles thermodynamiques des systèmes binaires solvant-électrolyte pour prédire les propriétés d'équilibre liquide-vapeur des systèmes ternaires du type mélange de solvants-électrolyte. Par exemple, Mock étend l'expression du modèle NRTL au cas de mélanges hydro-alcooliques contenant des sels (MOCK *et al.* 1986), et Macedo utilise une combinaison des contributions de Debye-Hückel et UNIQUAC pour traiter des mélanges complexes de solvants et de sels (MACEDO *et al.* 1990). D'autres modèles comme celui de Hala permettent la représentation des mélanges ternaires mais sont souvent restreints à des concentrations en sel modérées (KUMAGAE *et al.* 1992, KUMAGAE et ARAI 1993, YAMAMOTO *et al.* 1995). La figure I-13 illustre l'effet de la présence de chlorure de calcium sur l'équilibre liquide-vapeur d'une solution eau-méthanol : la pression partielle du méthanol dans la phase vapeur d'une solution aqueuse à 0,4 % augmente de 8 % en présence de  $\text{CaCl}_2$ . Enfin Zerres propose une méthode thermodynamique semi-empirique pour caractériser des mélanges ternaires eau-solvant organique-sel, qui recouvre une large gamme de concentration en sel allant jusqu'à 20 molalités (ZERRES et PRAUSNITZ 1994).



**Figure I-13 :** Effet de la présence de  $\text{CaCl}_2$  sur l'équilibre liquide-vapeur du système méthanol-eau à pression atmosphérique (MOCK 1986).

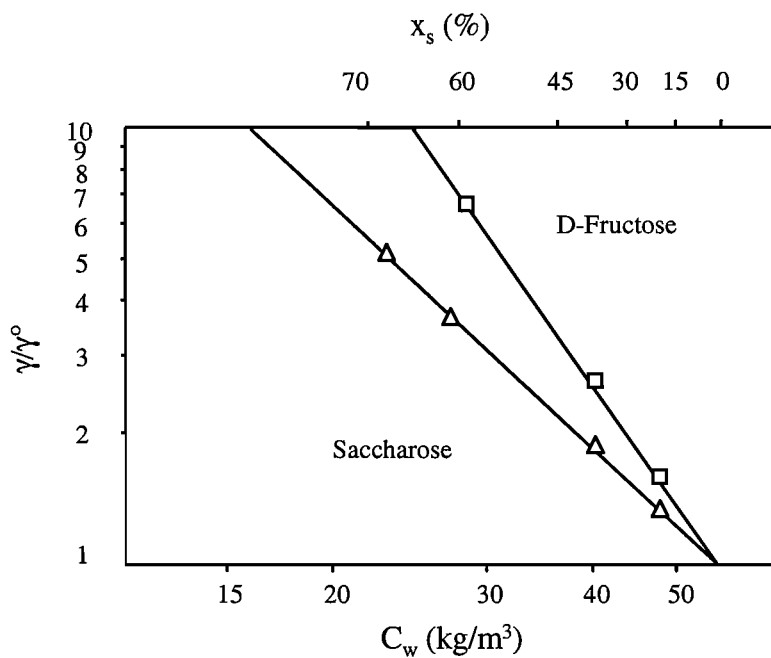
Les conditions d'équilibre liquide-vapeur des composés d'arôme peuvent être affectées par l'existence d'interactions avec les constituants du produit alimentaire. De nombreuses études passées en revue par Dubois *et al.* ont été menées dans des systèmes simples c'est-à-dire constitués d'eau, de glucides, de protéines, de lipides ou de sels (DUBOIS *et al.* 1995). Différentes méthodes de mesure des coefficients d'activité de substances d'arôme en fonction du substrat ont été mises au point par Voilley (VOILLEY et BOSSET 1986). Par exemple, le coefficient d'activité de l'octanol n'est pas significativement affecté par la présence de saccharose à 32 % p/p en solution aqueuse tandis qu'il voit sa valeur doubler en présence de CaCl<sub>2</sub> à 4 % p/p (VOILLEY *et al.* 1977). Le coefficient d'activité de l'acétate d'éthyle dans une solution à 50 % p/p de glucose est doublé mais n'est pas affecté par la présence de polyéthylène glycol à 50 % p/p (VOILLEY 1986). Chandrasekaran *et al.* établissent une relation linéaire croissante entre le logarithme des coefficients d'activité réduits ( $\gamma/\gamma^\circ$ ) de quatre composés volatils, éthanol, acétate d'éthyle, hexanal et acétate de butyle, et la teneur en soluté de solutions de sucre (figure I-14) ;  $\gamma^\circ$  représente le coefficient d'activité dans l'eau pure (CHANDRASEKARAN et JUDSON KING 1972). Par exemple, la présence de saccharose à 70 % en solution aqueuse augmente l'activité des composés volatils d'un facteur 5. De manière générale, Sorrentino *et al.* indiquent que l'amidon et le glucose ont un effet de « salting out » sur les composés volatils d'une série d'alcools et d'esters (SORRENTINO *et al.* 1986). Dans l'ensemble, la plupart de ces études montrent que les interactions entre substances d'arôme et macromolécules dépendent à la fois de la nature et de la concentration des constituants volatils et des substrats (VOILLEY *et al.* 1991, LE THANH *et al.* 1992). Ces résultats laissent présager de la complexité des effets de matrice dus à la présence de sucres, d'amidon, de pectines etc. : la présence de ces composés présents dans les jus de fruits peuvent provoquer une rétention des constituants d'arôme dans la phase liquide ou au contraire une augmentation de leur concentration dans la phase vapeur.

### Effet de la température sur l'équilibre liquide-vapeur des solutions

L'équilibre liquide-vapeur d'une solution, décrit par la pression partielle  $P_i$  du constituant  $i$  dans l'équation [1.22], est fonction de la température par ses deux termes  $\gamma_i$  et  $P_i^s$ . La dépendance de la pression de vapeur saturante d'un liquide pur vis-à-vis de la température est régie par la relation de Clapeyron [1.24] :

$$\frac{d \ln(P_i^s)}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad [1.24]$$





**Figure I-14** : Variation du coefficient d'activité relatif ( $\gamma/\gamma^\circ$ ) de divers composés d'arôme (éthanol, acétate d'éthyle, hexanal, acétate de butyle) en fonction de la teneur en sucre ( $x_s$ ) d'une solution aqueuse à 25°C ;  $\gamma^\circ$ , coefficient d'activité du composé d'arôme dans l'eau pure (CHANDRASEKARAN 1972).

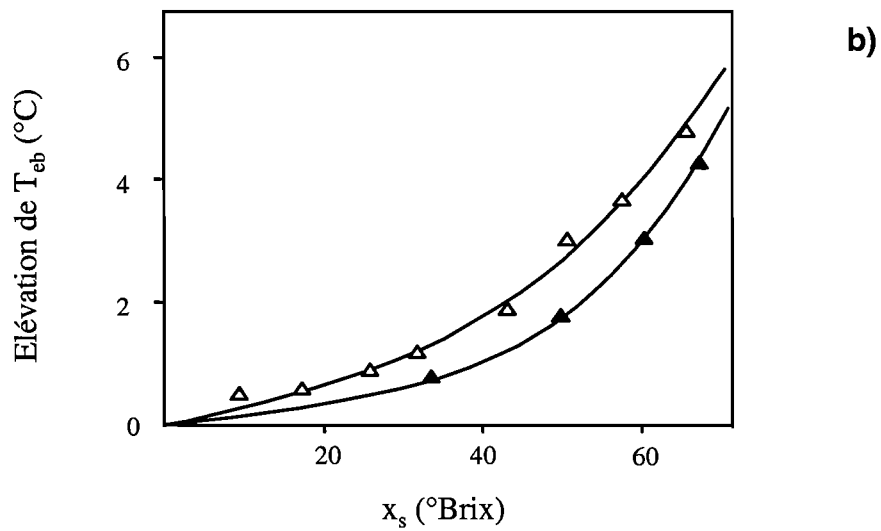
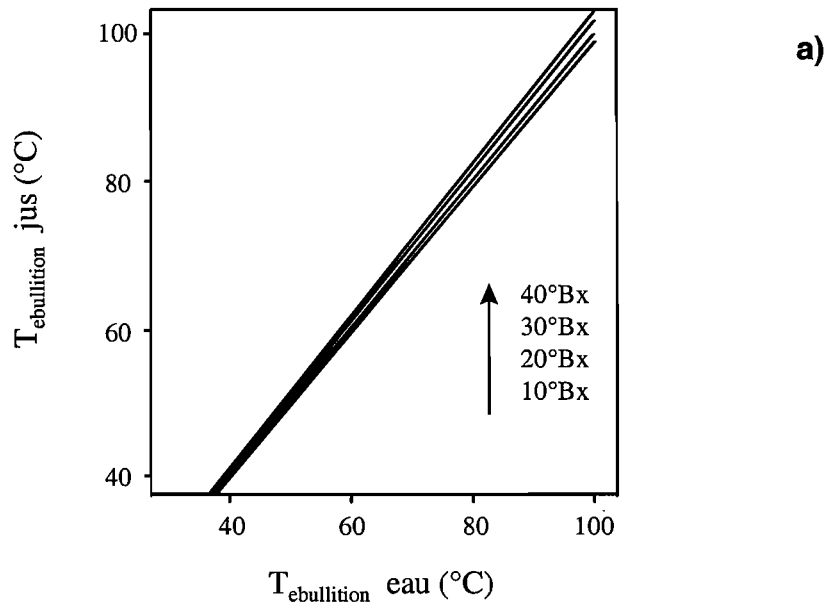
où  $\Delta H_v$  est la chaleur latente molaire de vaporisation. La formule de Clapeyron est valable pour des écarts de températures faibles. En supposant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que la chaleur latente de vaporisation est une fonction linéaire de la température, l'intégration de la formule de Clapeyron donne l'expression simplifiée [1.25]. Cette relation, connue sous le nom d'équation d'Antoine, exprime la dépendance de la pression de vapeur saturante d'un liquide pur vis-à-vis de la température.

$$\ln(P_i^s) = A - \frac{D}{E + T} \quad [1.25]$$

où A, D et E sont des coefficients accessibles dans la littérature pour un grand nombre de composés. L'équation d'Antoine a été utilisée par plusieurs auteurs dans des applications de DM ou d'EO pour prédire les valeurs de la pression de vapeur de solutions aqueuses diluées en fonction de la température de l'opération (SCHOFIELD *et al.* 1987, NGUYEN *et al.* 1991, BANAT et SIMANDL 1994). Dans le cas de solutions non idéales, la dépendance du coefficient d'activité  $\gamma_i$  vis-à-vis de la température est obtenue à partir des modèles cités dans les paragraphes précédents à savoir, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC etc., ou peut être paramétrée à partir des tables disponibles dans les recueils de données. Signalons que le coefficient d'activité des solutions de sel utilisées en EO est souvent considéré constant sur la gamme de température traitée (MENGUAL *et al.* 1993, DEBLAY 1994a).

Les propriétés thermiques de l'équilibre liquide-vapeur de divers jus de fruits ont fait l'objet d'études à différentes concentrations et pressions. En effet, les températures d'ébullition et de fusion constituent des paramètres opératoires fondamentaux dans les procédés de concentration par évaporation thermique et par cryoconcentration. De manière générale, la température d'ébullition d'une solution aqueuse augmente avec la présence d'un soluté, tandis que la température de fusion diminue. Par intégration de la relation de Clapeyron, il est possible de calculer l'élévation ébulliométrique ou l'abaissement cryométrique, correspondant à l'écart entre la température d'ébullition ou de fusion de la solution et celle de l'eau pure. Pour les solutions idéales, l'écart de température est proportionnel à la fraction molaire du soluté en solution, mais ne dépend pas de sa nature.

Varshney *et al.* ont établi une relation linéaire entre la température d'ébullition de jus d'ananas, de mangue et de citron et leur concentration pour des teneurs maximum en solutés de 40 % p/p (VARSHNEY et BARHATE 1978). Les résultats obtenus sur ces jus indiquent un comportement idéal par rapport à la loi relative à l'élévation ébulliométrique. La figure I-15-a représente par exemple, le diagramme de Duhring d'un jus d'ananas qui illustre la relation entre le point d'ébullition de l'eau pure et celui d'un jus d'ananas à différentes



**Figure I-15 :** -a) Diagramme de Dühring d'un jus d'ananas (VARSHNEY 1978)  
 -b) Evolution de la température d'ébullition d'un jus d'orange et d'une solution de saccharose en fonction de la teneur massique en soluté (MORESI 1980).

concentrations. Moresi *et al.* utilisent l'équation d'Antoine pour établir une relation empirique plus complexe qui prend en compte la pression intervenant dans le procédé d'évaporation sous vide ; ils montrent que la seule contribution du saccharose ne suffit pas à expliquer l'augmentation, relativement à l'eau pure, de la température d'ébullition des jus d'orange et de raisin et que d'autres types de solutés doivent être pris en compte (figure I-15-b) (MORESI et SPINOSI 1980, MORESI et SPINOSI 1984). Ainsi, Grapiste *et al.* proposent une relation empirique donnant l'élévation ébulliométrique d'un jus, à partir de la contribution théorique des différentes solutions binaires eau-sucre ou eau-acide (GRAPISTE et LOZANO 1988, ILANGANTILEKE *et al.* 1991). Au total, les propriétés d'activité des jus de fruits sont intrinsèquement liées aux propriétés colligatives des sucres qu'ils contiennent et par conséquent, s'écartent peu de l'idéalité.

### **I.2.2.b. Propriétés physiques et rhéologie des solutions**

La compréhension des mécanismes de transport de matière nécessite une connaissance préalable des propriétés physiques des solutions. Comme nous le verrons au paragraphe I.3., la résistance au transfert de matière dans les phases liquides est reliée à la masse volumique, à la viscosité et à la diffusivité par des corrélations faisant intervenir des nombres caractéristiques tels que Sherwood, Reynolds ou Schmidt. Selon la nature des solutions envisagées, la dépendance de la masse volumique et de la viscosité des solutions vis-à-vis de la concentration en soluté et de la température est variable. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans cette étude aux solutions de chlorure de calcium servant à l'extraction de l'eau en évaporation osmotique et aux solutions de saccharose dans la mesure où elles se rapprochent du comportement des jus de fruits.

#### **Masse volumique**

Les masses volumiques de solutions binaires de  $\text{CaCl}_2$  et de saccharose sont regroupées dans des recueils de données (WEAST 1976, CHEN 1985, LOBO 1989). Les tables rassemblent les valeurs de cette grandeur en fonction de la teneur en soluté et pour certaines, en fonction de la température. De même que pour l'activité, la masse volumique des solutions peut être corrélée à la concentration et à la température par des relations empiriques : Rard *et al.* proposent une forme polynomiale [1.26] pour des solutions de KCl, NaCl et  $\text{CaCl}_2$  (RARD et MILLER 1979).

$$\rho = \rho_w + \sum_{i=2}^n b_i m^{i/2} \quad [1.26]$$

où  $\rho_w$  est la masse volumique de l'eau,  $b_i$  les coefficients du polynôme dépendant de la nature du sel et  $m$ , la concentration en soluté exprimée en molalité ou en molarité.

Les jus de fruits sont communément traités comme des solutions de sucre dont on exprime la concentration en pourcentage massique équivalent de saccharose ou encore °Brix. Les valeurs officielles de densité de solutions de saccharose publiées par Plato en 1900 sont toujours d'actualité ; des corrélations ont été établies par Chen pour exprimer la masse volumique des solutions en fonction du °Brix à 20°C à l'aide d'un polynôme de degré 5, avec une précision de  $\pm 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$  (CHEN 1993a). De même, Moresi utilise un polynôme de degré 2 pour corrélérer la masse volumique du jus d'orange au °Brix, et montre la compatibilité du modèle avec une solution de saccharose (figure I-16) (MORESI et SPINOSI 1980). Une relation plus compliquée est nécessaire pour traiter le cas du jus de raisin contenant essentiellement du glucose et du fructose [1.27] (MORESI et SPINOSI 1984) :

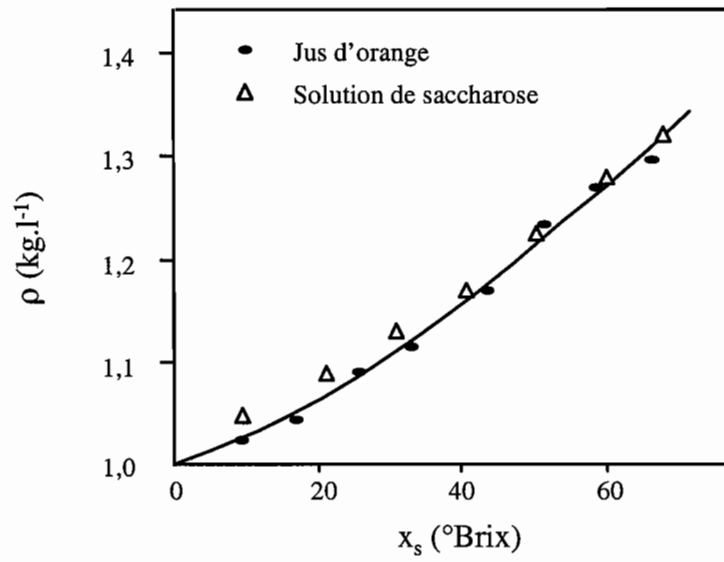
$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_s}{\rho_s} + \frac{1-x_s}{\rho_w} \quad [1.27]$$

où  $\rho_w$  est la masse volumique de l'eau et  $\rho_s$  celle de la solution de sucre de même teneur en soluté soluble  $x_s$  que le jus, exprimée en °Brix.

## Viscosité

La viscosité dynamique ( $\mu$ ) exprimée en Pa.s, est définie comme le rapport entre tension de cisaillement ( $\tau$ ) et gradient de vitesse ( $\dot{\gamma}$ ) et donne mesure des frictions internes dans un fluide en mouvement. Le fluide est dit newtonien lorsque la courbe d'écoulement  $\tau$  en fonction de  $\dot{\gamma}$ , est une droite passant par l'origine, dont la pente est la viscosité ou coefficient de viscosité.

Les solutions de sels et de sucres ont en général un comportement newtonien. Les valeurs de la viscosité dynamique de solutions aqueuses de sels et de sucres classiques sont accessibles dans les recueils de données (ROBINSON et STOKES 1959, WEAST 1976, CHEN 1985, LOBO 1989). Des corrélations empiriques reliant la viscosité des solutions de sels à leur concentration ont pu être établies : Zhang *et al.* proposent un modèle polynomial



**Figure I-16** : Evolution de la masse volumique ( $\rho$ ) d'un jus d'orange et d'une solution de saccharose à 21°C, en fonction de la teneur massique en soluté ( $x_s$ ) (MORESI 1980).

pour prédire la viscosité de solutions de CaCl<sub>2</sub> en fonction de la molarité [1.28] sur la totalité de la gamme de concentration (ZHANG *et al.* 1997).

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_w} = 1 + b_1 m^{1/2} + b_2 m + b_3 m^2 + b_4 m^{3,5} + b_5 m^7 \quad [1.28]$$

où  $\mu$  et  $\mu_w$  représentent la viscosité dynamique de la solution et du solvant,  $\mu_r$  la viscosité relative et  $m$ , la molarité de la solution.

La viscosité des solutions de saccharose a été étudiée depuis longtemps pour des applications industrielles (BALOH 1967). Elle augmente de manière exponentielle avec la teneur en sucre et présente une dépendance de type Arrhenius avec la température. La plupart des auteurs s'accordent à dire que ces solutions ont un comportement newtonien même à haute teneur en matière sèche. Hogan représente la viscosité de solutions de saccharose sur une large gamme de concentrations allant de 0 à 70 % p/p, par une relation empirique complexe [1.29] faisant intervenir deux exponentielles (HOGAN 1996).

$$\mu = \exp(\exp(-1,0029 + 0,040135 x_s)) \mu_w \quad [1.29]$$

Les jus de fruits dilués présentent en général un comportement newtonien. Mais lorsque la teneur en solutés augmente, le concentré devient pseudoplastique et la viscosité apparente  $\mu_a$  définie pour une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , obéit à une loi de puissance donnée par l'équation [1.30] (MORESI et SPINOSI 1980, MORESI et SPINOSI 1984, HERNANDEZ *et al.* 1995) :

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K_\mu \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{avec} \quad \tau = K_\mu \dot{\gamma}^n \quad [1.30]$$

où le facteur  $K_\mu$  est une mesure de la consistance du fluide qui dépend de la teneur en solutés et de la température ; l'exposant  $n$  indique un comportement pseudoplastique lorsqu'il est inférieur à 1. Sur la gamme de température couverte par les procédés de DM et d'EO, la viscosité apparente des jus de fruits suit une dépendance du type Arrhenius [1.31] :

$$\mu_a = \mu_\infty \exp(E_a/RT) \quad [1.31]$$

$\mu_{\infty}$  est une constante empirique de viscosité exprimée en Pa.s et  $E_a$ , l'énergie d'activation exprimée en J.mol<sup>-1</sup>. Le comportement rhéologique de quelques concentrés de jus de fruits est présenté dans le tableau I-8 (CHEN 1993a).

**Tableau I-8 : Comportement rhéologique de quelques concentrés de jus de fruits (CHEN 1993a).**

Produit	Concentration (°Brix)	T (°C)	Equation [1.30]		Viscosité apparente $\mu_a$ (mPa.s)	
			n	$K_p$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$\dot{\gamma} = 10$ (s <sup>-1</sup> )	$\dot{\gamma} = 100$ (s <sup>-1</sup> )
Jus d'orange concentré	42	15	0,58	1,2	457	175
		0	0,54	1,4	627	218
Jus d'orange concentré (Hamlin)	63,3 (10,3 % pulpe)	25	0,73	1,9	1025	544
		15	0,56	8,1	2948	1070
		0	0,62	12,8	5315	2216
		-10	0,71	13,9	7086	3617
Jus d'orange concentré (Valence)	68,8 (8 % pulpe)	25	0,58	5,0	1914	733
		15	0,61	6,7	2727	1108
		0	0,62	14,0	5863	2455
		-10	0,62	27,2	11296	2698
Purée de poire	16,0 45,8	30	0,35	5,6	1254	281
		32	0,48	35,5	10696	3223
Purée de goyave	10,3	23,4	0,49	1,3	393	123
Purée de mangue	9,3	24,2	0,33	1,1	231	50

Le comportement non newtonien des jus de fruits est souvent lié à la présence de macromolécules polyosidiques contenues dans la pulpe. Cet aspect prend une importance capitale dans les opérations industrielles de concentration de jus de fruits où des techniques de clarification sont souvent utilisées pour éliminer une partie des solides insolubles par centrifugation ou par filtration. Ibarz étudie par exemple la rhéologie du jus d'orange et montre qu'après clarification et dépectinisation, le comportement du jus devient newtonien ; l'auteur établit une corrélation entre la viscosité du jus, l'activité de l'eau et la température [1.32] (IBARZ *et al.* 1994).

$$\mu = 1,03.10^{-4} (a_w)^{-19,9} \exp(3065 / T) \quad [1.32]$$



### I.2.2.c. Diffusivité des solutions

Cussler rapporte que les coefficients de diffusion des solutés dans les liquides dilués ont des valeurs de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  dans le cas des molécules de petite taille et une centaine de fois moins pour les grosses molécules comme l'albumine ou le polystyrène (CUSSLER 1984). Ces coefficients de diffusion sont environ dix mille fois inférieurs à ceux des gaz. Ainsi, la diffusion en milieu liquide est un phénomène lent qui est souvent le facteur limitant du transport de masse.

En milieu liquide fortement dilué, et lorsque la taille des molécules de soluté est plus grande que celle des molécules de solvant, les coefficients de diffusion peuvent être estimés à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein [1.33] qui relie le coefficient de diffusion mutuelle  $D_{ij}^\infty$  du soluté  $i$  dans le solvant  $j$ , aux caractéristiques du milieu de diffusion en particulier à la température  $T$  et à la viscosité du solvant  $\mu_j$  :

$$\frac{D_{ij}^\infty \mu_j}{T} = K_D \quad [1.33]$$

où le facteur  $K_D$  dépend du rayon de la molécule. Cette relation repose sur le modèle du déplacement d'une sphère rigide au sein d'un continuum, le solvant. Cussler souligne que l'effet de la température est bien inférieur à celui du rayon de la molécule et des forces de frictions traduites par la viscosité. La pertinence de l'équation de Stokes-Einstein a été vérifiée aussi bien pour des systèmes  $\text{CaCl}_2$ -eau (ROBINSON et STOKES 1959) que pour des systèmes saccharose-eau (GLADDEN et DOLE 1953, HENRION 1963). Ainsi, la valeur du coefficient de diffusion mutuelle à dilution infinie  $D_{ij}^\infty$  du système  $\text{CaCl}_2$ -eau à  $25^\circ\text{C}$  est de  $1,34.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  (ROBINSON et STOKES 1959) et de  $5,24.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour le système saccharose-eau (GLADDEN et DOLE 1953, HENRION 1963). Notons que le coefficient de diffusion mutuelle à dilution infinie du saccharose est 2,5 fois plus faible que celui du chlorure de calcium. Le domaine d'application de l'équation de Stokes-Einstein est limité aux solutions diluées et aux solutés dont la taille est au moins 5 fois supérieure à celle du solvant. La validité de l'équation est d'autant plus discutable que le soluté est de petite taille et que le liquide est visqueux.

Dans le cas des milieux concentrés, on constate que le coefficient de diffusion varie avec la concentration des solutions. Des équations semi-empiriques [1.34] ont été établies par différents auteurs pour modifier le coefficient obtenu à dilution infinie  $D_{ij}^\infty$ , par des corrections dues aux effets de concentration et de viscosité (BOHUON 1995).

$$\frac{D_{ij}}{D_{ij}^{\infty}} = A\Gamma_i\mu_r^{-b} \quad [1.34]$$

A est un facteur correctif regroupant à la fois les effets électrophorétiques et d'hydratation qui dépendent de la concentration en soluté (ROBINSON et STOKES 1959). La correction thermodynamique  $\Gamma_i$  prend en compte la non-idéalité de la solution [1.35] (RARD et MILLER 1979).

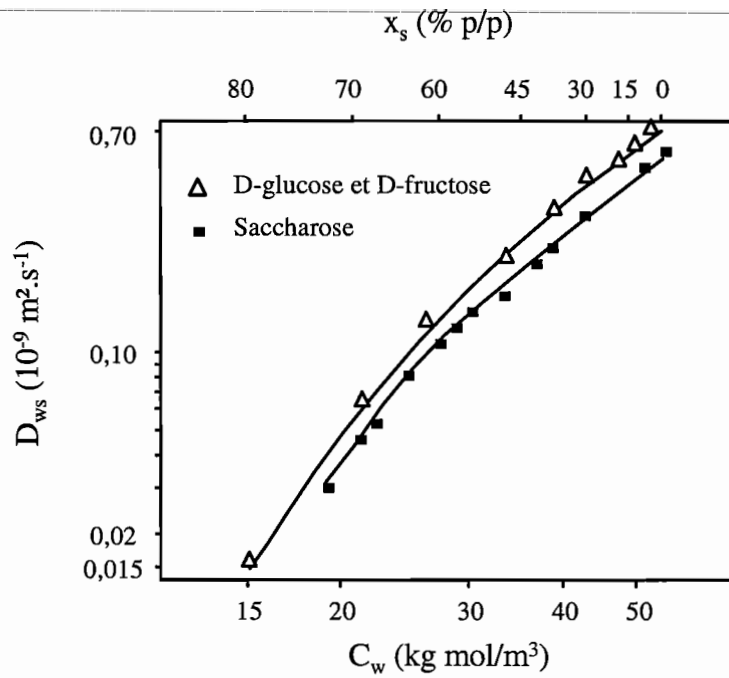
$$\Gamma_i = 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \quad [1.35]$$

Enfin la viscosité relative du système intervient avec l'inverse d'une puissance b qui vaut 1 dans le cas des solutions d'électrolytes, et prend une valeur variable selon les auteurs pour les solutions de sucre. Lorsque la solution est diluée, le coefficient de diffusion du saccharose est proportionnel à l'inverse de la viscosité (b = 1) (HENRION 1963) tandis que dans les systèmes à forte viscosité ( $\mu \geq 5$  Pa.s), le coefficient de diffusion est proportionnel à l'inverse de la puissance 2/3 de la viscosité (b = 2/3) (BOHUON 1995). Pour rendre compte des effets conjoints de la fraction massique en soluté  $x_s$  et de la température T, sur le coefficient de diffusion  $D_{sw}$  de solutions de saccharose concentrées par EO, Hogan utilise une corrélation établie à partir des valeurs tirées des recueils de données [1.36] (HOGAN 1996).

$$D_{sw} = (45,98 - 0,60x_s + 3,35.10^{-4} x_s^2)(1 + (0,1T - 2,5)(0,12.10^{0,0098x_s})) \cdot 10^{-11} \quad [1.36]$$

Dans le cas des jus de fruits, la diffusivité de plusieurs types de solutés intervient dans le transport de matière au cours d'un traitement de concentration par évaporation. Il s'agit d'une part des solutés solubles non volatils comme les sucres et d'autre part des solutés solubles volatils à savoir l'eau et les composés d'arôme. Les coefficients de diffusion mutuelle eau-saccharose dans les jus de fruits ne sont pas disponibles mais devraient pouvoir être estimés par approximation avec des solutions de sucres tels que glucose, fructose, saccharose ou à une combinaison de ces trois sucres (figure I-17).

La diffusion de solutés volatils tels que les substances d'arôme a fait l'objet d'études variées dans le domaine particulier du séchage des aliments. Différents auteurs cités par Voilley *et al.* ont décrit le mécanisme du dégagement d'arôme d'un substrat au cours du séchage, à l'aide du modèle de la diffusion binaire (VOILLEY et BETTENFELD 1985). D'autres comme Chandrasekaran *et al.* analysent la perte d'arôme au cours du séchage de



**Figure I-17 :** Variation du coefficient de diffusion de l'eau dans des solutions aqueuses de sucre ( $D_{ws}$ ), en fonction de la concentration en eau ( $C_w$ ) et de la teneur massique en soluté ( $x_s$ ) (CHANDRASEKARAN 1972).

solutions du type composé organique-eau-sucre, avec un modèle de diffusion ternaire (CHANDRASEKARAN et JUDSON KING 1972). Voilley *et al.* rapportent une diminution du coefficient de diffusion d'un facteur 20 pour trois composés organiques volatils (acétone, acétate d'éthyle et propanol-2) dans une solution aqueuse de glucose dont la concentration en sucre passe de 0 à 66,6 % p/p (VOILLEY et LE MESTE 1985). Ainsi, la diffusivité des composés d'arôme tend à diminuer avec la teneur en eau dans la solution, phénomène que Voilley *et al.* attribuent à la perte de mobilité des solutés plutôt qu'à l'augmentation de la viscosité des solutions de sucre (VOILLEY et BETTENFELD 1985). Enfin, l'auteur signale que la diffusivité de l'eau dans des solutions de sucre à 50 % p/p est comparable, sinon inférieure à la diffusivité des composés d'arôme (tableau I-9). Ce n'est que pour des faibles teneurs en eau que la diffusivité des composés volatils devient inférieure à celle de l'eau.

**Tableau I-9 :** Diffusivité de l'eau et de solutés volatils au cours du séchage à 60°C de solutions de sucre dont la teneur en eau est de 50 % p/p (VOILLEY et LE MESTE 1985).

Substrat	Equivalent Dextrose	Diffusivité ( $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )					
		eau	acétone	acétate d'éthyle	propanol-2	diacéthyle	hexanol
Glucose	100	4,7	8,0	9,8	4,8	-	-
Maltose	50	4,6	2,1	3,7	0,2	0,8	0,7
Maltotriose	33	4,5	1,7	2,3	-	-	0,6
Sirop de glucose	62,5	4,1	2,9	4,3	-	1,4	-
	31	2,6	1,3	1,7	0,6	0,7	-
	20	1,6	0,1	0,2	0,01	0,1	0,07

Tous ces résultats mettent en relief la complexité des mécanismes qui régissent la diffusion des constituants d'arôme dans une solution concentrée visqueuse. L'arôme des jus de fruits est en général constitué d'un grand nombre de composés organiques plus ou moins volatils capables d'interactions entre eux et avec les solutés de la matrice. En outre, les valeurs des coefficients d'activité ou de diffusion de ces composés, dans des solutions de sel ou de sucre sont peu accessibles et rendent délicate l'étude du transfert de matière aromatique au cours de la concentration par EO.

Au total, la connaissance des propriétés physico-chimiques des solutions est indispensable, non seulement pour éviter le phénomène de mouillage de la membrane mais aussi pour prétendre à une analyse phénoménologique des processus de transport et aboutir au

développement du procédé d'EO. L'activité des solutions détermine les conditions d'équilibre liquide-vapeur qui conditionnent le transfert des composés volatils à travers la membrane. L'écart à l'idéalité des solutions de saccharose et de chlorure de calcium a des répercussions sur les paramètres susceptibles d'influencer le transport de matière : activité, masse volumique, viscosité et diffusivité. Bandini *et al.* résumant ainsi les caractéristiques importantes des solutions servant à extraire l'eau en EO : solutés de forte solubilité dans l'eau et de faible volatilité, solution de tension de surface élevée et de faible viscosité (BANDINI et GOSTOLI 1995). Enfin, d'un point de vue fondamental, le comportement très particulier des composés volatils dans des solutions de sucre ou de sel, laisse pressentir les difficultés à attendre pour la modélisation en EO, des mécanismes de transport des composés volatils constitutifs de l'arôme des jus de fruits.

### **I.2.3. Module membranaire et hydrodynamique**

Nous aborderons dans ce paragraphe l'aspect hydrodynamique du procédé décrit dans les travaux ayant trait aussi bien à l'EO qu'à la DM. Cet aspect est intrinsèquement lié au type de module utilisé. En effet, si le régime de circulation des fluides dépend des propriétés physiques des solutions à travers leur masse volumique et leur viscosité, la vitesse et les profils de vitesse sont aussi déterminés par la géométrie du module que nous considérerons ici comme l'une des variables du procédé.

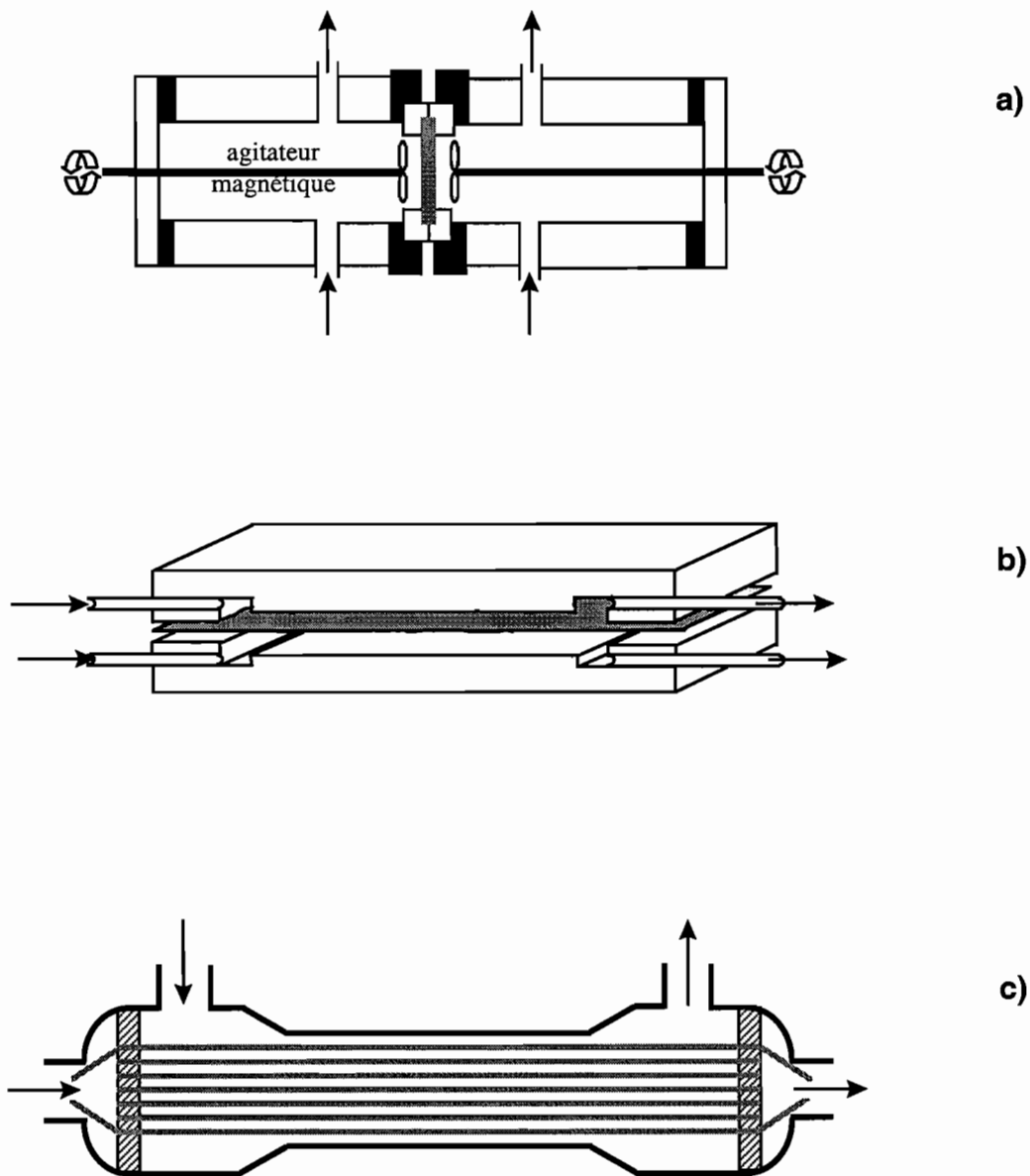
#### **I.2.3.a. Les différents modules utilisés en EO et DM**

Des modules de taille et de géométrie variées ont été utilisés par les auteurs des différents travaux sur l'EO et la DM. Une grande majorité des modules est conçue pour travailler à l'échelle du laboratoire et dans la plupart des cas, sur des membranes de géométrie plane. Ces dernières ont la préférence des chercheurs pour leur disponibilité dans le commerce et pour leur caractère versatile par rapport à l'équivalent tubulaire. En effet, les membranes planes sont facilement remplacées dans un module et permettent ainsi l'étude et l'optimisation du choix des matériaux et des paramètres structuraux. Les fibres creuses sont en général fixées définitivement dans le module. Elles sont difficiles à démonter mais se prêtent bien à l'étude des paramètres hydrodynamiques et des mécanismes de transfert. La géométrie tubulaire est choisie dans la majorité des études menées à l'échelle pilote ou industrielle. Son principal avantage provient de l'absence de support de membrane qui contribue dans le cas des membranes planes à la résistance au transfert de matière et de chaleur. A grande échelle, les

modules tubulaires Enka AG (Akzo) sont les plus courants et les plus répandus. Quelques modules plans sont néanmoins commercialisés par Millipore ou Syrinx.

Les différents modules décrits dans les travaux de DM et EO peuvent être regroupés dans trois grandes catégories : la cellule cylindrique agitée, la cellule plane à flux tangentiel et la cellule tubulaire (figure I-18). Les deux premières fonctionnent avec des membranes de géométrie plane et la troisième avec des fibres creuses.

- La cellule cylindrique agitée est dérivée de la cellule de Lewis utilisée pour des études physiologiques comme le rein artificiel. Elle est constituée de deux cylindres séparés par la membrane poreuse de géométrie plane. Les deux cylindres sont agités chacun à l'aide d'un agitateur magnétique qui fournit les turbulences nécessaires pour éviter la formation d'un dépôt sur la membrane et limiter les phénomènes de polarisation (figure I-18-a). Cette géométrie présente un inconvénient majeur : les vitesses d'agitation dans les cylindres sont souvent trop faibles pour atteindre des coefficients de transfert de chaleur et de matière suffisants. De plus, des expériences de DM menées par Sarti *et al.* en l'absence d'agitation ont mis en évidence la présence de convection libre qui complique l'étude du procédé : la densité de flux de DM est cinq fois plus importante lorsque la solution chaude est placée dans le cylindre du bas que dans celui du haut (SARTI *et al.* 1985). Enfin, si la membrane n'est pas soutenue par un support, des variations de volume perturbent la mesure de la densité de flux de matière. Néanmoins, de nombreux auteurs l'emploient pour sa commodité de montage et sa simplicité de mise en oeuvre (SARTI *et al.* 1985, NGUYEN *et al.* 1991, BANDINI *et al.* 1992, MENGUAL *et al.* 1993, GOSTOLI et BANDINI 1995, SUDOH *et al.* 1997).
- La cellule plane à flux tangentiel est issue des applications de microfiltration ou d'ultrafiltration pour lesquelles des modules complets sont disponibles dans le commerce. Les deux faces de la membrane plane sont mises en contact avec les liquides circulant tangentiellement à sa surface (figure I-18-b). Les conditions hydrodynamiques de circulation des fluides dans le module peuvent être contrôlées en ajustant le débit et la hauteur du canal d'écoulement des fluides. La contrainte majeure de ce type de module vient de la présence indispensable d'un support de membrane. Schofield recommande l'utilisation en DM d'une fine grille en acier inoxydable dont la maille est de 50  $\mu\text{m}$  et la porosité de 35 % (SCHOFIELD 1989). De nombreuses variantes de cette géométrie ont été développées en fonction des applications de DM ou d'EO (KIMURA *et al.* 1987, GOSTOLI et SARTI 1989, SHENG *et al.* 1991, AGASHICHEV et SIVAKOV 1993, CALABRO *et al.* 1994, TOMASZEWSKA *et al.* 1995, FOSTER *et al.* 1997, GRYTA *et al.* 1997a). L'un des premiers modules pilotes a été mis au point par Gore pour dessaler de



**Figure I-18 :** Schéma des trois principales catégories de modules utilisés en EO et en DM -a) Cellules cylindriques agitées -b) Cellule plane à flux tangentiel -c) Cellule tubulaire à fibres creuses.

l'eau de mer ; l'auteur a pu étudier les performances du module en terme de récupération de chaleur et propose une configuration spirale pour améliorer le rendement thermique du système (GORE 1982).

- La géométrie tubulaire est couramment employée car elle présente l'avantage de fonctionner avec des fibres creuses sans support de membrane (SCHOFIELD *et al.* 1987, SCHNEIDER *et al.* 1988, CALABRO *et al.* 1991, BANDINI et GOSTOLI 1992, BANDINI *et al.* 1992, SARTI *et al.* 1993, AGASHICHEV et FALALEJEV 1996, HOGAN 1996, COSTELLO *et al.* 1997). Un faisceau de fibres creuses est fixé au sein d'un cylindre et les solutions circulent à l'intérieur et à l'extérieur des fibres (figure I-18-c). La particularité des applications d'EO et de DM par rapport à l'utilisation classique des modules tubulaires comme échangeurs de chaleur, réside dans l'importance des vitesses de circulation requises de part et d'autre de la membrane. L'intérieur des fibres est en général plus favorable que l'extérieur en ce qui concerne la qualité de l'écoulement des fluides. En effet des chemins préférentiels peuvent apparaître à l'extérieur des fibres et limiter ainsi le contact de la solution avec la membrane. Une disposition hélicoïdale des fibres (SCHNEIDER *et al.* 1988), ou des systèmes de tissage permettant de réguler leur mobilité dans le cylindre (HOGAN 1996, COSTELLO *et al.* 1997), ont été envisagés pour pallier cet inconvénient.

Que ce soit en EO ou en DM, les modules doivent être conçus de manière à maximiser les échanges de matière et de chaleur entre le cœur de la solution et l'interface avec la membrane. En effet, les deux techniques sont en général limitées par les résistances aux transferts de matière et de chaleur au voisinage de la membrane, liées aux phénomènes de polarisation en concentration ou de température.

### **I.2.3.b. Caractérisation hydrodynamique des modules de DM**

Un moyen précis de caractériser les performances d'un module consiste à déterminer les coefficients de transfert de matière ( $k_L$ ) et de chaleur ( $h_L$ ) des liquides traités, en fonction des conditions opératoires. Malheureusement, rares sont les auteurs qui mettent en oeuvre des expériences permettant de mesurer ces coefficients : la plupart se contentent de les estimer à l'aide de corrélations tandis que les autres se limitent aux performances exprimées en termes de densité de flux d'évaporation.

Parmi ces auteurs, Schofield a réalisé une comparaison des performances thermiques de plusieurs modules de DMCD (SCHOFIELD 1989, SCHOFIELD *et al.* 1987). En effet,

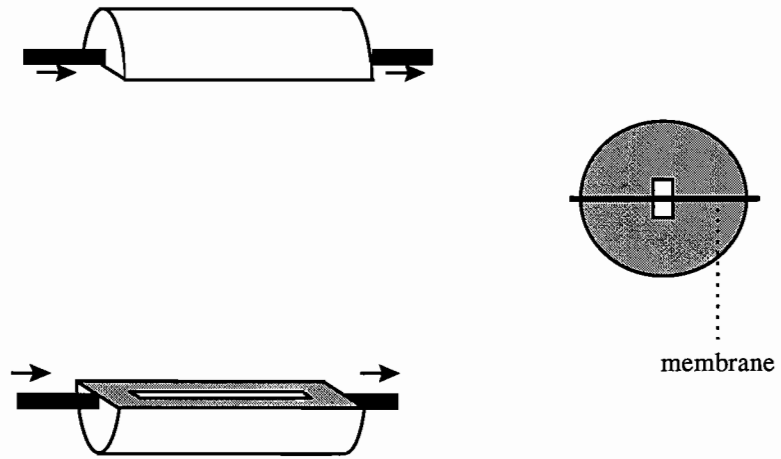


l'origine de la force motrice en DMCD étant la différence de température entre les deux solutions en contact avec la membrane, la résistance principale au transfert de matière en DM provient dans la majorité des cas, de la polarisation en température à l'interface solution-membrane. Les capacités d'échange de chaleur à l'intérieur du module prennent donc une importance capitale en DMCD et la géométrie du module est ainsi déterminante. Schofield utilise les corrélations issues des modèles développés sur les échangeurs de chaleur tubulaires pour prédire les coefficients de transfert de chaleur ( $h_L$ ) dans le liquide en contact avec une des faces de la membrane, en fonction de la géométrie du module de DM (SCHOFIELD *et al.* 1987). Ces corrélations, que nous décrivons plus en détail dans le chapitre I.3., n'apportent pas toujours la précision nécessaire mais fournissent cependant une base de comparaison intéressante pour prévoir les performances auxquelles on peut s'attendre avec les différents modules. Le tableau I-10 rassemble les valeurs prédites de  $h_L$  pour les trois catégories de cellules citées précédemment (SCHOFIELD 1989, SCHOFIELD *et al.* 1987). Le régime d'écoulement est décrit à l'aide du nombre de Reynolds ( $Re$ ) et les transferts de chaleur sont représentés par le nombre de Nusselt ( $Nu$ ) [1.37].

$$Re = \frac{d_h u \rho}{\mu} \quad \text{et} \quad Nu = \frac{h_L d_h}{k^T} \quad [1.37]$$

$d_h$ , est le diamètre hydraulique de la conduite,  $u$  la vitesse du fluide et  $k^T$ , la conductivité thermique de l'eau. Les résultats présentés dans le tableau I-11 indiquent que les meilleurs coefficients de transfert de chaleur, de 12000 à 19000  $W.m^{-2}.K^{-1}$ , seront obtenus pour les systèmes tubulaires en régime turbulent. En géométrie plane, les coefficients de transfert de chaleur sont en général moins élevés, de 1300 à 5300  $W.m^{-2}.K^{-1}$ , sauf pour une très faible épaisseur du canal de circulation du liquide où ils atteignent 13000  $W.m^{-2}.K^{-1}$ . Enfin les modules de type cylindres agités sont visiblement peu adaptés aux applications de DMCD compte tenu de l'importance du nombre de Reynolds nécessaire pour atteindre un coefficient  $h_L$  inférieur à 2.000  $W.m^{-2}.K^{-1}$ .

Lawson adopte une approche originale dans une étude rigoureuse où les coefficients de transfert  $h_L$  et  $k_L$ , déterminés expérimentalement, servent de critères pour la conception d'un nouveau module de DM (LAWSON et LLOYD 1996a). Il s'agit d'une configuration intermédiaire entre la géométrie tubulaire favorable à un régime turbulent et le système à flux tangentiel permettant l'utilisation d'une membrane plane (figure I-19). L'auteur réalise dans cette étude, une caractérisation hydrodynamique complète du module, et détermine les coefficients de transfert du système en fonction des conditions opératoires. Le tableau I-11 regroupe quelques valeurs des grandeurs  $h_L$  et  $k_L$ , calculées à partir des travaux de Lawson, en DM sous vide, à 60 et 35°C, avec un vide partiel dans le perméat de 3 kPa et un nombre de



**Figure I-19** : Schéma du module tubulaire à circulation tangentielle développé par Lawson pour des applications de DM (LAWSON 1996a).

Reynolds supérieur à 7000. L'importance des coefficients de transfert lui permet d'obtenir des performances de densité de flux exceptionnelles : 40 à 60 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> obtenues en DM par contact direct avec de l'eau froide, de solutions de NaCl à 0,2 et 4,0 % p/p, à 60°C avec une différence de température  $\Delta T$  de 40°C.

**Tableau I-10 : Prédications du coefficient de transfert de chaleur  $h_L$  de l'eau à 60°C, pour des configurations de membrane de géométrie différente (SCHOFIELD 1989, SCHOFIELD et al. 1987).**

Configuration géométrique	Caractéristiques de l'écoulement	Nu	$d_h$ (mm)	$h_L$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
Cylindres agités	Re = 8000	54	50	710
	Re = 32000	120	50	1600
Plans parallèles <sup>(1)</sup> e = 2,0 mm e = 0,5 mm e = 0,2 mm	laminaire	8,2	4,0	1300
	laminaire	8,2	1,0	5300
	laminaire	8,2	0,4	13000
Tube ; $d_{int} = 1$ mm	Re = 5000	29	1,0	19000
	Re = 3000	19	1,0	12000
	Re = 1000	4,4	1,0	2900
Fibre ; $d_{int} = 0,3$ mm	Re = 300	4,4	0,3	9500
Faisceau de fibres <sup>(2)</sup> $d_{ext} = 0,6$ mm ; $\alpha = 0,6$	laminaire	~ 5	0,9	3600

(1) e = épaisseur de liquide séparant deux membranes planes

(2) le diamètre hydraulique du carter contenant un faisceau de fibres est donné par  $d_h = d_{ext} \alpha / (1 - \alpha)$  où  $\alpha$  est la fraction volumique du carter occupée par les fibres et  $d_{ext}$  le diamètre extérieur des fibres

**Tableau I-11 : Performances du module de DM développé par Lawson (LAWSON et LLOYD 1996a); valeurs obtenues à des températures de 60 et 35°C et un vide partiel dans le perméat de 3kPa.**

Solution	$h_L$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )		$k_L$ (10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> )	
	60°C	35°C	60°C	35°C
Eau pure	9720	7804	-	-
Eau-NaCl 2 % p/p	9559	7675	15,2	09,6
Eau-NaCl 4 % p/p	9376	7528	15,0	09,5
Eau-éthanol 5 % p/p	8549	6864	09,5	07,4

### I.2.3.c. Caractérisation hydrodynamique des modules d'EO

Si les chercheurs se sont plutôt préoccupés de l'aspect thermique du procédé de DM, c'est au contraire le phénomène de polarisation en concentration qui prévaut dans le domaine de l'EO. Aucune étude comparable à celles décrites ci-dessus n'a été publiée pour des applications d'EO, et les résultats rencontrés dans la littérature manquent d'homogénéité, ce qui rend leur interprétation difficile. Signalons toutefois l'approche originale mais purement théorique de Zolotarev qui définit un critère de conception de modules d'EO, en fonction de la nature des solutions et de l'aptitude du système à la polarisation en concentration (ZOLOTAREV 1996). Les principaux auteurs ayant mené des études fondamentales en EO obtiennent des densités de flux de vapeur d'eau faibles par rapport à la DM. En outre ces densités de flux varient énormément d'un auteur à l'autre, même pour des conditions opératoires comparables.

**Tableau I-12 : Comparaison des performances de différents modules d'EO extraites des travaux de quelques auteurs.**

	<b>Mengual 93</b>	<b>Godino 96</b>	<b>Gostoli 95</b>	<b>Vahdati 94</b>	<b>Hogan 96</b>
Module	cylindres agités	cylindres agités	cylindres agités	plan à flux tangentiel	tubulaire à fibres creuses
Membrane <sup>(1)</sup> surface(cm <sup>2</sup> )	TF200 27,5	TF200 27,5	TF200 34,2	- -	PP 1350
T moyenne (°C)	40	40	35	20	40
Sel x <sub>s</sub> (% p/p)	NaCl 25 %	NaCl 25 %	NaCl	MgSO <sub>4</sub> 26%	CaCl <sub>2</sub> 32 %
Hydrodynamique	200 tpm	50 à 350 tpm	1090 tpm	Re = 6 à 53	0,085 à 0,255 m.s <sup>-1</sup>
k <sub>L</sub> (10 <sup>-6</sup> m.s <sup>-1</sup> )	0,54 à 0,73	-	2,7 à 7,5 <sup>(2)</sup>	-	~ 10
N (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,3	3,0 à 4,2	max. 2,7	0,2 à 0,3	1,3
Effet des conditions de circulation sur N <sup>(3)</sup>	0 à 350 tpm N ↗ 48 %	agitation x 7 N ↗ 42 %	l'agitation n'a pas d'effet sur N	Re x 8,8 N ↗ 42 %	vitesse x 3 pas d'effet sur N

(1) TF200 Gelman : membrane poreuse en PTFE (cf. tableau I-5 § I.2.1.)

(2) coefficient de transfert de matière de l'eau dans des solutions de dérivés de glycol

(3) effet d'une augmentation de la turbulence (agitation ou vitesse de circulation) sur la densité de flux N, exprimé en variation relative de la densité de flux (%).

Nous avons sélectionné dans le tableau I-12, un certain nombre de résultats issus d'expériences d'extraction d'eau pure par EO à l'aide de solutions de sel. Les résultats proposés correspondent à l'étude du phénomène de polarisation dans les solutions de sel servant à extraire l'eau à travers la membrane. Ces expériences ont été menées sur les trois catégories de modules citées au paragraphe précédent, avec des membranes, des concentrations de sel et des conditions de température comparables.

La disparité des valeurs de densité de flux reportées dans le tableau I-12 est remarquable : dans des conditions de température comparables, pour une membrane, un type de module et des solutions de NaCl identiques, les densités de flux de vapeur d'eau rapportées par Mengual et Gostoli varient d'un facteur 10 (MENGUAL *et al.* 1993, GOSTOLI et BANDINI 1995). Mengual *et al.* et Godino *et al.*, qui travaillent à des vitesses d'agitation de l'ordre de la centaine de tours par minute (tpm) observent un effet important de la polarisation en concentration pouvant entraîner une variation relative de densité de flux de 40 à 50 % (GODINO *et al.* 1996a). Gostoli *et al.*, en utilisant des vitesses de rotation de l'ordre du millier de tpm, concluent à un effet négligeable de la polarisation en concentration dans les solutions de sel (GOSTOLI et BANDINI 1995). Le module plan à circulation tangentielle utilisé par Vahdati *et al.* est visiblement peu adapté à l'opération puisqu'il produit de faibles densités de flux et conduit à une importante polarisation en concentration. L'auteur signale même une situation de polarisation telle que la dilution de la saumure est totale au voisinage de la membrane, la densité de flux de matière n'étant plus que le résultat du léger gradient de température appliqué de part et d'autre de la membrane (VAHDATI et PRIESTMAN 1994). Le module fibres creuses employé par Hogan, même s'il produit des densités de flux de vapeur modérées probablement liées à l'épaisseur importante de la membrane, permet d'obtenir l'absence de polarisation dans la solution de sel lorsqu'elle circule au coeur de la fibre. Ce résultat peut être attribué aux coefficients de transfert de matière particulièrement élevés dans ce type de géométrie (HOGAN 1996). Enfin, Sheng compare les densités de flux d'EO de jus de fruits obtenues à l'aide d'un dispositif de laboratoire -  $6,9 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  ( $10^\circ\text{Brix}$ ) à  $2,1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  ( $50^\circ\text{Brix}$ ) - à celles obtenues dans un module plan à circulation tangentielle d'échelle pilote, à savoir  $0,02$  à  $1,4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  (SHENG 1993). L'auteur invoque les mauvaises conditions hydrodynamiques de circulation des solutions dans le module, à l'origine de la présence de zones mortes où stagne le jus, mais responsables aussi d'une polarisation en concentration plus accentuée et même de colmatage.

Ainsi, l'aspect hydrodynamique du procédé, en particulier à travers la géométrie du module de membrane, revêt une importance capitale dans le procédé d'évaporation osmotique. Comparativement au domaine de la DM, peu d'études fondamentales ont été menées pour pouvoir caractériser les performances d'un système d'EO en termes de

coefficients de transfert de matière et de chaleur, non seulement en fonction de la géométrie du module mais aussi en fonction des caractéristiques physico-chimiques des solutions. L'optimisation du procédé devra ainsi passer par la conception d'un module permettant de limiter les phénomènes de polarisation en concentration, aussi bien dans les solutions de sels que dans les solutions diluées du type jus de fruits, dont la viscosité tend à augmenter avec la concentration.

### I.3. MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

Comme nous l'avons décrit au début de ce chapitre, le mécanisme de transport de matière se décompose en trois étapes. Les étapes initiale et finale correspondent au transport des composés volatils en phase condensée, du coeur de la solution diluée vers l'interface d'évaporation, et de la surface de condensation vers le coeur de la saumure ; l'étape intermédiaire correspond au transport gazeux à l'intérieur de la membrane. On considère dans les trois cas, le transfert de matière à travers une surface à savoir, d'une part les couches liquides de solution concentrée ou diluée qui bordent la membrane, et d'autre part le film d'air soutenu par le polymère poreux. Il existe deux modes de transfert de matière à travers une surface : la *convection* attribuée à un déplacement global de matière, et la *diffusion* qui s'opère à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique. Les deux mécanismes interviennent dans le procédé d'évaporation osmotique : la diffusion-convection en phase liquide gouverne le transport d'eau entre le coeur des solutions et les interfaces liquide-vapeur, tandis que la diffusion et/ou la convection régissent le transport de vapeur d'eau à travers la couche d'air piégée dans les pores du polymère.

La modélisation des transferts de matière à travers la membrane semble a priori un problème trivial. La densité de flux molaire de vapeur d'eau ou des autres composés gazeux est proportionnelle au gradient de pression partielle au niveau des interfaces liquide-vapeur avec la membrane [1.38].

$$N_i = K_m \Delta P_i^m \quad [1.38]$$

Le gradient de pression partielle  $\Delta P_i^m$ , dépend des conditions de température et de la composition des liquides aux interfaces liquide-vapeur avec la membrane. Mais ces dernières peuvent être significativement différentes des conditions régnant au coeur des solutions. En

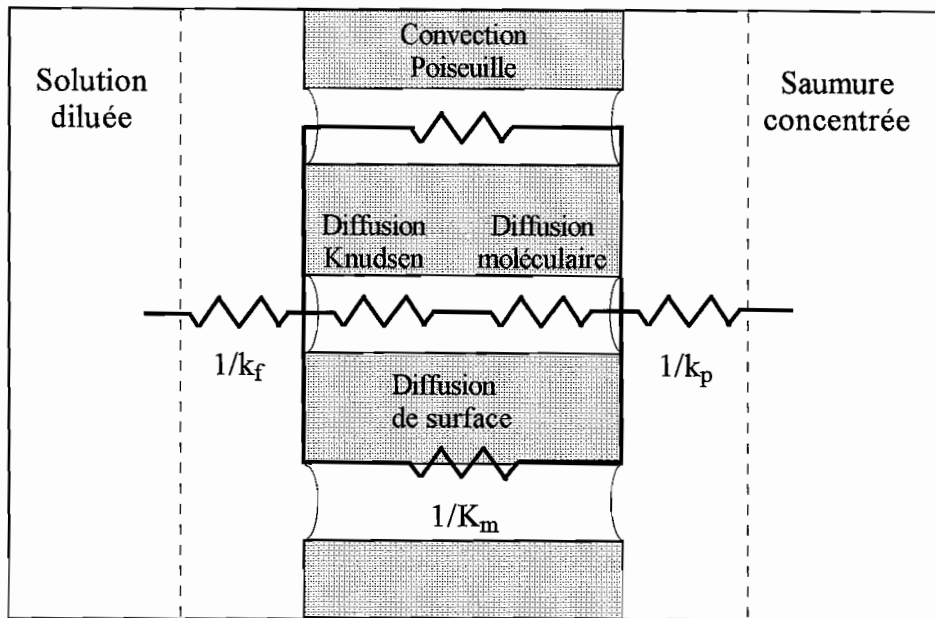
effet, l'activité et la température des solutions au voisinage de la membrane dépendent des propriétés de transfert de matière et de chaleur entre le coeur des solutions et les interfaces liquide-vapeur, et leur détermination passe par une résolution numérique plus ou moins compliquée. La valeur de la force motrice  $\Delta P_i^m$  est en réalité fonction de paramètres opératoires comme la composition et les propriétés de transport de matière et de chaleur des solutions, la température, les conditions de circulation des fluides elles-mêmes liées à la géométrie du module. Le coefficient de proportionnalité ou perméabilité membranaire  $K_m$  peut être estimé en supposant a priori un modèle de transfert de la vapeur d'eau en milieu poreux et à condition de connaître précisément les caractéristiques structurales de la membrane.

### 1.3.1. Les différentes résistances au transfert de matière

L'analogie avec les circuits électriques (figure I-20) est classiquement utilisée pour illustrer les différentes résistances au transfert de matière (DATTA *et al.* 1992, LAWSON et LLOYD 1997): la densité de flux est assimilée à un courant, le gradient de pression partielle à une différence de potentiel ; les résistances, en parallèle ou en série, sont attribuées aux différents mécanismes de transfert. On définit ainsi la perméabilité  $K$  comme l'inverse de la résistance totale au transfert de matière du procédé, à partir des différents coefficients de transfert dans la solution à concentrer ( $k_f$ ), dans la membrane ( $K_m$ ) et dans le perméat ( $k_p$ ) [1.39]. Dans certains cas, des résistances de surface dues au colmatage peuvent venir s'ajouter aux précédentes.

$$K = \frac{1}{1/k_f + 1/K_m + 1/k_p} \quad [1.39]$$

La présence de couches limites au voisinage de la membrane peut contribuer de manière significative à la résistance totale au transfert de matière. En effet, le mécanisme de la diffusion moléculaire en phase liquide dans la couche limite, constitue souvent l'étape limitante du procédé d'EO et de certaines configurations de DM. La résistance opposée au transfert de masse fait intervenir plusieurs mécanismes selon la pression de fonctionnement du système, la présence ou l'absence d'air dans les pores et enfin, selon la taille relative des pores de la membrane vis-à-vis de celle des molécules qui diffusent. La résistance liée au mécanisme de diffusion de Knudsen provient des collisions entre les molécules de gaz et les parois du pore, tandis que la résistance à la diffusion moléculaire en phase gazeuse, résulte des



**Figure I-20 :** Schéma des résistances au transfert de matière en EO.



collisions des molécules de gaz entre elles. La résistance dite de Poiseuille fait référence à un flux visqueux du type convectif. Enfin, le phénomène de diffusion de surface est en général négligeable en DM et en EO compte tenu de la faible affinité des polymères hydrophobes avec les molécules qui circulent. Toutefois, ces interactions peuvent devenir importantes dans le cas de membranes composites comportant une partie hydrophile (FUJII *et al.* 1992a).

La combinaison de ces différentes résistances varie d'un procédé à l'autre. En EO ou en DM par contact direct, les résistances en phase liquide comme en phase gazeuse doivent être prises en compte. Par contre, en présence de vide, comme c'est le cas en DM sous vide, le rayon des pores de la membrane devient très faible par rapport au libre parcours moyen des molécules qui diffusent. Par conséquent, les collisions entre les molécules de gaz et la paroi des pores sont beaucoup plus fréquentes que les collisions entre molécules. Dans ce cas, la résistance moléculaire dans la membrane est négligeable. De plus, le vide appliqué du côté du perméat empêche la formation d'une couche limite et la résistance de la couche de perméat au voisinage de la membrane peut être omise.

### **1.3.2. Le transfert de matière dans la membrane**

L'influence de la structure de la membrane sur la densité de flux de matière dépend du type de mécanisme qui gouverne le transport gazeux. Pour les trois mécanismes cités dans le paragraphe précédent - diffusion de Knudsen, diffusion moléculaire ou transport convectif de Poiseuille - la résistance au transfert de masse provient des collisions des molécules de gaz, soit entre elles soit avec les parois des pores. Il est possible de prédire lequel de ces mécanismes est prédominant, en comparant le rayon des pores au libre parcours moyen de la molécule qui diffuse.

#### **1.3.2.a. Libre parcours moyen des molécules de gaz**

Dans un grand volume de gaz pur, le libre parcours moyen  $\lambda$  d'une molécule est défini comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions successives. A partir de la théorie cinétique des gaz,  $\lambda$  s'exprime en fonction de la température, de la pression et du diamètre de collision de la molécule ( $\sigma$ ) (LAWSON et LLOYD 1997) [1.40].

$$\lambda = \frac{k_B T}{P \sqrt{2} \pi \sigma^2} \quad [1.40]$$

$k_B$  est la constante de Boltzman. On peut définir à partir de  $\lambda$  et du rayon moyen des pores de la membrane, le nombre caractéristique de Knudsen,  $K_n = \lambda/2r$ , dont la valeur délimite le domaine de validité des mécanismes de transport prédominants (GEANKOPLIS 1993) :

- si  $K_n = \lambda/2r \geq 10$ , les collisions entre molécules et parois des pores sont les plus fréquentes et c'est la *diffusion de Knudsen* qui régit le transfert des molécules ;
- si  $K_n = \lambda/2r \leq 0,01$  les collisions entre molécules de gaz sont les plus fréquentes. En présence d'air dans la membrane, on utilisera le modèle de la *diffusion moléculaire* à travers un film d'air stationnaire de l'épaisseur de la membrane, pour représenter le transfert de matière. Lorsque l'air est absent des pores, c'est le régime convectif de *Poiseuille* qui prédomine ;
- si  $0,01 \leq K_n \leq 10$ , plusieurs mécanismes peuvent coexister.

Quelques valeurs du libre parcours moyen de la molécule d'eau sont regroupées dans le tableau I-13 ; elles ont été calculées à l'aide de l'équation [1.40] pour une gamme de températures et de pressions correspondant aux applications de DM et d'EO. Si l'on considère un diamètre de pore typique de 0,2  $\mu\text{m}$ , on observe que  $K_n$  est compris entre 0,2 et 3,0 sur presque toute la gamme de pressions et de températures. Par conséquent, le régime de transfert de la vapeur d'eau dans ce type de membrane peut, a priori, prendre en compte une combinaison de plusieurs mécanismes, même lorsqu'un vide léger est appliqué. C'est à partir de pressions inférieures ou égales à 6 kPa que l'on semble passer en régime de Knudsen franc.

**Tableau I-13** : Libre parcours moyen  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) de la molécule de vapeur d'eau ( $\sigma = 2,7 \text{ \AA}$ ) dans des conditions de pression et de température correspondant au domaine d'application de l'EO et de la DM.

P (kPa)	T (°C)				
	20	30	40	50	60
6	2,083	2,154	2,225	2,296	2,367
20	0,625	0,646	0,667	0,689	0,710
60	0,208	0,215	0,222	0,230	0,237
101	0,123	0,128	0,132	0,136	0,140
350	0,036	0,037	0,038	0,039	0,041

### 1.3.2.b. Les trois modèles de transport de vapeur d'eau dans la membrane

#### Le modèle de la diffusion de Knudsen

Dans le modèle de la diffusion de Knudsen, la densité de flux molaire d'un constituant gazeux  $i$  est reliée à la différence de pression partielle transmembranaire par l'équation [1.41] :

$$N_i = K_m^{DK} \Delta P_i \quad \text{avec} \quad K_m^{DK} = \frac{1}{RT} \frac{2\varepsilon r}{3\chi\delta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad [1.41]$$

Le terme  $(8RT/\pi M_i)^{1/2}$  représente la vitesse moléculaire moyenne du constituant  $i$  et  $M_i$  sa masse molaire. Nous avons signalé jusque-là, le rôle de l'équilibre liquide-vapeur comme seule source de sélectivité dans le procédé. Cependant, dans le cas de la diffusion de Knudsen la membrane est aussi à l'origine d'une certaine sélectivité : les molécules les plus légères sont favorisées aux dépens des plus lourdes. Sarti *et al.* et Bandini *et al.* emploient par exemple le modèle de Knudsen en DM sous vide (6 kPa), pour représenter le transfert de l'eau pure et de composés organiques volatils en solution aqueuse - méthyl-terbutyl-ether (MTBE), benzène, éthanol - avec les membranes Celgard X-20 et TF200 (BANDINI et GOSTOLI 1992, SARTI *et al.* 1993). Les auteurs utilisent les effets combinés de Knudsen et de polarisation en concentration, pour prédire la composition du perméat en composés organiques volatils. De même, l'effet Knudsen lié à la sélectivité de la membrane pour les plus faibles masses molaires permet à Zakrzewska *et al.* d'expliquer les facteurs de séparation élevés obtenus lors du fractionnement d'eaux lourdes ( $H_2^{16}O/ H_2^{18}O$ ) par distillation sur membrane (ZAKRZEWSKA-TRZNADEL *et al.* 1996). Enfin Calabro *et al.* ajustent le modèle de Knudsen à l'aide de la tortuosité, sur une membrane plane en PVDF du type GVHP (cf. tableau I-5) dont la taille des pores est de 0,11  $\mu\text{m}$ , dans une étude sur la DM de jus de fruits désaérés (CALABRO *et al.* 1994).

#### Le modèle de la diffusion moléculaire

Lorsque le procédé fonctionne à pression atmosphérique, avec des liquides contenant de l'air dissout et pour des membranes dont la taille des pores est de l'ordre du dixième de micron, le mécanisme de transport de matière supposé prédominant est la *diffusion*

*moléculaire*. On considère dans ce cas la résistance opposée à la diffusion des molécules gazeuses, par le film d'air stagnant maintenu dans le support membranaire poreux. L'air, à l'instar de tout autre molécule de gaz, exerce une pression partielle aux interfaces liquide-vapeur de la membrane. L'hypothèse d'immobilité de la couche d'air repose sur la très faible solubilité de l'air dans l'eau, soit environ  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ , qui implique un flux d'air négligeable dans la membrane.

Le modèle de la diffusion d'un composé gazeux  $i$  dans l'air stagnant est donné par l'équation [1.42] (GEANKOPLIS 1993).

$$N_i = K_m^{\text{DM}} \Delta P_i \quad \text{avec} \quad K_m^{\text{DM}} = \frac{1}{RT} \frac{D_{i\text{-air}}^e}{\delta} \frac{P}{(P_a)_{\text{ml}}} \quad \text{et} \quad D_{i\text{-air}}^e = \frac{D_{i\text{-air}} \varepsilon}{\chi} \quad [1.42]$$

où  $(P_a)_{\text{ml}}$  est la moyenne logarithmique de la pression partielle de l'air dans la membrane,  $P$  la pression totale et  $D_{i\text{-air}}^e$  est la diffusivité effective tenant compte de la structure poreuse du polymère. Ainsi, la perméabilité  $K_m^{\text{DM}}$  est fortement dépendante de la pression partielle de l'air piégé à l'intérieur des pores. Même si le film d'air oppose la résistance principale au passage de la vapeur d'eau, la présence d'une structure poreuse traduite par le facteur  $\varepsilon/\chi$ , affecte la densité de flux, et ceci de deux manières différentes (LAWSON et LLOYD 1996b).

- les molécules ne diffusent qu'à travers le volume poreux, délimitant ainsi une aire spécifique de diffusion, proportionnelle au produit  $\varepsilon A$  de la porosité et de la surface totale de la membrane en contact avec les liquides ;
- les molécules se déplacent dans un chemin tortueux, dont la longueur est proportionnelle au produit de l'épaisseur de la membrane et de la tortuosité  $\delta\chi$ .

La diffusivité  $D_{i\text{-air}}$  du gaz  $i$  dans l'air est fonction de la pression et de la température dans la membrane. Des équations issues de diverses théories permettent de prédire les valeurs de  $D_{i\text{-air}}$  en fonction de  $P$  et  $T$  (GEANKOPLIS 1993). La plus utilisée est la méthode semi-empirique qui établit une relation de proportionnalité de  $D_{ij}$  avec l'inverse de la pression et une puissance  $b$  de la température [1.43]. Les valeurs de  $b$  pour le système eau-air varient selon les auteurs :  $b = 1,75$  pour Fuller *et al.* et  $2,334$  pour Bird *et al.* (SARTI *et al.* 1985). Les auteurs de travaux en DM utilisent la valeur  $b = 2,334$  (SARTI *et al.* 1985, BANDINI *et al.* 1991, BANAT et SIMANDL 1994, LAWSON et LLOYD 1996b). Cependant, Sarti *et al.* montrent que le choix de  $b$  a une influence négligeable sur la dépendance de la perméabilité membranaire  $K_m$  vis-à-vis de la température, dans le domaine considéré (SARTI *et al.* 1985).

$$D_{ij} \propto \frac{T^b}{P} \quad [1.43]$$

Le modèle de la diffusion moléculaire a été utilisé avec succès dans de nombreuses études de DM ; entre autres, en DM par contact direct (SARTI *et al.* 1985, BANDINI *et al.* 1991, LAWSON et LLOYD 1996b, SUDOH *et al.* 1997), en DM avec séparation d'air (KIMURA *et al.* 1987, GOSTOLI et SARTI 1989). Les études théoriques sur le transfert de matière en EO sont plus rares. L'équipe de Mengual *et al.* considère une perméabilité expérimentale  $C$ , donnée par l'équation  $N = C \Delta P^m = C' \Delta P^b$ , sans tenir compte du mécanisme de transfert gazeux (MENGUAL *et al.* 1993, GODINO *et al.* 1996a, GODINO *et al.* 1996b). Gostoli et Bandini estiment que le transfert de vapeur d'eau dans la membrane TF200 est gouverné par la diffusion moléculaire et trouvent un écart relatif de 12 % entre la valeur de perméabilité expérimentale et celle calculée à l'aide de l'équation [1.42] (GOSTOLI et BANDINI 1995, BANDINI et GOSTOLI 1995). Enfin, Schofield *et al.* ont étudié plus particulièrement la résistance introduite par la présence d'air dans la membrane en travaillant sur des solutions désaérées en DM. L'absence d'air se traduit par une augmentation de la densité de flux de vapeur d'eau d'environ 40 %. Mais si la désaération permet d'augmenter la perméabilité de la membrane d'un facteur 7, elle conduit parallèlement à une accentuation de la polarisation en température, réduisant la force motrice  $\Delta T$  d'un facteur 5 (SCHOFIELD *et al.* 1990b).

### Le modèle du flux visqueux ou de Poiseuille

En l'absence d'air à l'intérieur des pores de la membrane un flux purement convectif dit flux de Poiseuille dont la densité est donnée par l'équation [1.44], gouverne le transport de vapeur d'eau à condition que la taille des pores soit suffisamment grande et  $K_n \leq 0,01$ .

$$N_i = K_m^V \Delta P_i \quad \text{avec} \quad K_m^V = \frac{1}{RT} \frac{\varepsilon r^2}{8 \chi \delta} \frac{P_i}{\mu} \quad [1.44]$$

où  $\mu$  est la viscosité du gaz. On observe que la densité de flux visqueux est très dépendante de la structure poreuse du polymère puisqu'elle est proportionnelle au carré du rayon des pores.

Le modèle du flux visqueux peut s'appliquer à certains cas de DM sous vide pour lesquels les membranes ont une grande taille de pore, ou aux cas de DM de solutions désaérées (CALABRO *et al.* 1992).

### 1.3.2.c. La combinaison des différents modèles

L'utilisation individuelle des trois modèles décrits ci-dessus présente un inconvénient majeur, dans la mesure où les paramètres structuraux de porosité volumique  $\epsilon$ , d'épaisseur  $\delta$ , de tortuosité  $\chi$  et surtout de rayon des pores  $r$ , sont rarement connus avec précision. De plus, le rayon des pores spécifié par le fabricant correspond soit à un rayon maximum soit à un rayon moyen qui ne reflète en rien la distribution de la taille des pores. De fait, la situation la plus fréquente correspond à une distribution suffisamment large des rayons des pores pour que deux des trois mécanismes de transport coexistent.

Un modèle plus général permettant de représenter la densité de flux de matière à travers une structure poreuse est le *dusty gas model* (DGM) issu de la théorie de Stefan Maxwell (DATTA *et al.* 1992) : les particules de gaz sont transportées dans un milieu poreux, considéré comme un ensemble de particules immobiles dont la distribution est uniforme. Ce modèle, systématiquement utilisé par Lawson *et al.*, présente l'avantage d'intégrer des densités de flux de nature différente, aussi bien diffusifs  $N_i^D$ , que convectifs  $N_i^V$ . La densité de flux totale est donnée par  $N_i = N_i^D + N_i^V$ , [1.45]-[1.47] (LAWSON 1995, LAWSON et LLOYD 1997).

$$N_i^D = \frac{N_i^{DK}}{D_i^{eK}} + \frac{\sum_{j \neq i=1}^n P_j N_i^{DM} - P_i N_j^{DM}}{D_{ij}^{eo} \nabla P_i} \quad N_i^V = -\frac{1}{RT} \frac{P_i B_o}{\mu} \nabla P_i \quad [1.45]$$

$$D_i^{eK} = K_o \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad D_{ij}^{eo} = K_1 P D_{ij} \quad [1.46]$$

$$K_o = \frac{2\epsilon r}{3\chi}, \quad K_1 = \frac{\epsilon}{\chi} \quad \text{et} \quad B_o = \frac{\epsilon r^2}{8\chi} \quad [1.47]$$

où  $N_i^{DK}$  correspond à la densité de flux diffusif de Knudsen et  $N_i^{DM}$  à la diffusion moléculaire. Le gradient de pression  $-\nabla P_i$  peut être remplacé par sa valeur finie  $\Delta P_i / \delta$ . Ainsi, le transport de vapeur d'eau dans l'air contenu par une membrane poreuse, s'exprime par l'équation [1.48] à l'aide de la combinaison des deux mécanismes de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen.

$$N_i = \frac{-1}{RT} \left[ \frac{1}{D_i^{eK}} + \frac{P_j}{D_{ij}^{eo}} \right]^{-1} \frac{\Delta P_i}{\delta} \quad [1.48]$$

Schofield *et al.* utilisent cette combinaison des deux mécanismes de diffusion pour modéliser le transport de vapeur d'eau dans des membranes classiques 1EPP, 2EPP et Durapore (cf. tableau I-5) employées dans des applications de DM (SCHOFIELD *et al.* 1987). En effet, les valeurs issues du simple mécanisme de diffusion moléculaire conduisent à une surestimation de la perméabilité de 50 à 100 %. Lawson et Gryta *et al.* appliquent ce même modèle des diffusions combinées dans des expériences de DM par contact direct (LAWSON et LLOYD 1996b, GRYTA *et al.* 1997b). Enfin, Hogan travaille en EO avec deux types de fibres creuses en PP dont le diamètre des pores est respectivement de 0,22 et 0,02  $\mu\text{m}$ , et considère à la fois, diffusion de Knudsen et diffusion moléculaire (HOGAN 1996). La comparaison entre la perméabilité théorique calculée à partir de l'équation [1.48] et la perméabilité mesurée par EO, donne des écarts relatifs importants qu'il attribue au manque de données expérimentales précises sur la morphologie de la membrane.

De la même manière, un état de transition entre diffusion de Knudsen et flux visqueux a permis à certains chercheurs d'expliquer les transferts de matière dans des études de DM (LAWSON 1995, LAWSON et LLOYD 1996a). Cependant, l'application du DGM suppose la connaissance des paramètres structuraux  $K_0$ ,  $K_1$  et  $B_0$  qui doivent être mesurés expérimentalement par des essais de perméation gazeuse. Lawson *et al.* proposent une méthode basée sur la perméation de gaz non condensables comme l'azote ou l'hydrogène pour mesurer ces paramètres (LAWSON 1995). Un modèle semi-empirique de transition entre les régimes de Knudsen et de Poiseuille a été développé par Schofield *et al.* (SCHOFIELD 1989, SCHOFIELD *et al.* 1990a, SCHOFIELD *et al.* 1990b) : en partant du constat que  $N_i^V \propto P_i \Delta P_i$  et  $N_i^{DK} \propto \Delta P_i$ , où  $P_i$  est la pression moyenne du gaz à l'intérieur de la membrane, Schofield *et al.* obtiennent la relation [1.49] à partir de corrélations tirées des résultats expérimentaux (SCHOFIELD *et al.* 1990a).

$$N_i = a P^b \Delta P_i \quad [1.49]$$

où  $P = P/P_{\text{ref}}$  est un nombre sans dimension,  $a$  représente la perméabilité de la membrane à la pression de référence  $P_{\text{ref}}$  et  $b$  est une mesure de la résistance prédominante ;  $b$  prend la valeur 1 lorsque le transfert de matière est limité par un flux visqueux, et 0 lorsque le mécanisme de diffusion de Knudsen prédomine. Schofield *et al.* montrent ainsi que pour la plupart des membranes commerciales les deux mécanismes de Poiseuille et de Knudsen jouent un rôle déterminant dans le transfert de vapeur d'eau de solutions désaérées, évaporées par DM sous vide ou par contact direct.

On rencontre dans certains travaux de DM des modèles directement issus de la théorie de Stefan Maxwell : Gostoli *et al.* établissent ainsi les équations de transport de la vapeur d'eau et de l'éthanol diffusant dans une couche d'air stagnant et obtiennent une première estimation des densités de flux d'eau et d'alcool en utilisant des équations de « pseudo diffusion binaire » (GOSTOLI et SARTI 1989). Enfin la théorie des processus irréversibles permet à Banat *et al.* d'intégrer dans le modèle de densité de flux, un terme de couplage du transfert de matière au transfert de chaleur (BANAT et SIMANDL 1994).

Nous avons récapitulé dans le tableau I-14 l'effet des paramètres opératoires de pression et de température ainsi que l'effet des paramètres structuraux, dans les modèles de transport gazeux les plus couramment utilisés en EO et en DM.

**Tableau I-14 :** Récapitulation des régimes de transport de matière en phase gazeuse dans la membrane et de l'influence des paramètres de pression et température et des paramètres de structure.

Nombre de Knudsen et conditions opératoires	Régime de transport	Effet P et T	Effet structure
$10 \leq K_n$	Diffusion de Knudsen [1.41]	$K_m^{DK} \propto 1/\sqrt{T}$	$K_m^{DK} \propto 2 \varepsilon r / 3 \chi \delta$
$0,01 \leq K_n \leq 10$ EO, $P \geq P_{atm}$ DM sous vide $P \leq P_{atm}$	Transition diffusion de Knudsen / diffusion moléculaire [1.48] Transition diffusion de Knudsen / convection Poiseuille		
$K_n \leq 0,01$ EO $P \geq P_{atm}$ DM sous vide $P \leq P_{atm}$	Diff. moléculaire [1.42], [1.43] Convection Poiseuille [1.44]	$K_m^{DM} \propto T^{b-1} / (P_a)_{ml}$ $K_m^V \propto P_i(T)/T$	$K_m^{DM} \propto \varepsilon / \chi \delta$ $K_m^V \propto \varepsilon r^2 / 8 \chi \delta$

### I.3.3. Transfert de matière dans les solutions et polarisation en concentration

#### I.3.3.a. Définition de la polarisation en concentration

Les profils des fractions molaires de l'eau au coeur des solutions  $x_{wf}^b$ ,  $x_{wp}^b$ , et à l'interface des solutions avec la membrane  $x_{wf}^m$ ,  $x_{wp}^m$ , sont représentés sur la figure I-21 : l'évaporation de la solution diluée provoque une diminution de la teneur en eau au voisinage de la membrane, tandis que la concentration en soluté augmente du coeur de la solution vers



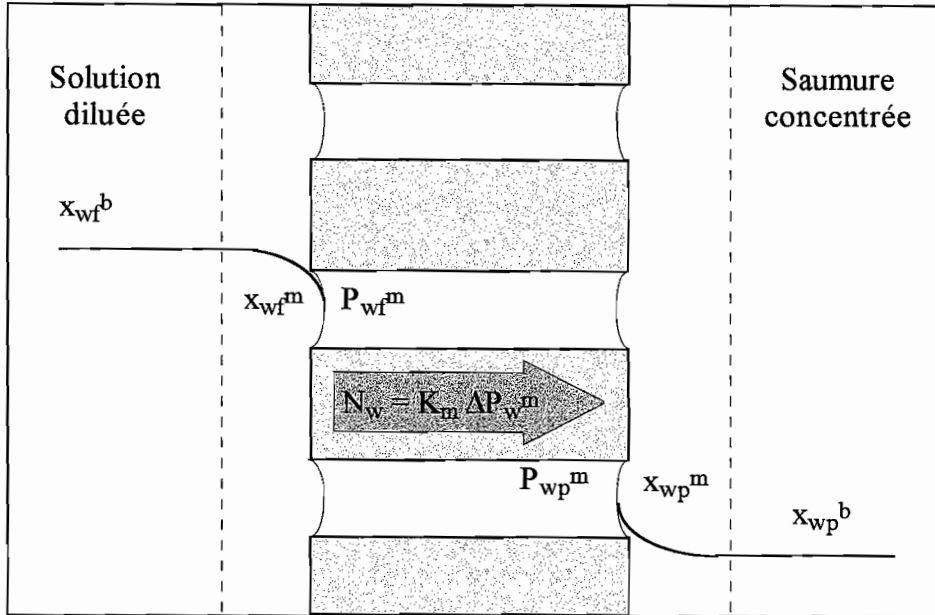


Figure I-21 : Schéma du phénomène de polarisation en concentration en EO

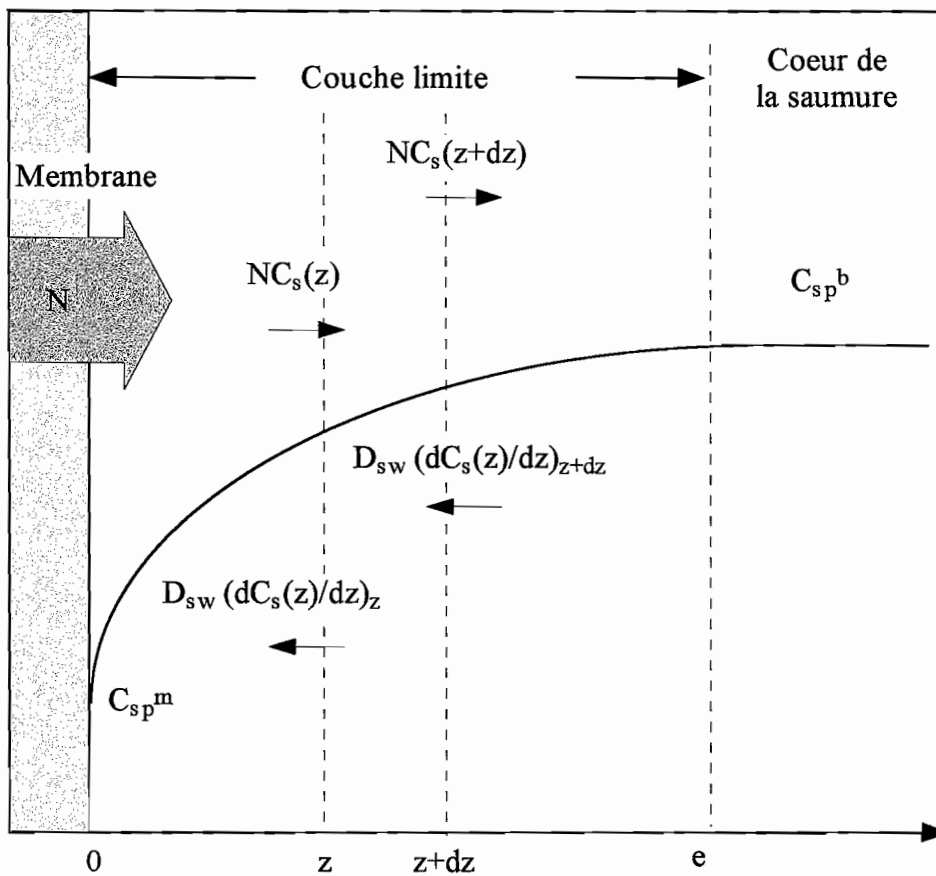


Figure I-22 : Transfert de matière dans la couche de polarisation en concentration dans la saumure.

l'interface liquide-vapeur. Ce phénomène, appelé *polarisation en concentration* se traduit dans la solution diluée, par une pression de vapeur d'eau au voisinage de la membrane  $P_{wf}^m$ , inférieure à celle qu'on aurait au coeur de la solution  $P_{wf}^b$ . De la même manière, la condensation du côté de la saumure se traduit par une dilution conduisant à des teneurs en eau et des pressions de vapeur plus élevées au voisinage de la membrane  $x_{wp}^m, P_{wp}^m$ , qu'au coeur de la solution  $x_{wp}^b, P_{wp}^b$ .

Le phénomène de polarisation en concentration est habituellement modélisé à partir d'une couche liquide stationnaire bordant la membrane, et à travers laquelle diffusent les molécules de soluté. La figure I-22 représente le cas de la couche de saumure diluée d'épaisseur  $e$ , de concentration molaire en sel  $C_{sp}^m$  et  $C_{sp}^b$ , respectivement à l'interface avec la membrane et au coeur de la solution. La différence de concentration entre la membrane et le coeur de la saumure induit un flux diffusif de solutés qu'on exprime selon la loi de Fick -  $D_{sw}dC_s(z)/dz$ , et qui s'oppose au flux convectif  $N_wC_s(z)$  lié au transport de solvant. On établit le bilan des densités de flux de matière dans le film de liquide compris entre  $z$  et  $z + dz$ . A l'état stationnaire, les flux entrants  $N_wC_s(z) - D_{sw} (dC_s(z)/dz)_{z+dz}$  sont égaux aux flux sortants  $N_wC_s(z + dz) - D_{sw} (dC_s(z)/dz)_z$  et on obtient l'équation différentielle [1.50] :

$$-D_{sw} \frac{d^2C_s}{dz^2} = N_w \frac{dC_s}{dz} \quad [1.50]$$

L'équation [1.51] s'intègre sur l'épaisseur de la couche pour donner l'équation [1.51] :

$$\ln(C_{sp}^b/C_{sp}^m) = \frac{N_w}{k_p} \quad \text{avec} \quad k_p = \frac{D_{sw}}{e} \quad [1.51]$$

Le terme  $k_p$  ( $m.s^{-1}$ ) désigne le coefficient de transfert de matière du soluté dans la couche de polarisation bordant la membrane du côté du perméat. Le même raisonnement s'applique du côté de la solution diluée sur l'autre face de la membrane pour définir  $k_f$ .

### I.3.3.b. Les coefficients de transfert de matière

Pour une espèce donnée, le coefficient de transfert de matière dépend des propriétés physiques de la solution (masse volumique, viscosité, coefficient de diffusion) et des conditions hydrodynamiques du système. Ces coefficients peuvent être déterminés expérimentalement à condition de disposer d'un module dont la géométrie est facile à

caractériser, et d'un outil de résolution numérique permettant d'estimer les conditions de concentration au voisinage de la membrane. Un autre moyen d'estimer les coefficients  $k_f$  et  $k_p$ , consiste à utiliser des corrélations disponibles dans la littérature pour certaines géométries de modules et dans des conditions hydrodynamiques définies. Par analogie aux transferts de chaleur, le coefficient de transfert de matière en phase liquide  $k_L$  peut être relié empiriquement aux différents paramètres hydrodynamiques du système par l'intermédiaire du nombre de Sherwood [1.52] (MAUREL 1993).

$$Sh = b_1 Re^{b_2} Sc^{b_3} \quad [1.52]$$

avec Sh, nombre de Sherwood  $Sh = k_L d_h / D_{sw}$

Re, nombre de Reynolds  $Re = d_h u \rho / \mu$

Sc, nombre de Schmidt  $Sc = \mu / \rho D_{sw}$

$b_1, b_2$  et  $b_3$  coefficients déterminés expérimentalement.

**Tableau I-15 :** Exemples de corrélations empiriques entre le coefficient de transfert de matière  $k_L$  et les nombres de Reynolds ( $Re$ ) et de Schmidt ( $Sc$ ) via le nombre de Sherwood ( $Sh$ ) (MAUREL 1993).

Auteurs	$b_1$	$b_2$	$b_3$	Conditions hydrodynamiques
<b>Régime turbulent : <math>Sh = b_1(Re)^{b_2}(Sc)^{b_3}</math></b>				
Chilton et Colburn	0,023	0,80	0,33	$Sc > 1000$ $Sc > 10$ $Re > 3000$
Harriot et Hamilton	0,0096	0,913	0,346	
Levich	0,015	0,88	0,33	
Dworak et Wendt	0,011	0,9	0,33	
Sherwood <i>et al.</i>	0,023	0,33	0,33	
Calderbank et Young	0,082	0,69	0,33	
<b>Régime laminaire : <math>Sh = b_1(Re d_h/L)^{b_2}(Sc)^{b_3}</math></b>				
Bird <i>et al.</i>	1,86	0,33	0,33	$100 < Re$ $Sc d_h/L < 5000$
Grober <i>et al.</i>	0,664	0,50	0,33	
Porter	1,62	0,33	0,33	
Blatt <i>et al.</i>	1,18	0,33	0,33	
Probstein <i>et al.</i>	1,31	0,33	0,33	

Le nombre de Sherwood donne une mesure de l'importance de la convection par rapport à la diffusion. Quelques exemples de coefficients  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  qui ont été déterminés pour des géométries et des conditions hydrodynamiques différentes, sont regroupés dans le tableau I-15 (MAUREL 1993). En régime turbulent ( $Re > 4000$ ), on utilise généralement la relation [1.52]. Dans le cas d'un écoulement laminaire, le coefficient de transfert de matière peut être déterminé si l'on suppose que le profil parabolique de vitesse est établi dès l'entrée dans le module membranaire, et que le profil de concentration évolue le long de la membrane. Un facteur  $d_h/L$ , prenant en compte la longueur  $L$  d'établissement du régime laminaire, est introduit dans l'équation [1.52] pour corriger le nombre de Reynolds sous la forme  $(Re d_h/L)^{b_2}$  (MAUREL 1993). Un terme correctif de viscosité peut être introduit dans la corrélation [1.52] sous la forme  $(\mu^b/\mu^m)^{b_4}$  avec généralement  $b_4 = 0,14$ .

### I.3.3.c. Les corrélations utilisées dans les travaux de DM et d'EO

Quelques auteurs ont utilisé des corrélations pour estimer les coefficients de transfert de matière dans des systèmes de DM et d'EO. Certains d'entre eux ont déterminé expérimentalement les coefficients de la corrélation ; d'autres ont choisi des corrélations déjà connues, qu'ils ont estimées appropriées à la géométrie du module, et aux conditions hydrodynamiques du système. Le tableau I-16 rassemble les principales corrélations rencontrées dans les publications de DM et d'EO. Nous avons aussi mentionné dans ce tableau, les valeurs de  $k_L$  rapportées par les différents auteurs, à titre indicatif d'un ordre de grandeur. La méthode d'estimation des coefficients de transfert de matière à l'aide de corrélations peut introduire des erreurs expérimentales relativement importantes, d'environ 10 % (LAWSON et LLOYD 1996a) à 20 % (BANDINI et GOSTOLI 1992).

La comparaison entre les résultats de coefficients de transfert de matière publiés par les différents auteurs est délicate dans la mesure où chacun opère avec des modules et des solutions différentes : les valeurs de  $k_L$  présentées dans le tableau I-16 peuvent varier d'un facteur 1000. Dans le cas de Mengual *et al.*, il est clair que la résistance majeure au transfert de matière se situe dans les solutions (MENGUAL *et al.* 1993). Par contre, Hogan compare les résistances au transfert de matière des solutions et de la membrane, pour des configurations axiales de fibres creuses en PP (HOGAN 1996) : d'une part, il obtient pour la

**Tableau I-16 : Corrélations utilisées dans différents travaux de DM et d'EO pour estimer les coefficients de transfert de matière en phase liquide ( $k_L$ ) dans la solution à concentrer ( $k_f$ ) et dans la solution saline ou perméat ( $k_p$ ).**

Auteur	Corrélation	Type <sup>(1)</sup>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	$k_L^{(3)}$ ( $10^{-5}$ m.s <sup>-1</sup> )	Conditions
<b>Cylindres agités<sup>(2)</sup></b>							
Mengual <i>et al.</i> 93 (EO)	$k_p = b_1 + b_2\omega^{b_3}$	exp	-	-	1,09 ± 0,17	$k_p = 54$ à $78.10^{-3}$	$\omega = 0$ à 350 tpm eau-NaCl 0,5 à 5 M
Gostoli <i>et al.</i> 95 (EO)	[1.52] $k_{Ef}/k_{Bf} = (D_{Ew}/D_{Bw})^{2/3}$	exp	-	-	-	$k_{Ef} = 5,0$ $k_{wf} = 0,27$ à $0,73$	E : eau-éthanol, B : eau-acide benzoïque, $\omega \equiv 1100$ tpm
Nguyen <i>et al.</i> 91 (EO) <sup>(4)</sup>	$k_f = b_2\omega^{b_3}$	théo	-	-	0,62	$k_{Af} = 10^4$	A : acétaldéhyde, acétate d'éthyle, éthanol
Zhang <i>et al.</i> 85 (EO)	[1.52]	exp	1,86	0,33	0,33	$k_{Af} = 0,17; 0,19; 0,37$	A : NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, 1 à 20.10 <sup>-3</sup> M
Bandini <i>et al.</i> 92 (DM sous vide)	$k_f = b_2Q_r^{b_3}$ <sup>(5)</sup>	exp	-	4,02.10 <sup>-5</sup>	0,38	$k_{Ef} = 3,5$ à $7,6$	E : eau-éthanol 5 % p/p
Sudoh <i>et al.</i> 97 (DM)	[1.52]	exp théo	2,0	0,483	0,33	-	$\omega = 200$ à 800 tpm eau - LiBr 0 à 55 % p/p
<b>Flux tangentiel</b>							
Tomaszewska <i>et al.</i> 95 (DM)	[1.52]	théo	1,86	0,38	0,38	-	-
<b>Fibres creuses</b>							
Costello <i>et al.</i> 97 (DM/EO)	[1.52]	exp	0,96-0,456 <sub>h</sub> <sup>(6)</sup>	0,55	0,33	$k_{of} = 17,5$	O : oxygène $50 < Re < 400$
Hogan 96 (EO)	[1.52]	théo	ext <sup>(7)</sup> 1,62 int <sup>(7)</sup> 1,86	0,33	0,33	-	ext : eau-saccharose 0 à 70 % p/p, int : eau-CaCl <sub>2</sub> 26 à 40 % p/p
<b>Tubulaire</b>							
Lawson <i>et al.</i> 96a (DM sous vide)	[1.52]	exp	0,023	0,33	0,33	$k_{wf} = 6,6$ à $7,4$	eau, eau-NaCl 2 et 4 % p/p

(1) détermination expérimentale (exp) ou théorique (théo)

(2)  $\omega$  vitesse de rotation de l'agitateur en tours par minute (tpm)

(3)  $k_f$  coefficient de transfert de matière du constituant i dans la solution à concentrer

(4) cas d'un capteur à membrane hydrophobe utilisé pour le contrôle de la fermentation

(5) Q, débit de recirculation de la solution (l.min<sup>-1</sup>)

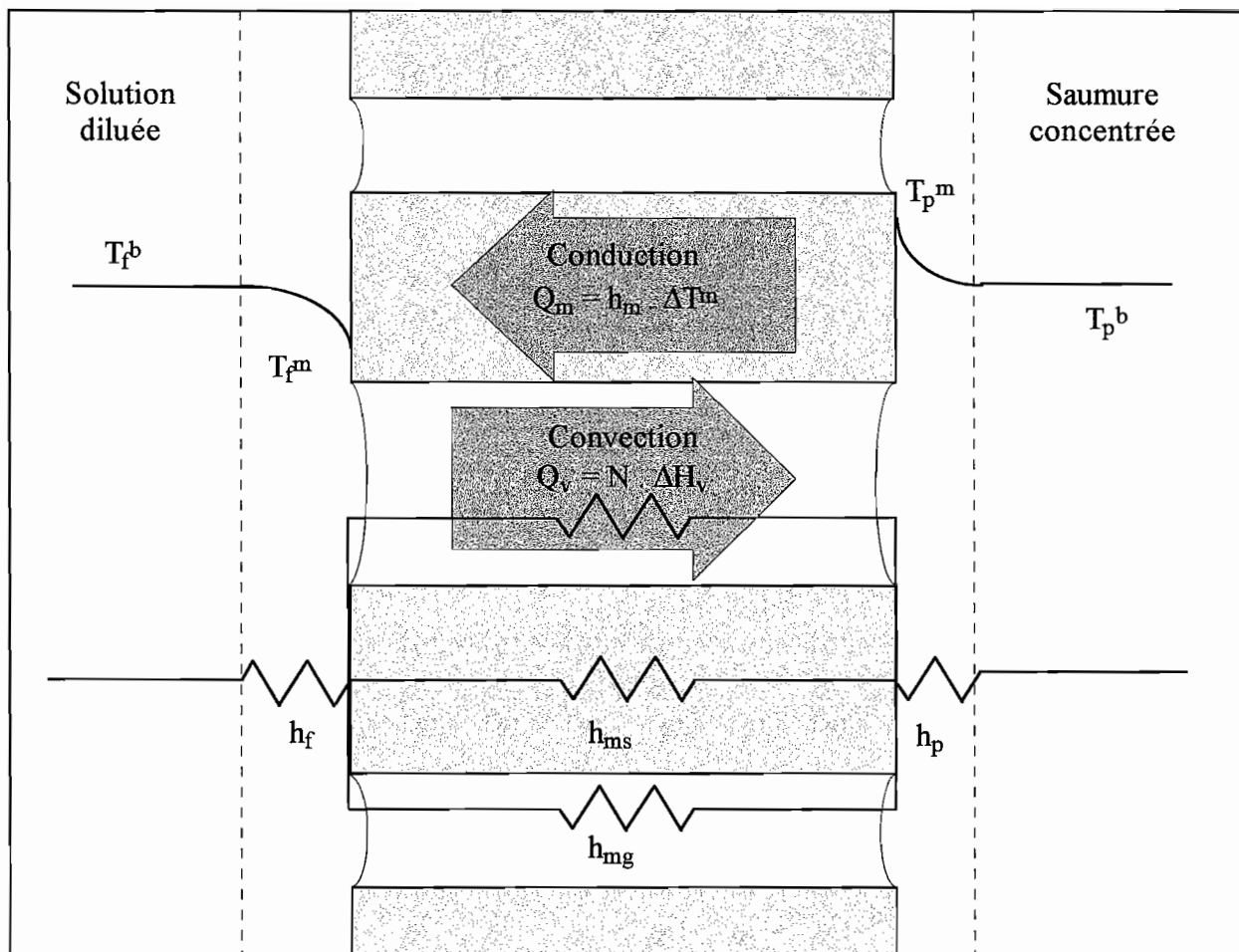
(6)  $\theta_h$ , angle des fibres enroulées en hélice autour d'un axe (°)

(7) ext<sup>(7)</sup> extérieur de la fibre creuse (ext) ; int<sup>(7)</sup> intérieur de la fibre creuse (int).

saumure ( $\text{CaCl}_2$  32 % p/p), des valeurs de  $k_p$  environ 40 fois supérieures aux valeurs de  $K_m$ , ce qui signifie que la résistance de la saumure est négligeable par rapport à celle de la membrane. D'autre part, l'auteur montre qu'en évaporant une solution de sucre à l'aide de cette saumure, la résistance de la solution sucrée représente seulement 20 % de la résistance totale à 60°Brix, et au maximum 50 % à 72°Brix. En configuration hélicoïdale, la résistance de la solution de sucre est réduite à 6 % maximum. Dans ces conditions, l'optimisation du procédé devrait passer, à terme, par une amélioration de la perméabilité membranaire. Ainsi, l'étude du phénomène de polarisation en concentration conduit les chercheurs à des résultats très disparates qui ont pourtant un impact fondamental sur les choix à réaliser pour optimiser les variables du procédé, à savoir un choix de géométrie de module et de type de membrane adaptés à la nature des solutions à concentrer.

#### I.4. MODELISATION DU TRANSFERT DE CHALEUR

L'étude du transfert de chaleur constitue l'essentiel des travaux de recherche en DMCD. En effet, la différence de pression partielle étant générée par une différence de température de part et d'autre de la membrane, les échanges thermiques prennent une importance majeure dans le procédé. En revanche, le procédé d'EO, a priori considéré comme isotherme, n'a fait l'objet d'aucune étude fondamentale concernant l'aspect thermique. L'évaporation provoque un refroidissement de la solution diluée tandis que la condensation réchauffe la solution concentrée à l'interface liquide-vapeur (figure I-23). Il en résulte une différence de température qui tend à diminuer la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane. Les échanges de chaleur sensible liés à la présence d'un gradient de température sont la plupart du temps négligés en EO (MENGUAL *et al.* 1993, BANDINI et GOSTOLI 1995). L'amplitude de ce phénomène et surtout son impact sur le transfert de matière restent méconnus, et les résultats publiés par certains auteurs sont contradictoires (KUNZ *et al.* 1996). Une discussion sera consacrée aux effets relatifs des gradients de concentration et de température sur la densité de flux de matière, au paragraphe I.5.



*Figure I-23 : Schéma des résistances au transfert de chaleur en EO*

### I.4.1. Les différentes résistances au transfert de chaleur

Le principe de la séparation en EO repose sur des changements de phase ; les chaleurs latentes d'évaporation et de condensation doivent être transférées du coeur des solutions vers les interfaces liquide-vapeur avec la membrane. De même que pour le transfert de matière, les résistances au transfert de chaleur peuvent être représentées par analogie aux circuits électriques (figure I-23). Les résistances sont définies comme l'inverse des coefficients de transfert de chaleur des différentes composantes du système, à savoir : la solution diluée ( $1/h_f$ ) ou concentrée ( $1/h_p$ ), la membrane ( $1/h_m$ ), elle même décomposée en plusieurs éléments, le polymère solide ( $1/h_{ms}$ ) et le gaz contenu dans les pores du polymère ( $1/h_{mg}$ ) par exemple l'air et la vapeur d'eau.

En premier lieu, la chaleur doit être transportée du coeur de la solution diluée à la température  $T_f^b$ , vers la surface de la membrane  $T_f^m$ , à travers une couche de *polarisation en température*, avec un flux de chaleur  $Q = h_f \Delta T_f$ . A l'interface liquide-vapeur, la solution s'évapore et la chaleur est transportée à travers la membrane avec un flux  $Q_v = N \Delta H_v$ , où  $N$  est la densité de flux de matière et  $\Delta H_v$  la chaleur latente molaire de vaporisation. La présence d'une différence de température de part et d'autre de la membrane induit un flux de chaleur conductif dans l'ensemble du matériau membranaire  $Q_m = h_m \Delta T^m$ . Le flux total de chaleur à travers la membrane est donné par  $Q = Q_v + Q_m$ . Enfin, à l'interface de la membrane avec la saumure, la condensation dégage de la chaleur, transportée à travers la couche limite avec un flux de chaleur  $Q = h_p \Delta T_p$ . Le bilan thermique dans les différentes phases du système est exprimé dans la relation [1.53], et le coefficient de transfert de chaleur total  $H$  est donné par l'équation [1.54].

$$Q = h_f(T_f^b - T_f^m) = N \Delta H_v + h_m(T_f^m - T_p^m) = h_p(T_p^m - T_p^b) \quad [1.53]$$

$$Q = H \Delta T^b \quad \text{avec} \quad H = \left[ \frac{1}{h_f} + \frac{1}{h_m + N \Delta H_v / \Delta T^m} + \frac{1}{h_p} \right]^{-1} \quad [1.54]$$

L'équation [1.54] représente le cas général où un gradient de température est appliqué entre les deux solutions. Dans le cas particulier de l'EO, les deux solutions ont la même température à cœur et on considère l'état stationnaire pour lequel la chaleur latente de changement de phase est intégralement retransmise à la solution diluée par conduction dans la membrane. Lorsque  $T_f^b = T_p^b$  la relation [1.53] permet d'estimer les conditions de température aux interfaces liquide-vapeur avec la membrane [1.55].



$$\Delta T^m = T_p^m - T_f^m = \frac{N \Delta H_v}{h_m + [1/h_f + 1/h_p]^{-1}} \quad [1.55]$$

Le bilan thermique du système révèle la différence fondamentale entre DMCD et EO. En DMCD, les termes  $Q_v$  et  $Q_m$  s'additionnent, et la conduction de chaleur dans la membrane est considérée comme une perte, dans la mesure où elle tend à augmenter la polarisation en température au détriment de la densité de flux de matière. Les pertes de chaleur typiques en DMCD représentent 20 à 40 % de la quantité de chaleur totale nécessaire pour évaporer l'eau des solutions diluées (SCHOFIELD *et al.* 1990b, LAWSON et LLOYD 1996b). En EO au contraire, les termes  $Q_v$  et  $Q_m$  se soustraient (JOHNSON *et al.* 1989). Par conséquent, les membranes très conductrices sont avantageuses puisqu'elles permettent de réduire l'écart de température dû aux changements de phase et permettent ainsi une restitution quasi totale de la chaleur latente de vaporisation à la solution diluée.

#### 1.4.2. Le transfert de chaleur dans la membrane

Deux mécanismes parallèles gouvernent le transport de chaleur dans la membrane : la conduction dans le polymère et dans le mélange gazeux contenu dans les pores, et la convection de la chaleur latente de vaporisation associée au transfert de matière. On estime généralement la conductivité thermique de la membrane ( $k_m^T$ ) à l'aide de l'équation [1.56] :

$$k_m^T = \varepsilon k_{mg}^T + (1 - \varepsilon)k_{ms}^T \quad [1.56]$$

Le coefficient de transfert de chaleur  $h_m$  associé à la membrane est donné par  $h_m = k_m^T/\delta$ . La validité de l'expression [1.56] a été vérifiée par plusieurs auteurs qui ont comparé des valeurs expérimentales aux valeurs calculées de  $h_m$  avec une précision parfois excellente (SCHOFIELD 1989, FUJII *et al.* 1992a, BANDINI et GOSTOLI 1995).

La conductivité thermique de la vapeur d'eau et de l'air dépendent linéairement de la température selon la relation [1.57] où la température  $T$  est exprimée en °C (LAWSON et LLOYD 1997).

$$k_{eau}^T = 2,72 \cdot 10^{-3} + 5,71 \cdot 10^{-5}T \quad \text{et} \quad k_{air}^T = 2,72 \cdot 10^{-3} + 7,77 \cdot 10^{-5}T \quad [1.57]$$

Ainsi, des membranes classiques en PP ou en PTFE contenant un mélange équimolaire d'eau et d'air, auront une conductivité thermique moyenne comprise entre 0,05 et 0,08  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ,

pour des porosité de 60 à 80 %. Les gaz étant en général 10 fois moins conducteurs que les polymères, la porosité est un facteur déterminant pour la conductivité thermique des membranes employées dans les procédés de DM et d'EO [1.53]. Une porosité élevée tend à diminuer les propriétés d'échangeur thermique de la membrane, ce qui est favorable au procédé de DMCD mais défavorable à l'EO. Rappelons que le coefficient de transfert de chaleur  $h_m$  est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane, de même que la densité de flux de matière  $N$ . C'est pourquoi, l'épaisseur de la membrane n'intervient pas dans le bilan des échanges thermiques. Enfin, la présence d'un support membranaire peut aussi introduire une résistance supplémentaire au transfert de chaleur entre la solution et la membrane et augmenter ainsi la polarisation en température : Gryta *et al.* indiquent une réduction de 50 % du flux de chaleur du coeur de la solution vers la membrane, en présence d'un support en polyamide de porosité 58 %, dans un module plan à flux tangentiel (GRYTA *et al.* 1997b).

Pour le transfert de la chaleur sensible à travers la membrane, certains auteurs ont étudié la contribution de la convection associée au transfert de la vapeur d'eau en DM, selon un gradient de température négatif (SCHOFIELD 1989, GOSTOLI et SARTI 1989). Schofield montre que le transfert convectif de chaleur représente au maximum 6 % du transfert conductif et peut donc être négligé dans les applications de DM par contact direct et a fortiori dans les applications d'EO (SCHOFIELD 1989).

### 1.4.3. Le transfert de chaleur dans les solutions

La résistance majeure au transfert de chaleur en DM, provient souvent des couches liquides adjacentes à la membrane et associées au phénomène de polarisation en température qui a fait l'objet de nombreux travaux. L'amplitude de la résistance au transfert de chaleur des couches liquides par rapport à la résistance totale est généralement donnée par le coefficient de polarisation en température  $\Theta$  [1.58] :

$$\Theta = \frac{T_f^m - T_p^m}{T_f^b - T_p^b} \quad [1.58]$$

Des coefficients proches de l'unité indiquent une bonne conception du module de DM dans lequel le transfert de masse et non de chaleur constituera le phénomène limitant. Des valeurs élevées de  $\Theta$  de l'ordre de 0,65 sont obtenues par Schofield *et al.* pour des modules dont les coefficients  $h_f$  et  $h_p$  sont de  $2400 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (SCHOFIELD *et al.* 1987). Les meilleurs

**Tableau I-17 : Exemples de corrélations employées dans divers travaux de DM pour déterminer les coefficients de transfert de chaleur  $h_L$  en phase liquide.**

Auteur	Corrélation	Type <sup>(1)</sup>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>5/6</sub>	$h_L$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b>Cylindres agités</b>							
Bandini <i>et al.</i> 92 (DM sous vide)	$h_f = k_f (k^T / D_{sw}) (Pr/Sc)^{b_3}$	exp			0,33		3000 à 6000
Saavedra <i>et al.</i> 92 (DM sous vide)	$h_f \propto Re^{b_2}$	exp		0			
Sudoh <i>et al.</i> 97 (DM)	[1.59]	exp / théo	2,0	0,483	0,33		
<b>Flux tangentiel</b>							
Kimura 87 (DM)	[1.59] [1.59] avec correction $d_f/L$	théo	0,023 1,62	0,875 0,33	0,25 0,33		
Tomaszewska <i>et al.</i> 95 (DM)	[1.59]	exp	0,298	0,646	0,316		300 à 2000
Gryta <i>et al.</i> 97 (DM)	[1.61]	exp	0,74	0,20	0,30	0,10	225
<b>Fibres creuses</b>							
Sarti <i>et al.</i> 93 (DM sous vide)	[1.60]	exp	3,66	0,0668	0,04	0,67	5000
<b>Tubulaire</b>							
Lawson <i>et al.</i> 96a (DM sous vide)	[1.59]	exp	0,023	0,80	0,33		6200 à 10000

(1) détermination expérimentale (exp) ou théorique (théo)

coefficients  $\Theta$ , rapportés par Lawson *et al.*, atteignent des valeurs de 0,80 à 0,85 grâce à la conception d'un nouveau module dont les coefficients de transfert de chaleur sont de l'ordre de  $10000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  (LAWSON et LLOYD 1996a).

Les coefficients de transfert de chaleur  $h_L$  côté liquide sont estimés dans la majorité des travaux, à l'aide de corrélations empiriques analogues à celles du transfert de matière. Nous avons rassemblé dans le tableau I-17, les principales relations utilisées dans des études de DM. Le nombre de Nusselt (Nu), équivalent du nombre de Sherwood, permet de relier le coefficient de transfert de chaleur à la conductivité thermique  $k^T$  du liquide. Ce nombre est corrélé aux nombres sans dimension de Reynolds (Re) et de Prandtl (Pr), qui intègrent l'hydrodynamique du système et les propriétés physiques des solutions.

La corrélation de Sieder-Tate [1.59] correspondant au cas d'une conduite tubulaire horizontale est la plus courante (GEANKOPLIS 1993). Les termes correctifs de longueur, ( $d_h/L$ ) et de viscosité, ( $\mu^b/\mu^m$ ) peuvent être introduits dans la corrélation.

$$\text{Nu} = b_1 \text{Re}^{b_2} \text{Pr}^{b_3} \left( \frac{\mu^b}{\mu^m} \right)^{b_4} \quad [1.59]$$

avec Nu, nombre de Nusselt       $\text{Nu} = h_L d_h / k^T$

Re, nombre de Reynolds       $\text{Re} = d_h u \rho / \mu$

Pr, nombre de Prandtl       $\text{Pr} = c_p \mu / k^T$

$b_1, b_2, b_3$  et  $b_4$  coefficients déterminés expérimentalement.

La relation [1.59] prend en compte la géométrie de la conduite par l'intermédiaire du diamètre hydraulique  $d_h$ . Il existe un grand nombre de corrélations différentes en fonction de la géométrie et des conditions hydrodynamiques dans le module. Dans le cas d'un flux laminaire dans des fibres creuses, avec une température constante de la paroi, Bandini et Sarti utilisent une corrélation faisant intervenir le nombre de Graetz (Gz) et le débit massique de circulation ( $\dot{m}$ ) [1.60] (BANDINI *et al.* 1992, SARTI *et al.* 1993).

$$\text{Nu} = b_1 + \frac{b_2 \text{Gz}}{1 + b_3 \text{Gz}^{b_5}} \quad \text{avec} \quad \text{Gz} = \frac{\dot{m} c_p}{k^T L} \quad [1.60]$$

Certaines corrélations prennent en compte les phénomènes de convection mixte, à savoir la convection libre par l'intermédiaire du nombre de Grashof (Gr), et la convection forcée à travers le nombre de Reynolds [1.61]. En effet, la convection libre contribue de

manière non négligeable aux transferts de chaleur dans certaines configurations de DM (SARTI *et al.* 1985, GOSTOLI et SARTI 1989, GRYTA *et al.* 1997b).

$$\text{Nu} = b_1 \text{Re}^{b_2} \text{Pr}^{b_3} \text{Gr}^{b_6} \quad \text{avec} \quad \text{Gr} = \frac{L^3 \rho^2 g \beta \Delta T}{\mu^2} \quad [1.61]$$

où  $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$  est l'accélération de la pesanteur et  $\beta$ , le coefficient d'expansion volumique du liquide.

Enfin, Lawson *et al.* proposent une méthode expérimentale reposant sur l'utilisation du vide pour déterminer les coefficients de transfert de chaleur des liquides dans un module de DM : la force motrice étant issue d'une différence de pression partielle liée à la présence du vide du côté du perméat, le transfert de chaleur sensible par conduction dans la membrane devient négligeable. Il en résulte un flux de chaleur  $Q = Q_v + Q_m \cong Q_v = N\Delta H_v$  et  $Q = h_f \Delta T_f$ . Le coefficient  $h_f$  peut ainsi être estimé à partir des mesures de densité de flux et des conditions de température imposées au système par  $h_f = N\Delta H_v / \Delta T_f$ . Cette procédure permet à Lawson *et al.* de vérifier la validité de la corrélation de Dittus-Boelter, du même type que la corrélation de Sieder-Tate [1.59], pour leur module de DM (LAWSON et LLOYD 1996a).

Les caractéristiques rhéologiques des solutions ont une influence déterminante sur les coefficients de transfert de chaleur des liquides. La viscosité des jus d'orange concentrés par DM de 10 à 30°Brix est à l'origine d'une chute de la densité de flux d'un facteur 2,5, attribuée par Calabro *et al.* à la diminution du coefficient de transfert de chaleur  $h_f$ , la pression de vapeur du jus variant très peu dans cette gamme de concentration (CALABRO *et al.* 1994). De même, Tomaszewska met en évidence l'importance de la viscosité des solutions d'acide sulfurique traitées par DM et son influence sur le coefficient de polarisation en température (TOMASZEWSKA *et al.* 1995).

## **I.5. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPERATURE SUR LA DENSITE DE FLUX DE MATIERE DANS LES PROCEDES DE DM ET D'EO**

Si une différence de concentration est à l'origine de la force motrice en EO alors qu'une différence de température génère les flux de vapeur en DMCD, les deux variables concentration et température ont une influence d'importance relative plus ou moins grande dans les deux procédés. Selon les conditions opératoires, ces deux paramètres peuvent agir en synergie ou en opposition sur le gradient de pression partielle de part et d'autre de la membrane. Le rôle de la concentration est en général considéré comme prédominant en EO tandis que c'est l'aspect thermique qui est pris en considération en DM. Nous nous proposons dans ce paragraphe de présenter l'influence de la concentration moyenne de la solution et l'importance relative du phénomène de polarisation en concentration sur la densité de flux en DMCD. De même nous exposerons l'effet de la température moyenne des solutions et discuterons de l'importance relative du phénomène de polarisation en température sur la densité de flux en EO. Enfin, lorsque les procédés de DMCD et d'EO sont combinés, certains auteurs proposent un modèle intégrant à la fois les effets de la concentration et de la température sur le transfert de matière.

### **I.5.1. Influence de la concentration et de sa polarisation sur la densité de flux de matière en DM**

Dans les applications de dessalement par DMCD, il arrive souvent que les solutions à évaporer soient suffisamment concentrées pour générer un gradient de concentration qui tend à diminuer le gradient de pression de vapeur généré par la différence de température de part et d'autre de la membrane. Un gradient de température minimum  $\Delta T^{st}$  est alors défini, tel que la densité de flux résultant des deux variables concentration et température est nulle. La valeur de  $\Delta T^{st}$  peut être reliée aux fractions molaires de soluté dans la solution ( $x_f$ ) et dans le perméat ( $x_p$ ), à partir de la relation de Clapeyron, pour des différences de température maximum de 10 à 15°C et en supposant que les solutions ont un comportement idéal [1.62] (SARTI *et al.* 1985, SCHOFIELD *et al.* 1987, BANDINI *et al.* 1991).

$$\Delta T^{st} = \frac{R\bar{T}^2}{\Delta H_v} \cdot \frac{x_f - x_p}{1 - \bar{x}} \quad [1.62]$$

où  $\bar{T}$  et  $\bar{x}$  sont la température et la teneur en soluté moyennes. Les valeurs de  $\Delta T^{st}$  sont en général relativement faibles. A titre d'exemple : pour une solution de NaCl à 2 % p/p et à  $\bar{T} = 60^\circ\text{C}$ , la relation [1.62] donne  $\Delta T^{st} = 0,13^\circ\text{C}$  (SCHOFIELD *et al.* 1987) ; pour une solution plus concentrée de NaCl à 25 % p/p et à  $\bar{T} = 40^\circ\text{C}$ , Godino *et al.* estiment expérimentalement  $\Delta T^{st} = 1,8^\circ\text{C}$  (GODINO *et al.* 1996a). De la même manière, l'augmentation de la fraction massique en NaCl de 0 à 4 % p/p dans des essais de dessalement par DM, est à l'origine d'une diminution relative de 2 % du gradient  $\Delta P_w$  (LAWSON et LLOYD 1996b) et de 4 % pour une variation de 0 à 10 % p/p (GRYTA *et al.* 1997b). D'autre part, une analyse comparative des effets relatifs de la vitesse d'agitation dans la cellule, de la température et de la concentration de solutions de NaCl sur la densité de flux de dessalement par DM, conduisent Godino *et al.* aux conclusions suivantes : la densité de flux augmente d'environ 400 % lorsque la vitesse d'agitation passe de 0 à 350 tpm ; l'influence de la vitesse d'agitation est donc plus importante que celle de la température moyenne à l'origine d'une augmentation de densité de flux de 100 % lorsque  $\bar{T}$  passe de 30 à 50°C ; enfin, c'est la concentration de la solution qui a l'effet le moins important sur la densité de flux, soit une réduction de 20 % lorsque la fraction massique en NaCl passe de 3 à 11 % (GODINO *et al.* 1996b).

L'importance de la polarisation en concentration en DM a pu être analysée par plusieurs auteurs, et la plupart s'accordent à dire que l'effet de la polarisation en concentration sur la densité de flux est faible par rapport à celui de la température. Par exemple, Sudoh *et al.* rapportent dans une étude de DM par contact direct, que la polarisation globale conduit à une réduction d'un facteur 3 de la densité de flux de vapeur d'eau. Les auteurs estiment l'épaisseur des films bordant la membrane et montrent que la couche de polarisation en température est environ 6 fois plus épaisse - 70 à 170  $\mu\text{m}$  - que celle de polarisation en concentration soit 13 à 22  $\mu\text{m}$  (SUDOH *et al.* 1997). Saavedra *et al.* observent dans des expériences de DM sous vide que le profil de température est développé sur l'intégralité de l'épaisseur de la cellule (2 mm) quelle que soit la vitesse de circulation du fluide, tandis que l'épaisseur de la couche de polarisation en concentration dépend de cette même vitesse (SAAVEDRA *et al.* 1992). Enfin, Lawson *et al.* estiment l'importance de la polarisation en concentration pour des solutions de NaCl à 4 % p/p évaporées par DM à 80°C : la différence relative de fraction molaire de 0,32 % sur la couche de polarisation induit une diminution du gradient de pression partielle négligeable de 0,2 % (LAWSON et LLOYD 1996b).

### I.5.2. Influence de la température et de sa polarisation sur la densité de flux de matière en EO

L'influence de la température moyenne des solutions traitées par EO ou par DM sur la densité de flux de matière provient a priori à la fois de la perméabilité  $K_m$  et du gradient de pression partielle  $\Delta P_i$  dans l'équation  $N_i = K_m \Delta P_i^m$ . Cependant, Schofield *et al.* estiment à partir des modèles théoriques de transport de matière (Knudsen, diffusion moléculaire, Poiseuille) qu'une augmentation de la température moyenne de 10°C induirait une variation relative de  $K_m$  de 3 % (SCHOFIELD *et al.* 1987). En revanche le terme  $\Delta P_i^m$  varie avec la température selon la relation de Clapeyron [1.24] (cf. § I.2.2.1.), induisant une dépendance de type exponentielle de la densité de flux de matière  $N_i$  avec la température [1.63]. Quelques auteurs ont calculé l'énergie d'activation apparente  $E_a$  à partir des résultats expérimentaux de densité de flux, et obtiennent des valeurs proches de la chaleur latente de vaporisation de l'eau  $\Delta H_v$  avec une précision de 15 à 30 % (SARTI *et al.* 1985, ORTIZ DE ZARATE *et al.* 1991, MENGUAL *et al.* 1993).

$$N_i \propto \exp(-E_a/RT) \quad [1.63]$$

Le procédé d'EO étant isotherme, les travaux sont plutôt orientés vers l'étude de la polarisation en concentration, qui constitue pour la majorité des chercheurs, l'étape limitante du procédé. L'impact sur la densité de flux de vapeur, de la polarisation en température liée aux changements de phase, est souvent occulté en première approximation, mais fait actuellement l'objet de discussions. Dans une étude d'EO d'eau pure à l'aide de solutions de NaCl de 3 à 25 % p/p, Mengual *et al.* estiment que la différence de température de part et d'autre de la membrane est au maximum de 0,8°C, et que son influence en terme de densité de flux de matière est négligeable par rapport à celle de la différence de concentration (MENGUAL *et al.* 1993). Bandini *et al.* confirment cette estimation par des résultats expérimentaux obtenus sur un module contenant des fibres creuses, dans lesquelles de l'eau pure est évaporée à l'aide d'une solution de NaCl à 26 % p/p : le profil de température dans le module indique un refroidissement de l'eau de 1 à 2,7°C pour une température moyenne de 25 à 50°C et les auteurs négligent l'impact du gradient de température sur la densité de flux de matière (BANDINI et GOSTOLI 1995).

Vahdati *et al.* donnent au contraire une importance non négligeable aux phénomènes thermiques liés aux échanges de chaleur latente. Ils montrent que la résistance au transfert de matière est élevée, par rapport à la résistance au transfert de chaleur dans les couches limites du côté saumure. Dans leur module, la polarisation en concentration est telle, qu'une



différence de température de 2,5°C suffit à annuler la densité de flux obtenue à l'aide d'une solution de sulfate de magnésium à saturation. Les auteurs soulignent ainsi l'importance que peut prendre le phénomène de polarisation en température, mais il faut néanmoins situer ces résultats dans un contexte de forte polarisation en concentration : cette dernière, lorsque la densité de flux est élevée, conduit en effet à une dilution totale de la saumure sur une épaisseur de 250 µm, correspondant à l'intégralité de la veine de circulation du liquide (VAHDATI et PRIESTMAN 1994). D'autres auteurs, Sheng *et al.*, simulent l'effet de la polarisation en température sur la densité de flux de vapeur d'eau obtenue en EO de jus d'orange (SHENG *et al.* 1991). Ils estiment que la densité de flux peut augmenter de 50 % lorsque le gradient de température généré par polarisation baisse de 6,4 à 1,4°C.

Dans une étude récente plus rigoureuse, Cervellati *et al.* intègrent l'effet de la polarisation en température dans l'expression de la densité de flux d'EO, en supposant un régime de transfert de vapeur d'eau par diffusion moléculaire [1.64] (CERVELLATI *et al.* 1998).

$$N_w = K'_m \frac{\Delta P_w^m}{(P_a)_{ml}} = \frac{K'_m}{1 + \alpha} \frac{\Delta P_w^b}{(P_a)_{ml}} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\Delta H_v^2 \bar{P}_w^s \bar{a}_w}{RT^2 (P_a)_{ml}} \cdot \frac{K'_m}{h_m + h_L/2} \quad [1.64]$$

La perméabilité « apparente » donnée par  $K'_m / (1 + \alpha)$  correspond à la perméabilité totale du système qui intègre un terme  $\alpha$  de polarisation en température. L'auteur propose l'exemple d'une membrane classique TF200 de perméabilité  $K'_m \cong 300 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , utilisée pour évaporer de l'eau à l'aide d'une solution de NaCl de concentration variable, à 25°C, avec des coefficients de transfert de chaleur  $h_m = 670$  et  $h_L = h_f = h_p = 2000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Le coefficient  $\alpha$  obtenu dans ces conditions prend la valeur 0,18 et se traduit par une perméabilité apparente  $K'_m/(1+\alpha)$  inférieure de 15 % à la perméabilité réelle  $K'_m$ . Signalons que cette estimation suppose l'absence de polarisation en concentration dans la saumure et illustre ainsi la contribution exclusive de la polarisation en température à la chute de densité de flux d'EO, dans les conditions opératoires précitées. Enfin, des essais de concentration de jus d'orange de 12 à 60°Brix, à l'aide de solutions de glycérol de 50 à 70 % p/p, indiquent une contribution d'environ 20 % de la polarisation en température à la chute de densité de flux (CERVELLATI *et al.* 1998).

### I.5.3. Combinaison d'un gradient de concentration et de température

Les travaux récents de Godino *et al.* apportent une contribution théorique importante à la modélisation d'un système de DMCD ou d'EO, dans la mesure où le modèle de transfert de matière proposé prend en compte à la fois les différences de concentration et de température (GODINO *et al.* 1995, GODINO *et al.* 1996a, GODINO *et al.* 1996b). L'originalité de l'approche de Godino réside dans l'expression semi-empirique de la densité de flux de matière, considérée comme la combinaison linéaire de deux termes : un premier terme dit « osmotique » en  $\Delta P_w^{o,b}$ , repéré par l'exposant « <sup>o</sup> » et issu du gradient de concentration  $\Delta C^b$  ; un deuxième terme  $\Delta T^b$ , lié à la différence de température imposée au coeur des deux solutions. Les deux gradients  $\Delta C^b$  et  $\Delta T^b$  peuvent avoir un effet de synergie ou inversement un effet antagoniste sur la densité de flux de matière, selon le sens dans lequel ils agissent sur la différence de pression de vapeur.

A partir de l'équation fondamentale des procédés de DM et EO,  $N = K_m \Delta P_w^m$ , un modèle plus explicite est établi en exprimant la pression de vapeur en fonction de l'activité de l'eau et de la température [1.65]. En émettant deux hypothèses [1.66], et à partir de la formule de Clapeyron [1.24] (cf. § I.2.2.1.), la pression de vapeur de la solution peut s'écrire en fonction du gradient d'activité de l'eau et de la différence de température selon la relation [1.67].

$$P_w = a_w(C, T)P_w^s(T) \quad [1.65]$$

$$\frac{\Delta T}{2\bar{T}} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta H_v \Delta T}{2R\bar{T}^2} \ll 1 \quad [1.66]$$

$$\Delta P_w = P_w^s(\bar{T}) \Delta a_w + P_w^s(\bar{T}) \bar{a}_w \frac{\Delta H_v}{R\bar{T}^2} \Delta T \quad [1.67]$$

Le terme  $P_w^s(\bar{T}) \Delta a_w \equiv \Delta P_w^o$ , représente la contribution dite « osmotique » du gradient de pression de vapeur - autrement dit généré par  $\Delta C^b$  - et peut s'exprimer à l'aide d'un développement limité du premier ordre, en fonction des conditions de concentration au coeur de la solution et à l'interface avec la membrane [1.68] :

$$\Delta P_w^o = \Delta P_w^{o,b} + \frac{dP_w^o}{dC} (C^m - C^b) + \dots \quad [1.68]$$

De même, le terme  $P_w^s(\bar{T}) \bar{a}_w$  peut s'écrire [1.69] :

$$P_w^s(\bar{T}) \bar{a}_w = P_w^s(\bar{T}) - \frac{\Delta P_w^o}{2} = P_w^s(\bar{T}) - \frac{\Delta P_w^{o,b}}{2} - \frac{d\Delta P_w^o}{dC} \cdot \frac{(C^m - C^b)}{2} + \dots \quad [1.69]$$

La polarisation en concentration de la solution au voisinage de la membrane, établie pour la saumure dans le paragraphe I.3.3. [1.51], est décrite de manière plus générale par la relation [1.70] avec un exposant dont le signe dépend du sens de la polarisation, c'est-à-dire du côté de la membrane envisagé.

$$C_s^m = C_s^b \exp(-N/k_L) \quad [1.70]$$

avec  $k_L = D_{sw}/e$  où  $e$  est l'épaisseur de la couche de polarisation. Les équations [1.65] à [1.70] permettent d'obtenir la relation [1.71] reliant la densité de flux de vapeur aux gradients de pression de vapeur, de température et de concentration entre le coeur des deux solutions :

$$N \left[ \frac{1}{K_m} + \frac{C_s^b}{k} \frac{d\Delta P_w^o}{dC} \right]_{C_b} = \Delta P_w^{o,b} - \frac{\Delta H_v \Theta}{2R\bar{T}^2} \Delta P_w^{o,b} \Delta T^b + \frac{\Delta H_v \Theta}{2R\bar{T}^2} P_w^s(\bar{T}) \Delta T^b \quad [1.71]$$

où  $\Theta$  est le coefficient de polarisation en température  $\Theta = \Delta T^m/\Delta T^b$ . Le terme  $\Delta P_w^{o,b}$  est supposé être toujours positif et les signes de  $\Delta T^b$  et de  $N$ , peuvent être positifs ou négatifs selon le sens du gradient de température par rapport au gradient de concentration. L'équation [1.71] fait apparaître trois contributions à la densité de flux de matière : un terme correspondant à une contribution « osmotique »  $\Delta P_w^{o,b}$ , un terme correspondant à l'application d'une différence de température  $\Delta T^b$  et enfin un produit d'interaction  $\Delta P_w^{o,b} \cdot \Delta T^b$ . La présence d'un terme de couplage implique que la densité de flux de matière ne peut être considérée comme la simple somme des contributions osmotiques et thermiques.

Lorsqu'aucun gradient de température n'est appliqué  $\Delta T^b = 0$ , la densité de flux résultante notée  $N^o$  donnée par la relation [1.72] correspond à la densité de flux d'EO simple. Au contraire, lorsqu'aucune différence de concentration n'existe et  $\Delta P_w^{o,b} = 0$ , la densité de flux résultante de DM simple, notée  $N^T$  provient uniquement du gradient de température  $\Delta T^b$  [1.73].

$$N^o = \left[ \frac{1}{K_m} + \frac{C_s^b}{k_L} \cdot \frac{d\Delta P_w^{o,b}}{dC} \right]_{C_b}^{-1} \Delta P_w^{o,b} \quad [1.72]$$

$$N^T = K_m \frac{\Delta H_v \Theta}{R \bar{T}^2} P_w^s(\bar{T}) \Delta T^b \quad [1.73]$$

Enfin, les auteurs considèrent l'état stationnaire pour lequel les deux forces thermodynamiques de concentration et de température se compensent, la densité de flux de matière résultante étant nulle. En remplaçant la densité de flux par 0 dans l'équation [1.71], il est possible de calculer une force motrice  $\Delta P_w^{o,b,st}$  équivalente à un gradient de température  $\Delta T^{b,st}$  [1.74]. La valeur du gradient de concentration correspondant peut être obtenue à l'aide des recueils de données thermodynamiques.

$$\Delta P_w^{o,b,st} = \frac{2 \Delta H_v \Theta P_w^s(\bar{T}) \Delta T^{b,st}}{2 R \bar{T}^2 - \Delta H_v \Theta \Delta T^{b,st}} \quad [1.74]$$

Godino *et al.* comparent les densités de flux expérimentales  $N$  et  $N^o \pm N^T$ , obtenues à l'aide de solutions aqueuses de NaCl de 0 à 25 % p/p, à une température  $\bar{T} = 30$  à  $50^\circ\text{C}$ , avec des différences de température de  $|\Delta T^b| = 0$  à  $12^\circ\text{C}$  (GODINO *et al.* 1996a). Les résultats sont reportés dans le tableau I-18. Nous observons que les valeurs de  $N$  obtenues par combinaison d'EO et de DM, diffèrent des valeurs de  $N^o \pm N^T$  correspondant à l'addition ou à la soustraction des densités de flux d'EO et de DM simples. Conformément aux prédictions de l'équation [1.71], ces écarts sont attribués par les auteurs au terme de couplage  $\Delta P_w^{o,b} \cdot \Delta T^b$ , qui contribue négativement à la densité de flux de matière lorsque EO et DM sont en synergie (7 à 20 %) et positivement lorsque  $\Delta C^b$  et  $\Delta T^b$  sont antagonistes.

**Tableau I-18** : Comparaison des densités de flux de vapeur d'eau  $N$  et  $N^o \pm N^T$  ;  $N^o$  contribution osmotique et  $N^T$  contribution thermique ; membrane TF200 ;  $\Delta T^b = 6^\circ\text{C}$  ;  $\omega = 250 \text{ tpm}$  ;  $\Delta C^b = 5 \text{ mol.l}^{-1}$  (GODINO *et al.* 1996a).

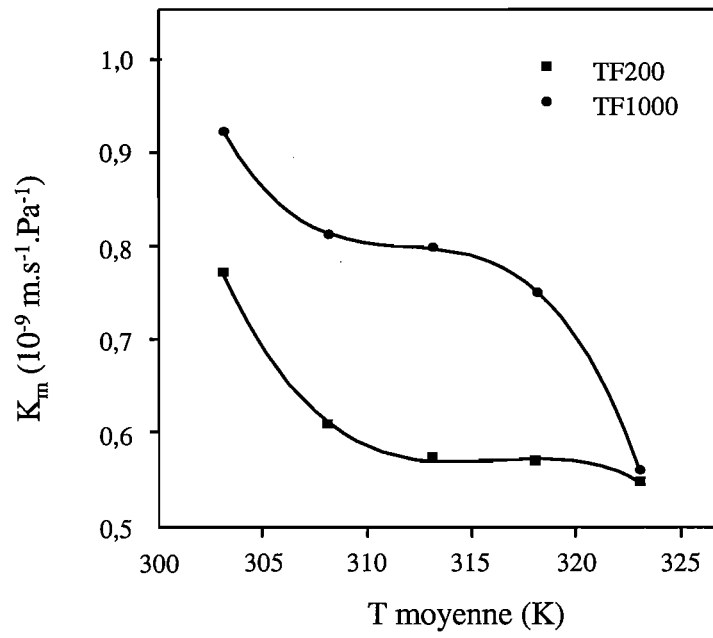
$\bar{T}$ (°C)	30	35	40	45	50
<b>Effet synergique</b>					
$N$ (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	4,06	5,40	7,45	7,85	9,97
$N^o + N^T$ (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	5,44	6,70	7,96	9,00	11,66
<b>Effet antagoniste</b>					
$N$ (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,18	0,65	0,68	1,01	1,19
$N^o - N^T$ (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	-0,65	-0,22	-0,18	-0,04	-0,43

D'autre part, les valeurs de  $\Delta T^{b,st}$  calculées à partir de l'équation [1.74], en déduisant  $\Delta P_w^{o,b,st}$  des mesures de  $\Delta C^b$  pour  $N = 0$ , dans les différentes conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau I-19. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité relative de la température par rapport à la concentration pour générer un gradient de pression de vapeur, et confirment les conclusions de Vahdati *et al.* (VAHDATI et PRIESTMAN 1994). En effet, dans les conditions opératoires employées par Godino *et al.*, une différence de température de 10°C génère une densité de flux de vapeur équivalente à celle issue d'une différence de concentration de 25 % p/p de NaCl. C'est ce qui explique en partie pourquoi les densités de flux de DM reportées dans la littérature sont sensiblement plus importantes que les densités de flux d'EO. Un autre élément d'explication vient des températures élevées utilisées dans la DM, lorsque la qualité des solutions est peu sensible à la chaleur. Néanmoins, nous remarquerons que les densités de flux d'EO d'eau pure peuvent être significativement améliorées en imposant un gradient de température dans le sens du gradient de pression de vapeur. Par exemple, la densité de flux d'EO obtenue par Godino *et al.* sur de l'eau pure à 40°C, avec une solution de NaCl à 25 % p/p et une vitesse d'agitation de 150 tpm, est multipliée par 1,7 en appliquant une différence de température de 6°C entre l'eau et la saumure (GODINO *et al.* 1996a).

**Tableau I-19** : Conditions de température et de concentration à l'état stationnaire pour lequel  $N = 0$ , c'est-à-dire lorsque les densités de flux d'EO et de DM s'annulent. Membrane FHLP (cf. tableau I-5) ;  $\omega = 100$  tpm ;  $\bar{T} = 40^\circ C$  (GODINO *et al.* 1996a).

$\Delta T^b$ (°C)	$\Delta C^b$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$\Delta P_w^{o,b,st}$ (kPa)	$\Delta T^{b,st}$ (°C)
4	2,5	4	0,7
6	3,5	6	1,1
8	4,4	8	1,4
10	5,0	10	1,7
12	5,4	12	1,8

Pena *et al.* poursuivent les travaux de Godino *et al.* en utilisant la même approche consistant à exprimer la densité de flux en fonction des conditions de pression de vapeur, de température et de concentration au coeur des solutions [1.71] (PENA *et al.* 1998b). Par contre,



**Figure I-24** : Evolution de la perméabilité membranaire  $K_m$  avec la température moyenne, pour les membranes TF200 et TF1000 (PENA 98b).

les auteurs expriment l'équation [1.71] en faisant apparaître les densités de flux  $N^o$  et  $N^T$  définies par les équations [1.72] et [1.73] sous la forme donnée par la relation [1.75] :

$$\frac{N}{N^o} = 1 - N^T \left[ \frac{1}{2 K_m P_w^s(\bar{T})} - \frac{1}{K_m \Delta P_w^{o,b}} \right] \quad [1.75]$$

A l'aide des valeurs expérimentales de la pente de l'équation [1.75], il est possible de calculer le coefficient  $K_m$  correspondant à la perméabilité membranaire, et appelé « coefficient net de DM » par Pena *et al.*. Les auteurs analysent ainsi l'évolution de  $K_m$  en fonction de la température (figure I-24). La figure I-24 indique que  $K_m$  décroît de manière non négligeable avec la température, ce qui est en contradiction avec l'estimation faite par Schofield *et al.* (SCHOFIELD *et al.* 1987) : ces derniers prédisent une variation relative de 3 % du coefficient  $K_m$ , tandis que Pena *et al.* trouvent des variations relatives de 4 à 35 % pour une augmentation de  $\bar{T}$  de 10°C. Les auteurs soulignent que cette tendance pourrait s'expliquer par la présence d'un mécanisme de diffusion de Knudsen dans les membranes TF200 et TF1000 (PENA *et al.* 1998b).

L'analyse des densités de flux  $N^T$  de DM simple, permet à Pena *et al.* d'observer l'évolution du coefficient de polarisation en température  $\Theta$  obtenu à partir de l'équation [1.73], en fonction de la température moyenne. Les auteurs démontrent que sur une gamme de 30 à 50°C,  $\Theta$  est indépendant de la température moyenne de l'opération. De plus, ils proposent une estimation des valeurs d'énergie d'activation issues de la dépendance exponentielle de la densité de flux vis-à-vis de la température [1.63]. Les valeurs de  $E_a$  obtenues, d'environ 43 kJ.mol<sup>-1</sup>, sont précisément égales à la chaleur latente de vaporisation entre 30 et 50°C, à savoir 43 à 44 kJ.mol<sup>-1</sup>. La précision de ces résultats est attribuée à la qualité du modèle qui prend en compte les variations de  $K$  avec la température, contrairement aux autres auteurs cités précédemment (cf. § I.5.1.). Ces résultats sont mis en équation par Mengual *et al.* sous la forme donnée par la relation [1.76] où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des nouveaux paramètres (MENGUAL et PENA 1997).

$$N \propto \left( \alpha + \frac{\beta}{T} \right) \exp(-\Delta H_v / RT) \quad [1.76]$$

# MATERIELS ET METHODES

---



## II. MATERIELS ET METHODES

L'étude du transfert de matière en EO a nécessité le développement d'outils et de méthodes spécifiques dont nous décrivons en détails la mise au point dans ce chapitre. C'est le cas du prototype de laboratoire d'EO utilisé dans l'étude du transfert de solvant, et de la méthode chromatographique employée pour suivre le transfert de composés d'arôme volatils. Les méthodes analytiques classiques sont décrites plus brièvement.

La notion de précision à laquelle nous faisons référence, est définie à partir de l'incertitude donnée par l'écart-type  $\sigma$ , correspondant à la racine de la moyenne du carré des résidus. L'incertitude d'une méthode prend en compte les différentes sources de variabilité, comme l'erreur instrumentale  $\sigma_B$ , la répétabilité  $\sigma_A$ , ou d'autres sources éventuelles de variabilité [2.1]. La précision de la méthode, notée  $p$ , est définie sur un intervalle de confiance à 99 % correspondant à  $3\sigma$  rapporté à la moyenne de la grandeur sur l'intervalle étudié. Nous utiliserons aussi la notion de coefficient de variation, notée CV et correspondant à l'écart-type  $\sigma$  rapporté à la valeur moyenne de la grandeur analysée.

$$\sigma = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \dots} \quad [2.1]$$

### II.1. SOLUTIONS AQUEUSES ET MESURE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

#### II.1.1. Solutions salines concentrées

##### II.1.1.a. Préparation des solutions

Le sel utilisé est le chlorure de calcium CASO HT commercialisé par la société Clément RPC, de la catégorie haut titre technique correspondant à une pureté de 94 %. Sa masse molaire à l'état pur est de  $M_{CaCl_2} = 110,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les solutions salines de concentration variable sont préparées en mélangeant à température ambiante, en poids, le sel avec l'eau déminéralisée jusqu'à dissolution complète. La réaction étant exothermique, les solutions sont ensuite refroidies puis stockées à une température supérieure à 25°C pour éviter la cristallisation du sel et permettre la décantation des impuretés minérales.

**Tableau II-1 : Méthodes d'analyse utilisées**

Valeur mesurée	Notation	Méthode	Matériel	Unité	$\sigma^{(1)}$ (unité)	p (%)	Analyse <sup>(2)</sup> effectuée sur
Activité en eau	$a_w$	Aw-mètre	Aw-mètre Tripette&Renaud Agro AQUALAB CX2, calibré sur eau pure et solution de NaCl saturée à 20°C		3,5.10 <sup>-3</sup> 4,5.10 <sup>-3</sup>	2,3 1,4	saumure sol. sucre
Masse volumique	$\rho$	Pesée de 100 ml de produit à 20°C (moyenne sur 2 mesures)		kg.m <sup>-3</sup>	2 4	0,5 1,0	saumure sol. sucre
Conductivité	S	Conductimétrie à 25°C	Conductimètre HANNA INSTRUMENTS HI8633 calibré sur solutions standard à 1413 et 12880 $\mu\text{S.cm}^{-1}$	mS.cm <sup>-1</sup> $\mu\text{S.cm}^{-1}$	0,7 0,5	2,8 5,0	saumure eau
Extrait sec soluble ou teneur en saccharose	ESS $X_{\text{SUC}}$	Réfractométrie à 20°C	Réfractomètre type Abbe PROLABO avec thermostat Réfractomètre à main CODIAM 70001 et 70002 avec correction en température	°Brix	0,25	2	sol. modèle, jdf sol. sucre
Viscosité dynamique	$\mu$	Viscosimétrie à 20°C, vitesse de rotation de 100 tr.min <sup>-1</sup>	Viscosimètre rotatif RHEO RHEOVISCO 1L, cylindre n°1	mPa.s	-	-	jdf
Teneur en glucides	Saccharose Glucose Fructose	Méthode enzymatique	Kit enzymatique BOEHRINGER MANNHEIM <sup>(3)</sup> 716260, détection par absorption dans l'UV (340 nm), gamme de 0,08 à 8 g/100ml, dilution 1/100, v = 0,1 ml	g/100 ml	0,15	2	jdf
Teneur en acide L ascorbique		Méthode enzymatique	Kit enzymatique BOEHRINGER MANNHEIM 409677, détection par absorption dans le visible, gamme de 0,2 à 2 g.l <sup>-1</sup> , dilution 1/10, v = 0,1 ml	mg/100ml	1,6	11	jdf
pH			pH-mètre à électrode combinée avec sonde de température MICROCOMPUTER PH-VISION 6071	unité pH	0,05	5	jdf
Acidité titrable		Titrimétrie (NF V05-101)	Soude 0,1 N, indicateur coloré pH à l'équivalence 8,2	meq/100ml	-	-	jdf

(1) L'incertitude de la mesure ( $\sigma$ ) est calculée au moyen de la relation [2.1] où la répétabilité  $\sigma_A$  est estimée sur environ 10 répétitions

(2) Solutions analysées : saumure ; sol. sucre : solution de sucre ; sol. modèle : solution modèles du type jus de fruits ; jdf : jus de fruits

(3) v, volume de la prise d'essai

Des lots de 100 l de saumure sont préparés à l'avance pour les expériences sur prototype de laboratoire, de manière à utiliser une saumure identique sur des séries pouvant compter jusqu'à 20 essais. Des volumes de 60 l sont préparés pour les essais sur pilote semi-industriel. La pesée du sel est réalisée avec une précision de  $\pm 0,1$  g et celle de l'eau avec une précision de  $\pm 0,1$  kg. Pour les saumures destinées à être caractérisées en termes de propriétés physiques, les pesées sont effectuées avec une précision de  $\pm 0,01$  g.

Plusieurs unités sont utilisées selon les besoins de l'étude pour exprimer la concentration en sel. La fraction massique réelle en sel de qualité technique, notée  $x_{\text{sel}}$  et exprimée en pourcentage massique de la solution, permet la comparaison avec la fraction massique en saccharose des solutions de sucre ou avec l'extrait sec soluble des jus de fruits, dans la présentation des résultats. La molalité, exprimée en mol de  $\text{CaCl}_2$  pur par kg d'eau, facilite la comparaison des données relatives aux propriétés physiques des solutions salines proposées dans la littérature. De même, la molarité fait référence au nombre de mole de sel pur par litre de solution. La méthode de conversion entre la teneur massique en sel technique et la molalité est donnée par les relations [2.2] à [2.4]. La gamme de concentration  $x_{\text{sel}}$  étudiée s'étend ainsi de 32,2 à 46,2 % p/p de sel technique, soit  $m = 3,9$  à  $6,9$   $\text{mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$  ou encore 3,5 à 5,6  $\text{mol.l}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  pur.

$$x_{\text{sel}}^{\text{pur}} = x_{\text{sel}} \cdot 0,94 \quad [2.2]$$

$$x_{\text{mol}} = \frac{x_{\text{sel}}^{\text{pur}}}{x_{\text{sel}}^{\text{pur}} + (1 - x_{\text{sel}}^{\text{pur}}) \cdot M_{\text{sel}} / M_{\text{eau}}} \quad [2.3]$$

$$m = \frac{x_{\text{mol}}}{M_{\text{eau}} (1 - x_{\text{mol}})} \quad [2.4]$$

### II.1.1.b. Activité en eau

L'activité en eau des solutions salines a été mesurée avec un  $A_w$ -mètre (tableau II-1) dont le principe de mesure repose sur la détermination du point de rosée de l'atmosphère en équilibre avec l'échantillon. L' $a_w$  de la saumure a été étalonnée sur la gamme de concentration massique de 32,2 à 46,2 % p/p entre 20 et 35°C. Les résultats de cet étalonnage peuvent être corrélés par un polynôme de degré 2 [2.5], permettant de prédire l' $a_w$  de la saumure à 20°C en fonction de sa teneur massique en  $\text{CaCl}_2$ , avec une précision de 4,1 % sur l'intervalle de concentration considéré (tableau II-2).

**Tableau II-2 : Récapitulation des paramètres obtenus pour les corrélations polynomiales caractérisant la saumure, du type  $Y = \sum_i b_i X^i$**

Grandeur prédite		Variable		Paramètres de la corrélation [2.5] <sup>(1)</sup>										
Y	Intervalle	X	Intervalle	T (°C)	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>	b <sub>6</sub>	R <sup>2</sup>	p (%)	
a <sub>w</sub>	0,307 à 0,623	x <sub>sel</sub> (% p/p)	32,2 à 46,2	20 à 35	1,6941	-0,0410	2,4.10 <sup>-4</sup>					0,9999	4,1	
x <sub>sel</sub> (% p/p)	32,2 à 46,2	ρ <sub>sel</sub> (kg.m <sup>-3</sup> )	1286 à 1433	20 à 35	-88,28	0,0938						0,9994	3,4	
μ <sub>sa</sub> (mPa.s) <sup>(2)</sup>	2,5 à 12,9	T (°C)	20 à 35	20 à 35	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>					0,9994	3,7	
log(d <sub>0</sub> )		m (mol.kg <sub>eau</sub> <sup>-1</sup> )	3,9 à 6,9		0,2020	0,0930	0,0107					0,9999	0,9	
log(d <sub>1</sub> )					-1,4686	0,0646	0,0165					0,9999	0,3	
log(d <sub>2</sub> )					-3,5822	0,0515	0,0192					0,9999	0,1	
D <sub>sel</sub> (10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,481 à 1,207	m (mol.kg <sub>eau</sub> <sup>-1</sup> )	3,9 à 6,9	25	1,0890	0,1462	-0,0158	0,0042	-0,0041	6,5.10 <sup>-4</sup>	-2,9.10 <sup>-5</sup>	0,9999	2,1	
D <sub>sel</sub> (T) <sup>(3)</sup>	0,407 à 1,539	D <sub>sel</sub> (25°C)	0,481 à 1,207	20 à 35										
x <sub>sel</sub> (% p/p)	32,2 à 46,2	S (mS.cm <sup>-1</sup> )	58,9 à 84,0	25	-0,7747	0,5595						0,9982	2,9	
C <sub>s</sub> (mmol.l <sup>-1</sup> )	0 à 0,2	S (μS.cm <sup>-1</sup> )	4,4 à 60,0	25	-0,0158	0,0036						0,9950	0,2	

(1) R<sup>2</sup> coefficient de corrélation,  $p = 3\sigma/Y^{\text{moyenne}}$

(2) μ<sub>sa</sub> est prédite par la relation [2.6] et les coefficients d<sub>i</sub> par la relation [2.7]

(3) D<sub>sel</sub>(T) est prédite par la relation [2.8]

$$Y = \sum_i b_i X^i \quad [2.5]$$

où la grandeur prédite  $Y$  est ici  $a_w$ ,  $X$  la variable, en l'occurrence la teneur massique en sel  $x_{\text{sel}}$  et  $b_i$  les coefficients du polynôme regroupés dans le tableau II-2.

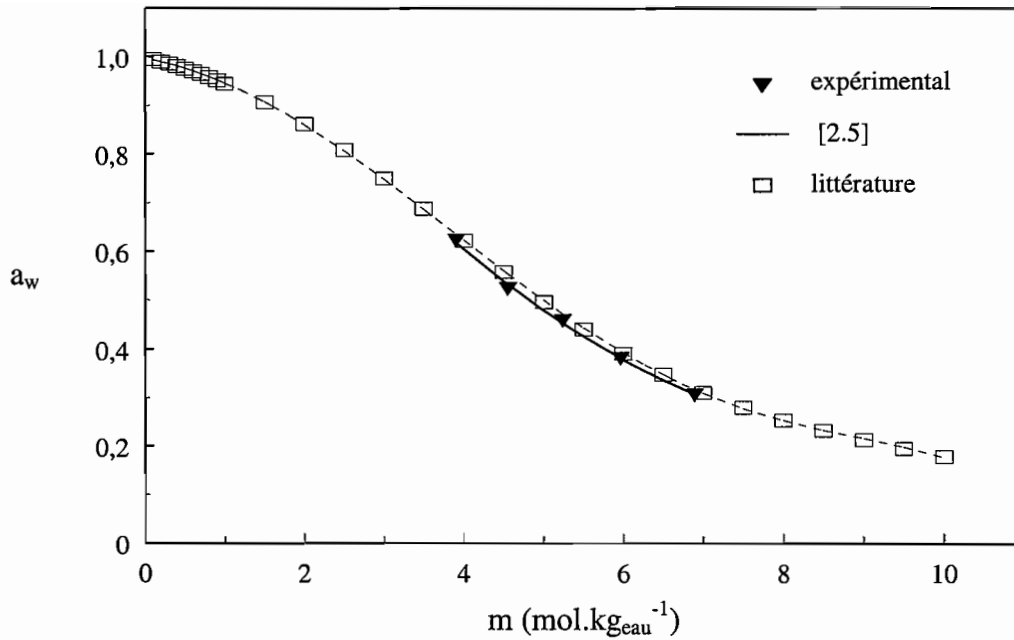
Les résultats ont été comparés aux valeurs d' $a_w$  publiées par différents auteurs, à 25°C en fonction de la concentration en soluté, exprimée en molalité de sel pur (figure II-1) (LOBO 1989, STAPLES et NUTTALL 1977). La présence d'impuretés dans le sel est probablement à l'origine du léger décalage, en moyenne de 3,6 %, entre les  $a_w$  expérimentales et les valeurs publiées. Ces dernières peuvent être corrélées par un polynôme de degré 5 entre 0,1 et 10 mol.kg<sub>eau</sub><sup>-1</sup>, avec une précision inférieure à 1 %. Un polynôme de degré 2 est cependant suffisant, pour prédire  $a_w$  sur la gamme de concentration envisagée ici.

L'effet de la température sur  $a_w$  a été mesuré pour 3 concentrations, 32,2 %, 39,1 % et 46,2 % p/p. Entre 20 et 35°C,  $a_w$  augmente linéairement avec la température. Cet effet est relativement faible, mais d'autant plus marqué que la teneur en soluté est importante : 0,9 % à 32,2 % p/p et 6,2 % à 46,2 % p/p. Cependant, ces variations sont négligeables en terme de pression partielle, grandeur qui nous intéresse puisqu'elle constitue la force motrice du procédé : entre 20 et 35°C, la pression partielle de la saumure augmente de 126 % dont 6 % au maximum sont attribuables à  $a_w$  tandis que les 120 % restants sont liés à la dépendance de la pression de vapeur saturante de l'eau pure vis-à-vis de la température. Nous avons donc considéré  $a_w$  indépendante de la température dans ce travail.

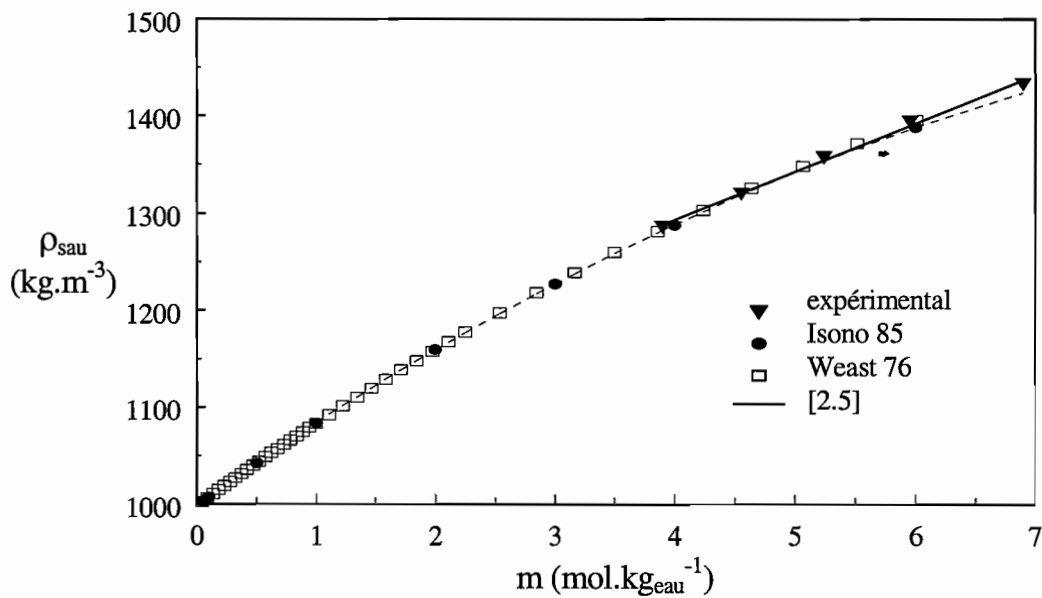
### II.1.1.c. Masse volumique

La masse volumique des solutions salines, notée  $\rho_{\text{sau}}$  et exprimée en kg.m<sup>-3</sup>, a été étalonnée à l'aide de fioles jaugées de 100 ml dont le volume a été calibré avec de l'eau pure à 20°C (tableau II-1). Les pesées sont effectuées avec une précision de 0,01g et les masses volumiques ainsi obtenues correspondent à la moyenne de deux mesures. Elles s'étendent de 1285,6 à 1432,9 kg.m<sup>-3</sup>. Cette méthode permet de mesurer la masse volumique d'une saumure avec une précision moyenne de 0,5 %.

Les résultats de l'étalonnage à 20°C ont été corrélés par une relation linéaire, qui nous a permis par la suite d'estimer la concentration de la saumure à partir de la mesure de sa masse volumique, avec une précision moyenne de 3,4 % (tableau II-2). Ainsi, deux mesures



**Figure II-1 :** Influence de la molalité ( $m$ ) en  $\text{CaCl}_2$  pur sur l' $a_w$  de la saumure à  $25^\circ\text{C}$  ; coefficients du polynôme [2.5] cf. tableau II-2 ; littérature (ROBINSON 70, STAPLES 77).



**Figure II-2 :** Influence de la molalité ( $m$ ) en  $\text{CaCl}_2$  pur sur la masse volumique de la saumure ( $\rho_{\text{sau}}$ ) à  $20^\circ\text{C}$  ; coefficients du polynôme [2.5] cf. tableau II-2.

de masse volumique sont réalisées au début et à la fin de chaque essai d'EO sur prototype de laboratoire, pour déterminer la concentration moyenne de la solution sur la durée de l'opération.

Les mesures expérimentales de masse volumique en fonction de la teneur en soluté ont été comparées aux valeurs publiées dans des recueils de données sur la base d'une molalité de sel pur (WEAST 1976, LOBO 1989). Le modèle linéaire [2.5] exprimé en molalité, s'ajuste aux données tirées des recueils avec une précision inférieure à 1 % sur la gamme de concentration étudiée (figure II-2).

Les variations relatives de masse volumique mesurées entre 20 et 35°C sont au maximum de 0,7 %. Nous avons donc considéré comme négligeable, l'effet de la température sur la masse volumique des saumures dans cette étude.

#### II.1.1.d. Viscosité dynamique et diffusivité

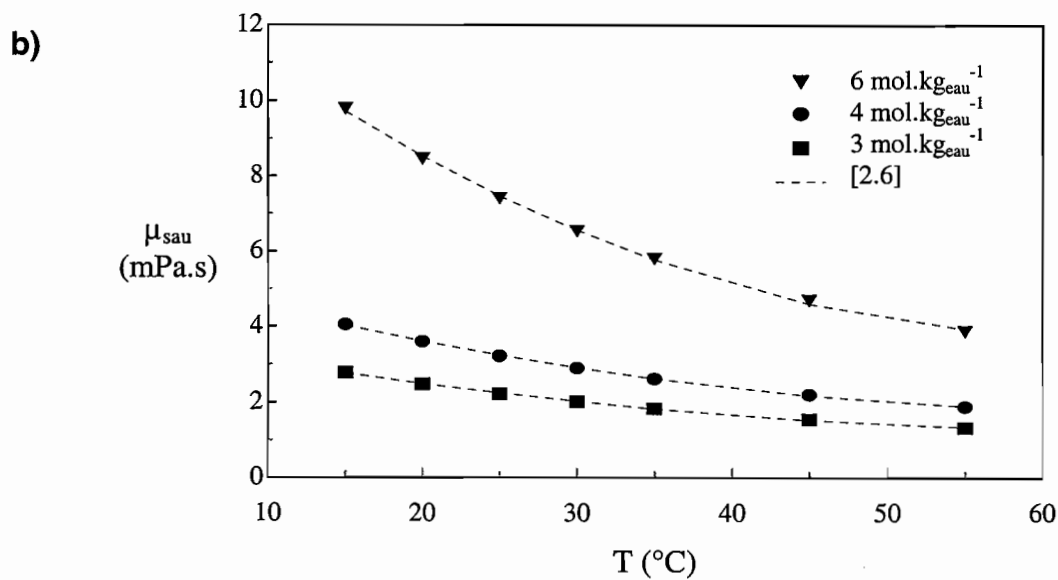
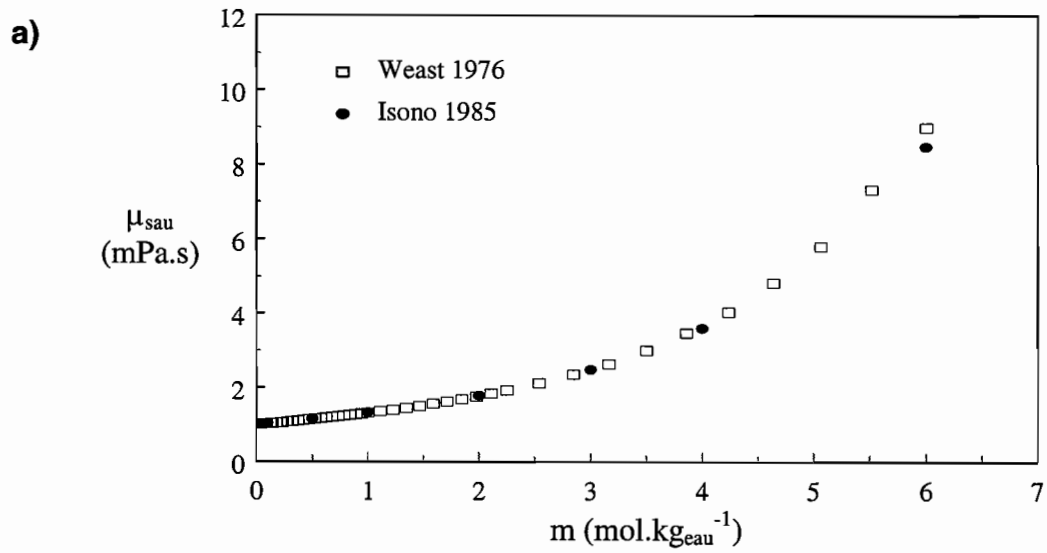
La viscosité dynamique  $\mu_{\text{sau}}$  (mPa.s) et la diffusivité  $D_{\text{sau}}$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) du  $\text{CaCl}_2$  dans la saumure ont été tirées de différents recueils de données. L'influence de la concentration exprimée en molalité de  $\text{CaCl}_2$  pur, sur la viscosité à 20°C est représentée sur la figure II-3-a (ISONO 1985, LOBO 1989, WEAST 1976). L'écart relatif entre les viscosités prédites par les deux auteurs est en moyenne de 4,5 % sur la gamme de molalité concernée soit de 0,5 à 6,0  $\text{mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ .

L'influence de la température sur la viscosité des solutions salines est relativement importante puisqu'entre 20 et 35°C,  $\mu_{\text{sau}}$  décroît d'environ 30 % (figure II-3-b). Cet effet peut être mis en équation à l'aide d'un polynôme du second degré [2.6] dont le logarithme des coefficients  $d_i$ , est une fonction polynomiale de la molalité de la saumure [2.7]. La grandeur  $\mu_{\text{sau}}$  peut ainsi être prédite à partir de la température de la solution sur l'intervalle de molalité 3,9 à 6,9  $\text{mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ , avec une précision d'environ 4 % (tableau II-2).

$$\mu_{\text{sau}} = d_0 - d_1 T + d_2 T^2 \quad [2.6]$$

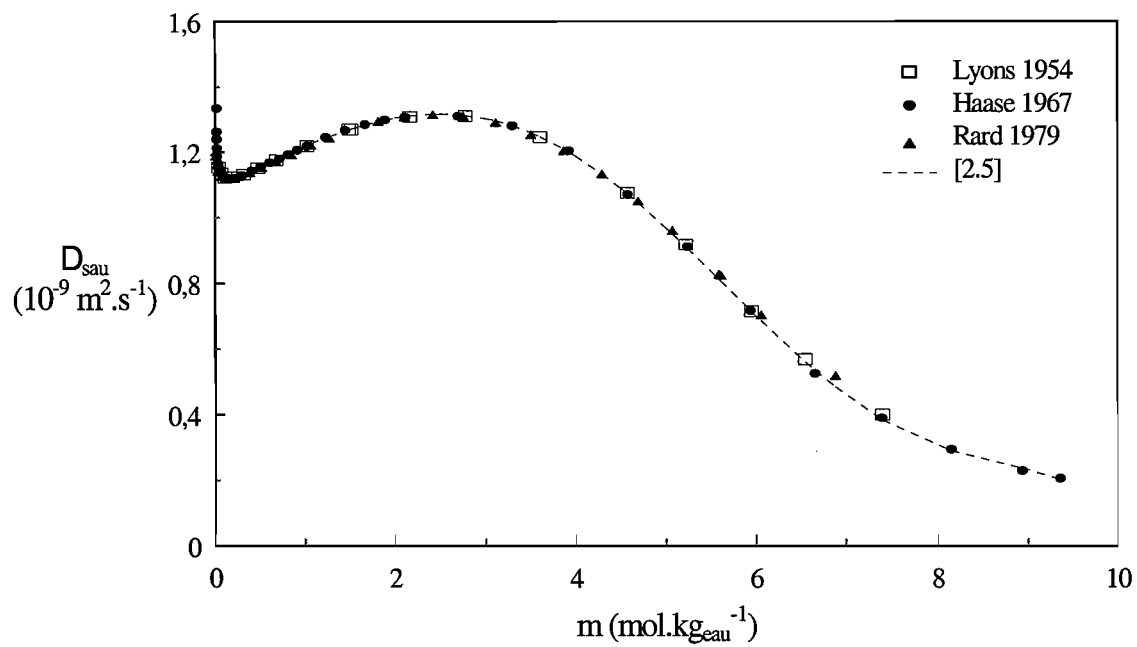
$$\log(d_i) = b_0 + b_1 m + b_2 m^2 \quad [2.7]$$

Plusieurs auteurs ont publié des données sur la diffusivité du  $\text{CaCl}_2$  pur en solution aqueuse à 25°C, notée  $D_{\text{sel}}$ , en fonction de la molalité de la saumure (figure II-4) (RARD et MILLER 1979, LOBO 1989, WEAST 1976, LYONS et RILEY 1954, HAASE et RICHTER



**Figure II-3** : Influence sur la viscosité dynamique de la saumure ( $\mu_{sau}$ ) de -a) la molalité ( $m$ ) en  $\text{CaCl}_2$  pur à  $20^\circ\text{C}$  -b) la température ( $T$ ) à différentes molalités (ISONO 1985) ; coefficients du polynôme [2.6] cf. tableau II-2.





**Figure II-4** : Influence de la molalité ( $m$ ) en  $\text{CaCl}_2$  pur sur la diffusivité du sel dans la saumure ( $D_{sau}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  ; coefficients du polynôme [2.5] cf. tableau II-2.

1967). Les données de Haase peuvent être corrélées à l'aide d'un polynôme de degré 6 [2.5], avec une précision moyenne de 2 % sur une gamme de 0 à 9,4 mol.kg<sub>eau</sub><sup>-1</sup> (tableau II-2).

Pour estimer l'effet de la température, nous avons utilisé l'équation de Stokes-Einstein [1.31] reliant la diffusivité du soluté à dilution infinie, à la température et à l'inverse de la viscosité du solvant. Cette équation, combinée à l'équation [1.32] donne la relation [2.8] permettant de prédire la diffusivité  $D_{sel}(T)$ , en fonction de la température  $T$  exprimée en Kelvin, à partir de la diffusivité et de la viscosité de la saumure à 25°C. La diffusivité de la saumure augmente de 40 à 70 % entre 20 et 35°C, pour la gamme de molalité de 3,9 à 6,9 mol.kg<sub>eau</sub><sup>-1</sup> (tableau II-2).

$$D_{sel}(T) = D_{sel}(25^{\circ}\text{C}) \cdot \frac{T}{298} \cdot \frac{\mu_{sau}(25^{\circ}\text{C})}{\mu_{sau}(T)} \quad [2.8]$$

### II.1.1.e. Conductivité

La mesure de conductivité est réalisée à l'aide d'un conductimètre muni d'une sonde à quatre électrodes en acier inoxydable protégées par un manchon perforé en PVC (tableau II-1). Une molette placée sur le boîtier permet d'effectuer une compensation en température. Quatre échelles de mesure sont prévues sur une gamme allant de 0 à 199,9 mS.cm<sup>-1</sup>.

La conductivité de la saumure, notée  $S$ , a été étalonnée en fonction de la teneur en soluté pour deux gammes de dilution : une dilution au 1/10 de 59 à 84 mS.cm<sup>-1</sup> et une autre de 4 à 60  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , sur des séries de trois mesures effectuées à 25°C dans des solutions de concentrations différentes. La relation linéaire obtenue sur la première gamme d'étalonnage donne accès à la concentration en sel technique de la saumure, avec une précision de 2,9 % sur une gamme de 32,2 à 46,2 % p/p (tableau II-2). La deuxième gamme, correspondant à des dilutions importantes, nous a servi à tester l'étanchéité des différents modules en suivant l'évolution de la conductivité de l'eau pendant l'évaporation. La teneur en CaCl<sub>2</sub> présent dans l'eau peut ainsi être prédite par une fonction linéaire de la conductivité, avec une précision de 0,2 % sur un intervalle de concentration de 0 à 0,2 mmol.l<sup>-1</sup> (tableau II-2).

## II.1.2. Solutions aqueuses diluées

### II.1.2.a. Préparation des solutions

Différentes solutions aqueuses diluées ont été traitées par EO : de l'eau pure déminéralisée, des solutions de saccharose, des solutions modèles de type jus de fruit et des jus de fruit de la passion.

#### *Les solutions de saccharose*

Le saccharose utilisé est un sucre cristallisé alimentaire de LA GENERALE SUCRIERE, conditionné en vrac par sacs de 25 kg. Les solutions aqueuses de saccharose de concentration variable sont préparées en mélangeant en poids, le soluté avec de l'eau déminéralisée jusqu'à dissolution complète. Les solutions sont préparées la veille de leur utilisation et stockées dans une chambre froide à 10°C. La gamme de concentration des solutions, de 0 à 70 % p/p, couvre le domaine d'extrait sec soluble recherché dans l'industrie des concentrés de jus de fruits. La solubilité du saccharose est de 66,60 et 69,07 % à 20 et 35°C (CHEN 1985).

#### *Les solutions modèles du type jus de fruits*

Les solutions modèles utilisées pour l'étude du transfert de solutés volatils sont composées d'une matrice aqueuse contenant de l'eau distillée, du saccharose et de l'acide citrique, à laquelle sont additionnés les composés d'arôme (tableau II-3). Des concentrations proches de celles d'un jus de fruit de la passion ont été choisies, soit 15 % p/p en saccharose et 3,7 % p/p en acide citrique. Pour certains essais, les teneurs en saccharose et en acide citrique ont été augmentées en maintenant le rapport sucre/acide constant et égal à 4, comme c'est le cas dans les concentrés de jus de fruits.

Les composés d'arôme ont été sélectionnés en fonction de leur appartenance aux familles chimiques représentées dans l'arôme du fruit de la passion, entre autres celles des esters, des alcools et des aldéhydes. La disponibilité commerciale et la qualité de la séparation chromatographique, en particulier le temps de rétention, nous ont permis d'isoler quatre composés, le butanoate d'éthyle, l'acétate d'hexyle, l'hexanol, le benzaldéhyde, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau II-3. L'éthanol fait partie de la composition de l'arôme de nombreux jus de fruits où il est souvent présent en quantité 10 à 100 fois plus importante que les autres composés volatils. Il est utilisé ici comme solvant pour

*Tableau II-3 : Principales caractéristiques des composés présents dans la composition des solutions modèles du type jus de fruits.*

<b>Composé</b>	<b>Origine</b>	<b>Formule brute</b>	<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densité à 20°C</b>	<b>T<sub>ébullition</sub> (°C)</b>
Saccharose	La Générale Sucrière, sucre cristallisé alimentaire vrac, (25 kg), qualité technique	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342,3	1,581	-
Acide citrique	Carlo Erba, acide citrique monohydrate, (1 kg), qualité technique	HOC(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	210,14	1,542	-
Ethanol	Carlo Erba, (10 l), qualité technique	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	0,790	80,0
Benzaldéhyde	Aldrich, (250 ml), pureté 99 %	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	106,12	1,044	178,5
Hexanol	Aldrich, (25 ml), pureté 98 %	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	102,18	0,814	156,5
Butanoate d'éthyle	Aldrich, (5 ml), pureté 99 %	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	116,16	0,878	120,0
Acétate d'hexyle	Aldrich, (500 ml), pureté 99 %	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	144,21	0,876	169,0

la préparation de solutions mères très concentrées. En effet, le type de détecteur employé en sortie de colonne chromatographique, un détecteur à ionisation de flamme, n'offre pas une sensibilité suffisante pour quantifier l'éthanol avec la même précision que les autres composés d'arôme.

Les composés d'arôme sont mis en solution à une concentration de  $5000 \text{ mg.kg}^{-1}$ , dans un mélange eau-éthanol à 50 %. Les substances pures, prélevées à l'aide d'une micropipette de  $1000 \mu\text{l}$  sont dosées par pesée avec une balance de précision  $\pm 0,1 \text{ mg}$ . Elles sont ajoutées à la quantité d'éthanol pesée au préalable dans une fiole jaugée, dont le volume est ajusté avec de l'eau distillée à  $20^\circ\text{C}$ . Les solutions mères sont conservées au congélateur à  $-18^\circ\text{C}$ , et les produits purs sont stockés à  $+4^\circ\text{C}$ . Les solutions modèles sont obtenues par dilutions successives de la solution mère à  $5000 \text{ mg.kg}^{-1}$ , à l'aide de la solution sucrée-acide décrite ci-dessus. Le domaine de concentration étudié s'étend de  $2.10^{-3}$  à  $6 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

#### *Les jus de fruit de la passion*

Deux lots A et B, de purs jus de fruit de la passion importés d'Equateur, *Passiflora edulis f flavicarpa* (variété jaune) ont été utilisés. Ces jus ont été stérilisés avant d'être conditionnés en bag-in-box de 20 kg. Ils n'ont subi aucun traitement de concentration et se distinguent uniquement par leur date de préparation.

Le jus A est employé tel quel dans les opérations de concentration par évaporation sous vide et par EO. Le jus B est soumis à un traitement enzymatique optimisé dans une précédente étude, de manière à réduire sa viscosité (DAVID 1997). Un mélange d'enzymes Rapidase Liq+ (Gist Brocades), contenant des pectinases, hemicellulases et cellulases capables d'agir sur les polyholosides contenus dans la pulpe, est introduit dans le jus à une concentration de  $400 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Le mélange est agité à  $32,5^\circ\text{C}$  pendant 45 minutes. La viscosité du jus passe ainsi de 23,9 à 17,3 mPa.s. Après le traitement enzymatique, le jus B est soumis à une microfiltration tangentielle afin de séparer du jus, la pulpe et les grosses particules. Ces dernières sont en effet susceptibles de perturber l'opération d'EO, soit en obstruant les fibres creuses soit en augmentant considérablement la viscosité du jus au cours de sa concentration.

Le pilote de microfiltration conçu par la société IMECA, est équipé d'une membrane minérale MEMBRALOX® IP19-40 (SCT, Bazet, France), de profil multicanal hexagonal (annexe 1). La membrane, de structure asymétrique comprend un support poreux en céramique assurant la tenue mécanique de l'ensemble, et une couche filtrante en alumine  $\alpha$  de quelques microns d'épaisseur. La surface totale de membrane est de  $1,34 \text{ m}^2$ , avec un diamètre moyen de pores de  $0,2 \mu\text{m}$ , qui garantit en principe la stérilité du perméat.. La

température moyenne durant l'opération est de 30,5°C, la vitesse tangentielle au niveau de la membrane de 5 m.s<sup>-1</sup> et la pression transmembranaire comprise entre 0,5 et 4.10<sup>5</sup> Pa. Avec une densité de flux de 30 à 50 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, un facteur de réduction massique de 5,2 est obtenu en fin d'opération.

### **II.1.2.b. Indice de réfraction**

L'indice de réfraction de la lumière, noté  $n_D$ , est corrélé à la quantité de matière soluble d'une solution. Cet indice est utilisé pour mesurer l'extrait sec soluble (ESS), exprimé en degré Brix, des solutions de saccharose, des solutions modèles et des jus de fruits. Le °Brix est défini comme le titre d'une solution de saccharose en g pour 100g de solution. Par extension, cette notion est appliquée aux jus de fruits dans lesquels les sucres sont considérés comme solutés solubles prédominants. Ceci revient en pratique, à négliger l'erreur introduite dans la mesure de l'indice de réfraction par la présence d'acides et de sels minéraux dans le jus, par rapport à l'indice d'une solution de saccharose pure. Ainsi, la concentration des solutions diluées lorsqu'elle est exprimée en °Brix, indique un titre massique en saccharose noté  $x_{\text{suc}}$ , dans le cas des solutions de saccharose et des solutions modèles du type jus de fruits, et un pourcentage massique d'ESS dans le cas des jus de fruits.

L'indice de réfraction est mesuré au moyen de réfractomètres de type Abbe à angle limite de réfraction (tableau II-1). La lecture est faite sur une échelle graduée de 0 à 95°Brix sur l'appareil PROLABO ; les réfractomètres à main CODIAM 70001 et 70002 sont gradués de 28 à 52°Brix et de 58 à 92°Brix.

### **II.1.2.c. Activité en eau**

L' $a_w$  des solutions de saccharose a été étalonnée à l'aide de l' $A_w$ -mètre AQUALAB décrit précédemment (tableau II-1). Les résultats de l'étalonnage réalisé sur la gamme de concentration de 0 à 70 % p/p, peuvent être corrélés par un polynôme [2.5] avec une précision de 0,4 % (tableau II-4) (figure II-5).

L'effet de la température sur l' $a_w$  a été mesuré pour 5 concentrations, 10, 40, 50, 60 et 70 % p/p. Entre 20 et 35°C, l'augmentation de l' $a_w$  avec la température n'est détectable qu'à partir de 40 % p/p. Cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en soluté est importante, mais représente une variation maximum de 1,5 % à 70 % p/p que nous avons considérée comme négligeable.

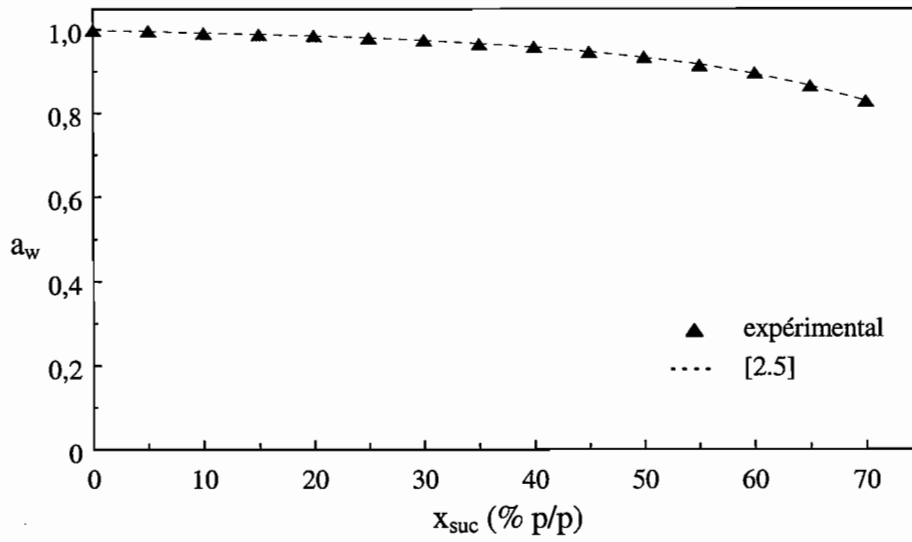
**Tableau II-4 : Récapitulation des paramètres des corrélations polynomiales caractérisant les solutions de sucre, du type  $Y = \sum_i b_i X^i$**

Grandeur prédite		Variable		T	Paramètres de la corrélation [2.5] <sup>(1)</sup>							
Y	Intervalle	X	Intervalle	(°C)	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>	R <sup>2</sup>	p (%)
a <sub>w</sub>	0,831 à 1	x <sub>suc</sub> (% p/p)	0 à 70	20	1,0003	-0,0008	2,1.10 <sup>-5</sup>	-1,2.10 <sup>-6</sup>	-1,8.10 <sup>-8</sup>	-1,5.10 <sup>-10</sup>	0,9998	0,4
ρ <sub>suc</sub> (kg.m <sup>-3</sup> )	1018,5 à 1353,1	x <sub>suc</sub> (% p/p)	5 à 70	20	1000,23	3,4945	0,0234				0,9996	0,9
μ <sub>suc</sub> (mPa.s) <sup>(2)</sup>	2,8 à 494	x <sub>mol</sub> (%) T (°C)	0,028 à 11,0 20 à 35	20 à 35							-	2,0
D <sub>suc</sub> (10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) D <sub>suc</sub> (T) <sup>(3)</sup>	0,574 à 5,240 0,412 à 6,703	x <sub>suc</sub> (% p/p) D <sub>suc</sub> (25°C)	0 à 70 0,574 à 5,240	25 20 à 35	5,3564	-0,0870	0,00043	-2,3.10 <sup>-6</sup>			0,9995	4,2

(1) R<sup>2</sup> coefficient de corrélation,  $p = 3\sigma/Y_{moyenne}$

(2) μ<sub>suc</sub> est prédite par la relation [2.9]

(3) D<sub>suc</sub>(T) est prédite par la relation [2.10]



**Figure II-5 :** Influence de la concentration en saccharose ( $x_{suc}$ ), sur l' $a_w$  des solutions de sucre à 20°C ; coefficients du polynôme [2.5] cf. tableau II-4.



### II.1.2.d. Masse volumique

La masse volumique des solutions de sucre, notée  $\rho_{\text{suc}}$  et exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , a été étalonnée à 20 °C sur une gamme de concentration de 5 à 70 % p/p, selon la même procédure que pour les solutions salines (tableau II-1). Les masses volumiques ainsi mesurées s'étendent sur une gamme de 1018,5 à 1353,1  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les mesures expérimentales de masse volumique ont été comparées aux valeurs publiées par différents auteurs (figure II-6) (WEAST 1976, CHEN 1993b, CHEN 1985). La corrélation polynomiale de degré 2 obtenue à partir des mesures expérimentales (tableau II-4), s'ajuste aux données de la littérature avec une précision de 0,5 %. L'effet de la température sur la masse volumique des solutions de sucre représente une variation relative négligeable de 0,4 à 0,6 % aux bornes du domaine de concentration, entre 20 et 35°C.

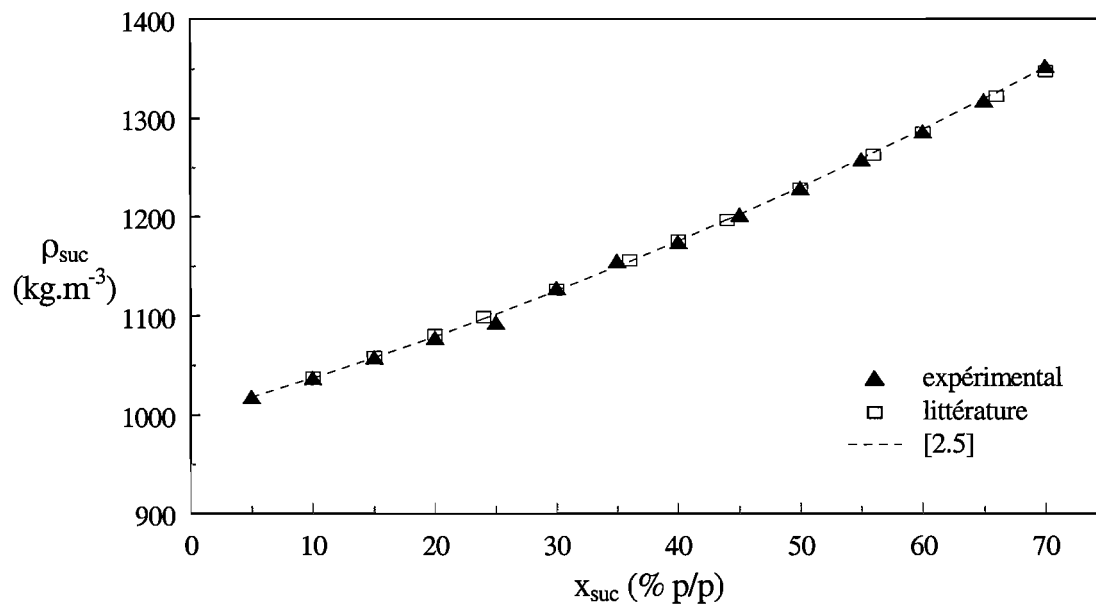
### II.1.2.e. Viscosité dynamique et diffusivité

La viscosité dynamique et la diffusivité des solutions de saccharose ont été estimées à partir des valeurs publiées dans des recueils de données.

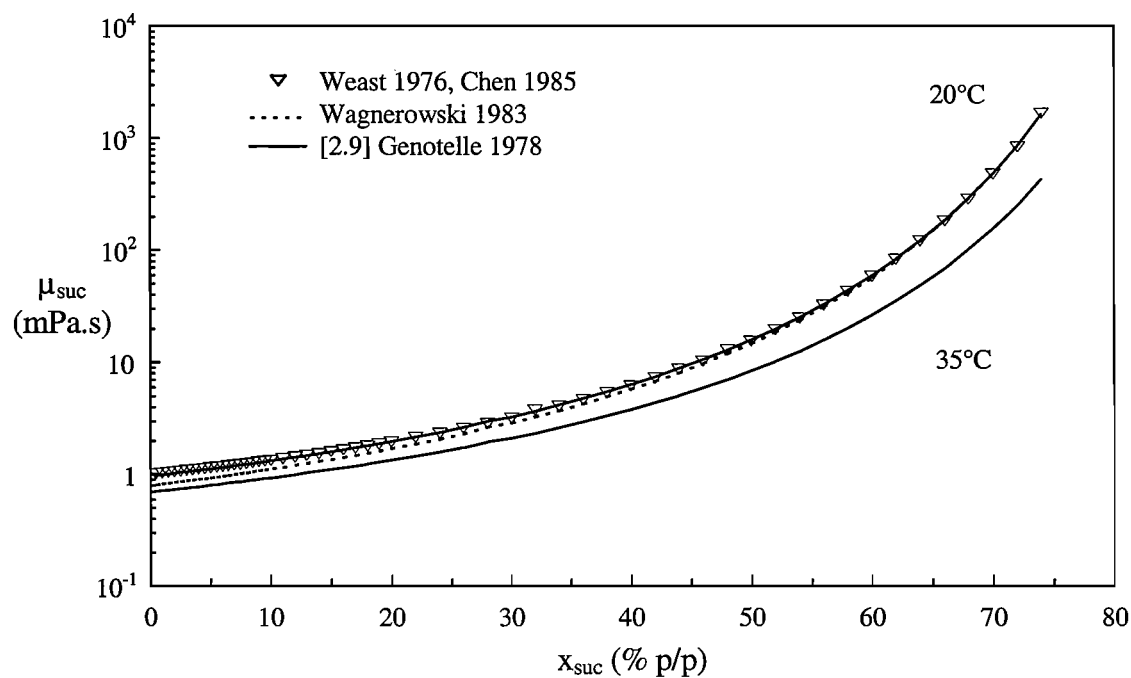
La viscosité des solutions de saccharose, notée  $\mu_{\text{suc}}$ , est très dépendante de leur teneur en soluté. Certains auteurs cités par Maurandi ont proposé des modèles capables de prédire  $\mu_{\text{suc}}$  en fonction de la fraction molaire en soluté, notée  $x_{\text{mol}}$ , et de la température T exprimée en °C (MAURANDI 1989) (figure II-7). Nous avons utilisé le modèle [2.9] établi par Genotelle, pour prédire la viscosité des solutions à 20°C avec une précision moyenne de 2 %, sur une gamme de concentration de 0 à 74 % p/p (GENOTELLE 1978). Signalons enfin que la température a un effet important sur la viscosité : entre 20 et 35°C,  $\mu_{\text{suc}}$  diminue de 47 % pour une concentration de 35 % p/p et de 89 % pour 65 % p/p (figure II-7).

$$\log \mu_{\text{suc}} = 22,46 x_{\text{mol}} - 3,114 + \frac{30 - T}{91 + T} \cdot (1,1 + 43,1 \cdot x_{\text{mol}}^{1,25}) \quad [2.9]$$

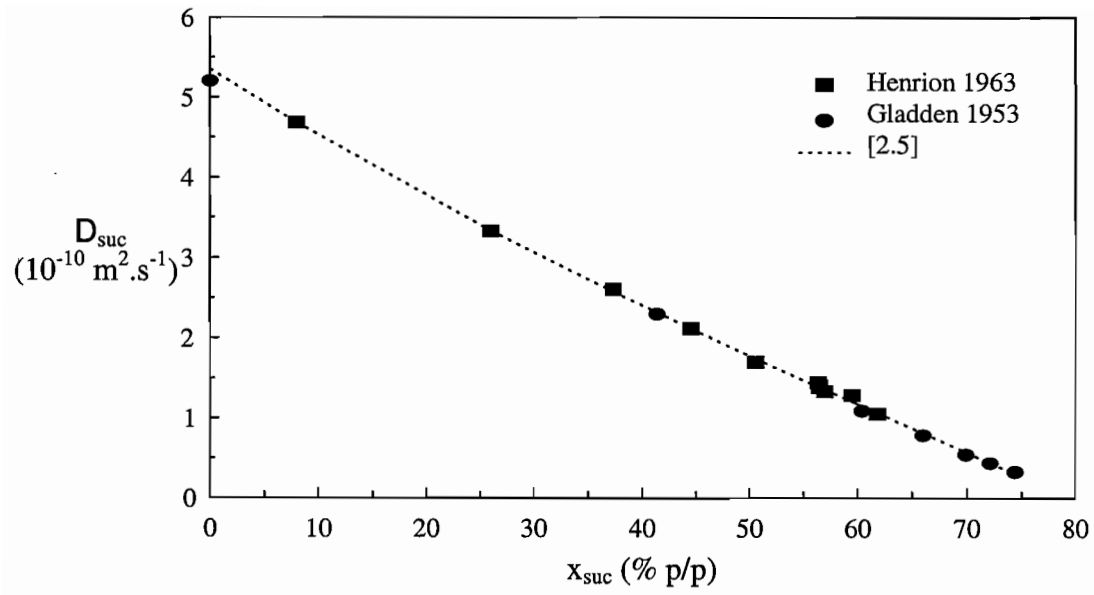
Le coefficient de diffusion du saccharose en solution aqueuse à 25°C, a fait l'objet de nombreuses publications donnant des valeurs de  $D_{\text{suc}}$  en fonction de la concentration en soluté (BOHUON 1995). Les données fournies par deux auteurs, Gladden et Henrion, peuvent être corrélées par un polynôme de degré 3 (tableau II-4), pour prédire la diffusivité du saccharose à 25°C, avec une précision de 4,2 % sur une gamme de concentration de 0 à 74 % p/p (figure II-8) (GLADDEN et DOLE 1953, HENRION 1963).



**Figure II-6 :** Influence de la concentration en saccharose ( $x_{suc}$ ) sur la masse volumique des solutions de sucre ( $\rho_{suc}$ ) à 20°C ; coefficients du polynôme [2.5] cf. tableau II-4 ; littérature (WEAST 1976, CHEN 1985, CHEN 1993).



**Figure II-7 :** Influence de la concentration en saccharose ( $x_{suc}$ ) et de la température, sur la viscosité dynamique des solutions de sucre ( $\mu_{suc}$ ).



**Figure II-8** : Influence de la concentration en sucre ( $x_{suc}$ ) sur la diffusivité du saccharose dans la solution de sucre ( $D_{suc}$ ) à 25°C ; coefficients du polynôme [2.5] cf. tableau II-4.

Nous avons procédé de la même manière que dans le cas des solutions de chlorure de calcium, pour estimer l'effet de la température sur la diffusivité des solutions de saccharose. L'équation de Stokes-Einstein [1.31] relie la diffusivité du soluté à dilution infinie, à la température et à l'inverse de la viscosité du solvant notée  $\mu_w$ . La relation [1.32] exprime pour une solution concentrée, la proportionnalité de  $D_{suc}$  à la puissance  $-2/3$  de la viscosité relative  $\mu_{suc}/\mu_w$ . La combinaison des deux équations donne la relation [2.10] permettant de prédire la diffusivité  $D_{suc}(T)$ , en fonction de la température  $T$  exprimée en Kelvin, à partir de la diffusivité et de la viscosité de la solution sucrée à 25°C. La température a un effet important sur la diffusivité : entre 20 et 35°C,  $D_{suc}$  augmente de 47 % pour une concentration de 35 % p/p et de 76 % pour 65 % p/p.

$$D_{suc}(T) = D_{suc}(25^\circ C) \cdot \frac{T(K)}{298} \cdot \left( \frac{\mu_w(25^\circ C)}{\mu_w(T)} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{\mu_{suc}(25^\circ C)}{\mu_{suc}(T)} \right)^{2/3} \quad [2.10]$$

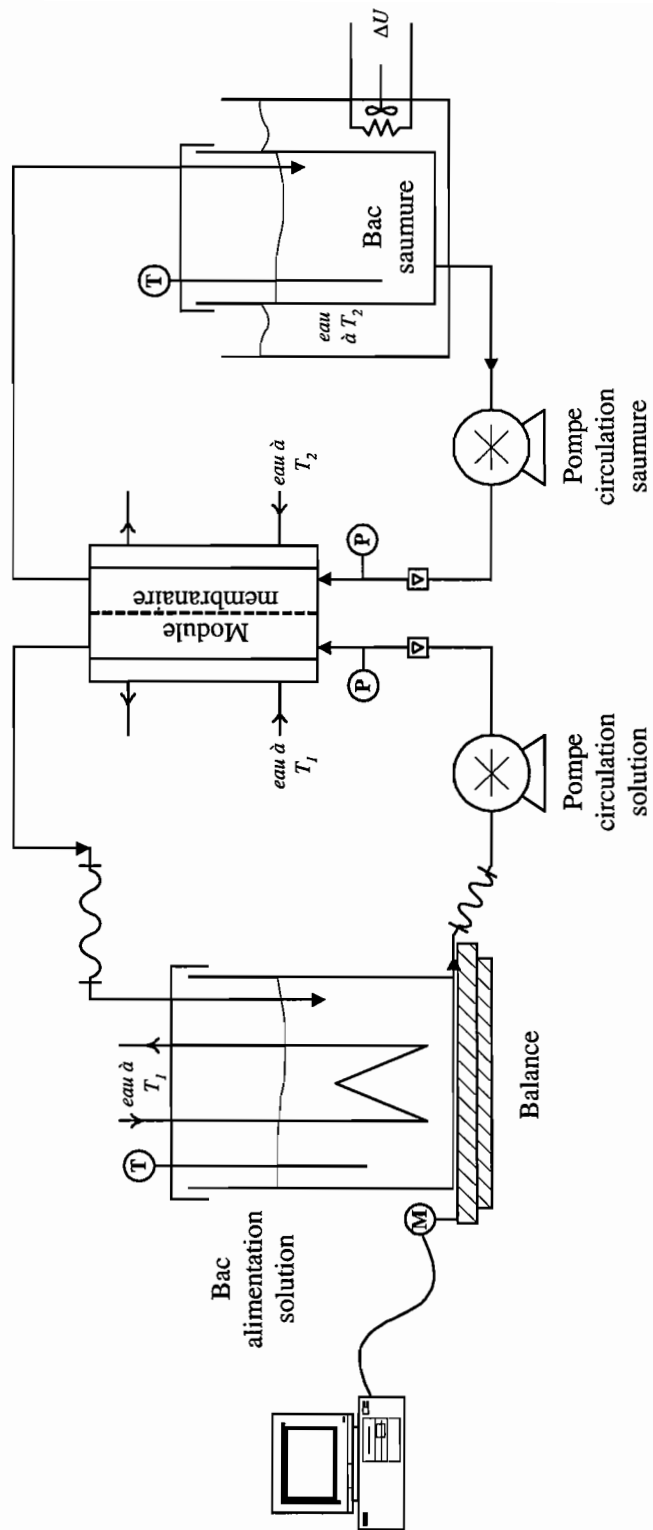
### II.1.2.f. Caractérisation physico-chimique des jus de fruit

#### *Mesure de la viscosité*

La viscosité dynamique des jus de fruit de la passion et de leur concentré a été mesurée avec un viscosimètre rotatif (tableau II-1). Le cylindre de mesure, relié à un rotor, est plongé dans le liquide et mis en rotation avec une vitesse variable. La contrainte imposée au rotor par la résistance à la rotation du cylindre, est proportionnelle à la viscosité du liquide. Le cylindre choisi couvre une gamme de viscosité de  $60 \cdot 10^{-3}$  à 200 Pa.s. Cet appareil permet d'obtenir des valeurs relatives à une vitesse de rotation donnée. Nous avons pu ainsi comparer des ordres de grandeur de viscosité apparente de jus ou de concentré, mesurées toujours à une vitesse de rotation de  $100 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### *Dosage des glucides et de l'acidité*

Les teneurs en glucose, fructose et saccharose et acide L-ascorbique des jus ont été déterminées au moyen de kits enzymatiques (tableau II-1). Les limites de détection de la méthode sont de 0,04 g/100 ml pour le glucose et le fructose, 0,15 g/100 ml pour le saccharose et 1,4 mg/100 ml pour l'acide ascorbique. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode combinée avec un système de correction en température (Jencon Electronics Ltd) (tableau II-1). Enfin l'acidité titrable, exprimée en meq/100 ml, a été mesurée par titrimétrie selon la norme NF V 05-101 (AFNOR 1974) (tableau II-1).



**Figure II-9** : Schéma du dispositif de laboratoire d'EO utilisé dans l'étude du transfert de solvant.

## **II.2. MISE AU POINT D'UN PROTOTYPE DE LABORATOIRE POUR L'ETUDE DU TRANSFERT DE SOLVANT EN EO**

Afin de mener à bien l'étude du transfert de solvant de solutions aqueuses traitées par EO, nous avons mis au point un prototype de laboratoire répondant à un cahier des charges défini pour les besoins de l'étude : il s'agit d'un outil flexible, facile à mettre en oeuvre, donnant accès à l'utilisation d'un large spectre de matériaux membranaires et dont les paramètres opératoires comme la température, la vitesse de circulation des fluides et la pression sont contrôlés dans chaque circuit. Cet outil, dimensionné pour le traitement de faibles quantités de matière, ne comporte pas de système de régénération de la saumure, ce qui suppose l'emploi d'un volume suffisant pour pouvoir négliger la dilution de la solution saline au cours d'une opération. Enfin, le format miniature du dispositif implique l'utilisation d'un module de membrane performant, donnant accès à des flux surfaciques importants et à des mesures suffisamment précises pour étudier l'influence des différents paramètres. Ce module doit garantir, de par sa conception même, l'absence de tout débit de fuite parasite entre les deux circuits.

### **II.2.1. Présentation du dispositif expérimental**

Le schéma général du prototype de laboratoire réalisé est fourni sur la figure II-9. Le module, séparé en deux compartiments indépendants, est alimenté par deux pompes permettant la circulation des solutions. Par suite des pertes de charge qui se développent de part et d'autre de la membrane, nous avons choisi le mode de circulation à co-courant des solutions, pour éviter l'atteinte locale de pressions transmembranaires trop fortes qui risqueraient d'excéder la pression d'intrusion. Les pompes à engrenage MICROPUMP série 221 (Micropump Corp., USA) d'une capacité de  $500 \text{ l.h}^{-1}$ , sont raccordées à des modulateurs de fréquence FMV 1108 (Leroy Somer, France) permettant de faire varier le débit de circulation des solutions. Les liquides sont pompés à partir de réservoirs d'une capacité de 2 l pour la solution diluée et 5 l pour la saumure. Le réservoir de saumure est immergé dans une cuve remplie d'eau dont la température est régulée à l'aide d'un thermostat à immersion LAUDA T (Lauda, Allemagne). Le maintien en température du circuit jus est obtenu à l'aide d'un bain cryo-thermostaté JULABO F34 (Julabo, France). Le liquide thermostaté circule dans un serpentin en acier inoxydable plongé dans le réservoir jus dont l'enveloppe est isolée thermiquement. Le module de membrane est également thermostaté à partir des deux bains-marie décrits ci-dessus.

Divers instruments permettent de suivre les paramètres opératoires : la température est contrôlée à l'aide de thermomètres à mercure gradués au  $1/10^{\text{ème}}$  de 10 à 60°C ; les débits de circulation des fluides sont donnés par des rotamètres PLATON type PGS (Platon Instruments, France) composés d'un flotteur cylindre conique en acier inoxydable et d'un tube de mesure gradué au  $2/10^{\text{ème}}$  de 0,4 à 4,4 l.min<sup>-1</sup> ; enfin la pression liée aux pertes de charge dans les circuits est lue sur des manomètres glycélinés sans séparateurs munis d'un cadran gradué au  $2/10^{\text{ème}}$  de 0 à 4 bar ; une balance SARTORIUS BP 3100 S (Sartorius, France) de portée 3100 g et de précision 0,01 g connectée à un ordinateur, permet le suivi des cinétiques d'évaporation en continu, par enregistrement de la perte de poids au cours du temps dans le réservoir de solution diluée.

Un dispositif miniature simplifié, dépourvu des capteurs de débit et pression et équipé de mini-pompes à engrenage GREYLOR PQ-12C (Greylor USA) d'une capacité de 100 l.h<sup>-1</sup>, a également été utilisé pour des expériences préliminaires destinées à la conception du module de membrane. Les faibles débits de circulation se traduisent par de faibles pressions dans les circuits.

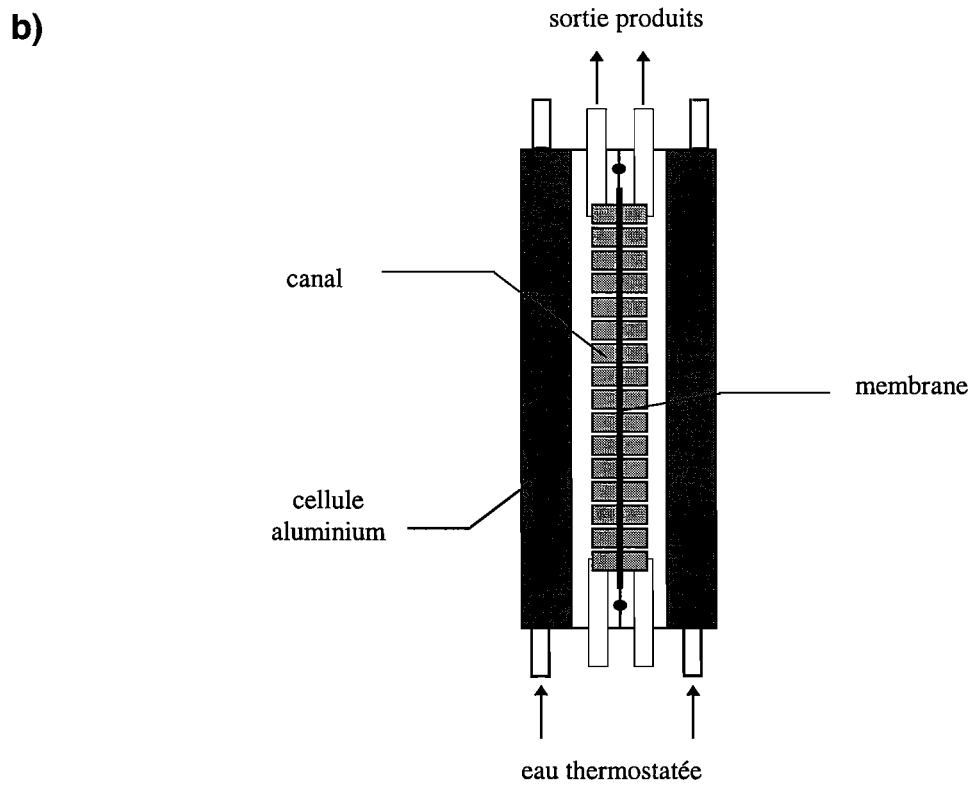
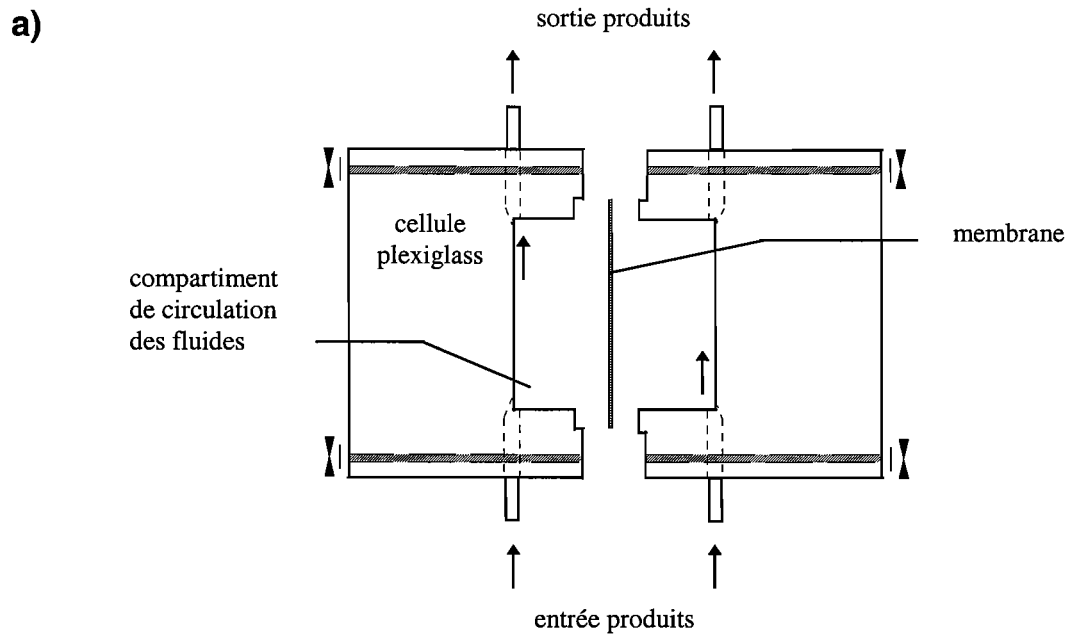
Les caractéristiques des diverses membranes utilisées dans le travail de mise au point et de caractérisation du prototype de laboratoire sont rassemblées dans le tableau II-5.

*Tableau II-5 : Caractéristiques des membranes planes utilisées pour la mise au point du prototype de laboratoire.*

Caractéristiques	Pall-Gelman		Akzo	Millipore	
	TF450	TF200	2EPP	PZHK	HVHP
Polymère poreux	PTFE	PTFE	PP	PVDF	PVDF
Support	PP	PP	absent	absent	absent
Epaisseur $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	178	178	170	-	110
Porosité $\varepsilon$ (%)	60	60	70	-	75
Taille des pores ( $\mu\text{m}$ )	0,45	0,20	0,20	0,05	0,45

## II.2.2. Modules membranaires

Différents modules ont été testés au cours d'expériences préliminaires destinées à mettre au point le prototype définitif. Les résultats de ces essais ont permis de mettre en évidence le rôle de certains facteurs comme la géométrie du module, ses dimensions, le



**Figure II-10** : Schéma des modules membranaires utilisés dans l'étude du transfert de solvant ; vue en coupe transversale des modules -a) de type I -b) de type II.



matériau dont il est constitué, et leur influence sur les performances du système en termes d'étanchéité, de tenue de la membrane ou enfin de densité de flux d'évaporation.

### II.2.2.a. Description des modules

Les modules utilisés dans l'ensemble des expériences relatives à la mise au point du prototype, sont conçus pour des membranes de géométrie plane. Les fluides en circulation tangentielle dans deux cellules symétriques sont séparés par la membrane plane. Deux types de géométrie ont été envisagés (figure II-10) : le type I est constitué de deux « galettes » symétriques dont la face intérieure est creusée d'un compartiment cylindrique destiné à la circulation des solutions. Le type II comprend quatre « galettes » superposées dont les deux unités extérieures servent à thermostatier les compartiments de circulation des solutions. Chaque galette est creusée d'un réseau de canaux disposés de manière à maximiser la surface de membrane utile. Dans tous les cas, les membranes sont découpées en forme de disque dont le diamètre est ajusté à la taille du module. Les caractéristiques des différents modules sont regroupées dans le tableau II-6.

**Tableau II-6** : Dimensions et caractéristiques des différents modules de membrane

Caractéristiques module	Type I		Type II
	Petit	Grand	
<b>Dimensions du module</b>			
Diamètre (cm)	8	10	12
Epaisseur (cm)	10	5	4
<b>Dimensions des compartiments</b>			
Diamètre (cm)	4	6	0,4 <sup>(1)</sup>
Profondeur (cm)	1	0,5	0,5
Surface de membrane utile (cm <sup>2</sup> )	12,5	28,3	40
<b>Diamètre entrée/sortie</b>	1/4"	1/4"	1/4"
<b>Matériau</b>	plexiglass	plexiglass ou aluminium	aluminium
<b>Etanchéité</b>	contact direct	joint silicone	contact direct
<b>Support de membrane</b>	absent	présent	absent

(1) Le liquide circule dans un canal de largeur 0,4 cm et de profondeur 0,5 cm

### II.2.2.b. Support de membrane

Les trois modules diffèrent en particulier par le système utilisé pour maintenir la membrane. Dans les petits modules de type I, une simple fixation par serrage des deux cellules est suffisante. Par contre, la présence d'un support de membrane constitué d'une grille en PVC est indispensable dans le grand module. En effet, la surface d'échange étant deux fois plus importante que dans le petit module, la membrane est très sensible aux variations de pression qui se traduisent par des variations de volume dans le compartiment d'écoulement des fluides. Ces changements de volume sont répercutés sur la balance du circuit jus et biaisent la mesure de masse de produit évaporé. De par leur conception, les modules I ne peuvent être utilisés qu'à faible pression et ont été testés sur le dispositif miniature. Enfin, les arrêtes du réseau de canaux du module II jouent le rôle d'un support efficace. Cependant, ces arrêtes sont à l'origine d'un écrasement de la membrane qui permet l'étanchéité entre les deux circuits, mais interdit la réutilisation d'un échantillon pour différents essais.

Quelques essais préliminaires ont montré que la déformation de la membrane est un paramètre important qui affecte aussi bien la précision de la mesure d'une cinétique que la densité du flux d'évaporation. Des expériences ont été menées dans des conditions comparables aux essais d'EO - eau à 25°C, solution de CaCl<sub>2</sub> à 45,5 % p/p - mais en utilisant une membrane non poreuse découpée dans un film de polyéthylène. Elles nous ont permis de mesurer le bruit de fond enregistré par la balance en l'absence de transfert de matière. Les résultats ont été comparés aux débits d'évaporation obtenus dans les mêmes conditions opératoires avec une membrane poreuse TF450. Le bruit de fond enregistré sur le circuit miniature, représente 13 % du signal d'évaporation osmotique pour deux petits modules de type I en série et 3 % pour le grand module de type I avec support de membrane. Dans le cas du module II utilisé sur le circuit normal, le bruit de fond représente moins de 1 % du signal d'EO obtenu dans les conditions opératoires de répétabilité (cf. II.2.4.). Ainsi, la présence d'un support de membrane permet de limiter au maximum les variations de volumes associées aux variations de pression intrinsèquement liées à la mise en circulation des solutions.

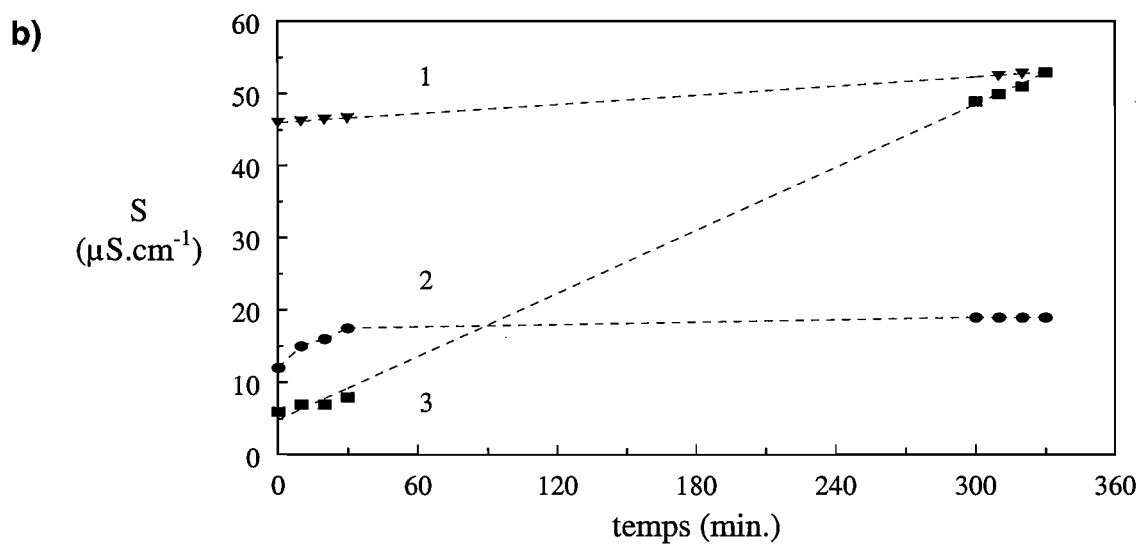
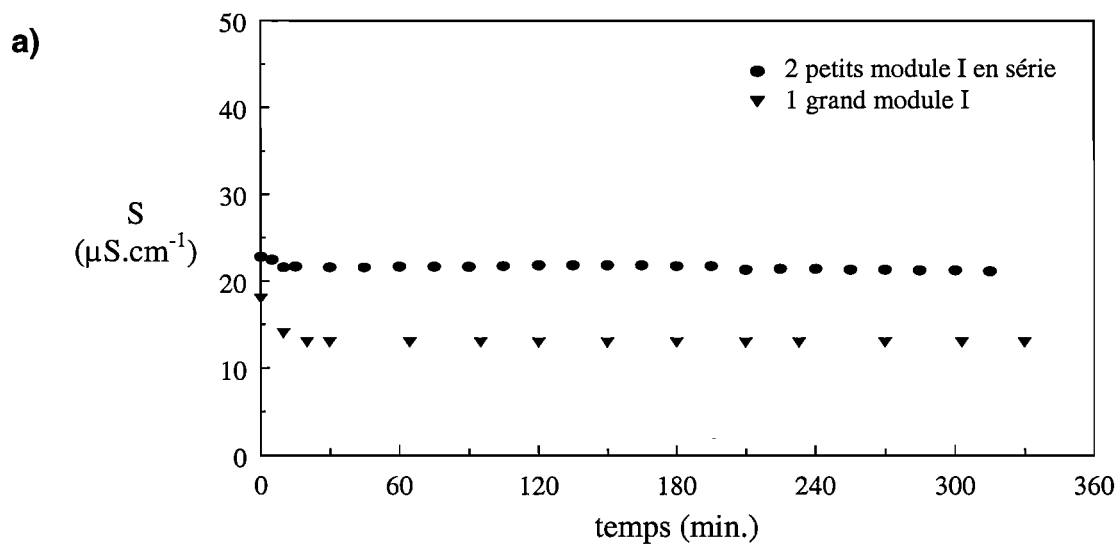
Lorsqu'elle est soumise pendant plusieurs heures à un étirement, dû à une différence de pression entre les deux circuits de solution, la membrane se déforme de manière irréversible. Rappelons qu'il s'agit de pressions transmembranaires inférieures à la pression d'intrusion de la membrane. Cette déformation semble se traduire par une modification de ses performances d'EO : après quatre utilisations dans deux petits modules I en série, on observe une chute du débit d'évaporation de 14 % pour la membrane TF450 et de 40 % pour la membrane PZHK (cf. tableau II-5). La première membrane, dont la couche active en PTFE est renforcée par une trame en PP est moins déformable que la deuxième, non renforcée. La

déformation de la membrane pourrait conduire à une modification de sa structure à l'origine d'une baisse de performance en terme de transfert de matière. Cette hypothèse demanderait à être étayée par des essais complémentaires et par une observation de la structure des polymères poreux avant et après déformation. Signalons enfin, qu'une déformation trop importante peut se traduire par un déchirement de la paroi poreuse et conduire au passage de liquide d'un circuit à l'autre.

### **II.2.2.c. Etanchéité des modules**

L'étanchéité, c'est-à-dire l'absence de débits de fuite liquides parasites entre les deux circuits de solution, est une condition indispensable au bon fonctionnement d'un module d'EO. Cette caractéristique a été testée pour les différents modules en réalisant des expériences dans les conditions d'EO avec un film non poreux en polyéthylène : eau distillée à 25°C, solution de CaCl<sub>2</sub> à 45,5 % p/p. Une légère surpression est appliquée dans le circuit saumure, de manière à orienter la fuite éventuelle, du circuit de saumure vers le circuit d'eau. Le passage de sel peut ainsi être détecté en suivant la conductivité de l'eau.

Les modules de type I, testés sur le circuit miniature, sont étanches puisque la conductivité de l'eau reste stable pendant toute la durée des essais (figure II-11-a). En revanche, l'étanchéité du module de type II est plus délicate à interpréter, à cause d'un phénomène d'oxydation du module en aluminium. Ce module utilisé avec un film non poreux semble étanche sur le circuit miniature, alors qu'une augmentation de conductivité importante est détectée dans le grand circuit (figure II-11-b). En outre, un essai d'EO mené dans les mêmes conditions avec une membrane poreuse TF200, indique une légère pollution du circuit d'eau. Afin de déterminer la cause du changement de conductivité lié soit au passage de sel, soit à la présence d'aluminium en solution, des dosages de calcium par spectrométrie d'émission atomique à plasma ont été réalisés sur des échantillons prélevés dans le circuit d'eau au début et à la fin de 7 essais d'EO (eau distillée à 25°C, solution de CaCl<sub>2</sub> de 32,2 à 45,5 % p/p, membrane TF450). Les résultats de ces dosages indiquent une augmentation de la concentration du calcium dans une proportion comparable au facteur de concentration associé à l'évaporation de l'eau pendant l'essai. D'autre part, la face du module II exposée à la circulation d'eau présente des signes d'oxydation, couleur noire et irrégularités de surface. L'augmentation de conductivité serait donc associée à la présence d'oxydes d'aluminium dans le circuit d'eau, présence confirmée par la suite par l'observation d'une couche d'alumine déposée à la surface de la membrane en contact avec l'eau (cf. III.1.2). Ces résultats nous ont permis de conclure à l'étanchéité du module II.



**Figure II-11 :** Tests d'étanchéité des modules d'EO par suivi de la conductivité ( $S$ ) dans le circuit d'eau et effet de l'oxydation du module de type II ; eau pure à 25°C, saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ ,

-a) Modules de type I testés sur le circuit miniature avec un film non poreux en polyéthylène (PE)

-b) Module de type II testé sur le circuit miniature avec (1) un film non poreux (2) une membrane poreuse TF200, et sur le grand circuit avec (3) un film non poreux.

L'étanchéité est obtenue sur les trois modules mais dans le cas du type I, cette caractéristique ne peut être garantie que lorsque la différence de pression entre les deux circuits est très faible c'est-à-dire inférieure à 0,1 bar.

### II.2.2.d. Performances en EO

Les performances des trois modules ont été comparées sur le circuit miniature avec une membrane TF200 en évaporant de l'eau distillée à 25°C, à l'aide d'une saumure à 45,5 % p/p de CaCl<sub>2</sub>, dans des conditions de circulation des solutions comparables (tableau II-7). Afin d'augmenter la surface de membrane totale, deux petits modules de type I ont été disposés en série. Le débit d'évaporation moyen est calculé à partir de la cinétique de perte de poids du circuit d'eau pendant la durée de l'essai. La densité de flux d'EO, en kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, correspond au débit d'évaporation rapporté à la surface utile de membrane. Le module de type II est de loin le plus performant des trois : il conduit à une augmentation du débit d'évaporation d'un facteur 2,0 par rapport au grand module de type I et 2,4 par rapport aux deux petits modules de type I branchés en série ; la densité de flux est également améliorée de 30 et 50 % respectivement. Il semble donc que les conditions hydrodynamiques associées à la circulation des fluides dans les canaux soit beaucoup plus favorables que celles des modules cylindriques de type I.

**Tableau II-7 : Comparaison des performances des trois modules d'EO. Eau pure, solution de CaCl<sub>2</sub> à 45,5 % p/p, 25°C, membrane TF200, dispositif miniature.**

<b>Conditions opératoires</b>			
Module	Type I 2 petits en série	Type I 1 grand	Type II
Surface de membrane (cm <sup>2</sup> )	25	28,3	40
Vitesse de circulation eau (10 <sup>-3</sup> m.s <sup>-1</sup> )	704 <sup>(1)</sup>	700 <sup>(1)</sup>	850
Vitesse de circulation saumure (10 <sup>-3</sup> m.s <sup>-1</sup> )	610 <sup>(1)</sup>	604 <sup>(1)</sup>	646
<b>Performances</b>			
Débit d'évaporation (mg.s <sup>-1</sup> )	3,11	4,07	7,45
Densité de flux (kg.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	4,48	5,18	6,71

(1) vitesse de circulation moyenne dans le circuit

A la suite de cette étude préliminaire, le module II a été sélectionné pour l'étude des variables opératoires. Disposant d'un réseau de canaux dans lesquels circulent les fluides, il garantit l'étanchéité entre les deux circuits, permet un soutien efficace de la membrane et une utilisation optimale de sa surface conduisant à des densités de flux d'évaporation importantes. Enfin, ce module est capable de fonctionner aux pressions élevées associées à l'utilisation de vitesses de circulation importantes ou à l'emploi de solutions visqueuses.

### II.2.3. Conditions de fonctionnement

Les conditions hydrodynamiques de circulation des solutions de saccharose et des saumures ont été caractérisées sur le dispositif expérimental d'EO équipé du module de type II décrit précédemment.

#### II.2.3.a. Débit de circulation des solutions

Les débitmètres utilisés dans le dispositif sont des rotamètres calibrés sur de l'eau à 20°C. Nous avons étalonné les débitmètres pour les différentes solutions de sucre et de sel, sur une gamme de température de 20 à 35°C. Les débits massiques ( $\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ainsi obtenus ont été traduits en débits volumiques ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et les débits affichés  $Q^a$  ont été corrélés aux débits réels  $Q^r$  à l'aide d'un polynôme [2.11].

$$Q^r = \sum_i b_i (Q^a)^i \quad [2.11]$$

Dans le cas de la saumure, l'étalonnage a porté sur 4 à 6 valeurs de  $Q^a$  pour cinq concentrations en sel comprises entre 32,2 et 45,5 % p/p à 25°C. Les débits réels de saumure de  $Q^r_{\text{sau}}$  sont compris entre 0,2 et 3,6  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les résultats ont été corrélés par une relation linéaire pour toutes les concentrations, avec une pente comprise entre 0,68 et 0,85 et une précision de 1 à 9 %. Pour les solutions de sucre, l'étalonnage a porté sur quatre valeurs de  $Q^a$ , aux températures de 20, 25, 30 et 35°C, pour cinq concentrations de 35 à 65°Brix. Les valeurs de  $Q^r_{\text{suc}}$  ainsi obtenues ont été corrélées au débit affiché par une relation linéaire à 35 et 45 °Brix. A partir de 55°Brix, la relation entre  $Q^r_{\text{suc}}$  et  $Q^a$  devient quadratique. Les corrélations pour les cinq concentrations aux différentes températures permettent de prédire des débit réels compris entre 0,1 et 3,3  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ , avec une précision de 3,7 à 8,9 %.

Les coefficients  $b_i$  de la relation [2.11] sont fortement dépendants de la viscosité des solutions, elle-même dépendante de la teneur en soluté et de la température. Une relation empirique nous a permis de corriger ces coefficients en fonction de la viscosité des solutions de sucre [2.12], même si la précision du modèle de 20 à 30 % est peu satisfaisante.

$$b_i = d_0 + d_1 \log(\mu_{\text{suc}}) \quad [2.12]$$

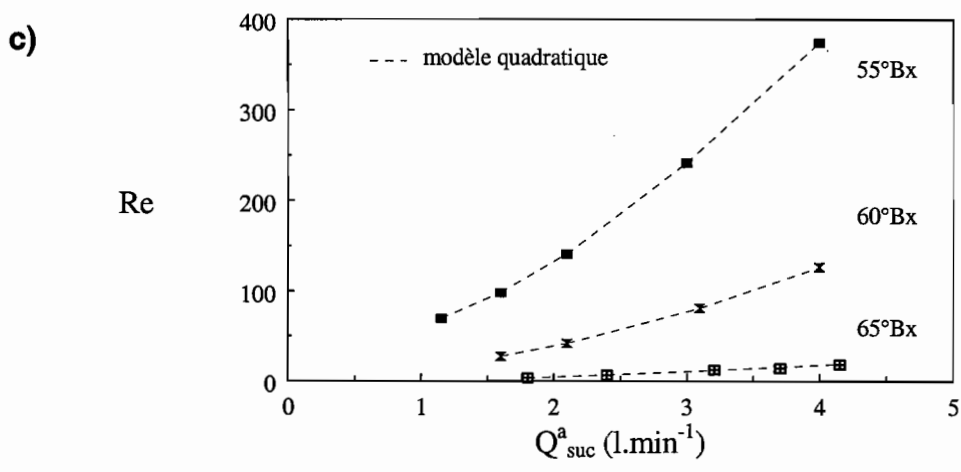
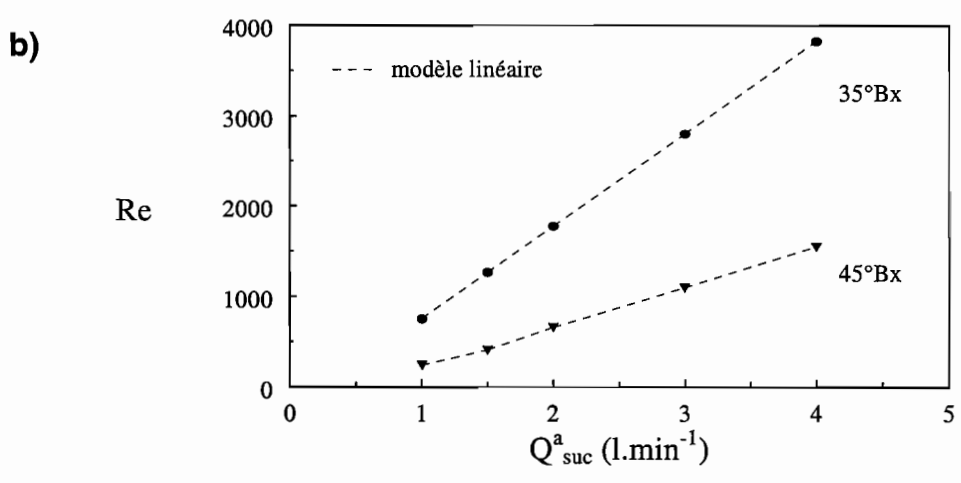
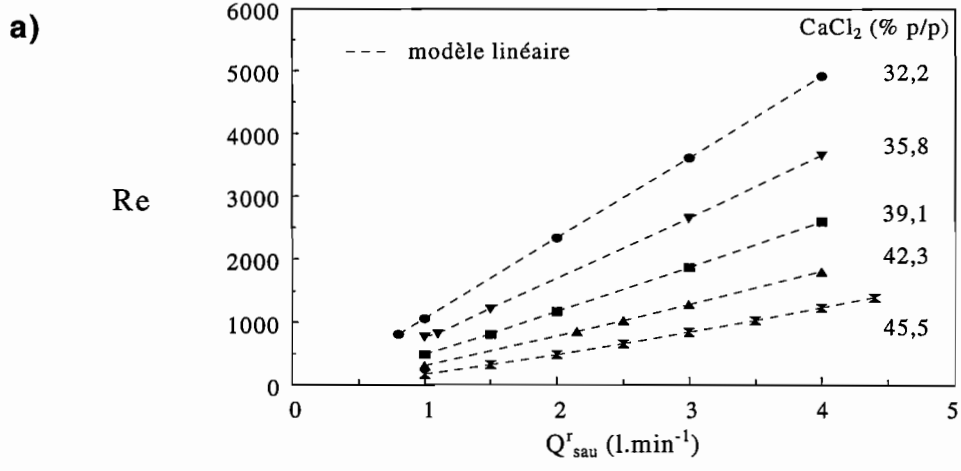
La vitesse de circulation des solutions dans le module et les nombres de Reynolds correspondants [1.50], peuvent être calculés à partir de la grandeur  $Q^r$  exprimée en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ; la section droite des canaux  $s$ , est de  $= 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  et le diamètre hydraulique, de  $4,444 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ , est donné par  $d_h = 4s/p$ , où  $p$  est le périmètre mouillé d'un canal. Les nombres de Reynolds calculés pour les deux solutions à partir des résultats d'étalonnage sont représentés sur la figure II-12, et un ordre de grandeur des gammes de débits, vitesses et nombres de Reynolds à  $25^\circ\text{C}$  est donné dans le tableau II-8, pour les concentrations extrêmes des deux solutions. Eu égard à la structure même du module, il est difficile a priori de dire si un régime d'écoulement de type laminaire ou turbulent est associé aux valeurs de nombre de Reynolds obtenus pour les différentes solutions. La présence de singularités provoque vraisemblablement des perturbations importantes d'écoulement, génératrices de turbulences locales.

*Tableau II-8 : Résumé des gammes de débit affiché ( $Q^a$ ), débit réel ( $Q^r$ ), vitesse de circulation dans le module ( $u$ ) et nombre de Reynolds ( $Re$ ), obtenues avec des solutions de  $\text{CaCl}_2$  et de saccharose à  $25^\circ\text{C}$ , dans la caractérisation du prototype de laboratoire d'EO.*

<b>Solution</b>	<b><math>x_s</math> (% p/p)</b>	<b><math>Q^a</math> (<math>\text{l} \cdot \text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>Q^r</math> (<math>\text{l} \cdot \text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>u</math> (<math>\text{m} \cdot \text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>Re</b>
<b>Saumure</b>	32,2	1,0 à 4,0	0,7 à 3,3	0,6 à 2,7	1064 à 4920
	45,5	1,0 à 4,4	0,3 à 2,7	0,3 à 2,2	171 à 1398
<b>Solution de sucre</b>	35,0	1,0 à 4,0	0,7 à 3,3	0,5 à 2,8	755 à 3827
	65,0	1,0 à 4,2	0,1 à 0,4	0,1 à 0,4	4 à 19

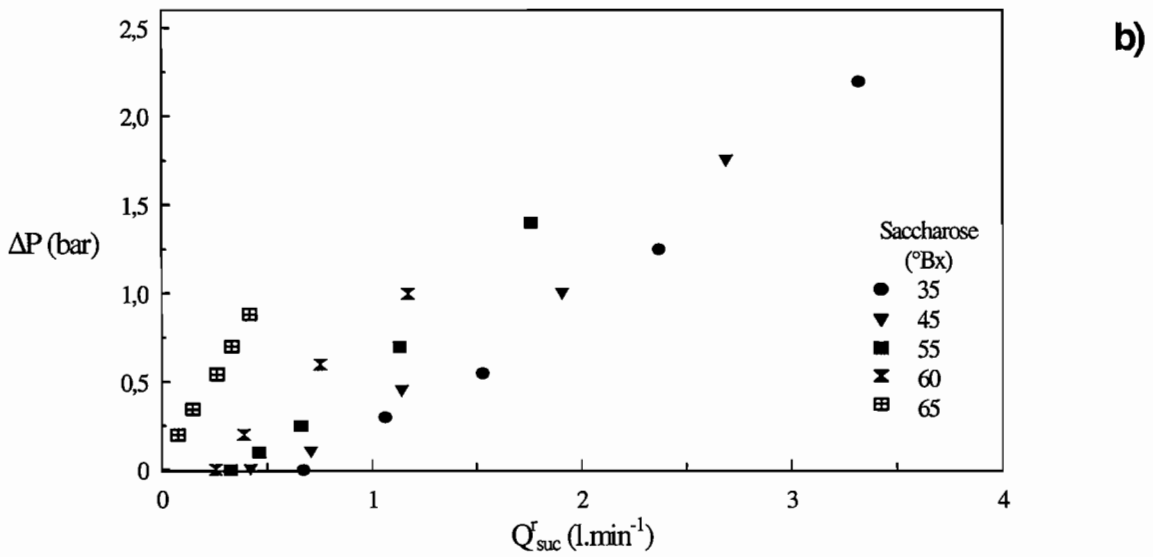
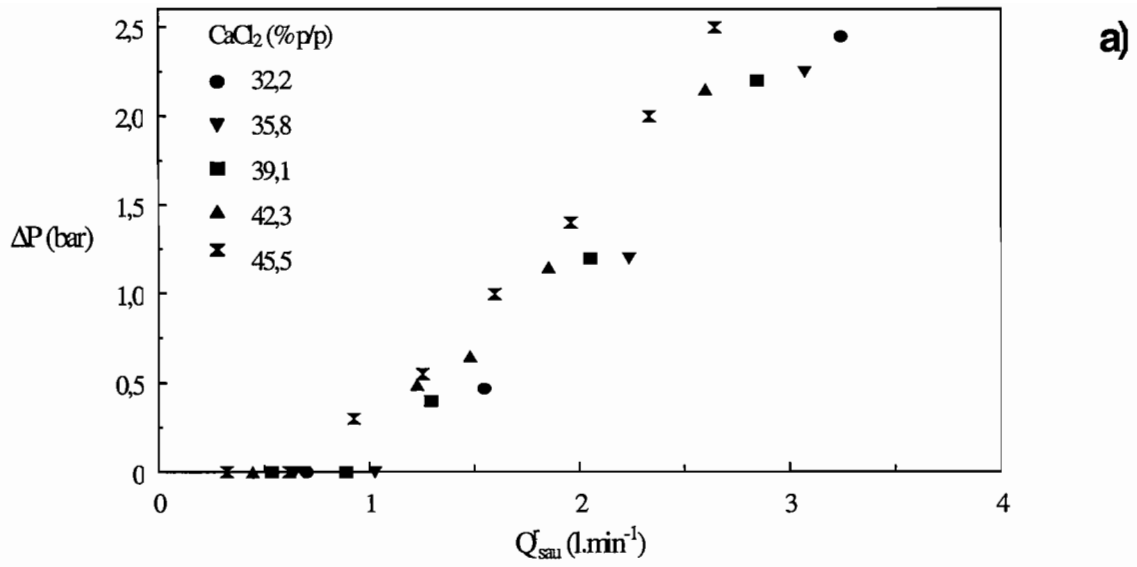
### II.2.3.b. Pression

La géométrie du module est à l'origine de pertes de charge dans les deux circuits de solution : la présence de nombreuses singularités génère de la résistance à la circulation des



**Figure II-12 :** Evolution du nombre de Reynolds ( $Re$ ) à 25°C, en fonction du débit de circulation affiché de **-a)** la saumure ( $Q^r_{sau}$ ) à différentes concentrations **-b)** la solution de sucre ( $Q^a_{suc}$ ) à 35 et 45°Brix **-c)** la solution de sucre de 55 à 65°Brix.





**Figure II-13** : Pertes de charge ( $\Delta P$ ) dans le prototype d'EO de laboratoire en fonction du débit de circulation réel ( $Q^r$ ) des solutions à 25°C -a) saumure de concentration en  $\text{CaCl}_2$  de 32,2 à 45,5 % p/p -b) solution de sucre de concentration 35 à 65 °Brix.

solutions. Les pressions indiquées par les manomètres aux entrées du module donnent la valeur des pertes de charge dans les deux circuits, les sorties du module étant à pression atmosphérique. Ces pertes de charges ont été mesurées lors de l'étalonnage des débitmètres, pour les solutions de sel et de sucre aux débits de circulation, concentrations et températures décrits précédemment. Elles varient entre 0 et 2,5 bar pour des saumures à 25°C, circulant avec un débit affiché de 1,0 à 4,4 l.min<sup>-1</sup> et dépendent peu de la concentration de la saumure (figure II-13-a). En revanche, les pertes de charges obtenues sur les solutions de sucre, sont comparables à la saumure pour des concentrations de 35 et 45°Brix, mais augmentent considérablement lorsque la teneur en soluté et donc la viscosité augmentent : 0,8 bar. min.l<sup>-1</sup> à 35 et 45 °Brix, contre 2 bar. min.l<sup>-1</sup> à 65°Brix (figure II-13-b).

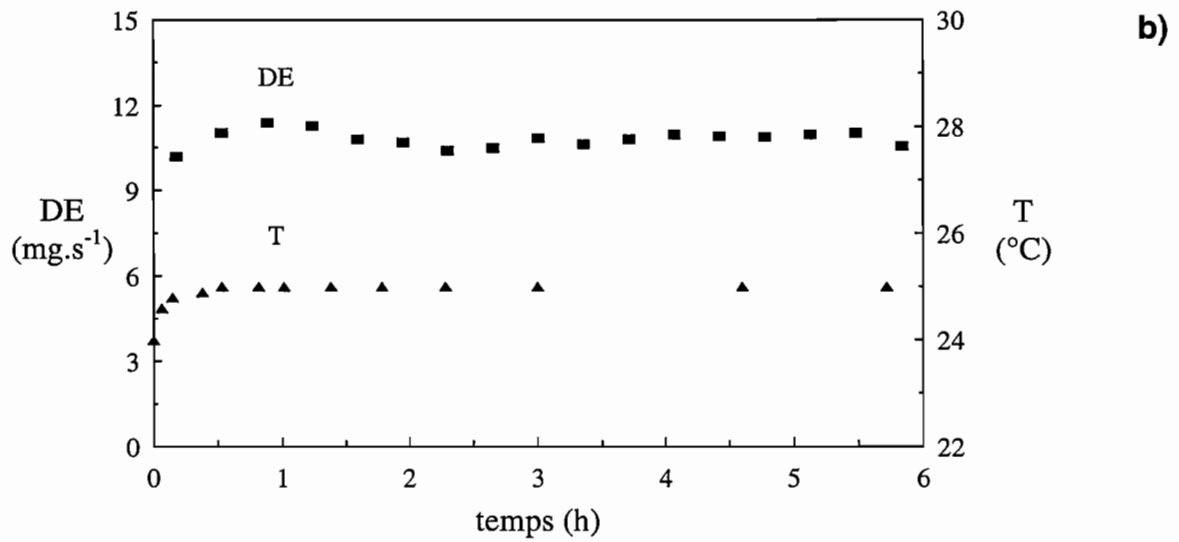
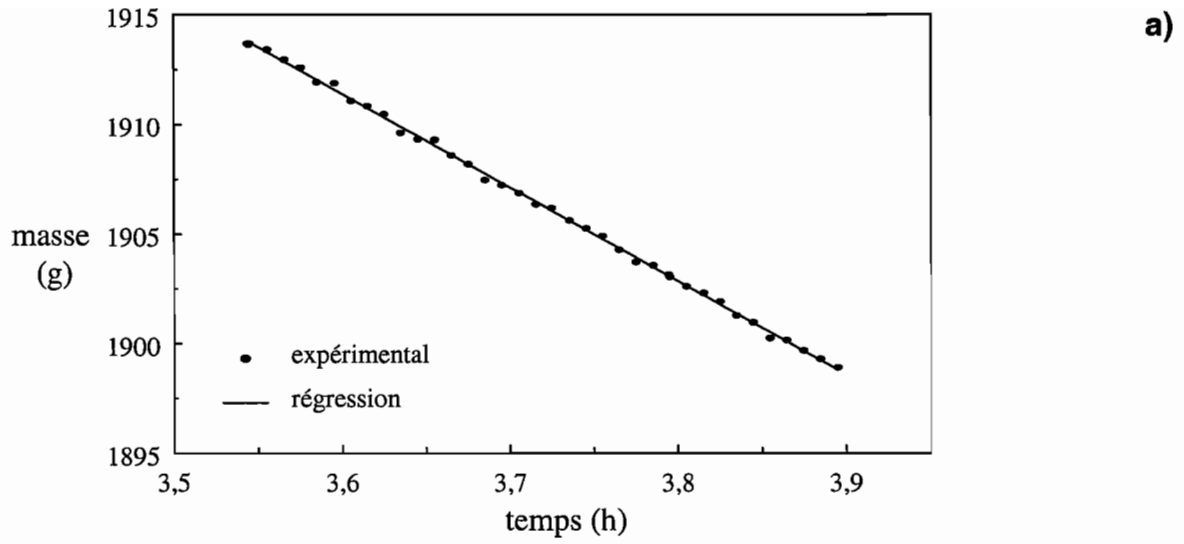
La présence de pertes de charges dans les deux circuits introduit une contrainte importante dans le fonctionnement du dispositif d'EO. En effet, il est indispensable de maintenir une différence de pression entre les deux circuits de solution qui soit inférieure à la pression d'intrusion de la membrane. Pour limiter les risques de mouillage au maximum, nous avons choisi un mode de fonctionnement à co-courant et systématiquement asservi le débit de circulation d'un des deux circuits à l'autre, de manière à égaliser les pertes de charge de part et d'autre de la membrane.

## **II.2.4. Mesure d'une densité de flux d'EO**

### **II.2.4.a. Conduite des essais**

Le réservoir contenant la solution à évaporer repose sur le plateau d'une balance. Les couples de données temps-masse émis par la balance, sont transmis à un ordinateur et enregistrés à intervalle régulier. Les cinétiques ainsi obtenues sont découpées en intervalles d'environ 20 minutes, au cours desquels la masse de solution diluée diminue linéairement avec le temps (figure II-14-a). Une régression linéaire portant sur 600 couples de données temps-masse, permet de calculer le débit d'évaporation « instantané », exprimé en g.s<sup>-1</sup>, à partir de la pente de la régression, avec une précision de 0,5 %. L'erreur instrumentale associée à la pesée du réservoir au cours du temps est de l'ordre de 1,7.10<sup>-6</sup> g.s<sup>-1</sup>. Sur cet intervalle de temps, les cinétiques sont toutes linéaires qu'il s'agisse d'eau pure ou de solutions de sucre concentrées.

Les essais sont conduits sur une durée totale de 6 heures (figure II-14-b). A chaque essai, une membrane neuve est utilisée. La masse volumique de la saumure et le °Brix des solutions de saccharose sont mesurés au début et à la fin de la manipulation pour pouvoir



**Figure II-14 :** Mesure du débit d'évaporation (DE) sur le prototype d'EO de laboratoire ; eau distillée, saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , débits de circulation réels  $Q_{\text{eau}}^r = 2,4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_{\text{sa}}^r = 1,6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , membrane TF450 -a) évolution de la masse du réservoir d'eau sur un intervalle de 20 min -b) évolution du débit d'évaporation sur la durée d'un essai.

établir un bilan matière qui est ensuite comparé au débit d'évaporation moyen indiqué par la pente moyenne de la cinétique. La température, les débits de circulation et les pressions sont contrôlés à intervalles réguliers.

### II.2.4.b. Reproductibilité

Plusieurs facteurs représentent des sources de variation potentielle du débit d'évaporation pendant un essai : le signal enregistré par la balance peut être perturbé par de légers changements dans le régime de circulation de la solution ; un certain délai est nécessaire pour que la température se stabilise dans les deux circuits ; le niveau des solutions dans les réservoirs évolue au cours de l'essai etc. Une étude de reproductibilité portant sur une série de 8 essais d'EO a été réalisée dans les conditions suivantes : eau distillée, saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{eau}}^r = 2,4 \text{ l.min}^{-1}$ ,  $Q_{\text{sau}}^r = 1,6 \text{ l.min}^{-1}$ , membrane TF450. Le débit d'évaporation moyen a été calculé pour chaque essai sur quatre intervalles de temps répartis sur toute la durée de l'opération : 2 à 4 h, 2 à 5 h, 3 à 5 h et 3 à 6 h. La variabilité de ces grandeurs, établie pour les 8 essais sur un même intervalle de temps, est exprimée en coefficient de variation correspondant à l'écart-type rapporté à la moyenne des 8 débits. Les résultats rapportés dans le tableau II-9, indiquent que les variations de débit d'évaporation ont tendance à diminuer au cours d'une opération, le minimum de variabilité étant obtenu sur les trois dernières heures de l'essai. Par conséquent, la grandeur choisie pour caractériser les performances d'EO sera la moyenne des pentes des cinétiques enregistrées entre la troisième et la sixième heure. Cette méthode permet de mesurer le débit d'évaporation moyen d'un essai, dans les conditions de reproductibilité, avec une précision d'environ 10 % sur un intervalle de confiance à 99 %.

**Tableau II-9** : Variabilité du débit d'évaporation au cours du temps, obtenue pour 8 essais d'EO réalisés dans des conditions identiques ; eau distillée, saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{eau}}^r = 2,4 \text{ l.min}^{-1}$ ,  $Q_{\text{sau}}^r = 1,6 \text{ l.min}^{-1}$ , membrane TF450.

Temps	CV <sup>(1)</sup> (%)
2 à 4 h	4,2
2 à 5 h	3,9
3 à 5 h	3,7
3 à 6 h	3,6

(1) coefficient de variation donné pour l'intervalle de temps considéré, par  $\sigma$  rapporté à la moyenne du débit d'évaporation des 8 répétitions.

### II.2.4.c. Sensibilité aux effets de dilution / concentration

Le prototype de laboratoire fonctionne avec un volume initial de saumure fixé à 5 l, sans système de régénération. Au cours de l'essai, la saumure tend à se diluer proportionnellement au débit de condensation de l'eau évaporée. De même, lors du traitement des solutions de sucre, l'augmentation de leur concentration est susceptible d'affecter la différence d'activité avec la solution saline. Afin d'intégrer ces effets dans le traitement des résultats, nous avons pris en compte la dilution moyenne de la saumure et la concentration moyenne des solutions de sucre dans l'intervalle de 3 à 6 h, pour estimer les propriétés physico-chimiques des solutions.

Dans les expériences de reproductibilité, la dilution de la saumure entre 3 et 6 h, se traduit par une diminution relative moyenne de  $\Delta a_w$  d'environ 4 %, pour une densité de flux d'évaporation de  $9,5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Par contre, lors d'un essai portant sur l'EO d'une solution de sucre à 35°Brix avec une saumure à 45,5 % p/p, avec une température de 35°C, une densité de flux particulièrement élevée de  $13,4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  conduit à une augmentation relative d' $a_w$  dans la saumure d'environ 6 % et à une baisse relative de 0,8 % côté sucre. L'effet dilution de la saumure a été considéré a priori comme négligeable, ce qui signifie que la force motrice liée au gradient d'activité des solutions est estimée constante entre 3 et 6 h. Mais au regard des résultats montrant a posteriori l'importance de l'effet activité de la solution saline, l'utilisation d'un plus grand volume de saumure permettrait d'améliorer la précision de la méthode de mesure d'un débit d'évaporation (cf. chapitre III).

En outre, les effets de dilution et de concentration ont des répercussions sur le débit de circulation des solutions, en particulier par l'intermédiaire de leur viscosité. La viscosité de la solution de sucre à 35°Brix traitée par EO à 35°C, augmente de 36 % entre 3 et 6 h. Or les résultats de l'étude sur le rôle des variables opératoires dans le transfert de solvant, ont révélé l'importance de la viscosité des solutions de sucre (cf. chapitre III).

Ainsi, le choix de l'intervalle de temps sur lequel est calculé le débit d'évaporation moyen, pourrait être fixé à l'avenir, de manière à minimiser la variabilité intrinsèque au dispositif mais aussi de manière à limiter l'effet des variations physico-chimiques des solutions associées aux phénomènes de dilution et de concentration.

## II.3. AUTRES UNITES PILOTE

Deux dispositifs d'évaporation ont été utilisés dans l'étude du transfert des composés d'arôme : une unité pilote d'évaporation osmotique et un dispositif d'évaporation sous vide associé dans certains cas à un système de récupération d'arôme.

### II.3.1. Unité pilote d'EO

#### II.3.1.a. Description de l'installation

L'installation pilote COGIA-E06, fournie par la société COGIA dépositaire du brevet d'invention sur l'EO (DEBLAY 1991), a une capacité nominale d'évaporation de  $6 \text{ kg.h}^{-1}$ . Selon le même principe que le dispositif de laboratoire, les deux solutions aqueuses circulent de part et d'autre de la membrane à travers un module contenant ici des fibres creuses (figure II-15).

Le circuit de solution à concentrer est constitué d'une cuve d'alimentation d'une capacité de 100 l, en acier inoxydable 304 l, avec un couvercle à soupape de sécurité équipé d'un système d'inertage de produit par azote. Une pompe Moineau de marque FLENDER, permet la circulation du produit en boucle entre la cuve et le module de membrane. Le débit nominal de circulation peut être fixé entre 0 et  $3 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  au moyen d'un variateur de fréquence de 0 à 100 Hz. Le pilote fonctionne en discontinu, la concentration de la solution s'effectuant par épuisement en circuit fermé.

Le circuit saumure comporte une cuve d'alimentation de volume total 75 l en PP haute densité. Le système de régénération de la saumure est intégré à la cuve sous la forme d'une résistance électrique de 12 kW permettant l'évaporation de la solution saline. La circulation de la saumure est assurée par une pompe LAFERT à palettes fixes et entraînement magnétique de débit nominal  $0,1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ .

La température du système est régulée par l'intermédiaire de la saumure, au moyen d'un échangeur contenant 7 plaques en Titane-Paladium de surface d'échange totale  $0,2 \text{ m}^2$ . La régulation de la température s'effectue manuellement en ajustant le débit d'eau froide circulant d'un côté des plaques. Dans ce système, la membrane joue le rôle d'échangeur thermique vis-à-vis de la solution à concentrer, dont la température s'équilibre progressivement avec celle de la solution saline.

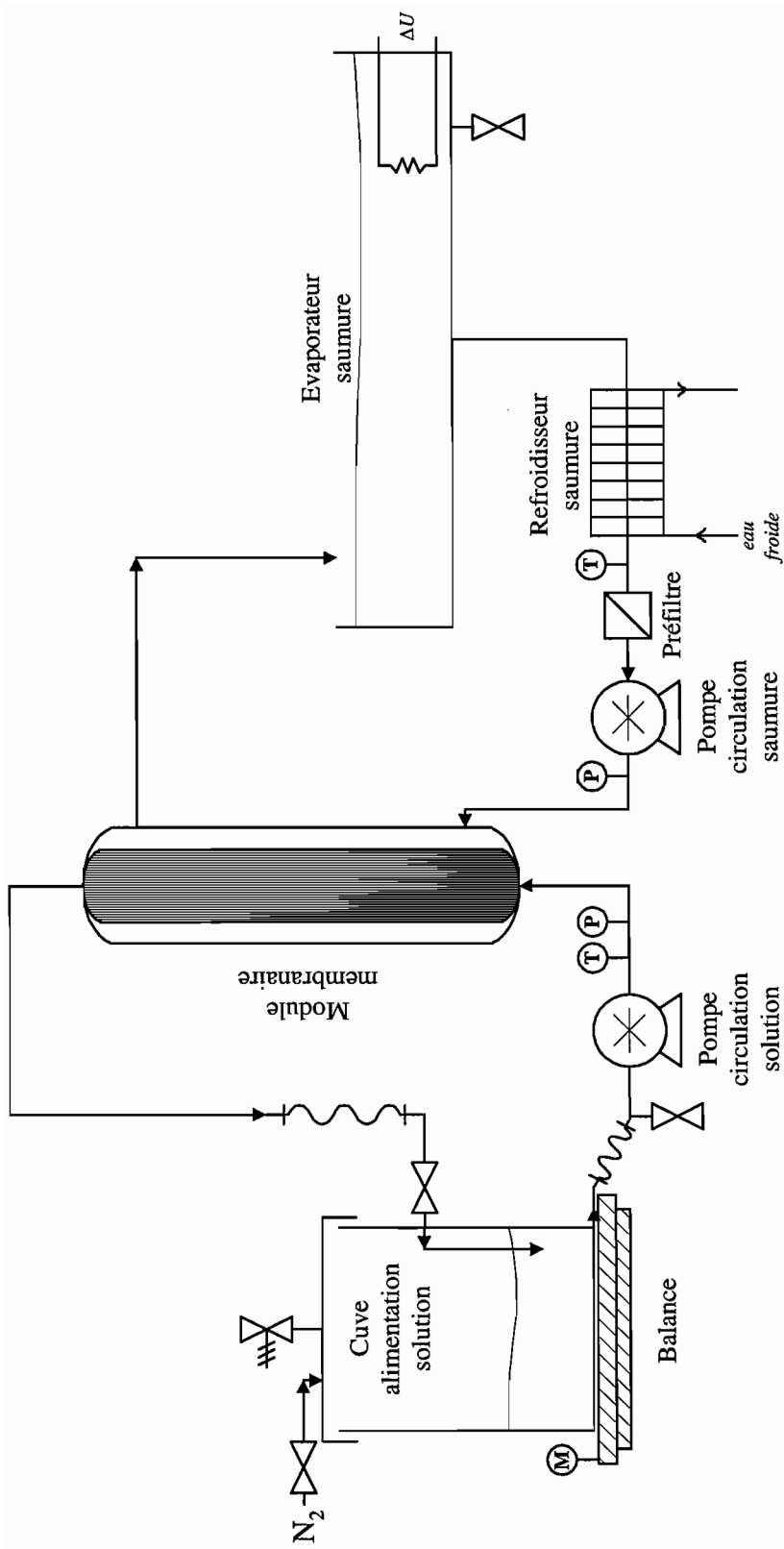


Figure II-15 : Schéma de l'installation pilote d'EO.

### II.3.1.b. Module membranaire

Le module membranaire contient des fibres creuses en PP de surface totale de 10,2 m<sup>2</sup> et d'épaisseur 800 μm. La taille de pore indiquée par le fabricant est de 0,2 μm, avec une porosité de 75 % et une tortuosité de 1,89. La pression d'intrusion de l'eau est de 3 bar à 25°C et 2 bar à 60°C. Les conditions hydrodynamiques de circulation dans le module ont été caractérisées sur de l'eau à 35°C : l'eau circule à l'intérieur des fibres creuses avec un débit de 1,74 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, pour une fréquence de la pompe d'alimentation de 50Hz. Dans ces conditions, les pertes de charge théoriques dans le module s'élèvent à 1.10<sup>3</sup> Pa. Le nombre de Reynolds obtenu sur de l'eau est faible, environ 200, et situe le régime d'écoulement en zone laminaire. La saumure circule à l'extérieur des fibres dans le carter, avec un débit de 0,1 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, correspondant à une vitesse moyenne de circulation faible de 4,2.10<sup>-3</sup> m.s<sup>-1</sup>.

### II.3.1.c. Conduite des essais

La quantité de produit minimum nécessaire pour atteindre le degré de concentration souhaité est calculée à partir de la teneur initiale du jus en matière sèche soluble, du volume mort du circuit jus et du volume minimum contenu dans la cuve d'alimentation [2.13].

$$M^i = (V_{\text{mort}} + V_{\text{min}}) \rho^f \frac{^{\circ}\text{Brix}^f}{^{\circ}\text{Brix}^i} \quad [2.13]$$

où M est la masse de produit à traiter (kg), ρ sa masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>) et les exposant i et f indiquent le caractère initial ou final. Le volume mort V<sub>mort</sub> est d'environ 10 l et le volume minimum de la cuve V<sub>min</sub> de 3 l.

La cinétique d'évaporation est suivie par pesée au moyen d'une balance placée sous la cuve d'alimentation jus, et les débits d'évaporation exprimés en kg.h<sup>-1</sup>, sont calculés à partir de la variation de masse sur un intervalle de temps de 15 à 30 minutes. Le débit d'évaporation d'un essai correspond au débit moyen obtenu sur toute la durée de l'opération. La dilution de la saumure est contrôlée par mesure de conductivité sur des échantillons prélevés régulièrement. De la même manière, la cinétique de concentration d'un jus est suivie par mesure de l'indice de réfraction sur des échantillons prélevés à intervalle régulier. Enfin, la température et la pression dans les deux circuits sont régulièrement enregistrées tout au long de l'opération.



Après le traitement d'un jus, une procédure de nettoyage comprenant une alternance de rinçages à l'eau et de rinçages à la soude à 2 % p/p et à l'acide citrique à 3 %, est employée jusqu'à récupération du débit d'évaporation nominal.

### **II.3.2. Dispositif d'évaporation sous vide**

L'évaporation sous vide de jus de fruits de la passion a été réalisée sur un pilote d'évaporation sous vide CORNING décrit en annexe II. L'optimisation des conditions de fonctionnement du dispositif a été réalisée dans une étude antérieure (DAVID 1997). L'unité pilote comprend un ballon de désaération dans lequel le jus est aspiré après sa mise sous vide. Le jus est préchauffé par passage dans un échangeur à plaques, dans lequel circule de l'eau chaude dont la température est régulée par injection de vapeur à l'aide d'une électrovanne. Après le préchauffage, le jus est introduit dans un ballon de concentration où sa température est maintenue à 35°C par circulation dans la deuxième partie de l'échangeur à plaque. Les condensats sont récupérés dans un ballon sous vide poussé,  $3.10^3$  Pa, avec une capacité de 3 kg.h<sup>-1</sup>.

Les condensats obtenus lors de l'évaporation sous vide ont été concentrés à l'aide d'un dispositif de laboratoire BÜCHI, grâce auquel il est possible de simuler la récupération d'arôme de manière identique au procédé utilisé dans l'industrie des jus de fruits (annexe III). L'élément principal de ce système est une colonne à garnissage dans laquelle les substances évaporées sont séparées du produit puis fractionnées. L'appareil est dimensionné pour traiter 25 l.h<sup>-1</sup> de jus de fruits avec un taux de récupération de 15 %. Les conditions de distillation appliquées dans cette expérience sont les conditions standards employées pour la récupération de l'arôme des jus de pomme (DAVID 1997). 15 l de condensats issus de l'évaporation sous vide de jus de fruit de la passion ont été concentrés par distillation. Les 247 ml de concentré récupérés ont été réincorporés au concentrat de jus de fruit de la passion dans un rapport de 1,5 g / 100 g, en considérant le taux de concentration des condensats.

## **II.4. MISE AU POINT D'UNE METHODE CHROMATOGRAPHIQUE DE QUANTIFICATION DES COMPOSES D'AROME**

L'étude du transfert des composés d'arôme présent d'un jus de fruits au cours de sa concentration par EO, suppose la mise en oeuvre d'une méthode analytique adaptée à la nature des composés mis en jeu, à savoir des substances suffisamment volatiles pour être présentes en quantité mesurable dans la phase gazeuse en équilibre avec le jus liquide. Cette fraction gazeuse, seule concernée dans le transfert de matière en EO, est définie comme « l'espace de tête » et contient en général les constituants d'arôme les plus légers qui contribuent à la typicité et à la note de « fraîcheur » des produits à base de fruits (MAARSE 1991). La méthode de chromatographie en phase gazeuse (CPG) développée dans le cadre de cette étude répond à deux impératifs : une sensibilité suffisante pour doser des composés présents en faible proportion dans la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur (de l'ordre du  $\mu\text{g/g}$ ), et une précision connue permettant de mesurer quantitativement les pertes d'arôme au cours de l'opération de concentration. L'analyse des solutions comporte plusieurs étapes, à savoir l'extraction des composés volatils en phase vapeur et leur concentration sur un piège, l'injection dans la colonne par désorption thermique du piège, la séparation sur colonne capillaire et enfin la détection par ionisation de flamme.

### **II.4.1. Principe d'extraction et de séparation des composés d'arôme**

De nombreux travaux ont été publiés sur les techniques d'extraction des arômes de jus de fruits (COUREL 1995). Le choix de l'extraction dépend de la nature de la fraction d'arôme analysée - huileuse, aqueuse, volatile etc. - et peut être une source de variation importante dans la méthode d'analyse globale en CPG (SHAW 1979). On distingue en général trois catégories de méthodes d'extraction : l'extraction par solvant, la distillation et la technique de l'espace de tête (ETIEVANT *et al.* 1986). L'extraction par solvant est une méthode précise et répétable, basée sur la différence de polarité entre le solvant et les molécules à extraire. Elle permet de doser des substances à très faible concentration mais peut être perturbée par la présence d'impuretés dans le solvant et par une dénaturation des composés capables de réagir avec le solvant. La distillation permet de séparer les substances volatiles des substances non volatiles du jus. Elle aboutit à la production d'une solution hydro-alcoolique aromatisée. Les essences aqueuses ainsi obtenues contiennent 11 à 15 % d'alcool en volume. Elles sont récupérées et commercialisées telles quelles ou rajoutées au concentré. Le couplage d'une distillation et d'une extraction par solvant donne des résultats intéressants (NUNEZ *et al.* 1984), mais les composés volatils légers subissent des pertes et l'extrait n'est pas totalement représentatif du jus d'origine. Ainsi les étapes d'extraction par solvant ou par distillation

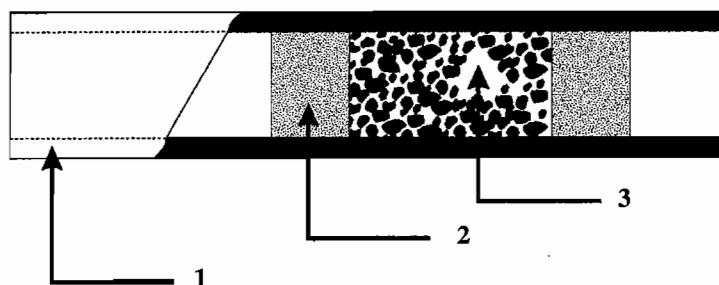
introduisent un biais et peuvent provoquer des altérations : elles nuisent au respect des quantités relatives des composés et modifient le profil aromatique d'origine (MOSHONAS et SHAW 1987).

#### **II.4.1.a. Extraction par espace de tête dynamique**

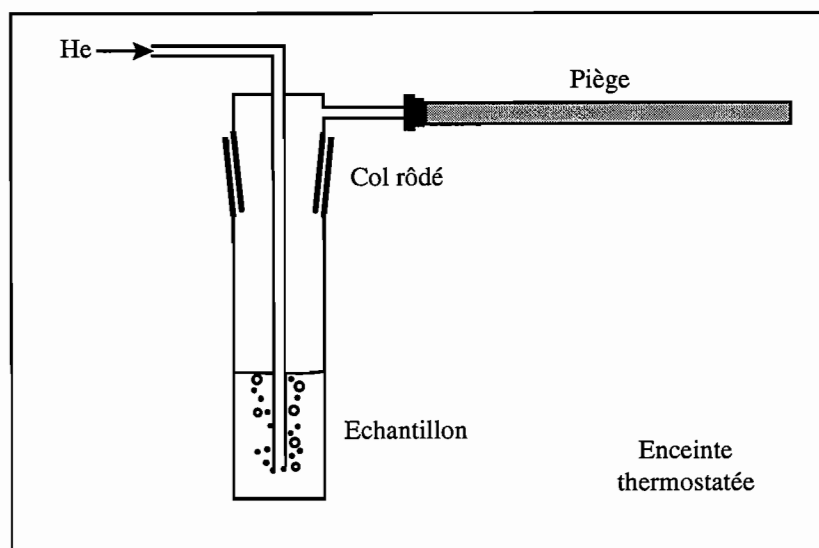
La méthode d'extraction par espace de tête dynamique a été choisie pour cette étude. Son principe repose sur l'équilibre liquide-vapeur entre les deux phases de la solution qui peut être décrit par la loi de Henry [1.21]. La méthode est dite « statique » lorsqu'un volume connu de la fraction gazeuse en équilibre avec l'échantillon placé dans un récipient hermétique est injectée directement dans le chromatographe où a lieu la séparation des composés. Cette technique est simple, rapide et précise mais manque souvent de sensibilité. Dans le but de pallier ce défaut de sensibilité, on peut procéder à un entraînement des composés volatils à l'aide d'un gaz inerte, suivi d'une concentration par adsorption physique sur un piège. Divers types de pièges peuvent être employés : pièges en carbone ou en polymère poreux, refroidis ou non, condensation dans une colonne de silice refroidie à l'azote liquide etc. Un déplacement de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases du produit, par un système de barbotage du même gaz inerte permet d'accélérer l'extraction. C'est cette méthode d'extraction par espace de tête dite « dynamique » que nous avons utilisée.

Le piège REKTORIK® (Rektorik, Suisse), utilisé pour la concentration des composés extraits de l'espace de tête est constitué d'un tube en céramique, résistant aux températures élevées et aux chocs thermiques. Le tube est rempli d'un matériau adsorbant à base de charbon actif et de graphite, maintenu par deux couches de laine de verre désilanisée (figure II-16). Une polarité intermédiaire a été choisie dans la gamme des trois polarités proposées par le fabricant.

Un volume de 20 ml de la solution à analyser est introduit dans un flacon bouché hermétiquement et placé dans un bain marie à 36°C pendant 15 minutes pour atteindre la température d'extraction. L'extraction des composés d'arôme est réalisée en faisant barboter de l'hélium dans le liquide, avec un débit de 20 ml.min<sup>-1</sup>. L'ensemble du dispositif est placé dans une étuve à 36°C de façon à maintenir tous les éléments à la même température (figure II-17). Les composés volatils à l'état gazeux sont entraînés par le gaz vecteur jusqu'au piège dans lequel ils se condensent. La durée de l'opération de barbotage-piégeage est fixée à 45 minutes.



**Figure II-16 :** Piège type Rektorik. (1) tube céramique ; (2) laine de verre ; (3) matériau adsorbant.



**Figure II-17 :** Schéma du dispositif utilisé pour l'extraction des composés d'arôme par espace de tête dynamique.

### **II.4.1.b. Injection par désorption micro-onde**

Les composés d'arôme fixés dans le piège, doivent être désorbés pour être envoyés dans la colonne chromatographique où ils seront séparés. Cette désorption, obtenue en chauffant la partie du piège contenant le matériau adsorbant, doit être la plus courte possible dans le temps pour garantir une bonne séparation des composés. L'originalité du système Rektorik repose sur l'utilisation des micro-ondes pour atteindre une température très élevée en quelques secondes.

Le système d'injection MW-1 REKTORIK est un injecteur capillaire en mode split, connecté à la colonne analytique par l'intermédiaire d'une zone de transfert. Le circuit de gaz vecteur du chromatographe est relié à l'injecteur, et les composés désorbés sont entraînés par l'hélium vers l'entrée de la colonne. L'injecteur MW-1 est équipé d'un générateur micro-onde et d'un diviseur à  $15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  qui permet d'éviter une surcharge de la colonne. La puissance des micro-ondes peut être modulée sur une échelle de 0 à 9 UR (Unités Rektorik) et la durée de leur application est sélectionnée entre 0 et 9 secondes. La température de l'interface, c'est-à-dire de l'injecteur de la colonne, est fixée à  $190^\circ\text{C}$ . Pour l'ensemble des analyses le traitement micro-onde est appliqué à une puissance de 7 UR pendant 7 s.

### **II.4.1.c. Séparation par CPG et détection FID**

Un chromatographe VARIAN 3400 (Varian, France) est équipé d'une colonne capillaire DB-WAX (J&W Scientific) de 60 m de longueur et 0,32 mm de diamètre interne. L'intérieur de la colonne est recouvert d'une phase stationnaire en polyéthylène glycol de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur. L'hélium, utilisé comme gaz vecteur, circule avec un débit de  $1,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . La séparation est réalisée avec un programme en température dans le four : isotherme de 6 min à  $50^\circ\text{C}$ , augmentation de 50 à  $220^\circ\text{C}$  à raison de  $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Le chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), dont la température est fixée à  $230^\circ\text{C}$  et dont la sensibilité couvre une gamme de 0 à 1000 mV. Le logiciel d'acquisition CHROM-CARD (Fison, France) permet le pilotage de l'appareil, l'intégration des chromatogrammes et fournit les résultats de temps de rétention et d'aire de pic des composés élués. Les composés sont identifiés par leur temps de rétention sur les chromatogrammes, et l'intensité de leur réponse est exprimée soit en aire de pic brute  $A_i$ , soit en aire relative à la somme des aires de tous les pics intégrés  $A_i^f$ .

Pour certaines analyses, le chromatographe est couplé à un spectromètre à détecteur de masse quadripolaire FISON TRIO 1000 (Fison, France). La détection est effectuée par impact électronique à 70eV. L'acquisition et le pilotage de l'appareil sont réalisés à l'aide du logiciel LAB-BASE (Fison, France). La plage de masse étudiée est comprise entre 40 et 400 uma (unités de masse atomique) et le seuil du photomultiplicateur est fixé à 500. Les spectres sont recherchés en bibliothèque dans une base de données Wiley.

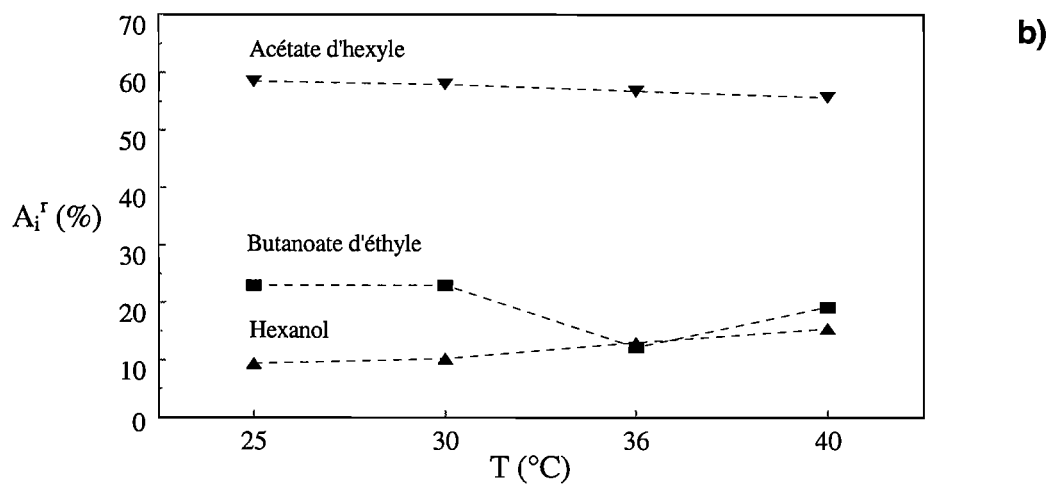
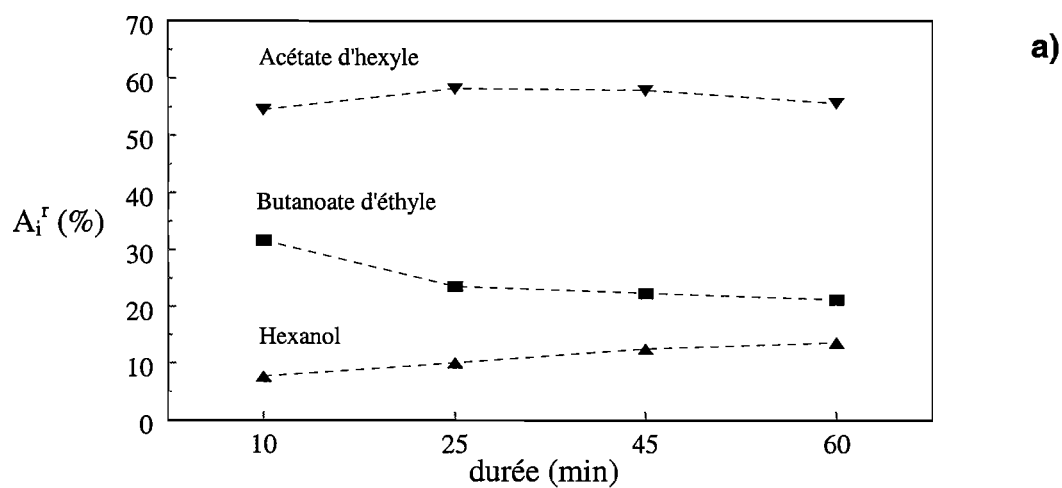
## **II.4.2. Choix des conditions d'extraction et de désorption de l'espace de tête**

### **II.4.2.a. Influence des conditions d'extraction**

Une étude préliminaire menée sur des solutions modèles nous a permis d'observer l'effet de la température et de la durée de l'extraction sur la réponse chromatographique (PENEVA 1997). Cette étude avait pour objectif d'identifier les paramètres les plus influents, afin de minimiser la durée de l'analyse et d'obtenir une reproductibilité de la méthode compatible avec une approche quantitative.

Des analyses ont été faites sur des solutions modèles contenant entre autres, hexanol, butanoate d'éthyle et acétate d'hexyle, à une concentration de  $4 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé. Quatre durées d'extraction par espace ont été envisagées, 10, 25, 45 et 60 min., pour des conditions de désorption fixées à 5 UR et 2 s. La réponse chromatographique globale, correspondant à la somme des aires de tous les pics détectés, augmente d'environ 50 % entre 10 et 60 min. Les variations les plus importantes ont lieu entre 10 et 25 min. et entre 25 et 45 min. Par contre, la variation relative du signal total et du signal de chaque composé entre 45 et 60 min., ne dépasse pas 10 %. En outre, il semble que les différents composés ne présentent pas des vitesses d'adsorption identiques. Par exemple, la réponse du butanoate d'éthyle est surprenante puisqu'elle tend à diminuer avec la durée d'extraction relativement aux deux autres composés (figure II-18-a). Compte tenu de ces résultats, nous avons choisi une durée de piégeage de 45 min pour la suite de cette étude.

Sur les mêmes solutions modèles, quatre températures d'extraction ont été testées : 25, 30, 36 et 40°C. Le signal chromatographique total varie peu avec la température de piégeage, la variation relative entre 25 et 40°C étant de l'ordre de 16 %. Comme dans le cas précédent, une légère différence de comportement a pu être observée entre les trois composés (figure II-18-b). Les réponses de l'acétate d'éthyle et du butanoate d'éthyle ont tendance à diminuer avec la température de piégeage, mais la dispersion observée pour ce dernier est probablement



**Figure II-18 :** Influence des conditions d'extraction des composés d'arôme par espace de tête dynamique, sur la réponse chromatographique exprimée en aire de pic relative à l'aire totale du chromatogramme ( $A_i^r$ ) ; solution modèle à  $4 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé -a) durée d'extraction -b) température ( $T$ ).

liée à un problème d'analyse. Les variations de la réponse chromatographique avec la température d'extraction restant faibles, nous avons sélectionné la température la plus facile à stabiliser dans le laboratoire, à savoir 36°C.

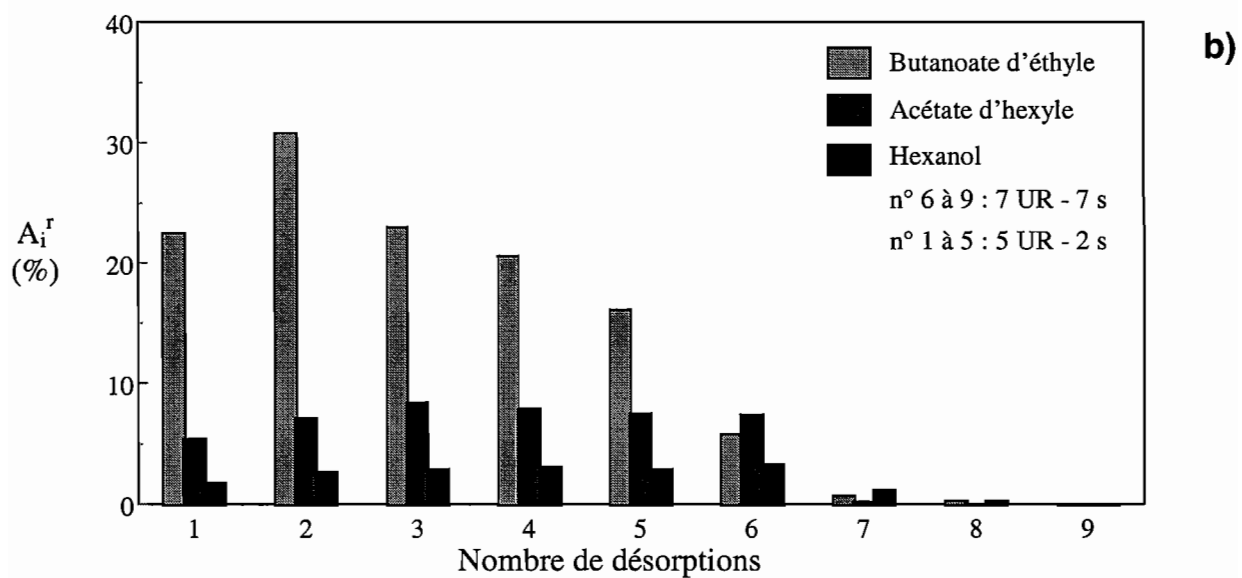
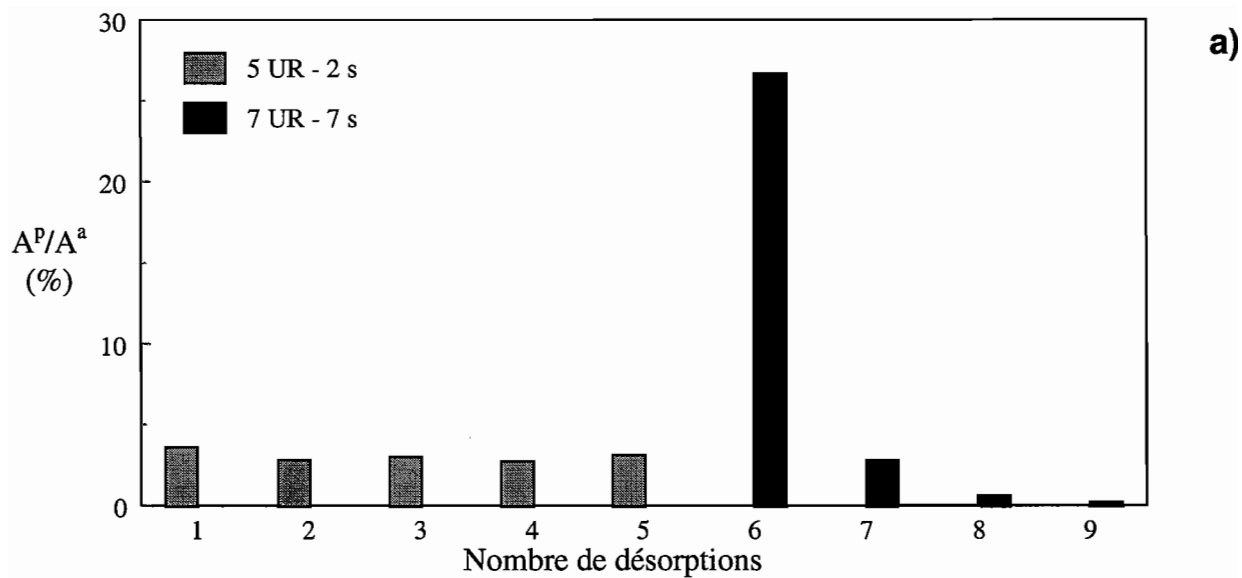
#### **II.4.2.b. Influence des conditions de désorption**

Un système de désorption efficace doit garantir une purge quasi totale des composés d'arôme adsorbés dans le piège. Dans une première série d'essais, nous avons observé la réponse chromatographique obtenue pour des solutions modèles à 10 mg.kg<sup>-1</sup> par composé. Après une première désorption dans des conditions 5 UR-2 s, nous avons réalisé des purges du piège en appliquant cinq traitements micro-ondes successifs dans des conditions 5 UR-2 s, puis quatre fois dans des conditions 7 UR-7 s. Le rapport entre le signal de purge et le signal d'analyse pour chaque application des micro-ondes est représenté sur la figure II-19-a. Dans des conditions de faible puissance, avec une courte durée de chauffage, le signal de purge reste constant et représente environ 3 % du signal initial de l'analyse. Lorsque la puissance et la durée des micro-ondes augmente, une charge résiduelle importante de composés d'arôme est désorbée, représentant environ 30 % du signal d'analyse. Dans ces conditions, le signal chromatographique devient presque nul au bout de la troisième désorption. La contribution des différents composés aux réponses de purge indique que le butanoate d'éthyle est particulièrement difficile à éliminer dans des conditions de faible puissance (figure II-19-b).

Une deuxième série d'essais a consisté à observer l'évolution du signal de purge en fonction de la concentration de la solution traitée. Des solutions modèles de concentration totale 10 à 20000 mg.kg<sup>-1</sup> soit 0,1 à 200 mg.kg<sup>-1</sup> par composé, ont été analysées en utilisant les conditions de désorption suivantes : une désorption d'analyse à 5 UR-2 s suivie de désorptions de purge à 7 UR-7 s jusqu'à obtention d'un signal nul. Le nombre de désorptions nécessaires pour purger le piège après la désorption d'analyse, augmente avec la concentration de la solution (figure II-20). Après l'extraction de l'espace de tête d'une solution très concentrée à 20000 mg.kg<sup>-1</sup>, une dizaine de désorptions est nécessaire pour retrouver un piège vierge.

Afin d'éviter le risque d'accumulation des composés volatils dans le piège d'une analyse à l'autre, nous avons choisi pour la suite de cette étude, des conditions micro-ondes identiques pour l'analyse et pour la purge du piège : une première désorption donne le signal d'analyse proportionnel à la concentration de la solution, puis deux désorptions successives 7 UR-7 s servent à purger le piège avant l'analyse suivante. Pour une solution de concentration totale 400 mg.kg<sup>-1</sup>, correspondant aux solutions modèles utilisées dans l'étude du transfert de

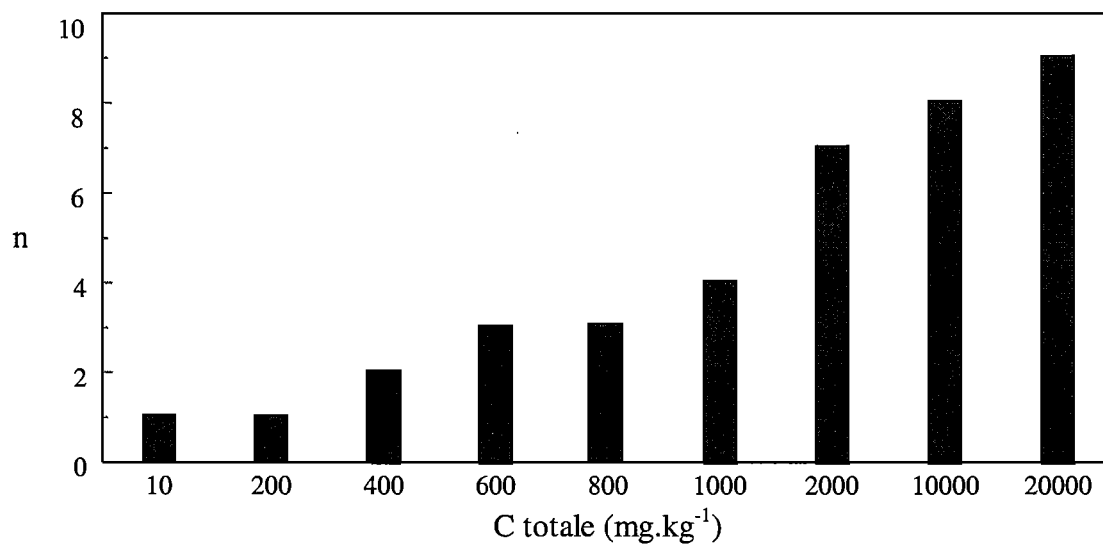




**Figure II-19 :** Influence des conditions de désorption micro-onde sur le signal de purge ; solution modèle à  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé ;

-a) Effet du nombre de désorptions et du couple puissance (UR) / durée (s) du chauffage micro-onde sur le signal de purge ( $A^P$ ) relatif au signal d'analyse ( $A^a$ )

-b) Contribution des différents composés au signal de purge exprimé en aire de pic relative ( $A_i^r$ ).



*Figure II-20 : Nombre de désorptions micro-onde (n) nécessaires pour purger un piège utilisé dans l'extraction par espace de tête dynamique, de solutions modèles de concentration totale (C) variable en composés d'arômes.*

composés d'arôme, la première désorption de purge représente moins de 1 % du signal d'analyse.

Enfin, le signal de l'ensemble des composés dosés dans une solution modèle de concentration totale  $400 \text{ mg.kg}^{-1}$ , représente en moyenne  $90 \pm 1,5 \%$  du signal total, soit un bruit de fond d'environ 10 %. Ce bruit de fond mesuré sur 12 répétitions est relativement important mais montre une bonne reproductibilité. Des analyses par spectrométrie de masse ont révélé la présence de substances comme l'acide butanoïque, l'hexanal ou l'hexène issues de réactions d'oxydation, qui pourraient avoir lieu dans la solution modèle de départ ou apparaître à l'occasion du chauffage par micro-ondes.

### **II.4.3. Linéarité et reproductibilité**

#### **II.4.3.a. Linéarité**

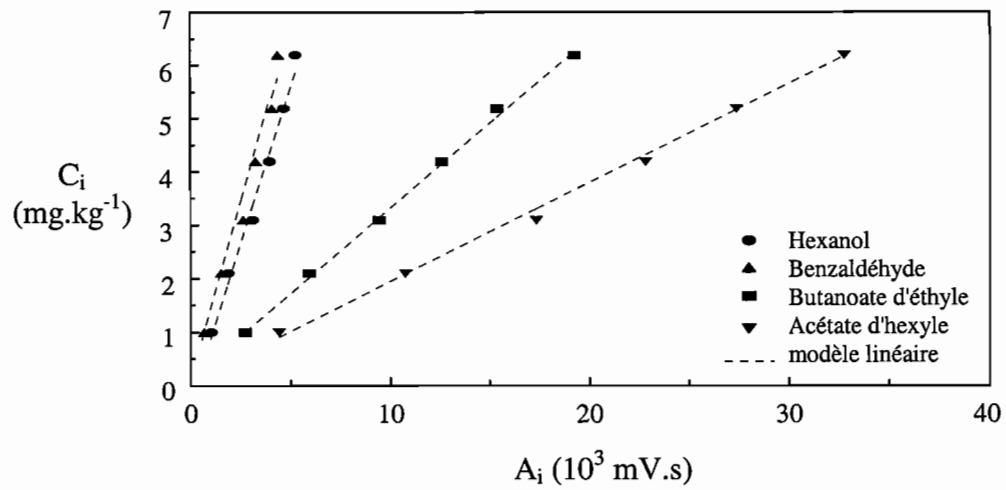
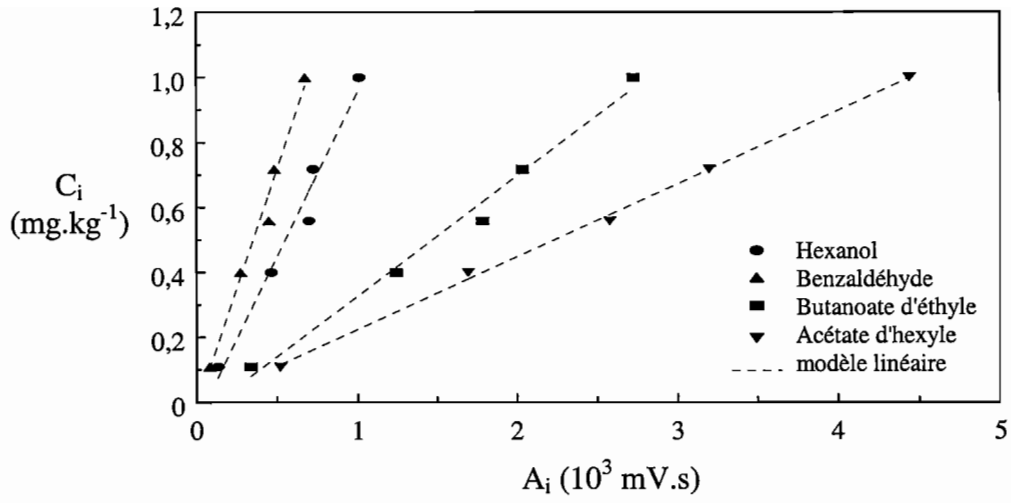
Un étalonnage de la réponse chromatographique, exprimée en aire de pic, en fonction de la concentration de solutions modèles a été réalisé afin d'établir la zone de linéarité de la méthode. Des essais préliminaires ont montré qu'au delà d'une concentration totale de  $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ , la réponse du détecteur n'est plus linéaire (PENEVA 1997, BOJINOVA 1998). Dans cette série d'essais, des solutions modèles contenant benzaldéhyde, hexanol, butanoate d'éthyle et acétate d'hexyle ont été analysées à des concentrations comprises entre 0,002 et  $6 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Quatre gammes recouvrant cinq à six concentrations différentes ont été testées : 0,002 à 0,010 ; 0,010 à 0,100 ; 0,100 à 1,000 et 1,000 à  $6,000 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé. La linéarité de la réponse est établie en faisant une régression linéaire de la concentration  $C_i$  ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction de l'aire de pic  $A_i$  (mV.s), pour chaque composé  $i$ .

Le coefficient de variation (CV), donne une mesure de la qualité de la régression (tableau II-10). Entre 0,1 et  $6 \text{ mg.kg}^{-1}$ , les coefficients de variation indiquent une valeur relative des résidus de la régression inférieure à 10 %, avec des coefficients de corrélation supérieurs ou égaux à 0,98. Nous avons donc considéré la réponse chromatographique comme linéaire dans une gamme de concentration de 0,1 à  $6 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé (figure II-21). En dessous de  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ , le résultat de l'analyse est trop peu précis pour envisager des dosages quantitatifs.

**Tableau II-10 : Etude de la linéarité de la réponse chromatographique exprimée en aire de pic  $A_i$ , en fonction de la concentration de la solution modèle C, en composé d'arôme i.**

Composé d'arôme	$C_i$ (mg.kg <sup>-1</sup> )	$A_i$ (mV.s)	Paramètre de la régression $C_i = b_0 + b_1 A_i$				CV (%)
			nb de points	$b_0$	$b_1$	$R^2$ (1)	
Benzaldéhyde	0,002 à 0,010	2,5 à 8,2	5	-0,0015	$1,47.10^{-6}$	0,9895	4,8
	0,01 à 0,10	8,2 à 81	6	-0,0004	$1,41.10^{-6}$	0,9843	8,8
	0,1 à 1,0	81 à 680	5	-0,0199	$1,47.10^{-6}$	0,9814	7,3
	1,0 à 6,0	680 à 4400	6	-0,0470	$1,33.10^{-6}$	0,9783	7,9
Hexanol	0,002 à 0,010	13 à 25	5	-0,0013	$4,19.10^{-7}$	0,5254	32,2
	0,01 à 0,10	25 à 130	6	0,0115	$8,36.10^{-7}$	0,9460	15,7
	0,1 à 1,0	130 à 1000	5	-0,0606	$1,01.10^{-6}$	0,9739	8,8
	1,0 à 6,0	1000 à 5300	6	-0,3144	$1,18.10^{-6}$	0,9861	6,4
Butanoate d'éthyle	0,002 à 0,010	15 à 33	5	-0,0040	$4,08.10^{-7}$	0,8935	15,3
	0,01 à 0,10	33 à 340	6	0,0035	$3,38.10^{-7}$	0,9604	14,0
	0,1 à 1,0	340 à 2700	5	-0,0449	$3,71.10^{-7}$	0,9874	6,0
	1,0 à 6,0	2700 à 19000	6	0,1322	$3,18.10^{-7}$	0,9993	1,4
Acétate d'hexyle	0,002 à 0,010	26 à 39	5	-0,0059	$3,34.10^{-7}$	0,6962	25,4
	0,01 à 0,10	39 à 520	6	0,0117	$2,08.10^{-7}$	0,9212	19,8
	0,1 à 1,0	520 à 4400	5	-0,0013	$2,25.10^{-7}$	0,9982	2,3
	1,0 à 6,0	4400 à 33000	6	0,0818	$1,86.10^{-7}$	0,9973	2,8

(1)  $R^2$  coefficient de corrélation, CV coefficient de variation  $CV = \sigma/C_i^{moyenne}$



**Figure II-21** : Linéarité de la méthode de dosage par CPG des composés d'arômes de solutions modèles, sur une gamme de concentration ( $C_i$ ) -a) de 0,1 à 1  $\text{mg.kg}^{-1}$  -b) de 1 à 6  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

### II.4.3.b. Reproductibilité

La répétabilité de la méthode a été estimée à partir de trois à quatre répétitions de l'analyse pour les concentrations suivantes : 0,0021 ; 0,0066 ; 0,061 et 6,2 mg.kg<sup>-1</sup>. Les coefficients de variation ainsi obtenus sont de 10,1 ; 5,7 ; 6,5 et 5,3 % en moyenne par composé pour les quatre concentrations étudiées. Sur la zone de linéarité (0,1 à 6 mg.kg<sup>-1</sup>), la répétabilité ainsi obtenue, même si elle est calculée sur un faible nombre d'échantillons, est comparable avec les méthodes classiques de CPG pour lesquelles on se satisfait en général de coefficients de variation de l'ordre de 10 %.

La reproductibilité de la méthode a été calculée au cours d'un test de conservation des solutions. Une solution mère à 5000 mg.kg<sup>-1</sup> par composé a été conservée à -18°C pendant 35 jours. Une analyse de sa composition a été réalisée tous les 2 à 5 jours, sur une solution diluée à 6,2 mg.kg<sup>-1</sup> par composé, avec la matrice sucrée à 15 % p/p en saccharose et acidifiée 3,7 % p/p en acide citrique. De la même manière, un test de conservation de solutions filles à 2,6 mg.kg<sup>-1</sup> a été mis en oeuvre à -18°C pendant 13 jours, afin d'estimer leur durée de conservation. Pour les deux types de solutions, 11 analyses ont été faites dont les CV sont rassemblés dans le tableau II-11. Nous constatons qu'il n'y a pas d'évolution régulière de la composition des solutions au cours du temps. Les coefficients de variation restent inférieurs à 10 % pour tous les composés et du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans les essais de répétabilité.

**Tableau II-11 : Reproductibilité de la méthode d'analyse des solutions modèles par CPG avec espace de tête dynamique.**

Type de solution	Mère	Fille
Stockage	35 jours à -18°C	13 jours à -18°C
Concentration de stockage (mg.kg <sup>-1</sup> )	5000	2,6
Concentration d'analyse (mg.kg <sup>-1</sup> )	6,2	2,6
<b>Composé d'arôme</b>	<b>CV<sup>(1)</sup> (%) calculé sur 11 analyses</b>	
Benzaldéhyde	6,8	7,2
Hexanol	3,4	4,7
Butanoate d'éthyle	8,6	8,3
Acétate d'hexyle	5,1	6,7

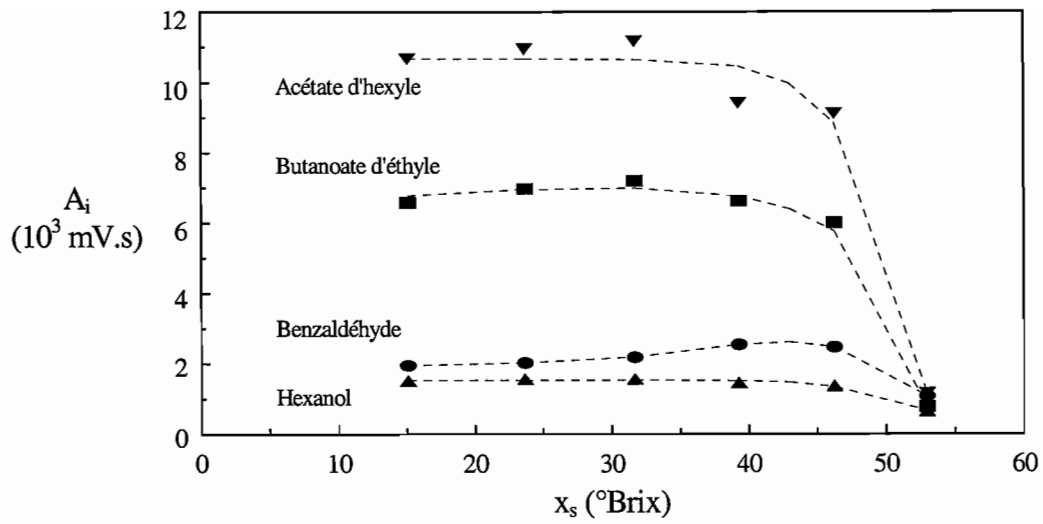
(1) R<sup>2</sup> coefficient de corrélation, CV coefficient de variation  $CV = \sigma/C_i^{\text{moyenne}}$

### II.4.3.c. Effets de matrice

Dans le but de mettre au point le protocole d'analyse des solutions après leur traitement par différentes techniques de concentration, nous avons observé l'influence de la présence solutés solubles en teneur croissante, sur la réponse chromatographique. Des solutions modèles composées d'une matrice aqueuse sucrée-acide, de concentration en soluté soluble variable, et de teneur massique en composé d'arôme d'environ  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$  ont été analysées par CPG. Le rapport entre les concentrations en saccharose et en acide citrique est maintenu constant et égal à 4. La réponse chromatographique des différents composés d'arôme est représentée en fonction de la teneur en solutés solubles exprimée en °Brix sur la figure II-22. Pour tous les composés sauf l'acétate d'hexyle, la présence de solutés solubles ne semble pas affecter la réponse de manière significative jusqu'à une concentration de 46°Brix : les variations des aires de pic sont inférieures à 2 fois l'écart-type de répétabilité. Dans le cas de l'acétate d'hexyle, l'effet de matrice semble apparaître dès 32°Brix. Lorsque la teneur en soluté atteint 53°Brix, la réponse du benzaldéhyde et de l'hexanol est divisée par 2 et celle des deux esters est divisée par 9. Pour éviter l'introduction d'un biais dans l'analyse des solutions concentrées, nous avons par la suite systématiquement dilué les échantillons au degré Brix de la solution initiale.

Dans l'optique d'effectuer des dosages de composés d'arôme dans la saumure, l'effet de la présence de  $\text{CaCl}_2$  a également été observé. Des analyses ont été faites sur des solutions modèles contenant  $4 \text{ mg.kg}^{-1}$  de benzaldéhyde, hexanol et acétate d'hexyle et de teneur en sel 0 et 46 % p/p. Le signal chromatographique total est quasiment doublé en présence de sel, mais les différents composés ne semblent pas avoir le même comportement : les signaux du benzaldéhyde et de l'hexanol sont multipliés respectivement par 2,4 et 4,1 tandis que l'acétate d'hexyle se distingue de nouveau en voyant son signal divisé par 3,1. Ainsi, l'effet de sel mentionné au chapitre I, ne semble pas répondre à la même loi pour tous les composés d'arôme et un étalonnage précis serait nécessaire pour faire des dosages quantitatifs sur saumure.

Au total, la méthode de dosage basée sur une extraction par espace de tête dynamique et une séparation par CPG, permet de quantifier des substances d'arôme présentes dans des solutions modèles du type jus de fruits à une concentration de 0,1 à  $6 \text{ mg.kg}^{-1}$ , avec une précision de l'ordre de 20 % sur un intervalle de confiance à 95 %. Cette précision, comparable avec les méthodes de CPG classiques, est suffisante pour estimer le transfert de composés d'arôme au cours de l'évaporation de solutions modèles.



**Figure II-22 :** Effet de la teneur en solutés solubles de la solution modèle ( $x_s$ ), sur la réponse chromatographique de composés d'arômes ( $A_i$ ) présents à une concentration de  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$ .



# ETUDE DU TRANSFERT DE SOLVANT

---

### III. ETUDE DU TRANSFERT DE SOLVANT

L'intensité de la déshydratation d'une solution aqueuse par EO, est fonction de plusieurs variables opératoires déjà présentées dans le chapitre I, comme la structure de la membrane, les propriétés colligatives ou les propriétés de transport des solutions. Des expériences menées à l'échelle du laboratoire sur des solutions modèles, nous ont permis d'étudier l'influence de certains paramètres sur les performances du procédé d'EO. La première partie de ce chapitre rassemble les résultats issus de l'observation de la structure des membranes utilisées dans l'étude du transfert de solvant. Une deuxième partie est consacrée à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la densité de flux d'EO. Enfin, ces résultats font l'objet d'une discussion à propos des mécanismes de transfert gazeux dans la membrane et de la répartition des différentes résistances au transfert de matière dans le système.

Les jus de fruits transformés dans l'industrie peuvent être considérés comme une solution aqueuse complexe, et plus précisément comme une suspension de sucres, acides, composés d'arôme, pigments, sels minéraux, vitamines, matière grasse, protéines et substances pectiques. Du point de vue quantitatif, l'eau est le constituant principal et représente 80 à 90 % de la masse de jus pour la plupart des fruits. Parmi les solutés solubles, les sucres sont majoritaires avec un mélange en proportions variables selon le fruit, de glucose, fructose et saccharose, représentant 10 à 15 % en masse du jus. Les acides organiques, principalement l'acide citrique, malique et tartrique, présents en moindre proportion par rapport aux sucres, 0,2 à 2 %, sont à l'origine des faibles pH de 1,5 à 4,5. Les jus de fruits clarifiés, obtenus par séparation de la phase liquide des particules en suspension, peuvent être assimilés à des solutions aqueuses de sucre et d'acide (CHEN 1993a).

Pour simplifier l'étude du transfert de solvant, c'est-à-dire de l'évaporation osmotique de l'eau au cours de la concentration d'un jus de fruits, nous avons utilisé des solutions binaires eau-saccharose. En effet, de telles solutions permettent de simuler le comportement d'un jus clarifié au cours de sa concentration, tant du point de vue des propriétés colligatives que des propriétés rhéologiques.

### III.1. ROLE DE LA MEMBRANE

#### III.1.1. Importance des caractéristiques structurales

Une série d'essais préliminaires menée avec le petit module I sur le circuit miniature décrits au chapitre II, nous a permis de comparer les performances de quelques membranes, dans des conditions opératoires identiques : de l'eau pure évaporée à 25°C à l'aide d'une solution de CaCl<sub>2</sub> de concentration initiale 45,5 % p/p (5,5 mol.l<sup>-1</sup>), avec des débits de circulation de 1,2 l.min<sup>-1</sup> pour l'eau et 1,0 l.min<sup>-1</sup> pour la saumure.

Les principales caractéristiques des membranes testées et les densités de flux de vapeur d'eau mesurées au cours de ces expériences d'EO sont reportées dans le tableau III-1. Le classement des membranes par ordre de performance en terme de densité de flux d'EO est le suivant :  $N_{TF450} > N_{TF200} > N_{2EPP} > N_{HVHP}$ . D'après les modèles de diffusion en milieu poreux présentés dans le chapitre I, la densité de flux de matière est proportionnelle à  $\epsilon/\delta$  dans le cas de la diffusion moléculaire et à  $d_p\epsilon/\delta$  dans le cas de la diffusion de Knudsen. L'ordre de performance obtenu pour ces trois membranes devrait donc être  $N_{HVHP} > N_{2EPP} > N_{TF450}, N_{TF200}$  si la vapeur d'eau était transportée par diffusion moléculaire et  $N_{HVHP} > N_{TF450} > N_{2EPP} > N_{TF200}$  pour un régime de Knudsen.

**Tableau III-1 : Comparaison des caractéristiques et des performances de trois membranes testées dans des essais préliminaires d'EO. Petit module I ; eau pure à 25°C ; saumure 45,5 % p/p en CaCl<sub>2</sub>;  $Q_{eau} = 1,2 \text{ l.min}^{-1}$  et  $Q_{saumure} 1,0 \text{ l.min}^{-1}$ .**

	Pall-Gelman		Akzo	Millipore
	TF450	TF200	2EPP	HVHP
<b>Caractéristiques des membranes données par le fabricant</b>				
Polymère poreux	PTFE	PTFE	PP	PVDF
Support	PP	PP	absent	absent
Epaisseur $\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	178	178	170	110
Porosité $\epsilon$ (%)	60	60	70	75
Taille des pores ( $\mu\text{m}$ )	0,45	0,20	0,20	0,45
$\epsilon/\delta$	0,337	0,337	0,412	0,682
$d_p\epsilon/\delta$	0,152	0,067	0,082	0,307
<b>Performances en EO</b>				
N ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	5,58	4,43	2,95	1,80

Ainsi, les performances mesurées sur les quatre membranes étudiées ne semblent correspondre à aucun des deux modèles théoriques de diffusion susceptibles de gouverner le transport de la vapeur d'eau à travers la paroi poreuse. En fait, les caractéristiques structurales données par les fabricants sont vraisemblablement trop imprécises pour permettre une prédiction des densités de flux à partir des modèles de diffusion. La comparaison des membranes n'est donc pas simple et requiert une connaissance plus exacte de la structure des matériaux poreux.

A la suite de cette série d'essais préliminaires, deux des membranes les plus performantes ont donc été sélectionnées pour une étude plus approfondie de leur structure poreuse. Il s'agit des membranes TF200 et TF450 commercialisées par la société Pall-Gelman. Elles sont composées d'une couche de PTFE poreux scellée sur une trame en PP et leurs caractéristiques, telles qu'elles sont spécifiées par le fabricant, sont rassemblées dans le tableau III-2. Trois méthodes d'analyse ont été employées pour aller plus loin dans l'étude de la structure de ces membranes : la microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet d'observer la morphologie de la structure poreuse ; la porosimétrie à mercure pour avoir accès à une mesure du diamètre moyen des pores et leur distribution statistique ; enfin la mesure d'angle de contact de la surface en Téflon poreux avec des solutions pures de tensions superficielles différentes, afin de préciser la notion d'hydrophobicité des membranes.

*Tableau III-2 : Caractéristiques des membranes TF200 et TF450, telles qu'elles sont spécifiées par le fabricant, Pall-Gelman.*

<b>Membrane</b>	<b>TF200</b>	<b>TF450</b>
Média filtrant	PTFE	PTFE
Support	trame en PP	trame en PP
Taille de pores ( $\mu\text{m}$ )	0,20	0,45
Épaisseur moyenne ( $\mu\text{m}$ )	178	178
Débit d'air ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0,7 bar)	2	3
Point de bulle isopropanol (bar)	1	0,4
Pression limite d'intrusion de l'eau (bar)	2,8	1,1

### **III.1.2. Analyse de la morphologie et de l'épaisseur par MEB**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie réelle de la structure poreuse, et peut éventuellement donner accès à la taille des pores et à la porosité de surface d'une membrane avec l'aide d'outils d'analyse d'image. Les deux

membranes TF200 et TF450 ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à effet de champ Hitachi S4500, de résolution 1,5 nm à 15 kV et 4 nm à 1 kV. Avant l'observation, les échantillons de membrane sont recouverts d'un dépôt métallique de platine d'une épaisseur d'environ 2 nm. Des coupes transversales nettes ont été réalisées dans l'azote liquide pour examiner la tranche des membranes. Les photographies des différents échantillons sont rassemblées sur la figure III-1.

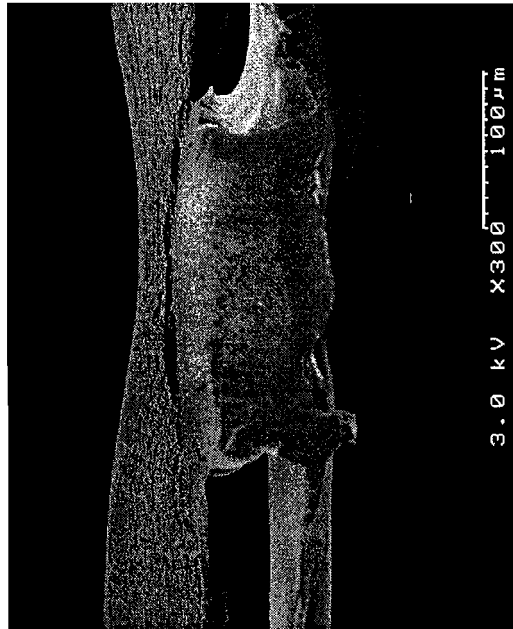
L'épaisseur de la couche de Téflon, estimée grossièrement à partir des coupes transversales (figures III-1-a), varie entre 20 et 40  $\mu\text{m}$  dans les zones de scellage sur la trame PP, et 60 à 70  $\mu\text{m}$  dans les zones libres correspondant à la maille de la trame (tableau III-3). Ainsi, l'épaisseur moyenne de 178  $\mu\text{m}$  spécifiée par le fabricant pour les deux membranes, correspond en réalité à l'épaisseur maximum de la TF450. Remarquons que le support représente plus de la moitié de l'épaisseur totale de la membrane. Nous signalerons à ce propos, que la valeur de l'épaisseur prise en compte dans les modèles de transfert de la vapeur d'eau dans la membrane, varie selon l'auteur : certains choisissent l'épaisseur totale de la membrane composite (MENGUAL *et al.* 1993, GODINO *et al.* 1996a, PENA *et al.* 1998a) tandis que d'autres ne prennent en compte que la couche de Téflon (BANDINI et GOSTOLI 1992, BANDINI et GOSTOLI 1995, GOSTOLI et BANDINI 1995). Nous discuterons ce choix dans les paragraphes suivants.

**Tableau III-3 : Comparaison de l'épaisseur des membranes TF200 et TF450 spécifiée par le fabricant et observée par MEB.**

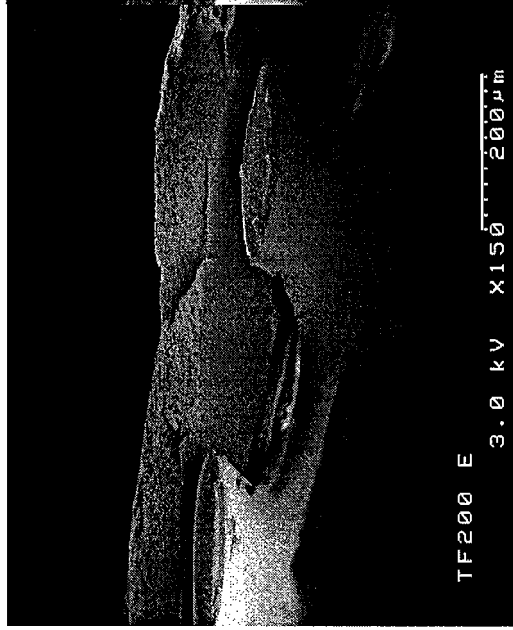
<b>Epaisseur <math>\delta</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>TF200</b>	<b>TF450</b>	<b>Téflon poreux <sup>(1)</sup></b>
Fabricant Pall-Gelman	178	178	non spécifiée
Mesure par MEB	102 à 165	110 à 178	30 à 70

(1) Observation de la couche de Téflon d'une membrane TF450 sur son support en PP (figure III-1-a)

Les agrandissements d'un facteur 5000 et 30000 portés sur la figure III-1-b, illustrent l'aspect de la surface de la couche de Téflon des deux membranes. Ces images montrent que la morphologie d'une telle structure est très éloignée du modèle idéal d'un polymère lisse parsemé de pores cylindriques. Il s'agit plutôt d'un entrelacs de filaments en PTFE reliés par des zones nodales, caractéristique du mode de fabrication par étirement. Vue la complexité d'une telle structure, aucun traitement d'image n'a pu être réalisé pour estimer la porosité de surface et encore moins le diamètre moyen des pores. Nous remarquerons aussi qu'une simple

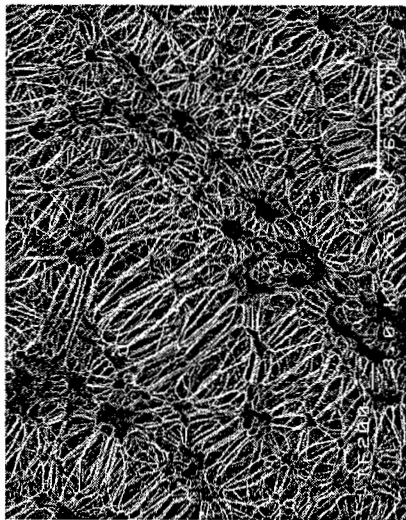


TF450 (x 300)

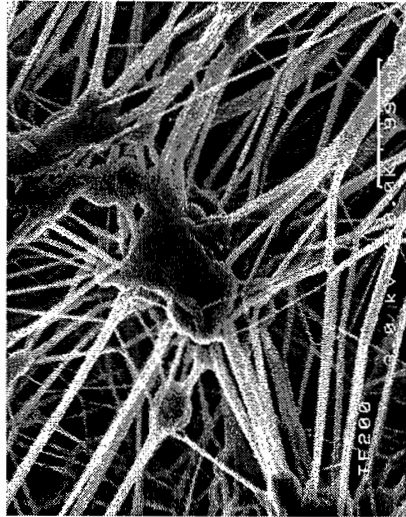


TF200 (x 150)

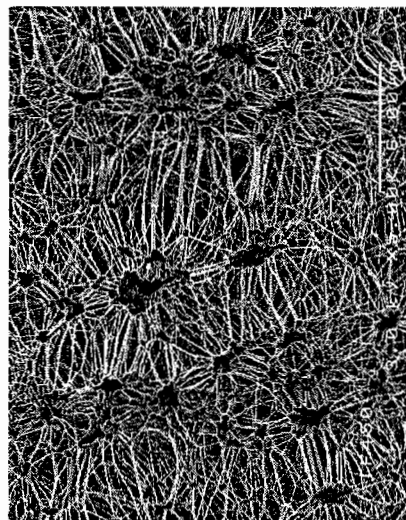
*Figure III-1-a : Observation par MEB des membranes TF450 et TF200 ; Coupes transversales.*



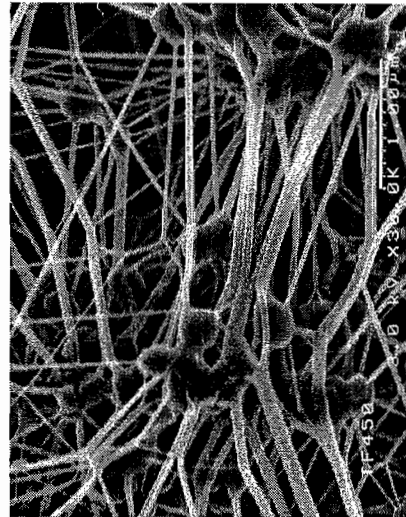
TF200 (x 5000)



TF200 (x 30000)



TF450 (x 5000)

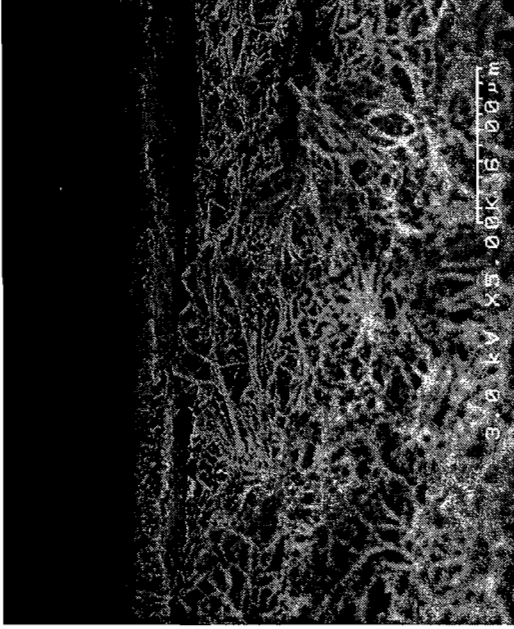


TF450 (x 30000)

*Figure III-1-b : Observation par MEB des membranes TF200 et TF450 ; aspect de surface de la couche de Téflon.*



Surface couche de Téflon (x 5000)



Vue transversale (x 5000)

**Figure III-1-c** : Observation par MEB des membranes TF200 et TF450 ; dépôt de surface sur la couche de Téflon au contact avec de l'eau distillée pendant un essai d'EO; eau pure 25°C, saumure à 45,5 % p/p en CaCl<sub>2</sub>, membrane TF450.



observation visuelle ne permet pas de distinguer la membrane TF200 de la membrane TF450 par la taille des pores.

Enfin, des échantillons ayant servi à des essais d'EO d'eau pure et de solutions de saccharose ont été examinés afin de détecter d'éventuelles modifications de structure. La surface et la tranche d'une membrane TF450 après un essai d'EO d'eau pure sont présentées sur la figure III-1-c. Les images révèlent la présence d'un dépôt formant une couche de 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce dépôt, uniquement présent sur la couche de Téflon en contact avec l'eau pure, a la forme d'une croûte homogène répartie sur la surface de la membrane et qui pourrait constituer une résistance supplémentaire au transfert de matière. Les analyses aux rayons X ont permis d'identifier comme composant de ce dépôt, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), probablement issu d'une oxydation du module en aluminium. Nous discuterons de l'effet éventuel de ce colmatage sur l'intensité du transfert de vapeur d'eau dans le chapitre III.2.

### III.1.3. Porosité et distribution de la taille des pores

Les membranes TF200 et TF450 ont été analysées à l'aide d'un porosimètre Auto Pore II 9220. L'analyse par porosimétrie à mercure est une variante de la méthode dite du point de bulle, qui consiste à chasser avec de l'air un liquide contenu dans les pores de la membrane. A l'inverse, un liquide est ici utilisé, le mercure, pour chasser l'air initialement contenu dans les pores. Le porosimètre donne accès par intrusion progressive et contrôlée du mercure, au volume poreux et à la distribution des diamètres de pore. Les pressions accessibles permettent de mesurer des diamètres de pore compris entre 0,003 et 360  $\mu\text{m}$  : 2 postes de basses pressions sont disponibles pour les diamètres de 6 à 360  $\mu\text{m}$  et un poste de haute pression pour les pores de plus faible taille de 0,003 à 6  $\mu\text{m}$ . L'équilibre de pénétration se fait par paliers de pression et de volume de mercure pénétré. Le principe de la méthode repose sur l'équation de Washburn [3.1], établie en exprimant le travail des forces de pression dépensé pour mouiller une surface à l'aide d'un liquide non mouillant. Cette relation donne la pression d'intrusion  $\Delta P_{\text{int}}$  nécessaire pour déplacer un fluide au moyen d'un autre fluide dans un pore cylindrique de diamètre  $d_p$  (HERNANDEZ *et al.* 1996) ;  $\gamma$  est la tension de surface entre les deux fluides, en l'occurrence le mercure et l'air, et  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et la matrice solide de la membrane. Notons que l'équation de Washburn n'est autre que l'équation de Laplace [1.10], au facteur géométrique B près. Le volume poreux donnant la porosité volumique, est obtenu à l'aide d'une mesure capacitive proportionnelle à la quantité de mercure présente dans la cellule.

$$\Delta P_{\text{int.}} = \frac{-4\gamma_{\text{Hg-air}} \cos \theta}{d_p} \quad [3.1]$$

Les mesures de taille de pore et de porosité ont été faites d'une part sur des échantillons de membranes complètes « Téflon + support PP », et d'autre part sur la couche superficielle de Téflon seule après avoir été séparée de son support. La figure III-2 illustre un exemple de courbe cumulative du volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores. Un premier palier indique la présence du support de membrane, assimilé à un tamis dont la maille se situe entre 10 et 15  $\mu\text{m}$ . En dessous de 6  $\mu\text{m}$ , la courbe se poursuit de manière uniforme et ne présente plus de palier net, indiquant ainsi une distribution large des diamètres de pore dans la couche de Téflon. La courbe de fréquence donnant la distribution de la taille des pores (figure III-2), est obtenue par dérivation de la courbe cumulative. Elle fait apparaître une série de pics correspondant aux pores présents dans la couche de Téflon et dont le diamètre varie entre 0,01 et 1,10  $\mu\text{m}$ . Nous avons rassemblé dans le tableau III-4 les résultats obtenus sur les différents échantillons de membrane munis ou non de leur support. Dans la mesure où aucune répétition n'a pu être réalisée, l'interprétation statistique des résultats est limitée et ces données n'auront pour la suite, qu'une valeur indicative d'un ordre de grandeur de taille de pore et de porosité.

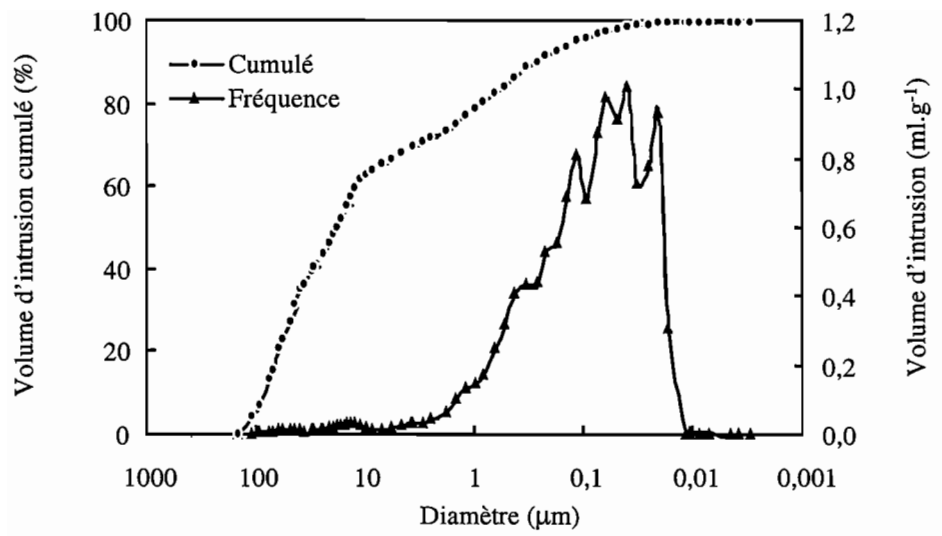
**Tableau III-4 : Diamètre des pores et porosité mesurés par porosimétrie à mercure sur des échantillons de membrane TF200 et TF450 avec ou sans support en PP**

Membrane	TF200		TF450	Téflon
	neuve	usagée <sup>(1)</sup>	neuve	poreux <sup>(2)</sup>
$d_p^{\text{médian}}$ ( $\mu\text{m}$ )	10,88	18,03	7,31	13,26
$d_p^{\text{moyen}}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,065	0,221	0,069	0,089
Intervalle de $d_p^{\text{moyen}}$ ( $\mu\text{m}$ )	0,01 à 1,10	0,01 à 1,10	0,01 à 1,10	0,01 à 1,10
Porosité $\epsilon$ (%)	67	66	58	79

(1) Echantillon utilisé dans un essai d'EO où la couche de Téflon est en contact avec de l'eau pure

(2) La couche de Téflon d'une membrane TF200 neuve a été séparée de son support en PP avant analyse par porosimétrie à mercure

La grandeur  $d_p^{\text{médian}}$  représente le diamètre équivalent obtenu pour 50 % du volume d'intrusion et varie entre 7 et 20  $\mu\text{m}$ . Ce diamètre correspond vraisemblablement à la taille des mailles du support en PP. Nous avons pu observer durant les essais d'EO, que le côté de la membrane supporté par la trame en PP était toujours mouillé, ce qui signifierait que la maille



**Figure III-2:** Distribution de la taille des pores d'une membrane TF200 mesurée par porosimétrie à mercure.

du support est a priori suffisamment large pour être mouillée par le liquide en contact avec la membrane. Cette observation implique que le support ne devrait pas participer au transfert gazeux en milieu poreux, mais devrait plutôt être considéré comme une résistance supplémentaire au transfert de matière en milieu liquide. Godino *et al.* observent pour leur part, une légère asymétrie des densités de flux de DM par contact direct d'eau pure en fonction du sens du gradient de température appliqué ; ils attribuent ce résultat au caractère asymétrique de la membrane TF200, lié à la présence du support (GODINO *et al.* 1996a). Par conséquent, il serait logique d'exclure la trame de l'épaisseur à prendre en compte dans les modèles de transfert de matière.

Si le diamètre médian semble plutôt caractériser la maille de la trame, la grandeur  $d_p^{\text{moyen}}$  qui varie entre 0,07 et 0,09  $\mu\text{m}$  pour le matériau neuf, correspond vraisemblablement aux pores de la couche de Téflon. Il s'agit du diamètre moyen d'un pore de forme cylindrique, calculé à partir du volume d'intrusion de mercure. Les valeurs de  $d_p^{\text{moyen}}$  sont significativement plus élevées - d'un facteur 2,5 - sur la membrane TF200 usagée, et ceci sans doute à cause d'une déformation des échantillons dans les zones d'écrasement associées au système de fermeture du module.

La distribution des diamètres ne présente pas un profil gaussien. Son étendue, large de 0,01 à 1,10  $\mu\text{m}$ , est comparable pour tous les échantillons :  $d_p^{\text{moyen}}$  ne donne qu'une indication grossière de la réalité. Nous remarquerons comme en MEB, que la membrane TF200 ne se distingue pas de manière significative de la TF450 par les diamètres de pore. Aucun de ces résultats ne nous permet de vérifier les tailles de pore spécifiées par le fabricant, à savoir 0,20 et 0,45  $\mu\text{m}$ . D'une part, ces dernières valeurs correspondent en fait à un seuil de filtration, c'est-à-dire à la taille d'une espèce modèle spécifiquement retenue par le média filtrant, avec un certain degré d'efficacité (60 - 98 %). D'autre part, l'utilisation de pressions élevées en porosimétrie à mercure provoque probablement un écrasement partiel du polymère qui pourrait conduire à une sous-estimation de la taille des pores.

Enfin, la couche de Téflon privée de son support montre une porosité particulièrement élevée d'environ 80 %. Remarquons que certains auteurs contre toute logique, utilisent dans les modèles de transfert gazeux, une porosité globale, soit  $\varepsilon = 60 \%$ , et une épaisseur équivalente à la couche de Téflon seule, soit  $\delta = 60 \mu\text{m}$  (BANDINI et GOSTOLI 1992, BANDINI et GOSTOLI 1995, GOSTOLI et BANDINI 1995).

Les analyses par MEB et porosimétrie à mercure nous ont permis de mettre en évidence sur les membranes TF200 et TF450, des caractéristiques structurales qui se distinguent assez nettement de celles indiquées par le fabricant. Le diamètre de pore spécifié

par Pall-Gelman semble faire référence à un seuil de coupure, tandis que la porosité correspond à une valeur globale prenant en compte le Téflon et son support. Or en EO, les membranes sont choisies d'abord pour leur aptitude à assurer un transfert de matière en phase gazeuse. Si l'on considère de plus, que seule la couche de Téflon participe au transfert de vapeur, la connaissance de l'épaisseur, de la porosité et de la taille des pores propres à cet élément sont indispensables à l'application des modèles de diffusion gazeuse en milieu poreux. Nous avons rassemblé dans le tableau III-5, les caractéristiques structurales déduites des valeurs expérimentales de MEB et de porosimétrie pour la membrane TF200, que nous avons employée dans l'étude des variables opératoires au chapitre III.

**Tableau III-5 : Récapitulation des caractéristiques structurales des membranes TF200 et TF450 mesurées et indiquées par le fabricant**

TF200	Caractéristiques structurales		
	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\varepsilon$ (%)
Téflon	60	0,09	80
Trame	105	0,10	60
Total	165	-	70

### III.1.4. Angles de contact et hydrophobicité

#### III.1.4.a. Mesures d'angles de contact

Nous avons cherché à caractériser l'hydrophobicité des membranes TF200 et TF450 par des mesures d'angle de contact sur la couche de Téflon, en utilisant des liquides purs dont la tension superficielle est comprise entre 27,0 et 72,5 mN.m<sup>-1</sup>. Les angles de contact ont été mesurés dans l'air à température ambiante, à l'aide d'un appareil de la marque Kruss : une goutte de liquide, dont le rayon de contact est supérieur à 3 mm, est déposée automatiquement sur la surface de l'échantillon. L'appareil est équipé d'une caméra et d'un système d'analyse d'image permettant d'établir l'équation du profil de la goutte et d'en déduire ainsi l'angle de contact du liquide avec la surface de la membrane. Chaque mesure a été répétée 4 à 8 fois.

La tension superficielle des liquides utilisés a été mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy. Une solution liquide exerce une traction sur une lame immergée parfaitement mouillée. Cette traction, qui peut être mesurée par une balance du type tensiomètre,

correspond à la tension superficielle du liquide exercée sur les deux faces de la lame, si l'on admet que celle-ci n'a pas d'épaisseur (épaisseur inférieure à 0,1 mm) [3.2] :

$$F = 2\gamma_L L \quad [3.2]$$

où F est la force de traction et L la longueur de la lame. Un mouillage parfait peut être assuré grâce à un traitement superficiel de la lame en platine dépoli, lui permettant d'avoir une très grande rugosité. Les lames sont nettoyées au mélange sulfochromique avant rinçage abondant à l'eau et à la solution concernée.

Les résultats des mesures de tension superficielle et d'angle de contact avec les différents liquides utilisés sont rassemblés dans le tableau III-6. Les angles de contact obtenus sont supérieurs à 120°, sauf pour les trois derniers liquides. Dans le cas du décane, l'angle de contact observé est nul instantanément. Par contre, dans le cas du cis-décalane ou hydro-décane-naphtalène et du butoxyéthanol, l'étalement de la goutte sur la surface de la membrane est progressif :  $\theta$  passe de 62° pour le cis-décalane et 67° pour le butoxyéthanol, à 0° sur un intervalle de temps de deux heures. Ces expériences permettent ainsi de définir une tension superficielle que nous qualifierons « de transition » située entre 32 et 35 mN.m<sup>-1</sup>, et qui correspond à un seuil d'étalement du liquide, et donc de mouillage potentiel de la membrane.

**Tableau III-6** : Angles de contact des membranes TF200 et TF450 mesurés avec différents liquides purs de tension superficielle  $\gamma_L$ .

Liquide	Tension superficielle $\gamma_L$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Angle de contact $\theta$ (°)		
		TF200	TF450	PTFE <sup>(1)</sup>
Eau	72,5	151,1	147,9	106,5
Glycérol	65,0	152,5	147,7	99,8
Formamide	57,5	142,8	131,1	92,5
Diodométhane	50,5	129,8	120,0	85,2
Ethylène Glycol	48,0	142,8	133,6	82,4
$\alpha$ -bromonaphtalène	44,0	123,5	114,8	77,5
Diméthyle formamide	35,4	125,5	115,3	65,4
Cis-décalin	31,7	0,0	0,0	58,7
Butoxyéthanol	27,0	0,0	0,0	48,4
Décane	25,4	0,0	0,0	43,7

(1) Angles de contact calculés à partir de l'équation [1.8] avec  $\gamma_{sv} = 19$  mN.m<sup>-1</sup> (Téflon dense) et  $\beta = 12,47 \cdot 10^{-5}$  (mN.m<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>.

Lorsque la surface de l'échantillon est proche de l'idéalité, c'est-à-dire homogène et peu rugueuse, la mesure d'un angle de contact peut atteindre une précision de l'ordre de 1 %. Les membranes analysées dans cette étude présentent un état de surface hétérogène et rugueux. C'est pourquoi la répétabilité de la mesure obtenue sur 2 séries de 8 répétitions avec de l'eau, donne une précision d'environ 7 % sur un intervalle de confiance à 99 %. Compte tenu de cette précision, la tendance montrant des angles de contact pour la membrane TF200, supérieurs en moyenne de 6 % à ceux de la TF450, ne permet pas en toute rigueur, de conclure à une différence significative dans le cadre de ces expériences.

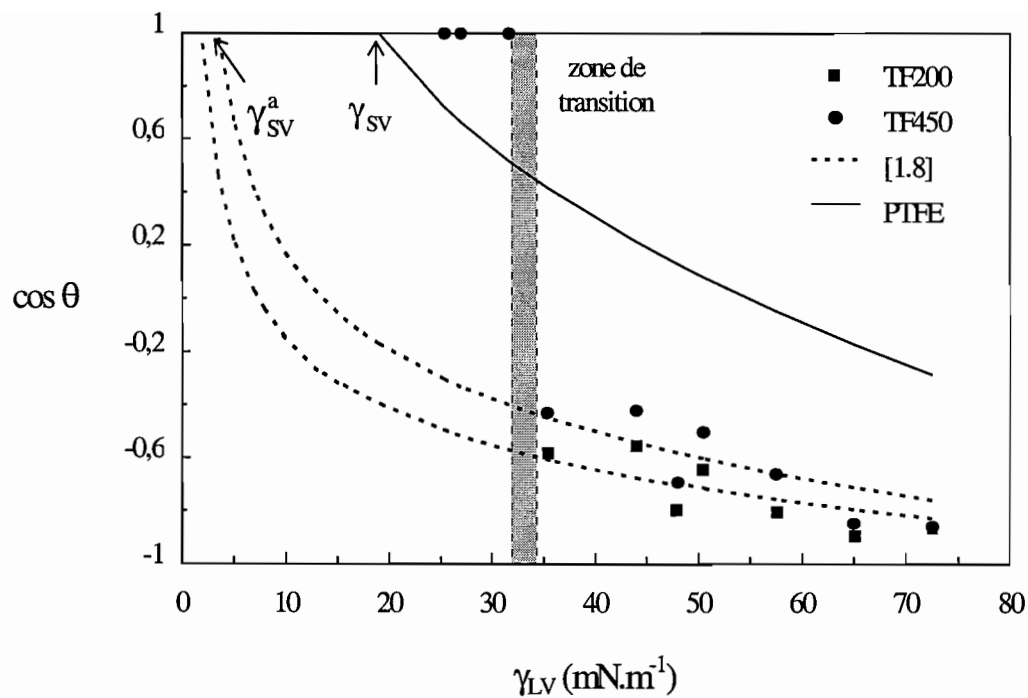
Les angles de contact du PTFE non poreux avec les mêmes liquides ont été calculés à partir de l'équation [1.8] introduite au chapitre I, en utilisant une énergie de surface  $\gamma_{SV} = 19,0 \text{ mN.m}^{-1}$  synthèse des valeurs de différents auteurs cités par Dann (DANN 1970b) et  $\beta = 12,47.10^{-5} (\text{mN.m}^{-1})^{-2}$  (tableau III-6).

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_L}} \exp(-\beta(\gamma_L - \gamma_{SV})^2) \quad [1.8]$$

On observe ainsi, conformément à la tendance mentionnée par Davies *et al.* (DAVIES et RIDEAL 1963), que la présence d'une hétérogénéité de surface, liée ici au caractère poreux des membranes, conduit à des angles de contact supérieurs de plus de 40 % à ceux du PTFE dense.

### III.1.4.b. Hydrophobicité apparente des membranes poreuses

Nous avons présenté dans le chapitre I, l'approche thermodynamique de Neumann permettant de déterminer une énergie de surface  $\gamma_{SV}$  pour la surface lisse d'un matériau dense. A partir des mesures d'angle de contact de liquides purs, cette grandeur peut être déterminée à l'aide de l'équation [1.8] en remplaçant  $\theta$  par zéro ; elle correspond à l'intersection de la courbe  $\cos\theta = f(\gamma_L)$  avec l'axe  $\cos\theta = 1$ . Nous avons utilisé cette même équation pour estimer l'énergie de surface des deux membranes poreuses, à l'aide d'une méthode numérique appliquée aux valeurs expérimentales de  $\gamma_L$  et de  $\cos\theta$  correspondant aux angles de contact obtus donnés par les 7 premiers liquides du tableau III-6 (figure III-3). La grandeur ainsi obtenue, que nous désignerons par  $\gamma_{SV}^a$ , correspond à une énergie de surface apparente. Les surfaces étudiées n'étant pas idéales, l'équation [1.8] donne de très faibles valeurs de  $\gamma_{SV}^a$ , respectivement 1,9 et 3,5  $\text{mN.m}^{-1}$  pour TF200 et TF450. Ainsi, tout liquide de tension



**Figure III-3** : Angle de contact ( $\theta$ ) des membranes TF200 et TF450 mesurés expérimentalement, calculés à l'aide de la relation [1.8] et du PTFE non poreux (LI et NEUMANN 1992), en fonction de la tension superficielle ( $\gamma_{LV}$ ) des liquides purs utilisés.



superficielle supérieure aux tensions critiques précitées ne devrait pas être capable de mouiller la membrane. Autrement dit, le cis-décalane, le butoxyéthanol et le décane ne devraient pas former un angle de contact nul, ce qui est contraire à nos observations. Ces résultats mettent en exergue l'effet de la présence de pores.

La relation de Neumann, valable uniquement dans le cas de matériaux parfaitement homogènes, conduit à une très large surestimation de l'hydrophobicité lorsque le polymère a une structure poreuse. En outre, ce modèle n'explique pas la présence d'une discontinuité dans la zone critique où l'angle de contact avec le Téflon poreux passe, entre le diméthyle formamide et le cis-décalane, de 120° environ à 0° (figure III-3). Nous noterons cependant, qu'au delà de la tension superficielle de transition, située entre 32 et 35 mN.m<sup>-1</sup> pour ces membranes, l'équation [1.8] utilisée avec la grandeur apparente  $\gamma_{SV}^a$  s'ajuste plus ou moins aux données expérimentales, même si la précision du modèle - de 20 % à 30 % - reste médiocre. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Franken *et al.* dans le sens où le concept de tension superficielle critique, définie pour la surface idéale d'un matériau dense, ne convient pas aux membranes poreuses hydrophobes utilisées en DM et en EO (FRANKEN *et al.* 1987).

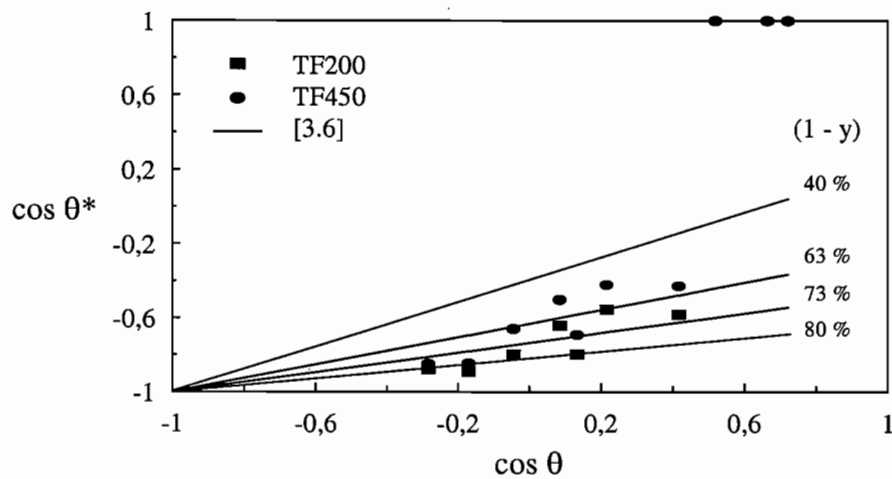
### III.1.4.c. Relation entre les angles de contact des membranes poreuses et du PTFE non poreux

Nous avons représenté sur la figure III-4, le cosinus des angles de contact mesurés expérimentalement sur la couche de Téflon poreux des deux membranes, en fonction des cos $\theta$  du Téflon dense, tirés du tableau III-6. En considérant la surface des membranes poreuses comme un ensemble non homogène constitué de zones de polymère et de zones d'air, nous avons tenté d'élaborer un modèle simple permettant de prédire l'angle de contact d'une surface poreuse  $\theta^*$ , à partir de l'angle de contact  $\theta$  du même polymère dense.

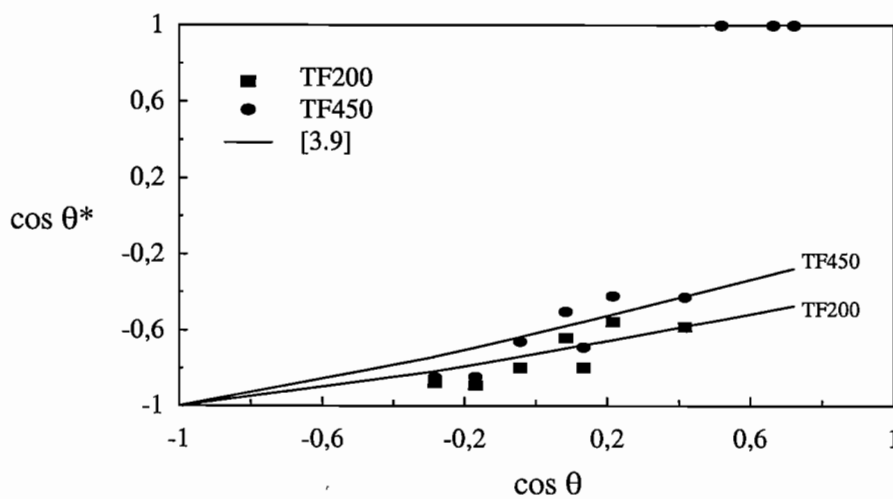
Supposons que l'équation de Young [1.3], qui traduit l'équilibre thermodynamique d'une goutte de liquide à la surface d'un matériau lisse, s'applique également au cas d'une surface poreuse. On peut alors écrire [3.3] :

$$\gamma_L \cos\theta^* = \gamma_{SV}^a - \gamma_{SL}^a \quad [3.3]$$

où  $\gamma_{SV}^a$  et  $\gamma_{SL}^a$  sont les tensions superficielles et interfaciales apparentes de la surface poreuse. La surface de contact étant composée d'une part de polymère solide de fraction



a)



b)

**Figure III-4 :** Angle de contact du matériau poreux ( $\theta^*$ ) en fonction de l'angle de contact du PTFE non poreux ( $\theta$ ) pour les membranes TF200 et TF450.

**-a)** Ajustement du modèle [3.6] aux mesures expérimentales pour différentes valeurs de porosité de surface ( $1-y$ ).

**-b)** Ajustement du modèle [3.9] aux mesures expérimentales d'angles de contact sur les membranes.

surfacique  $y$  et de tension interfaciale avec le liquide  $\gamma_{SL}$ , et d'autre part « d'air » de fraction surfacique  $(1-y)$  et de tension superficielle avec le liquide  $\gamma_{LV}$ , la tension  $\gamma_{SL}^a$  est donnée par la relation [3.4]. De même, la tension  $\gamma_{SV}^a$  est décrite par la relation [3.5] avec pour la partie « air »,  $\gamma_{VV} = 0$ .

$$\gamma_{SL}^a = y\gamma_{SL} + (1-y)\gamma_{LV} \quad [3.4]$$

$$\gamma_{SV}^a = y\gamma_{SV} \quad [3.5]$$

Lorsqu'on remplace dans l'équation [3.3], les termes  $\gamma_{SV}^a$  et  $\gamma_{SL}^a$  par les expressions précédentes, un terme en  $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$  apparaît qui peut être remplacé par  $\gamma_L \cos\theta$ , en appliquant l'équation de Young au polymère dense. On obtient ainsi la relation [3.6], analogue à celle construite sur le modèle de Cassie *et al.* [1.9]. Elle permet d'exprimer l'angle de contact  $\theta^*$  de la surface poreuse en fonction de l'angle de contact  $\theta$  du matériau dense et de la porosité surfacique de la membrane décrite ici par le terme  $(1-y)$ .

$$\cos\theta^* = y \cos\theta + (1-y) \quad [3.6]$$

Nous avons représenté sur la figure III-4-a, les courbes d'équation [3.6] associées à différentes valeurs de porosité surfacique  $(1-y)$  de la membrane. La porosité surfacique est définie ici comme le rapport entre la porosité volumique  $\varepsilon$  et la tortuosité  $\chi$  :  $(1-y) = \varepsilon/\chi$ . La courbe 1 est obtenue pour  $(1-y) = 40\%$  en utilisant la porosité volumique expérimentale  $\varepsilon = 80\%$  et une tortuosité  $\chi = 2$  communément employée dans les travaux de DM et d'EO. De la même manière, la courbe 4 correspond à une tortuosité  $\chi = 1$ , ce qui revient à considérer que les porosités volumiques et surfaciques sont identiques. Ces deux courbes encadrent les valeurs expérimentales d'angle de contact, indiquant une surestimation de la tortuosité dans le premier cas et une sous estimation dans le deuxième. Le modèle [3.6] ajusté aux points expérimentaux en optimisant le paramètre  $(1-y)$  par la méthode des moindres carrés, conduit à des valeurs de porosité de surface et de tortuosité intermédiaires, que nous avons reportées dans le tableau III-7. Nous ajouterons que la représentation des angles de contact des membranes poreuses à l'aide de l'équation [3.6] représentée par les courbes 2 et 3 est médiocre, puisqu'elle conduit à des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,8 avec une précision de 25 à 35 %.

**Tableau III-7 : Porosité de surface et tortuosité, calculées à partir des modèles [3.6] et [3.9] appliqués aux mesures expérimentales d'angle de contact sur les membranes TF200 et TF450. (1-y) : porosité surfacique,  $\epsilon$  : porosité volumique et  $\chi$  : tortuosité.**

Modèle	TF200	TF450
<b>[3.6]</b>		
(1-y) (%) paramètre d'ajustement dans [3.6]	73	63
R <sup>2</sup> coefficient de corrélation	0,78	0,81
Ecart type	0,092	0,111
$\chi = \epsilon / (1-y)$	1,1	1,3
<b>[3.9]</b>		
(1-y) (%), calculée avec la relation [3.10]	69	57
$\chi = \epsilon / (1-y)$	1,2	1,4

Nous avons donc cherché à améliorer la qualité du modèle [3.6] en travaillant avec  $y^2$  et  $(1-y)^2$  et en introduisant un terme d'interaction dans l'expression de  $\gamma_{SL}^a$ , [3.7], [3.8]. Cette expression est obtenue par analogie avec le modèle de Eyring, couramment utilisé en thermodynamique des mélanges liquides binaires, où la grandeur molaire d'un mélange est exprimée en fonction des grandeurs molaires des constituants du mélange (EYRING et MARCHI 1963).

$$\gamma_{SL}^a = y^2 \gamma_{SL} + (1-y)^2 \gamma_{LV} + 2y(1-y)\sqrt{\gamma_{SL}\gamma_{LV}} \quad [3.7]$$

$$\gamma_{SV}^a = y^2 \gamma_{SV} \quad [3.8]$$

En combinant les équations [3.3], [3.7] et [3.8] et en appliquant l'équation de Young à la fraction de surface en PTFE, on obtient une expression un peu plus compliquée donnant l'angle de contact de la surface poreuse en fonction de l'angle de contact du polymère dense [3.9].

$$\cos\theta^* = y^2 \cos\theta - (1-y)^2 - 2y(1-y)\sqrt{Y - \cos\theta} \quad \text{avec} \quad Y = \frac{\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad [3.9]$$

La représentation de la relation [3.9] appliquée aux valeurs expérimentales de  $\cos\theta^*$  est donnée sur la figure III-4-b. Ce dernier modèle semble apporter une légère amélioration par rapport au premier, mais présente l'inconvénient de dépendre des caractéristiques du liquide

utilisé via le terme  $Y = \gamma_{SL}/\gamma_{LV}$ . La porosité de surface  $(1-y)$  calculée à partir de la relation [3.10] avec les valeurs de  $\gamma_{SV}^a$  tirées du paragraphe précédent, sont reportées dans le tableau III-7. Le modèle [3.9] conduit à des tortuosités  $\chi = \varepsilon / (1-y)$  légèrement plus élevées que précédemment à savoir 1,2 pour la membrane TF200 et 1,4 pour la TF450.

$$(1-y) = 1 - \sqrt{\gamma_{SV}^a / \gamma_{SV}} \quad [3.10]$$

En conclusion, les équations [3.6] et [3.9] confirment l'existence d'une relation entre l'angle de contact d'un polymère poreux et celui du même polymère dense. Mais ces deux modèles, puisqu'ils ne supposent pas a priori une pénétration du liquide, ne sont valables que dans la zone de tension superficielle donnant des angles de contact obtus. Ils ne représentent donc pas la zone de transition correspondant aux conditions de mouillage de la membrane poreuse.

Au total, les observations par MEB, les analyses par porosimétrie à mercure et les mesures d'angles de contact nous ont permis de mettre en évidence la complexité de la structure des membranes TF200 et TF450. La morphologie de la couche de Téflon poreux se révèle très différente du modèle capillaire des pores cylindriques dans une couche de polymère homogène qui constitue pourtant la base des équations de transfert de matière présentées dans le chapitre I. La signification des valeurs des paramètres structuraux comme l'épaisseur, la porosité et les diamètres de pore donnés par les fabricants est peu claire et ne saurait satisfaire aux exigences des modèles classiquement utilisés pour décrire le transfert de vapeur. Enfin l'hydrophobicité de la membrane, notion délicate à définir dans le cas d'une structure poreuse, est un paramètre très important pour l'opération d'EO puisqu'il conditionne la mouillabilité de la membrane. La détermination de la mouillabilité du polymère poreux suppose la mise en oeuvre de méthodes d'analyse spécifiques qui tiennent compte à la fois de la tension de surface des solutions employées et des conditions de pression dans le dispositif d'EO. Des mesures de pressions d'intrusion n'ont malheureusement pas pu être réalisées dans le cadre de cette étude. Nous ne disposons donc que des données du fabricant spécifiant des pressions limites d'intrusion de l'eau de  $2,8 \cdot 10^5$  Pa pour la membrane TF200 et  $1,1 \cdot 10^5$  Pa pour la TF450. Rappelons enfin que par définition, la grandeur  $\Delta P_{int.}$  dépend de la tension superficielle de la solution et par conséquent de sa composition [1.8]. Cet aspect mériterait d'être approfondi dans le cadre d'un travail spécifique visant à étudier les interactions possibles entre la solution aqueuse et la membrane, par exemple pour le cas d'un jus de fruit.

## **III.2. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE TRANSFERT DE VAPEUR D'EAU**

Nous décrirons, dans la deuxième partie de ce chapitre, l'incidence du choix des paramètres opératoires sur le transfert de solvant en EO. Quatre variables ont été étudiées individuellement, afin d'identifier la nature de leur action sur le transport de vapeur d'eau et de délimiter leur domaine d'influence. Une telle étude vise, en fait, à hiérarchiser l'importance des variables par rapport aux performances du procédé, et constitue une étape préliminaire indispensable au processus d'optimisation qui devra faire l'objet d'une étude séparée. Nous avons étudié successivement l'influence des variables suivantes sur la densité de flux d'EO : teneur en soluté, vitesse de circulation des solutions, température moyenne (en situation isotherme) et combinaison de deux forces motrices - gradient de concentration et gradient de température.

Dans cette partie de l'étude, nous avons travaillé sur le prototype de laboratoire d'EO équipé du module II, principalement avec la membrane TF200 et pour quelques essais avec la TF450, sélectionnées pour leurs performances en terme de densité de flux d'évaporation. Les pertes de charges dans les deux circuits, liées à la viscosité parfois importante des solutions traitées, conduisent à une gamme de pression différentielle allant de 0 à  $2,5 \cdot 10^5$  Pa. Afin de maintenir une pression transmembranaire proche de 0, le débit de circulation de l'une des solutions a été systématiquement ajusté, de manière à égaliser les pertes de charge dans les deux circuits.

### **III.2.1. Teneur en soluté**

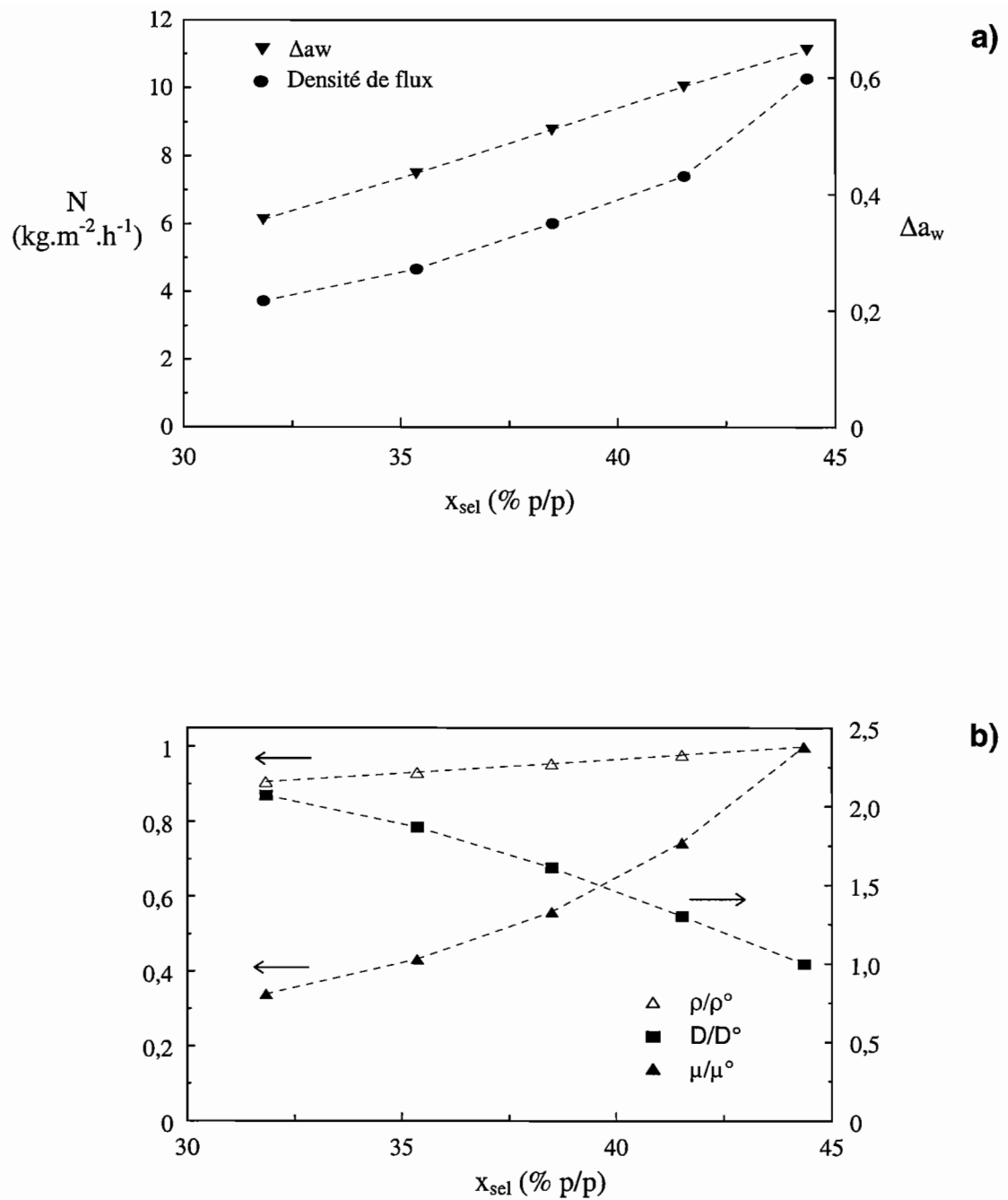
Nous examinerons dans ce paragraphe l'influence de la teneur en soluté soluble non volatil sur la densité de flux de vapeur d'eau à 25°C, avec des solutions de chlorure de calcium et de saccharose de concentration variable. Dans le cas du chlorure de calcium, nous nous intéresserons à l'effet de la dilution de la saumure utilisée comme solution d'extraction de la vapeur d'eau. Le saccharose, au contraire, a été suivi comme marqueur de la concentration de solutions aqueuses du type jus de fruits.

### III.2.1.a. Effet de la dilution de la saumure

Des essais d'EO d'eau pure ont été réalisés à l'aide de solutions de  $\text{CaCl}_2$  de concentration massique initiale décroissante de 45,5 à 32,2 % p/p (5,5 à 3,5 mol.l<sup>-1</sup>), à une température de 25°C. Pour cette série d'essais, le nombre de Reynolds de la saumure a été fixé à environ 900, correspondant à une vitesse moyenne  $u_{\text{sau}}$  de 0,4 à 1,4 m.s<sup>-1</sup>. Les résultats présentés sur la figure III-5, indiquent des densités de flux variant de 3,7 à 10,3 kg.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>.

La densité de flux de vapeur d'eau est particulièrement affectée par la teneur en sel de la saumure. Une réduction de 30 % de la concentration massique en  $\text{CaCl}_2$ , provoque une diminution de 64 % du transfert de vapeur (figure III-5-a). Ce résultat proviendrait essentiellement des propriétés des solutions de  $\text{CaCl}_2$  dont nous avons montré la forte dépendance de l'activité en eau vis-à-vis de la concentration en sel (cf. chapitre II). La figure III-5-a montre ainsi la réduction de la force motrice associée à la dilution de la saumure ; elle est représentée par la différence d'activité en eau  $\Delta a_w$  entre le coeur des solutions d'eau pure et de  $\text{CaCl}_2$  à 25°C.

En réalité, le phénomène de dilution induit une modification de l'activité mais aussi des propriétés de transport des solutions de sel. Afin d'estimer leur contribution à la chute de la densité de flux, nous avons observé l'évolution des différents facteurs tels que la viscosité, la diffusivité et la masse volumique. La figure III-5-b montre l'évolution des propriétés réduites des solutions  $\mu/\mu^\circ$ ,  $D/D^\circ$  et  $\rho/\rho^\circ$ , en fonction de la teneur en sel de la saumure pour un état de référence ( $^\circ$ ) correspondant à une concentration massique initiale en sel de 45,5 %. La dilution pour ces trois paramètres semble globalement encourager le transfert de matière : la masse volumique varie peu, la viscosité diminue tandis que la diffusivité augmente, ce qui se traduit a priori par une moindre résistance au transfert de matière dans le liquide. Ainsi, la chute de densité de flux associée à la dilution de la saumure, serait principalement liée aux propriétés d'activité en eau qui dominent largement l'effet des propriétés de transport de la solution saline.



**Figure III-5 :** Effet de la teneur en  $\text{CaCl}_2$  de la saumure ( $x_{sel}$ ) sur -a) la densité de flux d'EO ( $N$ ), la différence d'activité en eau entre l'eau pure et la saumure ( $\Delta a_w$ ) et -b) les propriétés de transport réduites de la saumure calculées par rapport à la saumure de référence à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$  ( $\mu^\circ$ ,  $D^\circ$ ,  $\rho^\circ$ ) ; eau pure,  $25^\circ\text{C}$ ,  $u_{sau} = 0,4$  à  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , membrane TF200.



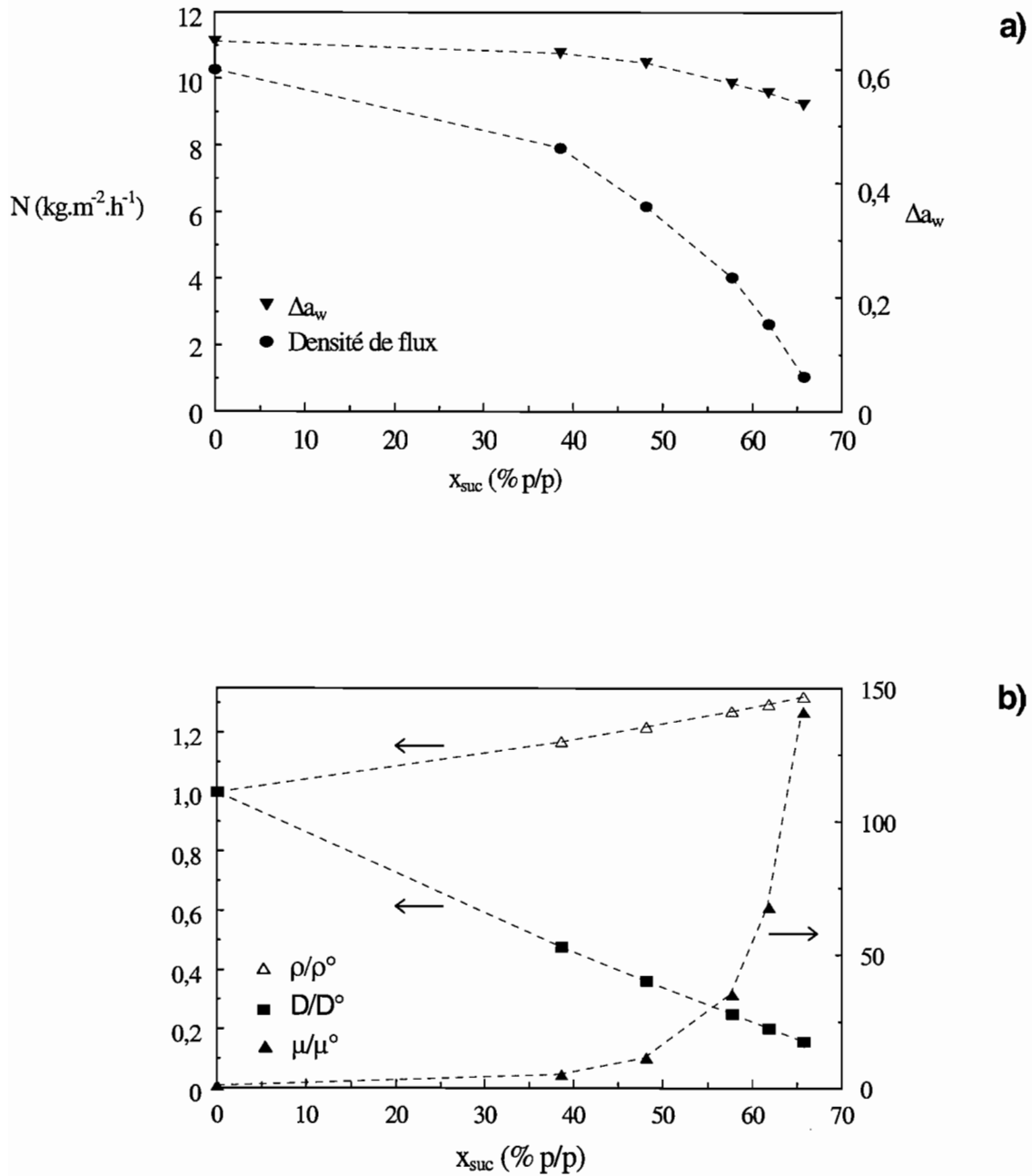
### III.2.1.b. Effet de la concentration de la solution de sucre

Des solutions aqueuses de saccharose de concentration massique initiale 0 à 65 % p/p, soit 0 à 65°Brix, ont été déshydratées par EO à 25°C, à l'aide d'une saumure de concentration massique initiale en CaCl<sub>2</sub> de 45,5 % p/p. La vitesse de circulation de la saumure a été fixée à  $1,4 \pm 0,1 \text{ m.s}^{-1}$  correspondant à un nombre de Reynolds d'environ 900. Du côté des solutions de sucre, le nombre de Reynolds prend des valeurs comprises entre 20 et 11000 et le nombre de Schmidt varie de  $1,7.10^3$  à  $1,2.10^6$  sur la gamme de concentration de sucre considérée. Les résultats illustrés par la figure III-6 indiquent une chute de la densité de flux de vapeur qui passe de 10,3 à 1,1 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> entre 0 et 65°Brix.

Contrairement au cas de la solution saline, la chute importante de la densité de flux - environ 90 % - associée à l'augmentation de la teneur en sucre ne paraît pas devoir être attribuée à la baisse d'activité en eau des solutions de saccharose - seulement 13,2 % (figure III-6-a). En revanche, la viscosité de la solution à concentrer augmente de manière exponentielle avec le °Brix, tandis que la diffusivité, comme nous l'avons montré au chapitre II, diminue avec la puissance 2/3 de la viscosité. Les propriétés réduites  $\mu/\mu^\circ$ ,  $D/D^\circ$  et  $\rho/\rho^\circ$ , sont calculées à partir de l'état de référence correspondant dans ce cas, à l'eau pure (figure III-6-b). La présence de sucre à concentration élevée provoquerait donc une chute du transfert de vapeur d'eau par une diminution des propriétés de transport de la solution, associée à une augmentation marquée de la viscosité.

### III.2.1.c. Effets comparés des fractions massiques en sel et en sucre

Nous avons comparé dans le tableau III-8, l'effet d'une variation relative de 10 % de la fraction massique en soluté, sur la densité de flux et sur les propriétés d'activité et de transport des solutions. Une évolution de 10 % de la teneur en soluté se traduit par une variation relative de 20 à 40 % de l'activité de la saumure tandis que celle de la solution de sucre ne dépasse pas 5 %. Par contre la modification des propriétés de transport comme la viscosité et la diffusivité, aurait un impact négligeable sur le transfert de matière dans le cas de la saumure mais prépondérant dans le cas des solutions de sucre : autour de 60°Brix, une variation de 10 % de la teneur en sucre induit une variation de la viscosité de plus de 92 %, qui serait à l'origine d'une chute de densité de flux de 95 %.



**Figure III-6 :** Effet de la teneur en saccharose de la solution de sucre ( $x_{suc}$ ), sur **-a)** la densité de flux d'EO ( $N$ ), la différence d'activité en eau entre la solution de sucre et la saumure ( $\Delta a_w$ ) et **-b)** les propriétés de transport réduites de la solution de sucre calculées par rapport à l'eau pure ( $\mu^\circ$ ,  $D^\circ$ ,  $\rho^\circ$ ) ; saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , 25°C,  $u_{sau} = 1,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , membrane TF200.

**Tableau III-8 :** Effet d'une variation relative de 10 % de la teneur massique en soluté sur la densité de flux d'EO et sur les propriétés d'activité et de transport des solutions de CaCl<sub>2</sub> et de saccharose.

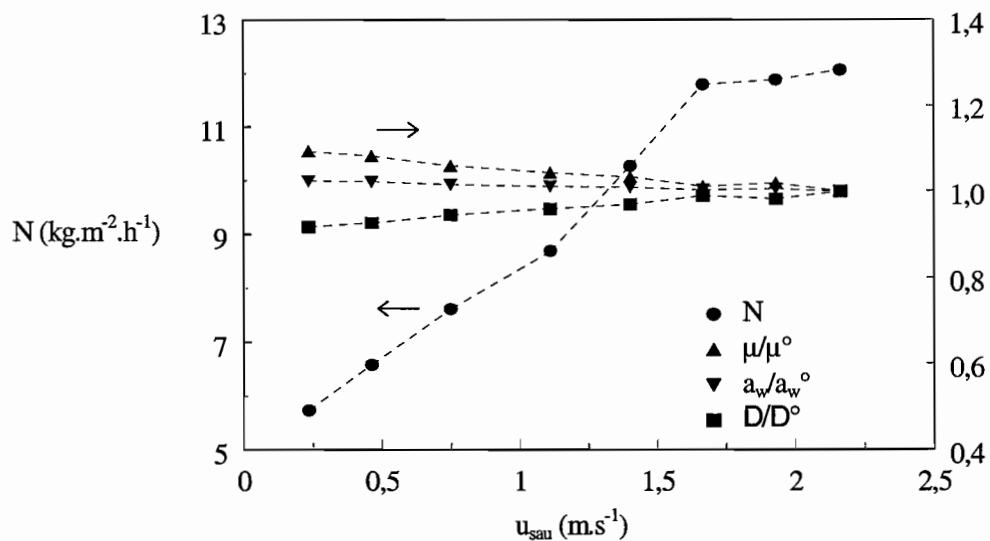
	<b>Chlorure de calcium</b> $\Delta x_s = - 10 \%$		<b>Saccharose</b> $\Delta x_s = + 10 \%$	
<b><math>x_s</math> moyen (% p/p)</b>	<b>35,4</b>	<b>44,4</b>	<b>38,6</b>	<b>57,7</b>
<b>Effet relatif de <math>\Delta x_s</math> sur les propriétés des solutions (%)</b>				
Activité	+ 13,6	+ 23,3	- 0,9	- 3,5
Viscosité	- 23,0	- 42,5	+ 29,3	+ 92,3
Diffusivité	+ 9,7	+ 36,9	- 10,9	- 32,4
Masse volumique	- 2,6	- 3,3	+ 1,0	+ 2,3
<b>Effet relatif de <math>\Delta x_s</math> sur N (%)</b>	<b>- 19,8</b>	<b>- 40,5</b>	<b>- 7,8</b>	<b>- 94,7</b>

### III.2.2. Vitesse de circulation

#### III.2.2.a. Effet vitesse côté saumure

Nous avons observé dans cette série d'essais, l'effet de la vitesse de circulation de la saumure  $u_{\text{sau}}$  sur la densité de flux d'évaporation, en faisant varier le débit de circulation de la solution saline de 0,3 à 2,6 l.min<sup>-1</sup>. La gamme de vitesse ainsi couverte va de 0,2 à 2,2 m.s<sup>-1</sup> et correspond à un nombre de Reynolds de 154 à 1540, estimé avec une précision de l'ordre de 13 %. La concentration massique initiale en CaCl<sub>2</sub> est fixée à 45,5 % p/p. La solution évaporée est de l'eau pure et la température est fixée à 25°C. L'évolution du transfert de vapeur d'eau en fonction de la vitesse de circulation de la saumure, présentée sur la figure III-7, indique une augmentation de la densité de flux de 5,7 à 12,1 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> lorsque la vitesse  $u_{\text{sau}}$  passe de 0,2 à 2,2 m.s<sup>-1</sup>.

Dans une première plage de vitesse allant de 0,2 à 1,7 m.s<sup>-1</sup>, la densité de flux de vapeur augmente quasi linéairement puis se stabilise dans la plage comprise entre 1,7 et 2,2 m.s<sup>-1</sup>. Le flux d'évaporation est ainsi doublé lorsque  $u_{\text{sau}}$  augmente d'un facteur 7 dans la première gamme de vitesse. Ces résultats mettent en évidence le rôle de la couche limite de saumure, dont l'impact peut être réduit en agissant sur la contrainte en paroi. Les propriétés réduites d'activité et de transport sont maintenues quasiment constantes sur cette série d'essais où l'état de référence correspond à  $u_{\text{sau}}$  maximum (figure III-7). L'augmentation du transfert de vapeur proviendrait donc uniquement de l'accroissement de vitesse de la saumure.



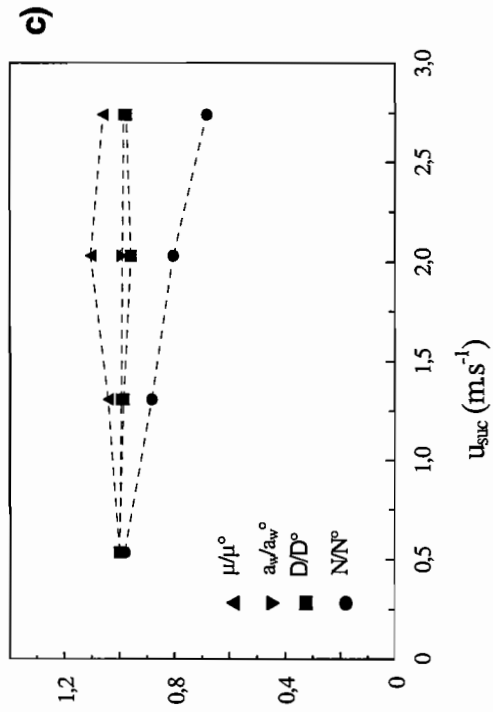
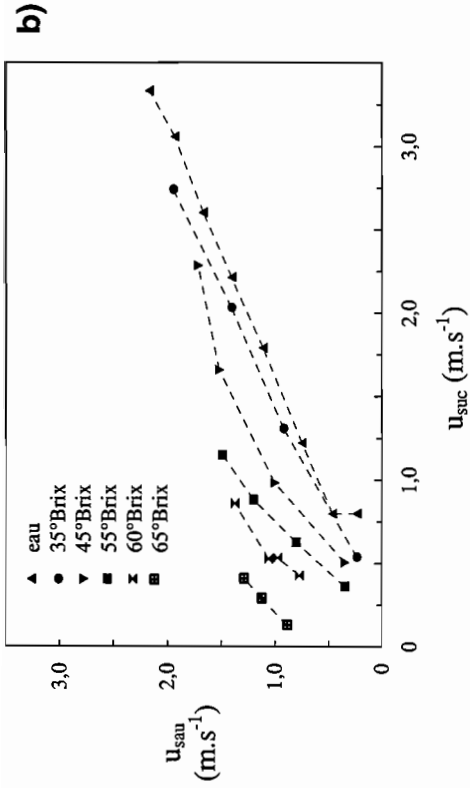
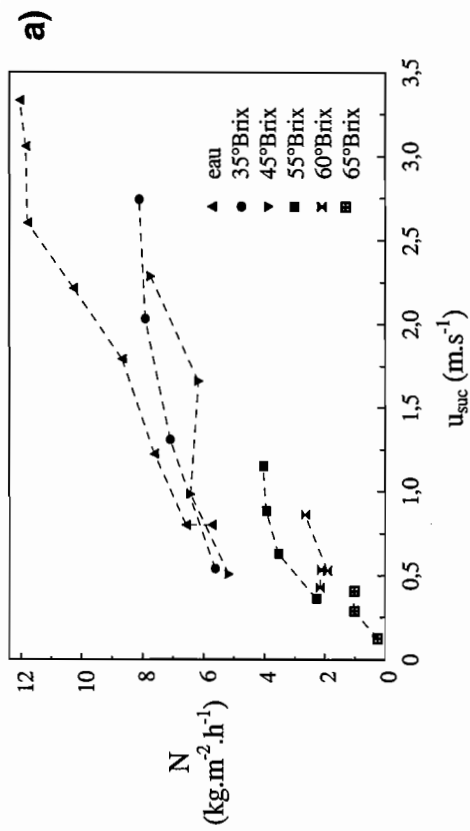
**Figure III-7 :** Effet de la vitesse de circulation de la saumure ( $u_{\text{sau}}$ ) sur la densité de flux d'EO ( $N$ ) et sur les propriétés réduites de la saumure par rapport à l'état de référence correspondant à la vitesse de saumure maximum ( $a_w^{\circ}$ ,  $\mu^{\circ}$ ,  $D^{\circ}$ ); eau pure 25°C, saumure à 45,5 % p/p en CaCl<sub>2</sub>, TF200.

### III.2.2.b. Effet vitesse côté solution de sucre

De même que pour la saumure, nous avons fait varier la vitesse de circulation des solutions de saccharose, pour les différentes concentrations initiales de 35, 45, 55, 60 et 65°Brix, à une température de 25°C. La gamme de vitesse couverte dans ces essais est limitée par la viscosité des solutions qui, à cause des pertes de charge, impose des contraintes de pression au système. A 35°Brix, la solution de saccharose peut circuler de 0,5 à 2,7 m.s<sup>-1</sup>, tandis qu'à 65°Brix, sa vitesse est comprise entre 0,1 et 0,4 m.s<sup>-1</sup>. Les résultats des densités de flux de vapeur en fonction de la vitesse de circulation des solutions sucrées sont présentés sur la figure III-8.

Au premier abord, à ne considérer que les courbes de la figure III-8-a, il semble que la vitesse de circulation des solutions de sucre ait un effet important sur la densité de flux  $N$ . Ainsi, une augmentation de la vitesse de la solution sucrée d'un facteur 5,1 à 35°Brix et 3,2 à 55°Brix, est associée à une augmentation de  $N$  d'un facteur 1,5 et 1,8 respectivement. En réalité, l'augmentation de la densité de flux intègre aussi un effet hydrodynamique côté saumure (figure III-8-b). En effet, rappelons que le débit de saumure est asservi au débit de solution sucrée de manière à maintenir une pression transmembranaire quasi nulle. De ce fait, toute augmentation de vitesse du côté sucre, impose une augmentation de vitesse du côté saumure. Cet effet se traduit par une amélioration de l'hydrodynamique dans la solution d'extraction qui se répercute sur le transport de vapeur.

Des essais supplémentaires seraient nécessaires pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de circulation de la solution. Considérons en effet un flux de référence  $N^\circ$  représentant l'absence de polarisation en concentration du côté de la solution sucrée, soit encore le flux de vapeur qu'on obtiendrait en évaporant de l'eau pure, à la même température que la solution sucrée et dans des conditions de circulation de saumure identiques. On s'attendrait à ce que le quotient  $N/N^\circ$  tende vers 1 lorsque la vitesse  $u_{\text{sucre}}$  augmente, traduisant une réduction de l'effet de la polarisation dans la solution de saccharose. On observe au contraire une diminution du flux réduit avec la vitesse  $u_{\text{sucre}}$  (figure III-8-c). Cet effet ne peut être attribué au changement des propriétés de transport des solutions sucrées, qui restent quasiment constantes pour les quatre vitesses traitées. Il s'agit sans doute ici de l'effet hydrodynamique de la saumure : si l'augmentation de vitesse côté saumure permet d'augmenter le transfert de matière, elle s'accompagne aussi vraisemblablement d'une accentuation de la polarisation en concentration côté sucre ; mais la gamme de vitesse couverte dans ces essais est probablement trop étroite pour générer des contraintes en paroi capables de compenser l'effet croissant de la polarisation côté sucre.



**Figure III-8 :** Effet de la vitesse de circulation de la solution de sucre ( $u_{suc}$ ) sur -a) la densité de flux d'EO ( $N$ ), -b) la vitesse de circulation de la saumure ( $u_{sau}$ ) et -c) les grandeurs réduites calculées par rapport à l'état de référence obtenu avec de l'eau pure et dans des conditions de circulation de saumure identiques ( $N^0$ ,  $a_w^0$ ,  $D^0$ ,  $\rho^0$ ) ; solutions de saccharose de 0 à 65 % p/p à 25°C, saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , TF200.

### III.2.3. Température

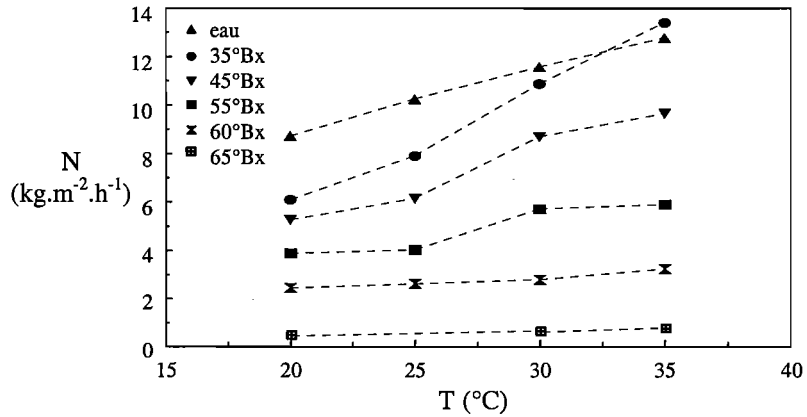
L'effet de la température a été étudié dans des conditions isothermes ambiantes, entre 20 et 35°C. Les solutions de saccharose à 35, 45, 55, 60 et 65°Brix ont été évaporées à des températures moyennes de 20, 25, 30 et 35°C, à l'aide d'une saumure de teneur massique initiale en CaCl<sub>2</sub> de 45,5 %. Pour chaque solution de sucre, les conditions de circulation de la saumure sont maintenues constantes à  $\pm 20$  % via le nombre de Reynolds, pour les quatre températures envisagées. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans la figure III-9. Les densités de flux obtenues varient de 0,5 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> pour une solution sucrée à 65°Brix évaporée à 20°C, à 12,8 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> dans le cas de l'eau pure évaporée à 35°C.

La figure III-9-a montre que le transfert de vapeur d'eau augmente avec la température, mais de façon plus ou moins marquée selon la teneur en sucre de la solution évaporée : un réchauffement des solutions de 20 à 35°C conduit à une augmentation relative de la densité de flux de vapeur d'environ 120 % pour une solution à 35°Brix et de 32 % pour une solution à 60°Brix (tableau III-9).

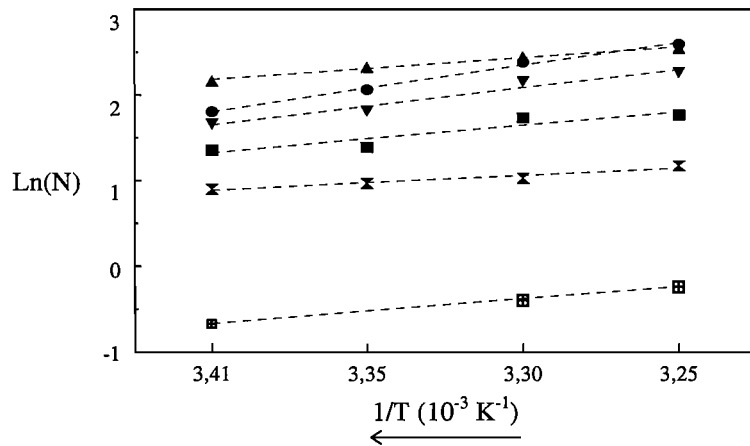
*Tableau III-9 : Augmentation relative de la densité de flux de vapeur d'eau avec la température, pour des solutions de saccharose évaporées à l'aide d'une saumure de teneur initiale en CaCl<sub>2</sub> de 45,5 %, entre 20 et 35°C.*

<b>Solution évaporée x<sub>suc</sub> (°Brix)</b>	<b><math>\Delta N</math> (%) entre 20 et 35°C</b>
0	46
35	120
45	83
55	52
60	32
65	54

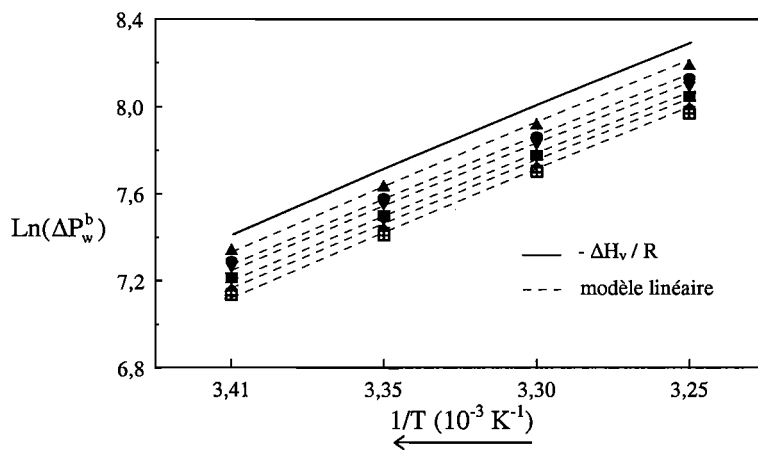
Pour mieux visualiser l'action de la température par rapport au transfert de matière, nous avons choisi de représenter en diagramme d'Arrhenius, la densité de flux de vapeur d'eau (figure III-9-b) et le gradient de pression de vapeur  $\Delta P_w^b$ , associé au gradient d'activité mesuré au coeur des solutions (figure III-9-c). Le logarithme népérien de la densité de flux  $\ln(N)$ , varie linéairement avec l'inverse de la température exprimée en Kelvin. De même, la



a)



b)



c)

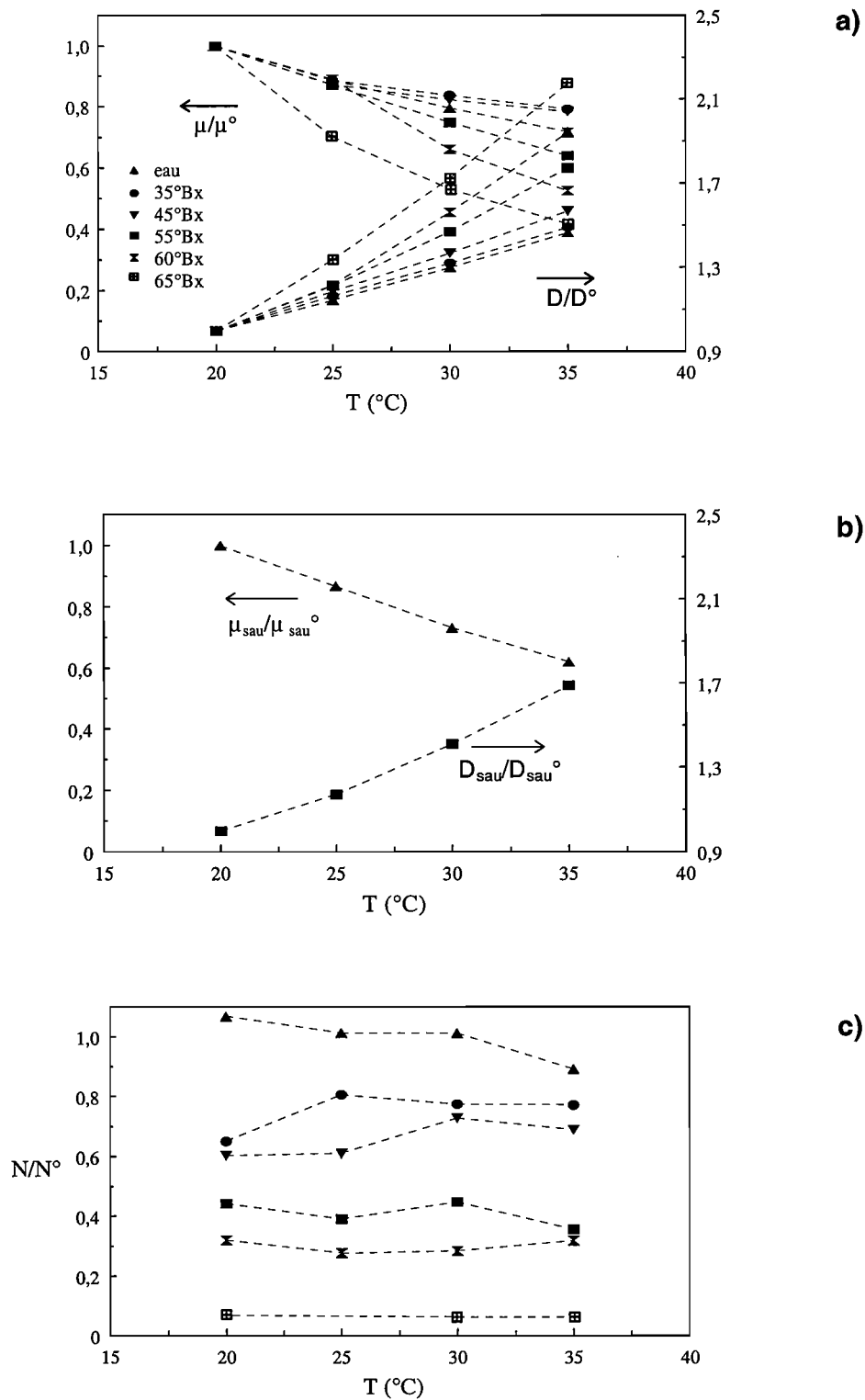
**Figure III-9** : Effet de la température moyenne des solutions ( $T$ ) sur **-a**), **-b**) la densité de flux d'EO ( $N$ ) et **-c**) la différence de pression de vapeur associée au gradient d'activité mesuré au coeur des solutions de sel et de sucre ( $\Delta P_w^b$ ); solutions de saccharose de 0 à 65 % p/p, saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , TF200.



grandeur  $\ln(\Delta P_w^b)$  est proportionnelle à  $1/T$  et la pente moyenne calculée pour les différentes solutions donne une énergie d'activation de  $43,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  équivalente à la chaleur latente de vaporisation de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  soit  $\Delta H_v = 44,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ainsi, la variable température agit directement sur la force motrice, c'est-à-dire sur l'activité des solutions dans la phase gazeuse, en augmentant la pression de vapeur saturante de l'eau pure conformément à la relation de Clapeyron [1.24].

La pression de vapeur n'est a priori pas seule en cause dans l'amélioration du transport de vapeur d'eau, puisque les propriétés de transport des solutions dépendent aussi de la température (figure III-10). La viscosité et la diffusivité réduites des solutions de sucre (figure III-10-a) et de sel (figure III-10-b) évoluent dans le sens d'une diminution de la résistance au transfert de matière lorsque la température augmente. L'état de référence choisi pour le calcul des grandeurs  $\mu/\mu^\circ$  et  $D/D^\circ$  correspond ici à la température de  $20^\circ\text{C}$ . La viscosité de la saumure diminue en moyenne d'un facteur 1,6 tandis que sa diffusivité augmente en moyenne d'un facteur 1,7 entre 20 et  $35^\circ\text{C}$ . La sensibilité des propriétés de transport des solutions de sucre est d'autant plus marquée que la teneur en saccharose est élevée : entre 20 et  $35^\circ\text{C}$  la viscosité est divisée par 1,3 à  $35^\circ\text{Brix}$  et 2,4 à  $65^\circ\text{Brix}$  et la diffusivité est multipliée par 1,5 à  $35^\circ\text{Brix}$  et 2,2 à  $65^\circ\text{Brix}$ .

D'après ces propriétés, on devrait s'attendre à un effet de la température sur le flux de vapeur d'autant plus important que le degré Brix est élevé, ce qui n'est pas le cas (tableau III-9). Afin d'élucider ce paradoxe, nous avons comparé la densité de flux expérimentale  $N$ , à la densité de flux de référence  $N^\circ$  qu'on aurait obtenue sur de l'eau pure, dans les mêmes conditions de température et de circulation de la saumure. Les grandeurs réduites  $N/N^\circ$  représentées sur la figure III-10-c restent stables entre 20 et  $35^\circ\text{C}$ . Ceci suggère que la contribution des propriétés de transport des solutions de sucre à l'amélioration du transfert de matière est probablement masquée par une accentuation de la polarisation en concentration lorsque la température et donc le transfert de vapeur augmentent. En outre, lorsque la teneur en soluté augmente,  $u_{\text{suc}}$  et par conséquent  $u_{\text{sau}}$  doivent être réduites de manière à compenser la montée en pression côté sucre ; et les faibles densités de flux observées aux  $^\circ\text{Brix}$  élevés proviennent aussi de vitesses de circulation modérées. Ainsi, compte tenu des limites du prototype de laboratoire d'EO, il est difficile de distinguer les différentes contributions des paramètres du système,  $\Delta P_w$ ,  $\mu$ ,  $D$  et  $u_{\text{sau}}$ , à l'augmentation du flux avec la température. Cependant, il est probable que l'influence majeure de la température sur le transfert de vapeur se manifeste via la force motrice  $\Delta P_w$ , si l'on se réfère à la linéarité de la dépendance de  $\ln(N)$  avec  $1/T$  (figure III-9-b).



**Figure III-10 :** Influence de la température ( $T$ ) sur les propriétés réduites de transport des solutions ; saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , TF200.

-a) solutions de sucre par rapport à la même solution à  $20^\circ\text{C}$  ( $\mu^\circ$ ,  $D^\circ$ ).

-b) saumure par rapport à la même solution à  $20^\circ\text{C}$  ( $\mu_{sau}^\circ$ ,  $D_{sau}^\circ$ ).

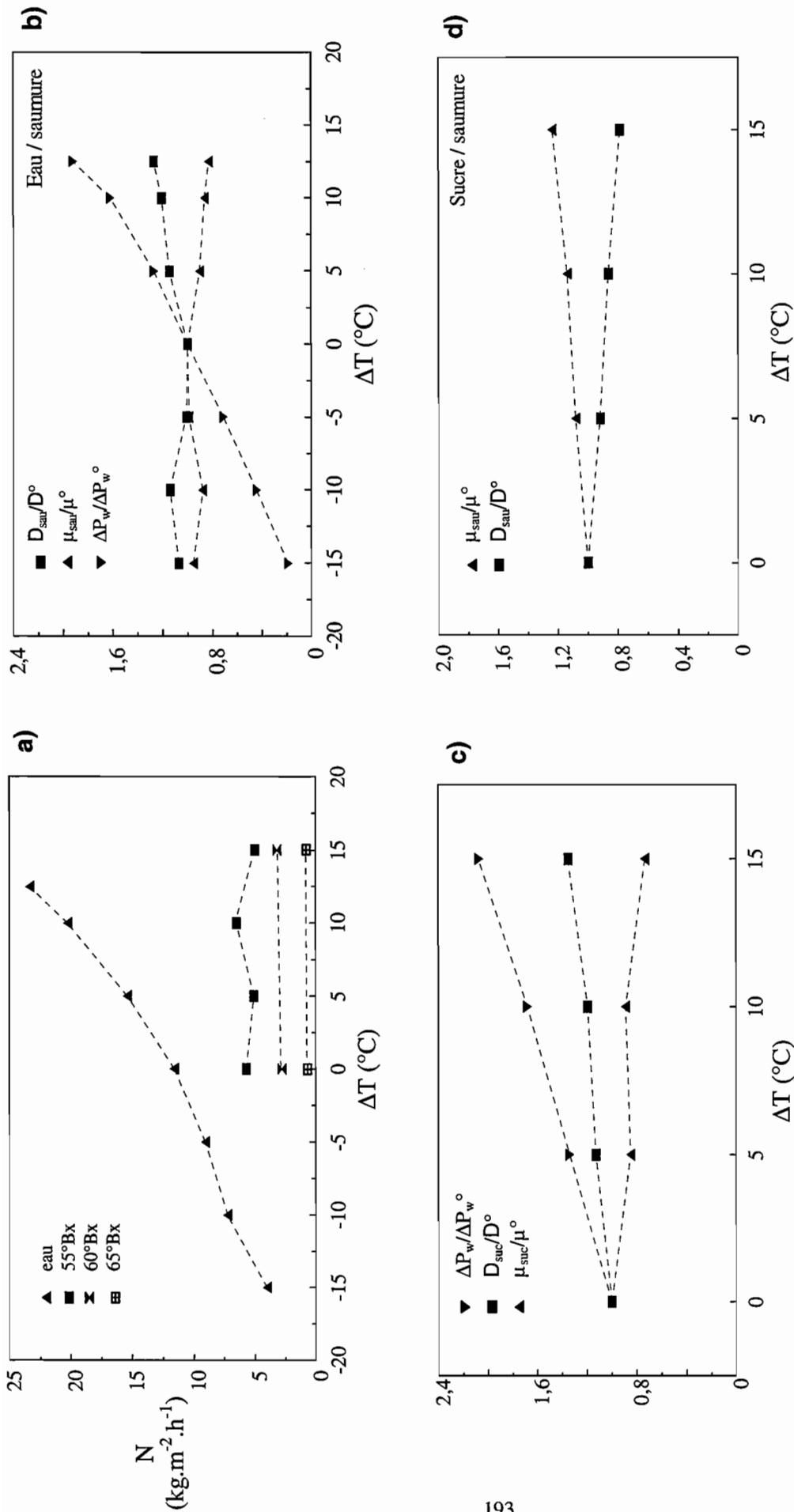
-c) densité de flux d'EO ( $N$ ) calculée par rapport à l'état de référence correspondant à de l'eau pure avec des conditions de circulation de saumure identiques ( $N^\circ$ ).

### III.2.4. Combinaison de forces motrices : gradients simultanés de concentration et de température

Dans cette série d'essais, un gradient de température  $\Delta T^b$  a été appliqué entre les deux solutions circulant de part et d'autre de la membrane. De l'eau pure et trois solutions de saccharose de concentration initiale 55, 60 et 65°Brix ont été évaporées avec une saumure de fraction massique initiale en  $\text{CaCl}_2$  de 45,5 %. Pour chaque concentration en saccharose, le nombre de Reynolds de la solution de sucre est maintenu constant aux différentes températures testées. La différence de température appliquée entre la solution diluée et la solution saline varie entre -15 et +15°C, pour une température moyenne du système constante de 30°C. Les résultats de ces expériences d'EO et DM combinées sont regroupés dans la figure III-11. Dans le cas de l'eau pure, des densités de flux de matière croissantes allant de 4,0 à 23,3  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  sont observées ; par contre l'EO des solutions sucrées semble peu affectée par la présence d'une différence de température avec la saumure.

L'application d'un gradient de température entre l'eau pure et la saumure a un effet très important sur le transfert de vapeur d'eau : la densité de flux d'EO est divisée par 3 lorsque  $\Delta T^b = -15^\circ\text{C}$  et multipliée par 2 pour  $\Delta T^b = +12^\circ\text{C}$  (figure III-11-a). Conformément aux principes de la DMCD, la densité de flux de vapeur d'eau augmente avec le gradient de température qui contribue, avec le gradient de concentration, à la force motrice. Nous avons représenté sur la figure III-11-b, l'évolution des propriétés réduites d'activité et de transport de la saumure avec le gradient de température. Les grandeurs réduites  $\Delta P_w^b/\Delta P_w^{b^0}$ ,  $\mu/\mu^0$  et  $D/D^0$  sont calculées par rapport à l'état de référence  $\Delta T^b = 0^\circ\text{C}$ . Nous pouvons constater que les propriétés réduites de transport de la solution saline évoluent peu, tandis que le gradient de pression de vapeur  $\Delta P_w^b$  augmente nettement avec  $\Delta T^b$ . Compte tenu de l'influence de la température sur les propriétés physiques des solutions salines (cf. chapitre II) on pourrait s'attendre à une diminution significative de leurs propriétés de transport, ce qui n'est pas le cas. Ce résultat est vraisemblablement dû à un effet de dilution de la saumure associé à l'augmentation du transfert de vapeur, qui compense l'augmentation de viscosité et la baisse de diffusivité liées au refroidissement.

La réponse obtenue pour les solutions sucrées est plus mitigée (figure III-11-c). L'amélioration de la densité de flux en présence d'un gradient de température de 10 à 15°C, est de l'ordre de 14 % maximum pour les solutions à 55 et 60°Brix et de 19 % pour la solution à 65°Brix. On pourrait s'attendre en fait à une augmentation plus importante du transfert de matière. En effet, comme le montre la figure III-11-c, l'évolution avec  $\Delta T^b$ , de la différence de pression de vapeur comme des propriétés de transport des solutions de sucre, va dans le sens



**Figure III-11 :** Expériences d'EO et de DM combinées. Evolution en fonction de la différence de température transmembranaire ( $\Delta T$ ) -a) de la densité de flux de vapeur d'eau ( $N$ ), -b) des propriétés d'activité et de transport réduites de la saumure dans le cas du traitement d'eau pure calculées par rapport à un  $\Delta T = 0$  °C, -c) des propriétés moyennes d'activité et de transport des solutions de sucre calculées par rapport à un  $\Delta T = 0$  °C ( $\Delta P_w^{\circ}$ ,  $\mu^{\circ}$ ,  $D^{\circ}$ ); saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , TF200,  $\bar{T} = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T = T_f^b - T_p^b$ .

d'une diminution de la résistance au transfert de matière au coeur de la solution. Par contre, les densités de flux étant plus faibles que dans le cas de l'évaporation d'eau pure, la dilution de la saumure est moindre et son refroidissement s'accompagne d'une augmentation de viscosité et d'une diminution de diffusivité (figure III-11-d). D'autre part, comme dans le cas de l'effet soluté sucre, on peut s'attendre à une accentuation de la polarisation en concentration dans les solutions de sucre, phénomène qui contribue à compenser l'impact d'une force motrice croissante sur le flux net.

Signalons enfin que dans ces expériences, le phénomène de polarisation en température joue probablement un rôle non négligeable qu'il n'a malheureusement pas été possible de quantifier, mais dont l'effet sur la densité de flux de vapeur d'eau va a priori dans le même sens que la polarisation en concentration.

Nous concluons l'étude des variables opératoires par le tableau récapitulatif III-10 qui compare l'effet relatif sur la densité de flux de matière exprimé en %, d'une variation de 10 % des différents paramètres étudiés. Parmi les effets rapportés dans ce tableau, c'est la teneur en soluté qui a le plus d'influence sur le transfert de matière, qu'il s'agisse de sel ou de sucre. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le sel agirait sur la densité de flux de vapeur par l'intermédiaire de l'activité de la solution tandis que le sucre interviendrait à travers la viscosité surtout pour les degrés de concentration élevés. La température moyenne des solutions a un effet relatif modéré, probablement masqué par les phénomènes de polarisation en concentration et en température. Les conditions hydrodynamiques de circulation de la saumure ont une importance non négligeable qu'il serait intéressant de prendre en compte dans le cadre d'une étude d'optimisation du procédé. Dans le cas des solutions de sucre, l'aspect hydrodynamique devrait faire l'objet d'une autre étude sur un dispositif générant des pertes de charges plus faibles et donnant accès à une gamme de vitesse de circulation plus large. Enfin, l'application d'un gradient de température entre les deux solutions est à l'origine de variations importantes du flux de vapeur, mais uniquement dans le cas de l'eau pure. Sous les conditions opératoires employées dans ces essais, une différence de température n'apporterait aucune amélioration dans le traitement de jus de fruits par EO. Cependant, l'utilisation d'un dispositif adapté permettrait sans doute de révéler les bénéfices d'une combinaison de  $\Delta C$  et de  $\Delta T$ , grâce à une amélioration des conditions hydrodynamiques de circulation des solutions de sucre.

Tableau III-10 : Comparaison de l'effet relatif des différentes variables étudiées sur la densité de flux d'EO.

Effet	Conditions opératoires	$\Delta N / N$ (%)	Domaine d'étude					
			Solution diluée			Saumure		
			$x_s$ (% p/p)	$u$ (m.s <sup>-1</sup> )	T (°C)	$x_s$ (% p/p)	$u$ (m.s <sup>-1</sup> )	T (°C)
<b>Soluté</b> $\Delta x_{sel}/x_{sel} = +10$ %	$x_s$ (% p/p) 35,4 44,4	+ 19,8 + 40,5	0	0,7 à 2,2	25	32,2 à 45,5	0,4 à 1,4	25
	$\Delta x_{suc}/x_{suc} = +10$ %		0 à 65	0,4 à 2,2	25	45,5	1,4	25
<b>Vitesse</b> $\Delta u_{sau}/u_{sau} = +10$ %	$u_{sau}$ (m.s <sup>-1</sup> ) 0,2 1,7	+ 1,8 + 6,1	0	0,8 à 3,3	25	45,5	0,2 à 2,2	25
	<b>T moyenne</b> $\Delta \bar{T}/\bar{T} = +10$ %		$x_s$ (% p/p) eau 35 45 55 60 65	+ 7,6 + 12,2 + 10,7 + 7,7 + 2,6 + 6,7	0	1,6 à 2,3	20 à 35	45,5
35		1,7 à 2,8			1,5 à 1,9			
45		1,1 à 2,0			1,2 à 1,7			
55		0,9 à 1,3			1,4 à 1,8			
60		0,4 à 0,9			0,8 à 1,4			
65		0,2 à 0,3			1,0 à 1,4			
<b><math>\Delta T</math></b> $\Delta T = -10^\circ C$ $\Delta T = +10^\circ C$ $\Delta T = +15^\circ C$	$x_s$ (% p/p) eau eau 55 60 65	- 37,5 + 74,8 + 13,8 + 13,9 + 18,5	0	1,7 à 1,9	22,5 à 37,5	45,5	1,2 à 1,5	25 à 37,5
			0	1,2 à 1,9	30 à 37,5	45,5	1,2 à 1,7	22,5 à 30
			55					
			60	0,5 à 0,8	30 à 37,5	45,5	1,0 à 1,2	22,5 à 30
	65	+ 18,5	65	0,3			1,1 à 1,3	

### III.3. DISCUSSION

L'étude qui précède met en exergue plusieurs points forts que nous nous proposons de discuter dans ce chapitre. En premier lieu, les densités de flux d'EO obtenues dans ce travail sont particulièrement élevées, et notamment cinq fois plus fortes que celles rapportées par Godino *et al.* ou Gostoli *et al.* (GODINO *et al.* 1996a, GOSTOLI et BANDINI 1995), dix fois plus élevées que les densités de flux de Hogan (HOGAN 1996) et 30 à 50 fois équivalentes à celles mesurées par Mengual *et al.* ou Vahdati *et al.* (MENGUAL *et al.* 1993, VAHDATI et PRIESTMAN 1994). La combinaison d'une membrane performante, d'une saumure de faible activité en eau et surtout le choix de la géométrie du module sont probablement à l'origine de la nette amélioration des performances que nous avons pu mesurer. D'autre part, les observations de structure des polymères poreux ont souligné la difficulté qu'il y a à se satisfaire des caractéristiques grossières des membranes fournies par le fabricant. A partir des informations complémentaires requises, nous cherchons ici à déterminer le mécanisme de transfert gazeux permettant d'interpréter au mieux nos résultats expérimentaux. Enfin, l'étude des variables hydrodynamiques a révélé l'importance des phénomènes locaux de polarisation dans les solutions. Nous approchons dans ce qui suit, la modélisation de ces phénomènes à l'aide des corrélations classiques employées dans la littérature et discutons de la possibilité de prédire les coefficients de transfert dans les solutions et dans la membrane.

#### III.3.1. Mécanisme de transfert gazeux dans la membrane

Les différents modèles susceptibles d'être utilisés pour rendre compte du transfert de matière gazeuse à travers la membrane poreuse ont été présentés au chapitre I. Compte tenu des conditions expérimentales employées en EO à savoir, des pores remplis d'air et une pression de fonctionnement de l'ordre de la pression atmosphérique, seuls les mécanismes de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen peuvent être retenus. A l'aide des caractéristiques structurales et des résultats de l'étude des variables opératoires, nous avons cherché à cerner le régime exact de diffusion de la vapeur d'eau dans les membranes TF200 et TF450.

##### III.3.1.a. Nombre de Knudsen

Le nombre de Knudsen  $K_n$ , correspondant au rapport entre le libre parcours moyen de la molécule d'eau  $\lambda$  et le diamètre de pore  $d_p$ , donne une première indication du régime de diffusion auquel on peut s'attendre. Ce nombre dépend des conditions expérimentales de

pression et de température via  $\lambda$  [1.40], mais aussi de la taille de pore spécifiée. Si l'on prend en compte d'une part, les conditions opératoires de P et T choisies, et d'autre part les diamètres de pore susmentionnés, il est possible de proposer un intervalle de  $K_n$  caractéristique du domaine de fonctionnement du pilote pour une membrane donnée. Le domaine de pression est ici délimité par les pertes de charges observées pour les différentes solutions de sucre, soit 1,0 à  $3,4 \cdot 10^5$  Pa, et la température est comprise entre 20 et 35°C. Enfin, le diamètre de pore minimum correspond à la borne inférieure de 0,01  $\mu\text{m}$  obtenue par porosimétrie à mercure, et la borne supérieure de 0,45  $\mu\text{m}$  provient du diamètre spécifié par Pall-Gelman pour la membrane TF450. Le nombre de Knudsen calculé à partir de ces limites est compris entre 0,08 et 13 (tableau III-11). Un tel intervalle se place dans la zone de transition entre diffusion moléculaire et diffusion de Knudsen.

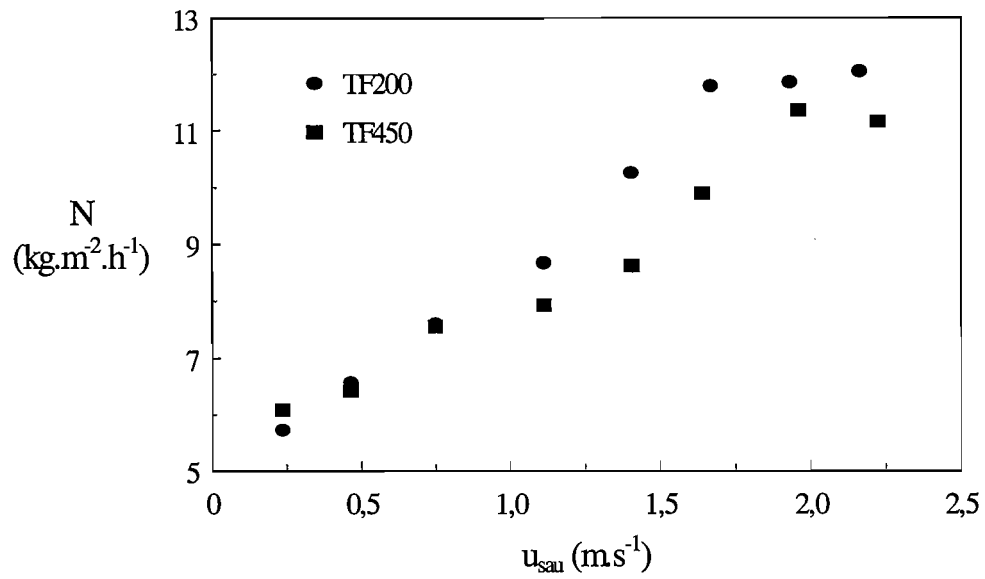
**Tableau III-11** : Bornes de l'intervalle du nombre de Knudsen  $K_n = \lambda/d_p$  calculées à partir de [1.40], des conditions opératoires de P et T, et de la taille de pores des membranes TF200 et TF450.

Conditions opératoires	$K_n$ minimum	$K_n$ maximum
Pression ( $10^5$ Pa)	3,4	1,0
Température (°C)	20	35
$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	0,036	0,13
$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	0,45	0,01
$K_n$	0,08	0,13

### III.3.1.b. Ajustement des modèles de diffusion à quelques résultats expérimentaux

La discussion qui suit, est basée sur les résultats des expériences présentées au paragraphe III.2.2.a., correspondant à l'EO d'eau pure à 25°C avec une saumure de teneur massique initiale en  $\text{CaCl}_2$  de 45,5 % et dont la vitesse de circulation varie. Dans cette série d'essais, la résistance au transfert de matière  $1/k_f$ , liée à la polarisation en concentration dans la solution à concentrer est négligeable puisqu'il s'agit d'eau pure. Si l'on néglige le phénomène de polarisation en température, la pression de vapeur au voisinage de la membrane du côté de l'eau,  $P_{wf}^m$ , est donc égale à la pression de vapeur saturante de l'eau pure  $P_w^s$  à 25°C. La pression de vapeur de la saumure à l'interface avec la membrane,  $P_{wp}^m$ , peut alors être déduite de l'équation de transfert de la vapeur d'eau [1.1] sous la forme [3.11] :





**Figure III-12** : Evolution de la densité de flux d'EO ( $N$ ) en fonction de la vitesse de circulation de la saumure ( $u_{sau}$ ), obtenue pour les deux membranes TF200 et TF450 (PTFE sur trame PP,  $\epsilon = 80\%$ ,  $d_p = 0,20$  et  $0,45\ \mu\text{m}$ ) ; eau pure,  $25^\circ\text{C}$ , saumure à  $45,5\%$  p/p en  $\text{CaCl}_2$ .

$$N = K_m \Delta P_w^m = K_m (P_{wf}^m - P_{wp}^m) \quad [1.1]$$

$$P_{wp}^m = P_w^s - \frac{N}{K_m} \quad \text{avec} \quad P_{wf}^m = P_w^s \quad [3.11]$$

Les résultats de ces expériences montrent que le transfert de vapeur augmente avec la vitesse de circulation de la saumure pour atteindre un plateau à partir d'un certain seuil de vitesse. Cette situation s'observe pour les deux membranes TF200 et TF450 (figure III-12). Deux hypothèses, basées sur l'idée d'une résistance privilégiée de « couche » pourraient permettre d'interpréter la présence d'un tel plateau.

- Les observations de MEB ont révélé la présence d'une croûte d'alumine sur la face de la membrane exposée au contact de l'eau dans cette série d'expériences. L'importance du dépôt est probablement corrélée à la quantité de vapeur d'eau qui traverse la membrane. Aussi, pour des valeurs de  $u_{sau}$  élevées à l'origine d'un transfert de vapeur intense, la couche d'alumine constituerait une résistance suffisante pour limiter l'évolution de la densité de flux. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour déterminer le rôle du dépôt d'alumine.
- Une deuxième hypothèse consiste à donner au palier d'évolution de la densité de flux de vapeur, une explication plus « hydrodynamique » : la résistance au transfert de matière  $1/k_p$  opposée par la couche de saumure diluée bordant la membrane, diminue avec la vitesse et devient négligeable lorsque  $u_{sau}$  atteint une valeur seuil. Le plateau de  $N$  en fonction de  $u_{sau}$  correspondrait alors à la seule résistance de la membrane  $1/K_m$ , les résistances des liquides  $1/k_f$  et  $1/k_p$  étant négligeables.

C'est à partir de cette deuxième hypothèse, donnant accès à des valeurs expérimentales de  $K_m$  que nous avons testé les deux modèles de diffusion de la vapeur dans la membrane poreuse. Lorsque la polarisation diminue dans la saumure, la concentration en sel au voisinage de la membrane  $C_{sp}^m$ , tend vers celle régnant au coeur de la solution  $C_{sp}^b$ . Ainsi, pour  $u_{sau}$  maximum,  $P_{wp}^m$  la pression de vapeur de la saumure au voisinage de la membrane serait minimum et correspondrait à peu près aux conditions d'activité en eau du coeur de la solution saline :  $P_{wp}^m \cong P_{wp}^b$ .

L'équation [3.11] permet alors de se faire une idée de la bonne adéquation des modèles de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen pour représenter les résultats expérimentaux, en procédant de la façon suivante :

- $K_m$  est estimée à partir des caractéristiques structurales et des conditions opératoires, à l'aide des équations [1.41] et [1.42] selon le modèle testé ;
- $P_{wp}^m$  est tirée de l'équation [3.11] en utilisant la valeur de  $K_m$  choisie à l'étape précédente et les résultats expérimentaux de  $N$  ;
- la solution de l'équation [3.11] est validée si  $P_{wp}^m$  est compris dans l'intervalle  $[P_{wp}^b ; P_w^s]$  correspondant aux conditions limites d'absence de polarisation ou de polarisation totale dans la saumure.

### *Cas de la diffusion moléculaire*

La perméabilité membranaire  $K_m^{DM}$  donnée par l'équation [1.42] fait intervenir la moyenne logarithmique de la pression partielle de l'air  $(P_a)_{ml}$  piégé dans la membrane [3.12].

$$K_m^{DM} = \frac{1}{RT} \frac{D_{i-air} \epsilon}{\chi \delta} \frac{P}{(P_a)_{ml}} \quad [1.42]$$

$$(P_a)_{ml} = \frac{P_{af} - P_{ap}}{\ln(P_{af}/P_{ap})} \quad \text{avec} \quad P_{af} = P - P_{wf}^m \quad \text{et} \quad P_{ap} = P - P_{wp}^m \quad [3.12]$$

où,  $P_{af}$  est la pression partielle de l'air du côté de la solution diluée et  $P_{ap}$  du côté de la saumure. En développant  $(P_a)_{ml}$  dans l'équation [3.11], on obtient une expression complexe de  $P_{wp}^m$ , qu'il est néanmoins possible d'estimer par une résolution numérique.

Nous avons envisagé dans la résolution de l'équation [3.11], plusieurs valeurs de  $K_m^{DM}$  associées à différentes combinaisons des paramètres structuraux : la configuration dite « Téflon », issue des analyses de MEB et de porosimétrie, ne prend en compte que la couche de PTFE poreux dans le transfert gazeux. La configuration dite « composite » correspond aux indications du fabricant et tient compte à la fois de la couche de Téflon et du support en PP. La tortuosité a été fixée par défaut à  $\chi = 2$ , comme le font la plupart des auteurs des travaux de DM ou d'EO. Les valeurs de perméabilité  $K_m^{DM}$ , calculées pour les différentes configurations structurales sur le domaine de pression considéré  $[P_{min} ; P_{max}]$  sont rassemblées dans le tableau III-12.

Quelle que soit la configuration structurale employée, Téflon ou composite avec  $\chi = 2$ , le modèle de la diffusion moléculaire ne permet pas d'obtenir de solution valable pour l'équation [3.11]. En effet toutes les valeurs de  $P_{wp}^m$  calculées se trouvent en dehors de

l'intervalle de validité  $[P_{wp}^b ; P_w^s]$  avec  $P_{wp}^m < P_{wp}^b$ , impliquant une saumure plus concentrée au voisinage de la membrane qu'au coeur de la solution, ce qui est aberrant. Nous avons également estimé la perméabilité  $K_m^{DM}$  minimum nécessaire pour respecter la condition limite  $P_{wp}^m \geq P_{wp}^b$  en utilisant la tortuosité comme paramètre d'ajustement. Une telle approche aboutit à des valeurs de perméabilité excessivement élevées pour des tortuosités fantaisistes inférieures à l'unité. La diffusion moléculaire ne semble donc pas adéquate pour décrire le transfert de vapeur d'eau mesuré au cours de ces expériences.

**Tableau III-12** : Ajustement du modèle de la diffusion moléculaire aux résultats des expériences d'EO ; eau pure à 25°C, saumure à 45,5 % p/p en CaCl<sub>2</sub>, membrane TF200, vitesse de saumure variable. Détermination de  $P_{wp}^m$  par résolution numérique de l'équation [3.11].

	TF200		TF450	
	Téflon	Composite	Téflon	Composite
<b>Structure</b>				
$\varepsilon$ (%)	80	60	80	60
$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	60	165	60	178
<b><math>K_m^{DM}</math> (<math>10^{-3} \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}</math>)</b>				
$P_{min}$	4,627	1,262	4,628	1,170
$P_{max}$	2,083	0,568	2,048	0,518
<b>Résolution de [3.11]</b>				
$P_{wp}^m$ , pour $\chi = 2$	sans solution <sup>(1)</sup>	sans solution	sans solution	sans solution
$P_{wp}^m = P_{wp}^b$ , $\chi$ ajusté <sup>(2)</sup>	$\chi = 0,70$	$\chi = 0,19$	$\chi = 0,75$	$\chi = 0,19$

(1) la solution se trouve en dehors de l'intervalle de validité :  $P_{wp}^m < P_{wp}^b$

(2)  $\chi$  ajusté pour que  $P_{wp}^m = P_{wp}^b$  dans la relation [3.11], correspondant à la situation où  $u_{sau}$  est maximum

### Cas de la diffusion de Knudsen

La perméabilité membranaire  $K_m^{DK}$ , donnée par l'équation [1.41] dépend des caractéristiques structurales de la membrane et ne fait intervenir que la température comme paramètre opératoire, ce qui rend possible une résolution analytique de l'équation [3.11].

$$K_m^{DK} = \frac{1}{RT} \frac{2\varepsilon r}{3\chi\delta} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad [1.41]$$

Le modèle de Knudsen permet d'obtenir des valeurs de  $P_{wp}^m$  comprises dans l'intervalle de validité [ $P_{wp}^b$  ;  $P_w^s$ ], à condition d'ajuster le diamètre des pores à une valeur minimum de 0,2  $\mu\text{m}$  dans la configuration expérimentale « Téflon » et 0,6  $\mu\text{m}$  dans la configuration fabricant « composite » pour les deux membranes (tableau III-13). Signalons aussi que l'utilisation d'un modèle combinant diffusion de Knudsen et diffusion moléculaire ne donne pas de solution cohérente dans la résolution du problème.

**Tableau III-13** : Ajustement du modèle de la diffusion de Knudsen aux résultats des expériences d'EO ; eau pure à 25°C, saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , membrane TF200, vitesse de saumure variable. Détermination de  $P_{wp}^m$  par résolution analytique de l'équation [3.11].

	TF200		TF450	
	Téflon	Composite	Téflon	Composite
<b>Structure</b>				
$\varepsilon$ (%)	80	60	80	60
$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	60	165	60	178
$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	0,09	0,20	0,09	0,45
$K_m^{DK}$ ( $10^{-3} \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ )	3,096	1,876	3,096	3,913
<b>Résolution de [3.11]</b>				
$P_{wp}^m$ , pour $r = d_p/2$	sans solution <sup>(1)</sup>	sans solution	sans solution	sans solution
$P_{wp}^m = P_{wp}^b$ , r ajusté <sup>(2)</sup>	$d_p = 0,17$	$d_p = 0,63$	$d_p = 0,16$	$d_p = 0,64$
$K_m^{DK}$ pour r ajusté <sup>(2)</sup>	5,936	5,936	5,600	5,600

(1) la solution se trouve en dehors de l'intervalle de validité :  $P_{wp}^m < P_{wp}^b$

(2) r ajusté pour que  $P_{wp}^m = P_{wp}^b$  dans la relation [3.11], correspondant à la situation où  $u_{sau}$  est maximum

Au regard de ces résultats, il semblerait que le modèle de Knudsen soit le mieux approprié pour décrire la diffusion de la vapeur d'eau dans la membrane, en prenant en compte un diamètre de pore moyen caractéristique des deux membranes TF200 et TF450. Le modèle de la diffusion moléculaire, simple ou combinée avec un modèle de Knudsen, conduit à une sous-estimation de la perméabilité des deux membranes. D'autre part, les calculs de perméabilité basés sur le modèle de Knudsen en ajustant le rayon des pores, confirment l'idée que seule la couche de Téflon interviendrait dans le transfert de matière à l'état gazeux. En effet, lorsque l'ensemble du Téflon avec son support PP est pris en compte, les diamètres extrapolés atteignent des valeurs aberrantes supérieures à 0,60  $\mu\text{m}$ .

### III.3.1.c. Perméabilité membranaire et température

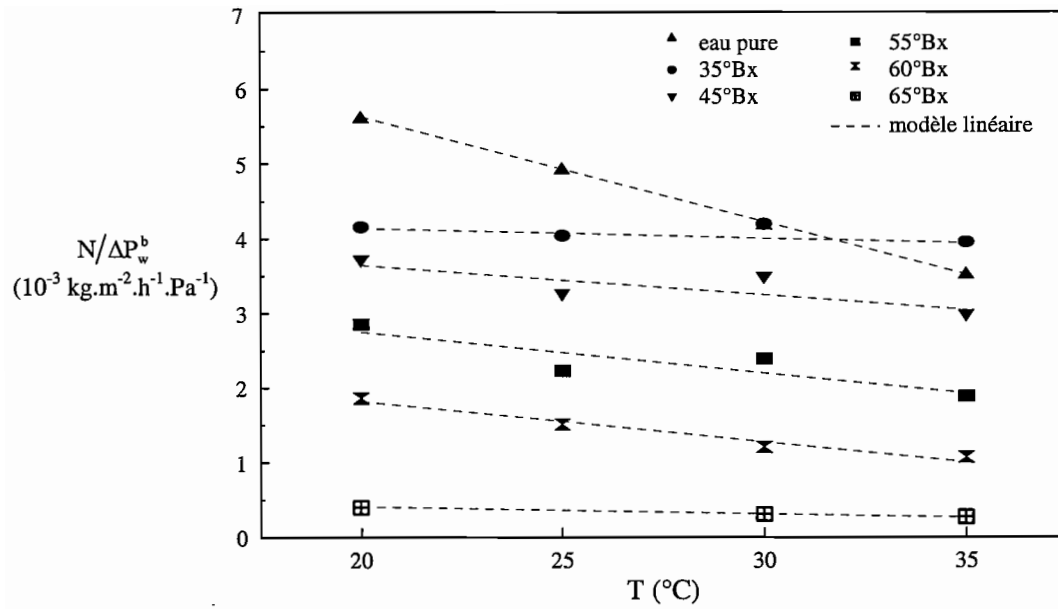
La présentation dans le chapitre I, des différents régimes de transfert gazeux à travers les pores de la membrane, nous a permis de mettre en évidence la dépendance de la perméabilité membranaire vis-à-vis de la température (tableau I-14). Ainsi,  $K_m$  est une fonction croissante de  $T$  pour un régime de diffusion moléculaire et présente une dépendance en  $1/T^{1/2}$  dans le cas d'un régime de Knudsen.

A partir des résultats de l'étude de l'effet de la température moyenne du système sur la densité de flux d'EO, on peut observer l'évolution du rapport  $K = N/\Delta P_w^b$ . Rappelons que la grandeur  $1/K$ , présentée au chapitre I comme la résistance globale au transfert de matière dans le système, est la somme des résistances en milieu liquide et en milieu gazeux [1.39]. Les résultats portés sur la figure III-13 indiquent que  $K$  est inversement proportionnel à la température. Or, de par les propriétés de transport des solutions, les coefficients de transfert de matière en milieu liquide augmentent avec la température et seule la composante  $K_m$  est susceptible d'être une fonction décroissante de  $T$  à condition que le transfert gazeux suive un régime de diffusion de Knudsen.

Au total, les simulations de perméabilité effectuées sur la base des résultats expérimentaux indiqueraient la prédominance d'un régime de Knudsen dans le transfert de vapeur d'eau à travers les membranes TF200 et TF450. Ces résultats, en contradiction avec ceux de Bandini et Gostoli qui annoncent une prédominance de la diffusion moléculaire (BANDINI et GOSTOLI 1995, GOSTOLI et BANDINI 1995), confirment l'hypothèse d'un régime de Knudsen avancée par Pena *et al.* sur la membrane TF200 (PENA *et al.* 1998b). Il apparaît également que la caractérisation de la taille des pores pour ce type de membranes macroporeuses est loin d'être simple. Les diamètres de 0,20 et 0,45  $\mu\text{m}$  spécifiés par Pall-Gelman, ne correspondent pas aux mesures obtenues par porosimétrie à mercure, qui indiquent une valeur de 0,09  $\mu\text{m}$  identique pour les deux membranes composites. Par contre, l'estimation de la perméabilité membranaire à l'aide du modèle de Knudsen appliqué à certains résultats expérimentaux, conduit à un diamètre unique d'environ 0,20  $\mu\text{m}$ , prêchant en faveur d'une similitude des deux membranes pour l'application envisagée.

### III.3.2. Résistances au transfert de matière

La connaissance de la contribution des principales composantes du système d'EO à la résistance globale au transfert de matière constitue une étape indispensable vers l'optimisation du procédé. L'un des objectifs initiaux de ce travail était d'ailleurs d'évaluer l'importance de



**Figure III-13** : Evolution du rapport  $N/\Delta P_w^b$  dans l'étude de l'effet de la température moyenne des solutions ( $T$ ) sur la densité de flux d'EO ( $N$ ) ; saumure à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ , TF200.

la composante hydrodynamique dans le processus de transport de vapeur. Nous avons donc essayé d'estimer quantitativement les différentes résistances  $1/k_L$  et  $1/K_m$  en fonction des conditions opératoires, dans le but d'établir une relation à valeur prédictive.

### III.3.2.a. Coefficients d'échange locaux côté saumure

Nous avons cherché à interpréter les résultats des expériences précédentes à l'aide des corrélations classiques présentées au chapitre I. Les deux séries d'essais consacrées à l'étude de l'influence de la vitesse de circulation de la saumure et de la teneur en  $\text{CaCl}_2$  sur la densité de flux de vapeur obtenue par EO d'eau pure, nous ont servi à tester l'ajustement d'un modèle du type [1.52].

$$\text{Sh} = b_1 \text{Re}^{b_2} \text{Sc}^{b_3} \quad [1.52]$$

Dans les deux séries d'essai, la solution évaporée est composée d'eau pure, ce qui permet d'éliminer la polarisation en concentration d'un côté de la membrane. Pour l'ensemble de ces calculs, aucun phénomène de polarisation en température n'a été pris en compte. Enfin, nous avons choisi la perméabilité membranaire  $K_m^{\text{DK}} = 5,936 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , correspondant au transport de la vapeur d'eau selon un régime de Knudsen, à travers la couche de Téflon sans son support et avec un diamètre de pore de  $0,17 \mu\text{m}$ . A partir des résultats expérimentaux, le nombre de Sherwood,  $\text{Sh}$ , peut être calculé pour les différentes conditions de vitesse de circulation de la saumure et de teneur en soluté, selon la procédure suivante :

- $C_{\text{sp}}^{\text{m}}$ , concentration en sel au voisinage de la membrane est déduite de  $P_{\text{wp}}^{\text{m}}$ , obtenue à partir de l'équation [3.11] ;
- $k_p$ , coefficient de transfert de la solution saline est estimé à l'aide de la relation [1.51],  $\ln(C_{\text{sp}}^{\text{b}} / C_{\text{sp}}^{\text{m}}) = N/k_p$ , à partir des résultats de densité de flux et de concentration de la saumure au coeur de la solution  $C_{\text{sp}}^{\text{b}}$  ;
- $\text{Sh}$ , est donné par  $\text{Sh} = k_p d_h / D_{\text{sw}}^{\text{b}}$  et les nombres de Reynolds et de Schmidt sont calculés en utilisant les propriétés de transport  $\rho$ ,  $\mu$  et  $D_{\text{sw}}$ , estimées dans les conditions de concentration et de température régnant au coeur des solutions.

Dans la série d'essais consistant à faire varier la vitesse de circulation de la saumure, le nombre de Reynolds prend des valeurs comprises entre 154 et 1540. La concentration de la saumure étant fixée (45,5 % p/p), le nombre de Schmidt reste constant à  $11200 \pm 640$ , pour les différentes vitesses envisagées. Nous avons représenté sur une échelle logarithmique,



l'évolution du nombre de Sherwood obtenu pour ces expériences côté saumure, en fonction du nombre de Reynolds (figure III-14-a). Le logarithme de Sh augmente de manière linéaire avec le logarithme du Re jusqu'à une valeur limite correspondant au seuil de vitesse  $u_{\text{sau}} = 1,7 \text{ m.s}^{-1}$ , déjà mentionné au paragraphe III.2.2.b. ; au delà de cette limite,  $\log(\text{Sh})$  augmente avec  $\log(\text{Re})$  de manière beaucoup plus franche. Compte tenu du choix des conditions expérimentales, à savoir un nombre de Reynolds croissant pour un nombre de Schmidt constant, l'équation [1.52] devrait conduire à une relation linéaire entre  $\log(\text{Sh})$  et  $\log(\text{Re})$ , dont la pente donnerait l'exposant  $b_2$ . La pente de la droite [3.13] obtenue dans la zone de vitesse  $0,24 \leq u_{\text{sau}} \leq 1,40 \text{ m.s}^{-1}$  donne un exposant  $b_2 = 0,92$ . Les valeurs de Sh estimées par la droite [3.13] ne s'ajustent aux valeurs expérimentales que pour les Re correspondant à une vitesse  $u_{\text{sau}}$  strictement inférieure à  $1,7 \text{ m.s}^{-1}$  (figure III-14-a).

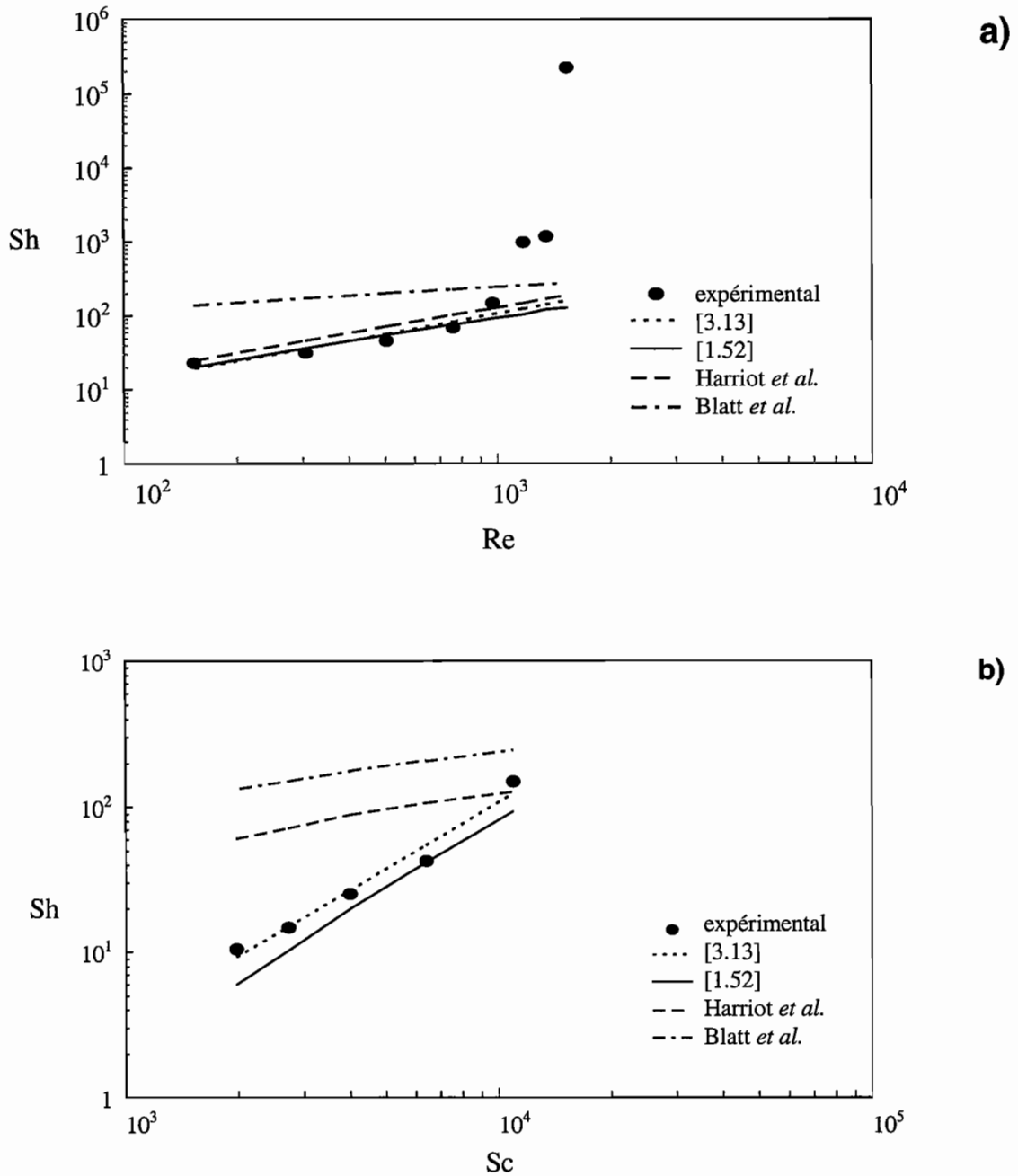
$$\log(\text{Sh}) = c^{\text{te}} + b_2 \log(\text{Re}) \quad [3.13]$$

Parmi les corrélations proposées au chapitre I (tableau I-15), c'est le modèle de Harriot *et al.*, correspondant d'après l'auteur à un régime turbulent, qui s'ajuste le mieux aux résultats. Aucune des corrélations associées en principe à un régime laminaire n'est satisfaisante, même si celle proposée par Blatt *et al.* semble la moins éloignée des résultats expérimentaux (figure III-14-a).

Dans la deuxième série d'essais considérée, c'est la teneur en sel de la saumure qui varie. Le nombre de Schmidt prend alors des valeurs entre 2000 et 11000. La vitesse de la saumure comprise entre  $0,4$  et  $1,4 \text{ m.s}^{-1}$ , est ajustée de manière à obtenir un nombre de Reynolds à peu près constant de  $900 \pm 60$ . Le nombre de Sherwood représenté en fonction du nombre de Schmidt sur une échelle logarithmique indique une tendance linéaire (figure III-14-b). La pente de la droite d'équation [3.14] calculée par régression linéaire de  $\log(\text{Sh})$  en fonction de  $\log(\text{Sc})$ , donne accès à l'exposant  $b_3$  de la corrélation [1.52], avec  $b_3 = 1,52$ . Connaissant  $b_2$  et  $b_3$ , le coefficient  $b_1$  est déterminé par la méthode des moindres carrés en ajustant le modèle [1.52] aux valeurs expérimentales de Sh pour les deux séries d'essais. Les différents modèles expérimentaux ou empruntés à la littérature, sont portés sur la figure III-14-b et les valeurs des coefficients  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  sont rassemblées dans le tableau III-14.

$$\log(\text{Sh}) = c^{\text{te}} + b_3 \log(\text{Sc}) \quad [3.14]$$

La corrélation entre les nombres de Sherwood, Reynolds et Schmidt, établie à partir des deux séries d'essai « vitesse » et « concentration » de la saumure, sur une gamme de vitesse de  $0,2$  à  $1,4 \text{ m.s}^{-1}$ , aboutit à des coefficients  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  surprenants : le coefficient  $b_1$



**Figure III-14 :** Ajustement de corrélations hydrodynamiques entre les nombres de Sherwood ( $Sh$ ), Reynolds ( $Re$ ) et Schmidt ( $Sc$ ) **-a)** sur saumure à 45,5 % p/p en  $CaCl_2$  avec  $0,2 \leq u_{sau} \leq 2,2 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $154 \leq Re \leq 1540$  et  $Sc = 11200 \pm 640$ , **-b)** sur saumure de 32,2 à 45,5 % p/p en  $CaCl_2$  avec  $0,4 \leq u_{sau} \leq 1,4 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $2000 \leq Sc \leq 11000$  et  $Re = 900 \pm 60$  ; eau pure,  $25^\circ C$ , TF200. (Harriot et al. et Blatt et al. cités par MAUREL 1993).

est extrêmement faible et a un poids très important dans le modèle ; l'exposant  $b_2 = 0,9$  est proche de la valeur proposée par Harriot *et al.* pour un régime turbulent ; enfin l'exposant  $b_3$  supérieur à l'unité, témoigne de l'importance du rôle des propriétés de transport de la saumure dans la résistance au transfert de matière. De plus, cette corrélation ne couvre pas la totalité de la gamme de vitesse de la saumure envisagée dans les expériences. Une étude hydrodynamique plus fine des conditions de circulation côté saumure serait nécessaire pour élaborer une corrélation caractéristique du module et des solutions mises en jeu.

**Tableau III-14** : Paramètres  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  de la corrélation [1.52], proposés dans la littérature (MAUREL 1993) et estimés à partir des résultats expérimentaux de deux séries d'essais : eau pure à 25°C, membrane TF200, saumure : 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$  et  $0,2 \leq u_{sau} \leq 2 \text{ m.s}^{-1}$  ; 32,2 à 45,5 % p/p en  $\text{CaCl}_2$  et  $0,4 \leq u_{sau} \leq 1,4 \text{ m.s}^{-1}$ .

	Paramètres de [1.52]			Conditions	
	$b_1$	$b_2$	$b_3$	hydrodynamiques	
<b>Harriot <i>et al.</i></b>	0,0096	0,913	0,346	écoulement turbulent	$Sc > 1000$
<b>Blatt <i>et al.</i></b>	1,18	0,33	0,33	écoulement laminaire	$Re > 100$ $Sc d_p/L < 5000$
<b>Expérimental</b>	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,92	1,52		$154 < Re < 1540$ $2000 < Sc < 11200$

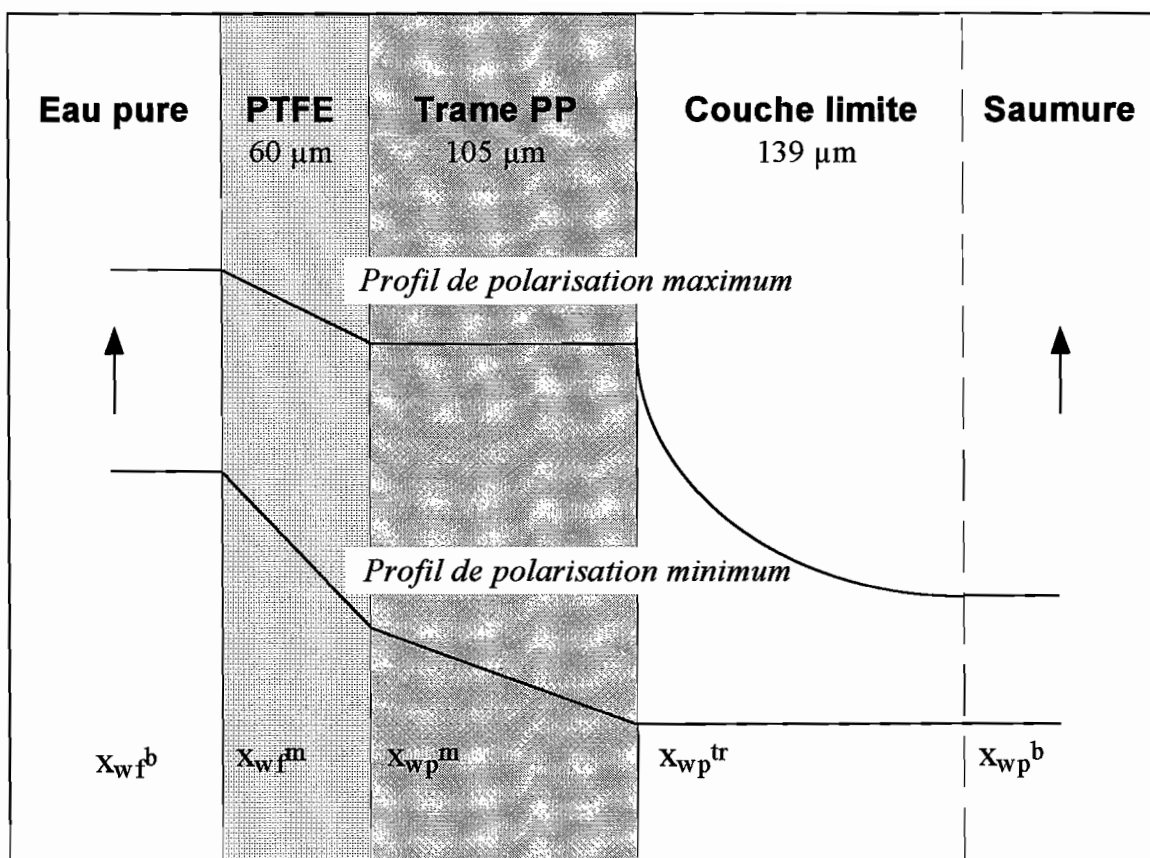
Une telle relation permettrait de prédire le coefficient de transfert de matière dans la saumure  $k_p$ , et par analogie le coefficient de transfert de chaleur  $h_p$ . Etant donné le manque d'adéquation de la corrélation [1.52] par rapport aux résultats expérimentaux, l'étude du transfert de chaleur associé au transfert de matière n'a pas pu être abordée dans le cadre de ce travail. Cependant, il est possible d'estimer un ordre de grandeur du gradient de température transmembranaire  $\Delta T^m$  à partir de l'équation [1.55], si l'on choisit a priori des valeurs de  $h_p$  : le coefficient de transfert de chaleur par conduction dans la couche de Téflon est donné par la relation [1.56] avec  $h_m = k_m^T/\delta = 1200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Pour une densité de flux de  $12 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  à 25°C,  $\Delta T^m$  est de 2,2°C pour  $h_p = 5000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  et de 5,5°C pour  $h_p = 500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Ainsi, l'hypothèse consistant à négliger la polarisation en température devient discutable pour des faibles coefficients de transfert de chaleur. Enfin si l'on considère, comme le font Cervellati *et al.*, que l'ensemble de la membrane et non plus seulement la couche de Téflon participe au transfert de vapeur, la conductivité thermique  $h_m$  est réduite à  $670 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (CERVELLATI *et al.* 1998). La différence de température transmembranaire estimée pour  $h_L = 500 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ,

passé alors de 5,5 à 8,7°C, ce qui est loin d'être négligeable si l'on se réfère aux résultats obtenus dans les essais d'EO et DM combinées. Seule une étude approfondie des échanges de chaleur dans le module d'EO permettrait de quantifier et de combiner les phénomènes de polarisation en température et en concentration, susceptibles d'affecter les performances du procédé.

### III.3.2.b. Comparaison des résistances locales au transfert de matière dans des conditions limites de polarisation côté saumure

L'analyse des résultats et les discussions précédentes, ont mis en relief un certain nombre d'arguments en faveur d'un transport de matière mixte dans la membrane composite étudiée, à savoir gazeux et liquide : l'eau diffuserait à l'état gazeux dans la couche de Téflon poreux et à l'état liquide dans la trame support en PP soutenant un film stagnant de saumure diluée. En partant de cette hypothèse, nous avons cherché à comparer la résistance provenant de la diffusion gazeuse dans le Téflon poreux  $1/K_m$ , avec les résistances constituées par le liquide stagnant, soit contenu dans la trame  $1/k_{tr}$ , soit localisé dans la couche limite de polarisation en concentration  $1/k_p$ . Le nouveau schéma des résistances au transfert de matière est représenté sur la figure III-15. Une grandeur intermédiaire,  $x_{wp}^{tr}$ , représente la fraction molaire de l'eau dans la solution saline au niveau de l'interface trame-saumure et constitue une inconnue supplémentaire dans le système. Pour éliminer cette inconnue, nous avons considéré deux situations limites auxquelles sont associés les deux profils de  $x_w$  indiqués sur la figure III-15.

1. Considérons la série d'expériences d'EO d'eau pure à 25°C, avec une saumure à 45,5 % p/p en  $CaCl_2$ , dont la vitesse varie de 0,2 à 4,4  $m.s^{-1}$  et le nombre de Reynolds de 154 à 1540. Lorsque  $Re$  est maximum, nous pouvons supposer que la polarisation en concentration dans la saumure est négligeable et que la résistance principale au transfert d'eau vient de la polarisation en concentration du liquide stagnant localisé dans la trame :  $1/k_{tr} \gg 1/k_p$ . Dans ce cas, les concentrations en soluté au voisinage de la trame et au cœur de la solution sont comparables et  $C_{sp}^{tr} \cong C_{sp}^b$  (figure III-15). Le coefficient de transfert de matière  $k_{tr}$  peut être calculé à partir de la diffusivité de la saumure contenue dans la trame et de l'épaisseur de cette dernière, soit  $\delta_{tr} = 105 \mu m$ . On obtient dans ces conditions  $k_{tr} = D_{sw}/\delta_{tr} = 5,753.10^{-6} m.s^{-1}$ . Connaissant  $k_{tr}$ , la concentration de la saumure au voisinage de la membrane  $C_{sp}^m$  déduite de la relation [1.51], permet d'estimer la pression de vapeur  $P_{wp}^m$



**Figure III-15** : Profils de fraction molaire en eau  $x_w$ , dans des conditions limites de polarisation côté saumure, avec de l'eau pure et une membrane TF200.

correspondante. La relation [3.11] permet alors de déduire la perméabilité membranaire  $K_m$  de la couche de Téflon, qui prend une valeur de  $13,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ .

2. Par un raisonnement analogue, nous pouvons supposer que lorsque le nombre de Reynolds est minimum, la polarisation en concentration dans la saumure est à son maximum. La résistance du film de saumure diluée stagnant dans la trame de la membrane, devient alors négligeable par rapport à celle de la solution saline circulante, et  $1/k_p \gg 1/k_{tr}$ . Dans ces conditions, les concentrations en soluté au niveau de la trame et au voisinage de la membrane sont comparables :  $C_{sp}^{tr} \cong C_{sp}^m$  (figure III-15). Le coefficient de transfert  $k_p$  peut être estimé selon la procédure présentée au paragraphe III.3.2.a., en déduisant  $C_{sp}^m$  de la valeur de  $P_{wp}^m$  obtenue par l'équation [3.11], à partir de la valeur expérimentale de  $N$  et de la perméabilité  $K_m$  précédente. On obtient ainsi un coefficient de transfert de matière dans la couche de polarisation de la saumure  $k_p = 1,501 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , dont l'épaisseur est donnée par  $e = D_{sw}/k_p$ , soit  $370 \text{ } \mu\text{m}$ .

Pour comparer les résistances des couches liquides avec celle de la membrane, la force motrice sur le film liquide a été exprimée en fraction molaire et en pression partielle en phase gazeuse, équivalente aux conditions d'équilibre liquide-vapeur régnant à l'interface entre la membrane et la solution saline. Le coefficient de transfert de matière dans la couche liquide  $k_L$ , exprimé en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , peut ainsi être converti en un coefficient  $k'_L$ , exprimé en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  [3.15].

$$k'_L = \frac{k_L C^T}{(x_s)_{ml}} \cdot \frac{1}{\gamma P_w^s(T)} \cdot \frac{M_{eau} \cdot 3600}{\rho_{eau}} \quad [3.15]$$

où  $C^T$  est la concentration totale ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $(x_s)_{ml}$  la moyenne logarithmique de la fraction molaire en soluté et  $\gamma$ , le coefficient d'activité moyen de la saumure dans la couche de liquide. Les coefficients de transfert de matière  $K_m$  et  $k'_L$  obtenus dans les deux situations limites de polarisation de la saumure sont regroupés dans le tableau III-15. Les résistances relatives correspondantes ont été estimées à partir des grandeurs  $1/K_m$  et  $1/k'_L$ . Ces résultats mettent en évidence l'importance relative que prend la polarisation en concentration dans des conditions de circulation lente de la saumure, puisque la résistance  $1/k'_p$  représente alors 73 % de la résistance totale au transfert de matière ( $1/K_m + 1/k'_p$ ). Lorsque les conditions de circulation de la saumure sont favorables, la membrane offre logiquement la résistance principale au transport de vapeur d'eau, et la trame joue alors un rôle remarquable : le support contribuerait en effet pour moitié à la résistance totale de la membrane. Enfin, la valeur de  $K_m$  ainsi obtenue serait compatible avec un régime de diffusion gazeuse de type Knudsen, en utilisant le

diamètre de pore  $d_p = 0,17 \mu\text{m}$  déterminé au paragraphe III.3.1.b. (tableau III-13), à condition d'ajuster la tortuosité à  $\chi = 1,7$ . Nous noterons que les valeurs ainsi obtenues sont proches des spécifications  $d_p = 0,20 \mu\text{m}$  et  $\chi = 2$ , habituellement utilisées pour cette membrane. Une série d'expériences complémentaires, dans lesquelles la trame de la membrane serait placée du côté de l'eau pure, permettrait de valider ou non l'importance du rôle du support dans la résistance au transfert de matière.

**Tableau III-15** : Répartition des résistances au transfert de matière dans les différentes composantes du système Téflon poreux-trame support-couche limite de saumure, dans des conditions limites de polarisation de la saumure.

<b>Conditions de polarisation dans la saumure</b>	<b>maximum</b>	<b>minimum</b>
Re	154	1540
N ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	5,7	12,1
<b>Coefficient de transfert de matière</b>		
Couche de Téflon ( $10^{-3} \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ )	$K_m = 13,7$	$K_m = 13,7$
Couche liquide ( $10^{-3} \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ )	$k'_p = 5,2$	$k'_{tr} = 14,3$
<b>Résistance (%)</b>		
Couche de Téflon	27,5	51,2
Couche liquide	72,5	48,8

**ETUDE DU TRANSFERT**

**DE COMPOSES D'AROME VOLATILS**

---



## IV. ETUDE DU TRANSFERT DE COMPOSES D'AROME VOLATILS

Les jus de fruits sont constitués d'une matrice aqueuse complexe, comprenant des composés solubles dans l'eau comme les sucres, les acides ou les sels minéraux, des composés insolubles de nature essentiellement polyosidique, mais aussi des composés d'arôme plus ou moins volatils. Après avoir étudié le transfert de solvant, à savoir l'eau, composé volatil majoritaire d'un jus, nous nous intéressons dans ce chapitre au devenir de la fraction volatile de l'arôme d'un jus de fruits, au cours de sa concentration par EO. Nous présentons dans une première partie la spécificité d'un fruit tropical, le fruit de la passion, et sa sensibilité à la chaleur qui en fait un candidat idéal pour la concentration par EO. Nous exposons ensuite les résultats de transfert de matière obtenus sur des solutions modèles élaborées à partir du jus de fruit de la passion. Enfin, le potentiel de l'EO est évalué par comparaison avec une technique thermique classique d'évaporation sous vide, à travers une analyse détaillée de la qualité des concentrés.

### IV.1. CHOIX D'UN FRUIT TROPICAL, LE FRUIT DE LA PASSION

Le fruit de la passion, aussi appelé grenadille ou maracuja, a été choisi comme modèle de fruit tropical dans cette étude. *Passiflora edulis f edulis* Sims, variété pourpre et *Passiflora edulis f flavicarpa* Degener, variété jaune sont les espèces de passiflore cultivées les plus répandues et les plus estimées pour leur valeur commerciale. L'arôme de leur jus, considéré comme typiquement tropical, est très apprécié pour la confection de glaces, yaourts confiseries et alcool. Pour sa conservation ou son transport, le jus de fruit de la passion est soit concentré, soit congelé après pasteurisation. Le marché mondial des fruits tropicaux autres que l'ananas, commercialisés sous forme de jus, pulpe ou concentré, est estimé en équivalent jus à 175000 à 200000 tonnes, soit en valeur 150 à 200 millions de dollars et 5 % du marché total des jus de fruits (BROWN *et al.* 1993). Les trois premiers fruits tropicaux concernés hors ananas sont la banane, le fruit de la passion et la mangue. Les principaux importateurs de fruit de la passion, dans un marché mondial soumis à des fluctuations importantes, sont l'Europe et les Etats Unis (LOEILLET 1995).

La transformation industrielle du jus de grenadille, indispensable à sa commercialisation, représente une étape critique du point de vue de la qualité organoleptique du produit fini. Les traitements thermiques conduisent entre autre, à une importante chute de flaveur et à une augmentation de la viscosité. Deux phénomènes différents sont à l'origine de

la modification de l'arôme associée à un traitement thermique. Une fraction des composés d'arôme volatils est entraînée avec l'eau évaporée au cours du chauffage. Certains auteurs ont ainsi étudié l'effet de différentes techniques de concentration : évaporation centrifuge (CASIMIR *et al.* 1981), évaporation type TASTE à haute température et temps de séjour limité (Thermally Accelerated Short Time Evaporator), ou évaporation à flux tombant sous vide (CHEN 1993b). Dans tous les cas, la fraction d'arôme perdue doit être récupérée et réincorporée au concentrat. Une autre source importante de modification de la flaveur des jus, est liée aux réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs glycosidiques de composés volatils. En présence de chaleur, des réactions du type hydrolyse acide conduisent à la formation de dérivés monoterpéniques comme le linalol, l' $\alpha$ -terpinéol ou le géraniol en quantité 50 fois plus importantes que dans le jus frais (CHASSAGNE 1996). Compte tenu de la sensibilité des jus de fruit de la passion à la chaleur, les procédés membranaires représentent une alternative intéressante aux traitements thermiques classiques. Avec l'avènement des techniques membranaires, la microfiltration, l'ultrafiltration ou l'osmose inverse ont déjà été abordées comme techniques potentielles pour la clarification et la concentration (JIRARATANANON et CHANACHAI 1996). Il s'agit dans cette étude, d'évaluer le potentiel de l'évaporation osmotique comme technique douce de concentration du jus de fruit de la passion.

De nombreux travaux ont porté sur l'identification des composés d'arôme du fruit de la passion (MURRAY *et al.* 1972, CASIMIR *et al.* 1981). A ce jour, 294 composés volatils ont été identifiés. Les esters aliphatiques, aromatiques et terpéniques sont les plus abondants dans les deux variétés ; les fruits pourpres et jaunes renferment respectivement 77 et 54 esters (WHITFIELD et LAST 1986). Après les esters, la classe chimique la plus représentée est celle des norisoprénoïdes en C<sub>13</sub> avec plus de 32 composés identifiés, suivis de près par les alcools monoterpéniques, aliphatiques et aromatiques, avec pour chacune de ces classes environ 30 composés, et les acides correspondant à tous ces constituants. Des travaux plus récents ont révélé l'existence de composés soufrés permettant de distinguer la variété jaune de la variété pourpre (HERRMANN 1994). Huet attire l'attention sur la présence de composés volatils en faible quantité et à point d'ébullition élevé, par exemple le benzaldéhyde ou la vanilline, qui font probablement partie du complexe aromatique typique du fruit de la passion (HUET 1973). Le concept d'indice d'impact sur la flaveur introduit par Casimir et Whitfield, a permis de quantifier la contribution d'une quinzaine de composés à la typicité de l'arôme (CASIMIR et WHITFIELD 1978). L'indice d'impact est un paramètre qui consiste à mettre en relation la sensibilité psychophysique des dégustateurs et l'augmentation incrémentale du composé d'arôme examiné. Ainsi, certaines substances présentes en faible quantité comme les norisoprénoïdes et les monoterpénols se sont révélées être des constituants majeurs de l'arôme

de jus de fruit de la passion, tandis que l'hexanoate d'éthyle, présent en concentration élevée, jouerait un rôle négligeable (tableau IV-1) (CASIMIR *et al.* 1981).

**Tableau IV-1 : Indice d'impact sur la flaveur des composés volatils présents dans le jus de fruit de la passion pourpre (CASIMIR *et al.* 1981)**

Composé	Indice d'impact sur la flaveur	Concentration dans le jus ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Contribution à l'arôme du jus (%)
$\beta$ -ionone*	410	50	7
Octa-4(Z),7-diénoate d'éthyle	239	60	5
Mégastigma-4,6,8-triènes*	79	1100	30
Composés soufrés (inconnus)	76	100	3
Oct-4(Z)-énoate d'éthyle	62	400	8
Rosenoxyde	45	200	2
Hexanoate de hex-3(Z)-ényle	41	800	11
Linalol	30	500	5
Hex-3(Z)-énol	26	300	3
Edufan I*	23	800	6
Butanoate d'hexyle	6,8	4100	9
Hexanol/nonan-2-one	1,8	4000	3
Heptan-2-ol	1,7	5300	3
Hexanoate d'éthyle	1,3	7600	3
Butanoate de méthyle	0,7	8300	2

\* dérivé norisoprénoïde en C<sub>13</sub>

## IV.2. CONCENTRATION DE SOLUTIONS MODELE DU TYPE JUS DE FRUITS

### IV.2.1. Présentation des expériences

Dans le but de simplifier l'étude du transfert des composés d'arôme au cours de la concentration par EO, des solutions ont été élaborées sur le modèle d'un jus de fruit de la passion clarifié dont la phase liquide ne contient pas de particules solides. Des composés volatils ont été choisis dans trois familles chimiques représentées dans l'arôme du fruit de la passion, les esters, les alcools et les aldéhydes. La sélection a été faite selon plusieurs critères, comme la typicité, la disponibilité sous forme de substance synthétique pure dans le

commerce, et la qualité de la séparation par la méthode chromatographique utilisée. Les solutions modèles ont été préparées selon le protocole décrit au chapitre II, en ajoutant les substances d'arôme diluées dans une solution mère hydro-alcoolique, à une base sucrée acidifiée (BOJINOVA 1998).

Le comportement de quatre composés d'arôme, le butanoate d'éthyle, l'acétate d'hexyle, l'hexanol et le benzaldéhyde, a pu être observé au cours de l'EO des solutions modèles. Les expériences d'EO ont été réalisées sur l'unité pilote présentée au paragraphe II.3.1., à une température moyenne de 28°C, avec une solution de chlorure de calcium à 42 % p/p (5 mol.l<sup>-1</sup>). La vitesse de circulation des solutions modèles est au maximum de 0,1 m.s<sup>-1</sup> et celle de la saumure de 4,2.10<sup>-3</sup> m.s<sup>-1</sup>. Pour limiter la durée des essais pilotes, deux concentrations initiales en saccharose, 15 et 35°Brix, ont été envisagées. Le comportement des composés d'arôme n'étant pas connu a priori, une concentration initiale de 5 mg.kg<sup>-1</sup> par composé a été choisie pour les deux solutions. Des manipulations d'environ 4 heures ont permis de monter le degré de concentration des solutions modèles de 15 à 35°Brix et de 35 à 65°Brix respectivement. La composition initiale des deux types de solutions modèles est résumée dans le tableau IV-2.

*Tableau IV-2 : Composition des solutions modèles dans l'étude du transfert de composés d'arôme au cours de la concentration par EO*

Soluté	Concentration initiale	
	Gamme de 15 à 35°Brix	Gamme de 35 à 65°Brix
Saccharose	15 % p/p	35 % p/p
Acide citrique	3,7 % p/p	7,4 % p/p
Benzaldéhyde	5 mg.kg <sup>-1</sup>	5 mg.kg <sup>-1</sup>
Hexanol	5 mg.kg <sup>-1</sup>	5 mg.kg <sup>-1</sup>
Butanoate d'éthyle	5 mg.kg <sup>-1</sup>	5 mg.kg <sup>-1</sup>
Acétate d'héxyle	5 mg.kg <sup>-1</sup>	5 mg.kg <sup>-1</sup>

#### IV.2.2. Analyse des cinétiques d'évaporation

Des échantillons de solution modèle ont été prélevés à intervalles réguliers pour suivre la cinétique de l'opération. L'évaporation de l'eau est suivie par réfractométrie et celle des composés d'arôme volatils par chromatographie en phase gazeuse. Avant d'être analysés par

CPG, les échantillons sont dilués au °Brix de la solution initiale. Les cinétiques d'évaporation de l'eau et des quatre composés volatils sont représentées sur la figure IV-1, pour les deux gammes de teneur en saccharose de 15 à 35°Brix et de 35 à 65°Brix. Cette figure illustre l'évolution de la quantité totale des composés d'arôme au cours du temps, calculée à partir des concentrations mesurées par CPG, en tenant compte de la variation de la masse totale de solution associée à l'évaporation du solvant.

La quantité de composés volatils diminue significativement au cours de l'évaporation des solutions modèles. Nous avons exprimé les pertes en composés volatils à l'aide de deux critères : d'une part, le facteur de perte (FP) qui correspond au rapport entre les concentrations initiales et finales ; FP est estimé à partir du rapport d'aire de pic, sur l'intervalle de temps considéré. D'autre part le débit d'évaporation (DE), exprimé en mmol.h<sup>-1</sup> pour les composés d'arôme et en kg.h<sup>-1</sup> pour l'eau, est défini comme une variation de quantité de composé par unité de temps. Ces variables sont comparées dans le tableau IV-3 pour trois intervalles de temps, correspondant respectivement à la durée totale, à la première demi-heure et à la durée comprise entre la première et la dernière heure de l'opération.

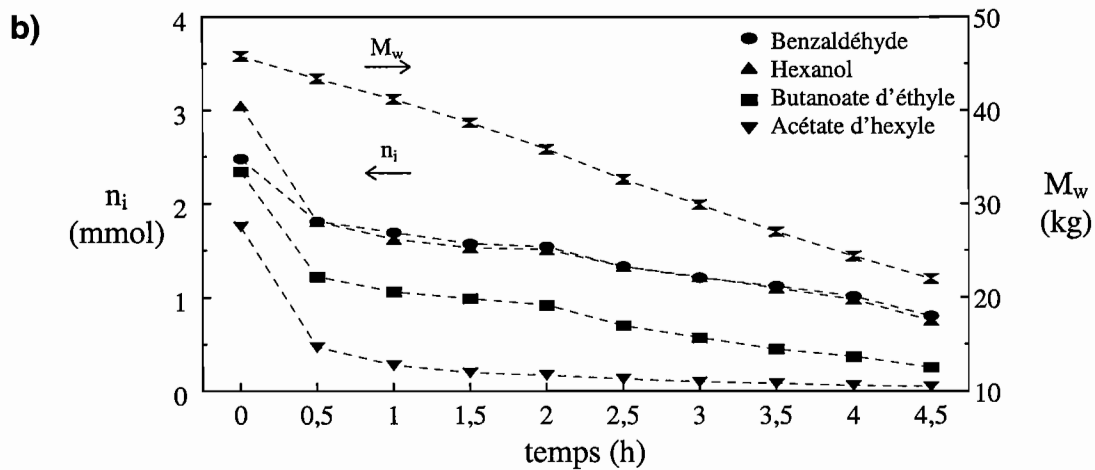
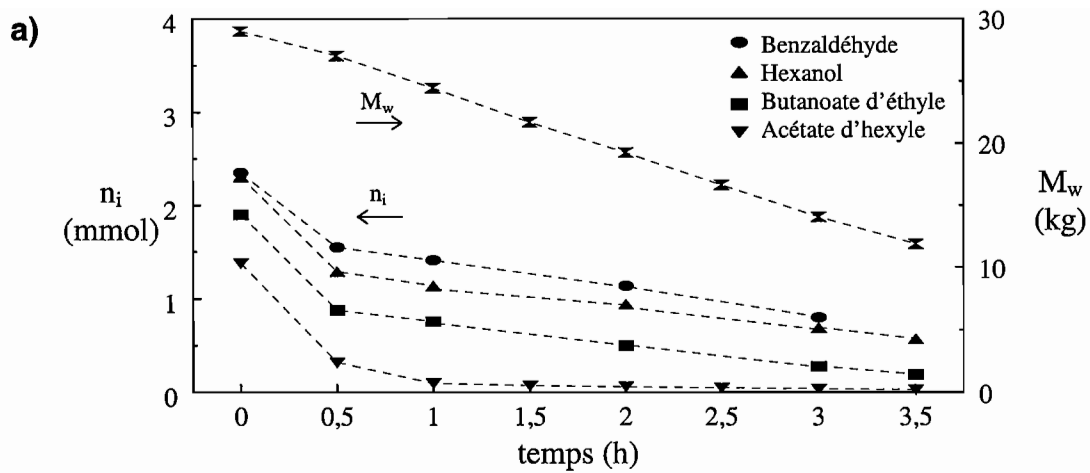
**Tableau IV-3 : Cinétique d'évaporation des composés volatils au cours de la concentration par EO des deux solutions modèles, de teneur initiale en saccharose 15 et 35°Brix.**

Composé		Conditions opératoires					
		15 à 35°Brix			35 à 65°Brix		
		0 à 3,5 h	0 à 0,5 h	1 à 3,5 h	0 à 4,5 h	0 à 0,5 h	1 à 4,5 h
Benzaldéhyde	FP <sup>(1)</sup>	8,6	1,5	5,4	2,7	1,4	1,2
	DE <sup>(2)</sup>	0,6	1,6	0,5	0,4	1,3	0,3
Hexanol	FP	3,9	1,8	2,0	3,6	1,7	1,9
	DE	0,5	2,0	0,2	0,5	2,5	0,3
Butanoate d'éthyle	FP	9,4	2,1	3,9	8,1	1,9	3,7
	DE	0,5	2,0	0,2	0,5	2,2	0,2
Acétate d'héxyle	FP	42,5	4,2	3,2	29,0	3,7	4,6
	DE	0,4	2,1	0,03	0,4	2,6	0,07
Eau	FP	1,2	1,0	1,2	1,8	1,0	1,7
	DE <sup>(3)</sup>	4,9	4,0	5,0	4,9	4,4	5,5

(1) Facteur de perte  $FP = C_i(t^{initial})/C_i(t^{final})$

(2) Débit d'évaporation  $DE = \Delta\text{quantité}/\Delta t$  (mmol.h<sup>-1</sup>)

(3) DE (kg.h<sup>-1</sup>)



**Figure IV-1** : Cinétique d'évaporation de l'eau ( $M_w$ ) et des composés volatils ( $n_i$ ) de solutions modèles à  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  par composé, concentrées par EO ; saumure à 42 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ ,  $28^\circ\text{C}$ , rapport sucre/acide 4/1, teneur initiale en solutés solubles -a)  $15^\circ\text{Brix}$  -b)  $35^\circ\text{Brix}$ .

Dans l'ensemble, les pertes durant une opération de 3,5 à 4,5 h sont très importantes quelle que soit la gamme de concentration : les facteurs de perte pour les quatre composés sont compris entre 2,7 et 42,5 et indiquent une réduction de 70 à 98 % de la quantité initialement présente en solution. Le benzaldéhyde, l'hexanol et le butanoate d'éthyle sont encore présents à la fin de chaque essai tandis que l'acétate d'hexyle disparaît presque totalement dès le début des opérations d'EO. Les cinétiques peuvent être décomposées en deux parties : une première phase d'environ une demi-heure pendant laquelle ont lieu les pertes majeures, associées à un débit d'évaporation 3 à 70 fois supérieur au DE obtenu pendant le reste de l'opération ; dans une deuxième phase, la cinétique d'évaporation semble se stabiliser et la quantité de composés d'arôme diminue linéairement au cours du temps avec un DE de 0,03 à 0,5 mmol.h<sup>-1</sup>, selon le composé.

#### **IV.2.2.a. Analyse de la première demi-heure des cinétiques**

Les pertes relatives en composés d'arôme, observées dans la première phase de la cinétique s'élèvent en moyenne, en pourcentage relatif de la quantité initiale, à 31, 42, 51 et 75 % pour le benzaldéhyde, l'hexanol, le butanoate d'éthyle et l'acétate d'hexyle respectivement. Ce comportement semble propre aux composés d'arôme puisque le débit d'évaporation de l'eau reste stable et tend même à augmenter légèrement pendant une phase de mise en température du circuit jus (tableau IV-3).

Nous avons envisagé une première hypothèse pour tenter d'expliquer cette perte singulière d'arôme en début de cinétique : le système d'évaporation thermique (ET) de la saumure qui permet de re-concentrer la solution saline diluée, conduit aussi à une élimination de tout ou partie des composés volatils condensés dans le perméat. Or, la saumure atteint une température suffisante pour que son évaporation commence, environ 40 à 60 minutes après le démarrage de l'opération. Ainsi, la rupture de pente entre les deux phases des cinétiques pourrait s'expliquer de la manière suivante : tant que le système de régénération ne fonctionne pas, l'activité des composés volatils augmenterait au fur et à mesure du transfert dans la saumure non régénérée, réduisant ainsi la force motrice  $\Delta P_i$  jusqu'à ce que le régime stationnaire d'ET de la saumure soit atteint.

Pour tester cette hypothèse, deux séries d'essais à 15 et 35 °Brix ont été réalisées avec différents modes de régénération de saumure au démarrage. Les premières expériences sont démarrées avant d'avoir atteint le régime stationnaire d'ET de la saumure. Cette dernière se trouve donc à température ambiante dans la cuve d'alimentation et n'atteint l'ébullition qu'après une phase de chauffage progressif. Deux autres essais, également à 15 et à 35°Brix,

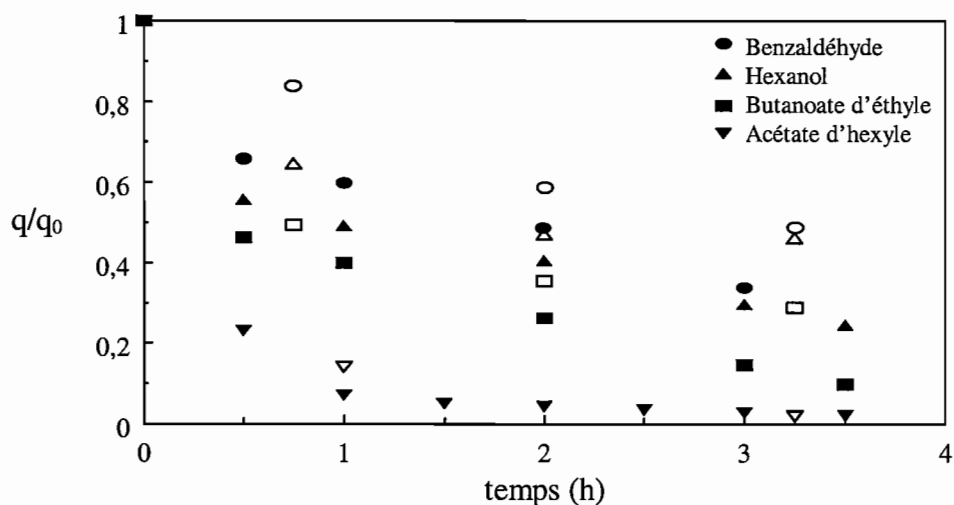
ont été réalisés en situation d'ébullition de la saumure dans la cuve d'alimentation, dès le début de l'opération d'EO. Rappelons que dans tous les cas, la saumure est maintenue à une température moyenne de 28°C au niveau du module de membrane. Les cinétiques d'évaporation présentées sur la figure IV-2, indiquent un comportement identique des composés d'arôme quel que soit le mode de démarrage. La mise en place d'un régime stationnaire d'ET n'est donc pas à l'origine des pertes importantes de composés volatils en début d'opération. Une autre hypothèse basée sur l'adsorption des composés d'arôme dans le circuit jus est discutée dans le paragraphe IV.4.

#### IV.2.2.b. Estimation des densités de flux d'EO

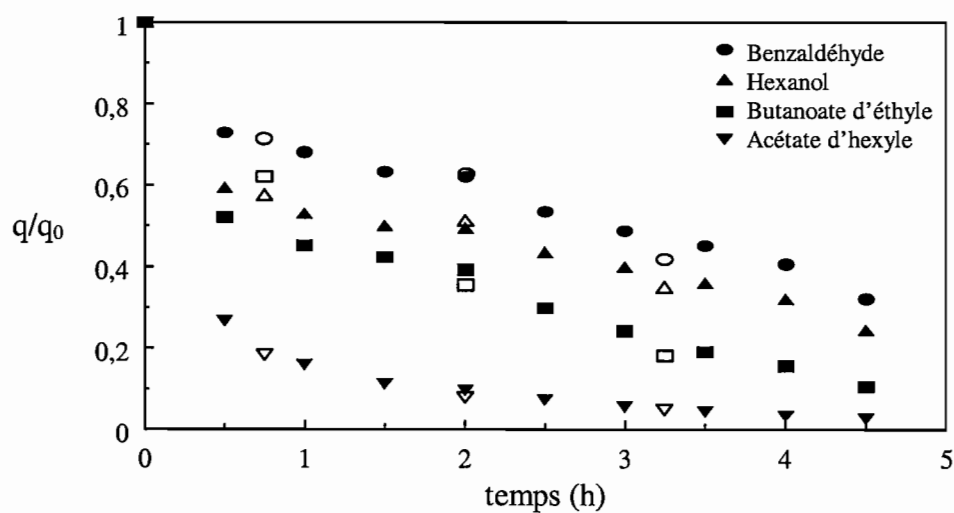
La deuxième partie des cinétiques présentées sur la figure IV-1, semble correspondre à un régime stationnaire d'EO, qui serait atteint après la première heure de fonctionnement du pilote. Une régression linéaire sur les cinétiques de chaque composé entre la première heure et la fin de l'opération, permet d'estimer un débit d'évaporation moyen (figure IV-3). Les densités de flux d'EO ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau IV-4. La qualité de la régression est indiquée par le coefficient de corrélation  $R^2$ , et par la précision  $p$  donnant l'écart moyen entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales sur un intervalle de confiance à 99 %. Dans la plupart des cas, la précision obtenue est du même ordre de grandeur que celle de la méthode de CPG. Cependant, des problèmes d'analyse chromatographique sont à l'origine du faible nombre de points pris en compte pour certains composés dans les solutions à 15°Brix, et expliquent aussi probablement la précision médiocre du modèle dans le cas du butanoate d'éthyle et de l'acétate d'hexyle des solutions à 35°Brix.

Les densités de flux de vapeur d'eau, de 0,50 et 0,53  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  pour les solutions à 15 et 35°Brix respectivement, sont très inférieures aux densités obtenues sur le prototype de laboratoire. Ces résultats sont probablement dus à une importante épaisseur de membrane, de 800  $\mu\text{m}$ . Une telle épaisseur conduit à une perméabilité  $K_m$  environ 13 fois inférieure à celle de la membrane TF200 utilisée dans l'étude du transfert de solvant. On pourrait donc espérer une densité de flux de  $0,5 \times 13 = 6,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  si l'on substituait aux fibres creuses en PP, une membrane du type TF200 dans ces essais. D'autre part, cette densité de flux est comparable à la valeur qu'on obtiendrait sur le prototype de laboratoire, soit  $7,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , avec de l'eau pure à 25°C et une saumure à 42 % p/p de  $\text{CaCl}_2$  circulant à une vitesse de  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous noterons ici que les conditions de polarisation en concentration semblent particulièrement favorables dans la configuration fibres creuses : pour une vitesse de circulation  $u_{\text{sau}}$  inférieure



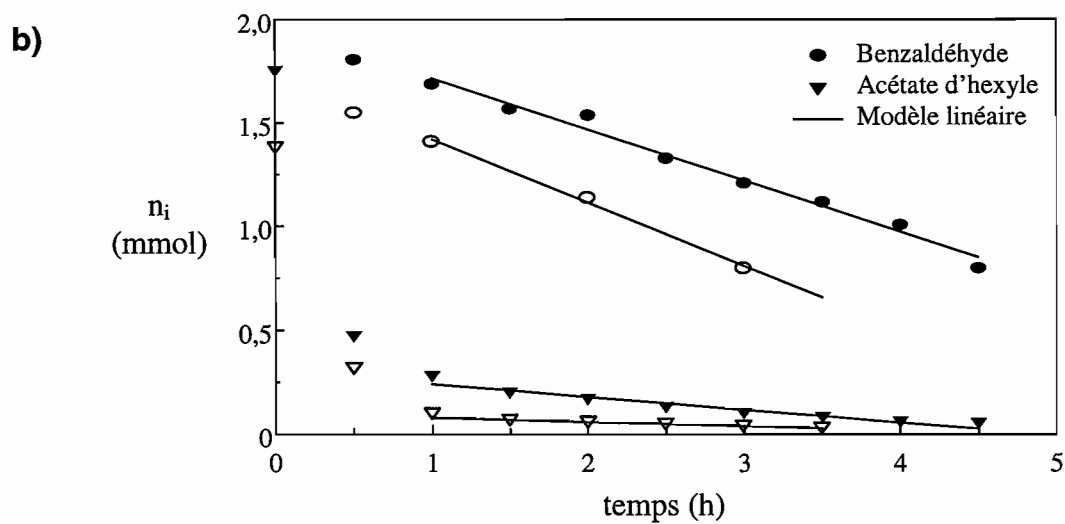
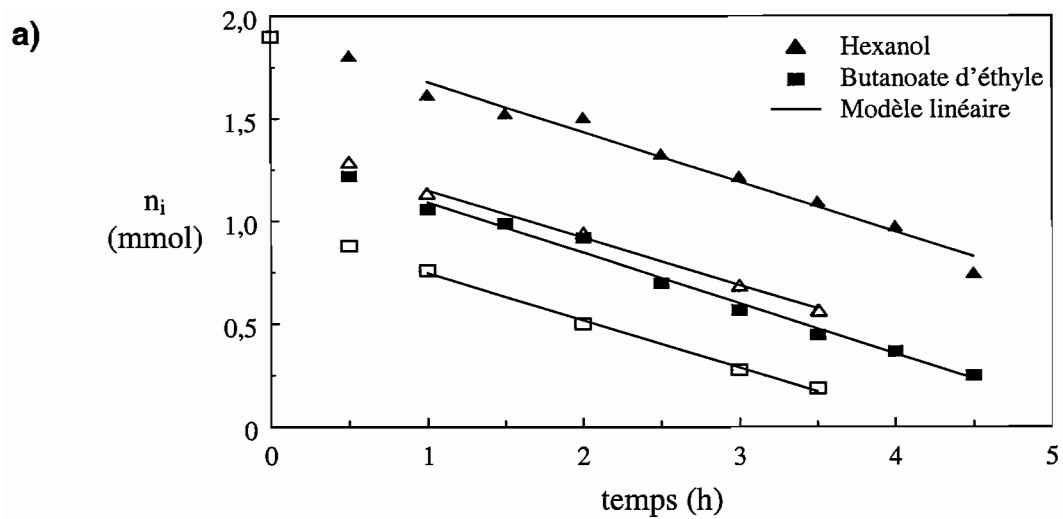


a)



b)

**Figure IV-2 :** Influence du mode de chauffage de la saumure au démarrage de l'opération, sur la quantité de composés d'arôme rapportée à la quantité initiale ( $q/q_0$ ) ; symboles pleins : saumure chaude, symboles vides : saumure froide ; concentration initiale  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé, saumure à 42 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ ,  $28^\circ\text{C}$ , rapport sucre/acide 4/1, teneur initiale en solutés solubles -a)  $15^\circ\text{Brix}$  -b)  $35^\circ\text{Brix}$ .



**Figure IV-3 :** Densité de flux d'évaporation des composés d'arôme de solutions modèles à  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé, concentrées par EO et effet de la teneur en solutés solubles, symbole vide  $15^\circ\text{Brix}$ , symbole plein  $35^\circ\text{Brix}$  ; saumure 42 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ ,  $28^\circ\text{C}$ , rapport sucre/acide 4/1, concentration initiale par composé d'arôme  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  -a) hexanol et butanoate d'éthyle - b) benzaldéhyde et acétate d'hexyle.

d'un facteur 1000, une densité de flux équivalente à celle du prototype pourrait être obtenue uniquement en changeant la membrane.

**Tableau IV-4** : Densité de flux d'EO ( $N$ ) des composés volatils, calculée par régression linéaire à partir des cinétiques d'évaporation après la première heure de l'opération.

Soluté	15 à 35°Brix			35 à 65°Brix		
	$N$ ( $\text{nmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	$R^{2(1)}$	$p^{(2)}$ (%)	$N$ ( $\text{nmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	$R^2$	$p^{(2)}$ (%)
Benzaldéhyde	8,31	0,998	10 (3)	6,75	0,992	10 (8)
Hexanol	6,26	0,999	6 (4)	6,60	0,985	13 (8)
Butanoate d'éthyle	6,23	0,998	14 (4)	6,69	0,992	18 (8)
Acétate d'héxyle	0,55	0,999	< 1 (5)	1,69	0,965	50 (8)
Eau	$7,72.10^6$	0,999	2 (8)	$8,21.10^6$	0,999	4 (10)

(1)  $R^2$ , coefficient de corrélation de la régression

(2)  $p$ , précision de la régression, (nombre de points utilisés dans le calcul)

L'estimation des densités de flux d'EO des composés d'arôme sur ces essais, indique une sélectivité de l'ordre de  $10^{-6}$ , la sélectivité étant définie par le rapport  $N_i/N_w$ . Les trois composés benzaldéhyde, hexanol et butanoate d'éthyle ont des densités de flux comparables, de 6 à 8  $\text{nmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , tandis que l'acétate d'hexyle, qui disparaît dès la première heure de l'opération montre un flux d'évaporation quasiment nul.

Pour trois composés d'arôme, hexanol, butanoate d'éthyle et acétate d'hexyle, les densités de flux obtenue sur les solutions à 15°Brix semblent légèrement inférieures à celle des solutions à 35°Brix. Il semblerait donc que la teneur en saccharose n'ait pas d'effet significatif sur le transfert d'arôme dans le cadre de ces expériences : si tel était le cas, on s'attendrait à une chute des densités de flux d'arôme au delà de 50°Brix, conformément à l'effet de matrice mis en évidence lors du développement de la méthode de CPG (II.4.3.c). De plus, le transfert de matière globalement plus important pour les solutions à 35°Brix, aussi bien pour l'eau que pour les composés d'arôme, est vraisemblablement lié à une température légèrement plus élevée en moyenne dans cet essai.

## IV.3. CONCENTRATION DE JUS DE FRUIT DE LA PASSION

### IV.3.1. Présentation des expériences

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans le cadre d'une étude visant à comparer l'évaporation osmotique (EO), à une technique de concentration plus classique, l'évaporation sous vide (EV). Des essais de concentration ont été menés sur des jus de fruit de la passion à l'aide d'une unité pilote d'EO et d'un dispositif d'évaporation sous vide. L'évaporateur sous vide peut être connecté à un système de récupération d'arôme permettant de fractionner les condensats d'évaporation par distillation sous vide, les eaux aromatiques ainsi obtenues étant ensuite rajoutées au concentrat. Il s'agit dans cette étude de comparer les performances des deux techniques appliquées à la concentration de jus de fruit de la passion, aussi bien en terme de degré de concentration qu'en terme de qualité organoleptique. Des purs jus de fruit de la passion, stérilisés avant leur conditionnement ont été soumis à plusieurs traitements : concentration des jus pulpeux par EO, par EV sans récupération d'arôme ou avec récupération d'arôme ; concentration par EO du perméat issu de la microfiltration de jus pulpeux soumis à un traitement enzymatique (cf. chapitre II). Les conditions opératoires des deux procédés d'évaporation sont résumées dans le tableau IV-5.

Le traitement du jus de fruit de la passion pulpeux par EO est limité par l'augmentation exponentielle de sa viscosité qui passe de 25 à 900 mPa.s entre 15 et 49°Brix, mais aussi par le risque d'obstruction des fibres creuses qui ralentissent considérablement les transferts de matière en fin d'opération (DAVID 1997). La séparation de la pulpe du jus par microfiltration permet de réduire significativement la viscosité du perméat, 13,2 mPa.s à 46,5°Brix, et d'éliminer les risques d'encrassement de la membrane aux degrés de concentration élevés. L'efficacité de la microfiltration peut être améliorée grâce à un traitement enzymatique adapté ayant pour effet de limiter la polarisation en concentration et le colmatage de la membrane de microfiltration : la présence de colloïdes et de macromolécules comme les pectines, les sucres et les celluloses conduit à la formation sur la membrane d'un film faiblement hydrosoluble à l'origine d'une baisse de flux de microfiltration (CHIANG et YU 1987). Ainsi, la concentration de jus de fruit de la passion par EO, limitée à 49°Brix dans le cas du jus pulpeux, peut être poussée au delà de 65°Brix lorsqu'il s'agit d'un perméat de microfiltration. L'assemblage du rétentat de microfiltration contenant la pulpe d'une part et du perméat concentré par EO d'autre part, conduit à un produit de degré de concentration intermédiaire (35°Brix) de qualité organoleptique intéressante.

**Tableau IV-5** : Conditions opératoires et performances des procédés d'évaporation osmotique (EO) et d'évaporation sous vide (EV) appliqués à la concentration de jus de fruit de la passion.

	<b>EO</b>	<b>EV</b>
Température moyenne	30 °C	36 à 41°C
Pression	max. $2.10^5$ Pa	3 à $4.10^3$ Pa
Teneur en CaCl <sub>2</sub>	41 % p/p	-
Débit d'évaporation moyen	de 12 à 40 °Brix : $5 \text{ kg.h}^{-1}$ au delà : $1,2 \text{ kg.h}^{-1}$	$2,1 \text{ kg.h}^{-1}$
Facteur de concentration (°Brix final / °Brix initial)	3,4 à 3,7	2,8

### IV.3.2. Evaluation de la qualité des concentrés

La qualité des concentrés obtenus à la suite des 3 traitements différents a été caractérisée au moyen d'analyses physico-chimiques permettant les mesures suivantes : viscosité dynamique, pH, acidité titrable, dosage des sucres et de l'acide ascorbique précurseur de la vitamine C. Le tableau IV-6 regroupe les résultats des analyses effectuées sur les jus d'origine non concentrés, ainsi que sur les produits issus des différents traitements. Le produit A est utilisé dans les traitements d'évaporation sur jus pulpeux et le produit B est traité par microfiltration avant d'être concentré par EO. Pour les trois concentrés, le facteur de concentration de la grandeur concernée figurant entre parenthèses, est obtenu en faisant le rapport entre la valeur finale après le traitement considéré et celle du jus d'origine non traité.

Pour les trois produits issus de l'EO, de l'EV et de la concentration du perméat de microfiltration, les résultats montrent que le facteur de concentration des sucres et de l'acidité titrable est comparable au facteur de concentration de l'extrait sec soluble exprimé en °Brix. Les proportions de sucres et d'acides dans les concentrés semblent donc respectées, qu'il s'agisse de l'EO ou de l'EV. Ces deux traitements étant effectués à température modérée, les sucres ne sont pas dégradés par la chaleur. La couleur des échantillons a été analysée à l'aide d'un chromamètre Minolta CR300 dans le système L\* a\* b\*. Les résultats de ces mesures n'ont pas révélé de différences importantes entre les concentrés après dilution au même °Brix que le jus de référence, montrant ainsi l'absence de réactions de brunissement (DAVID 1997). Ces résultats prouvent également que le jus n'a pas subi de fermentation malgré un séjour de plusieurs heures autour de 30°C dans les équipements. L'absence de développement des

**Tableau IV-6 : Caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus après les différents traitements d'évaporation ou de filtration. Les valeurs entre parenthèses correspondent au facteur de concentration de la grandeur considérée (produit traité/produit d'origine).**

Caractéristiques physico-chimiques	Jus A				Jus B			
	Initial	Concentré par EV (EV)	Concentré par EO (EO)	Initial	Rétenant	Perméat	Perméat concentré par EO	Perméat EO + Rétenant <sup>(2)</sup> (MF-EO)
ESS <sup>(1)</sup> (°Brix)	14,5	41,0 (2,8)	49,0 (3,4)	13,5	16,8	12,5	46,5 (3,7)	34,5 (2,6)
Saccharose (S) (g/100 ml)	2,0	5,9 (2,9)	7,1 (3,5)	2,9	3,7	2,6	10,3 (3,9)	7,5 (2,6)
Glucose (G) (g/100 ml)	6,2	17,9 (2,9)	20,9 (3,4)	5,1	6,4	4,7	17,8 (3,8)	12,9 (2,5)
Fructose (F) (g/100 ml)	5,4	15,9 (2,9)	19,4 (3,6)	5,0	6,1	4,6	16,9 (3,7)	12,3 (2,5)
S + G + F (g/100 ml)	13,6	39,7 (2,9)	47,4 (3,5)	13,0	16,2	11,9	45,0 (3,8)	32,8 (2,5)
Acide ascorbique (mg/100 ml)	5,35	<1,4 (<0,3)	<1,4 (<0,3)	6,15	3,25	< 1,4	4,5 (3,2)	4,0 (0,7)
Acidité titrable (meq/100 ml)	77,5	217 (2,8)	275 (3,5)	72,5	62	80,6	298 (3,7)	187 (2,7)
pH	2,94	2,93	2,92	2,94	2,94	2,87	2,78	-
Viscosité (mPa.s)	24,8	325	898	23,9	84,8	3,8	13,2	-

(1) Extrait sec soluble en g/100 g mesuré par réfractométrie et exprimé en °Brix

(2) Les caractéristiques physico-chimiques du mélange sont obtenues par le calcul

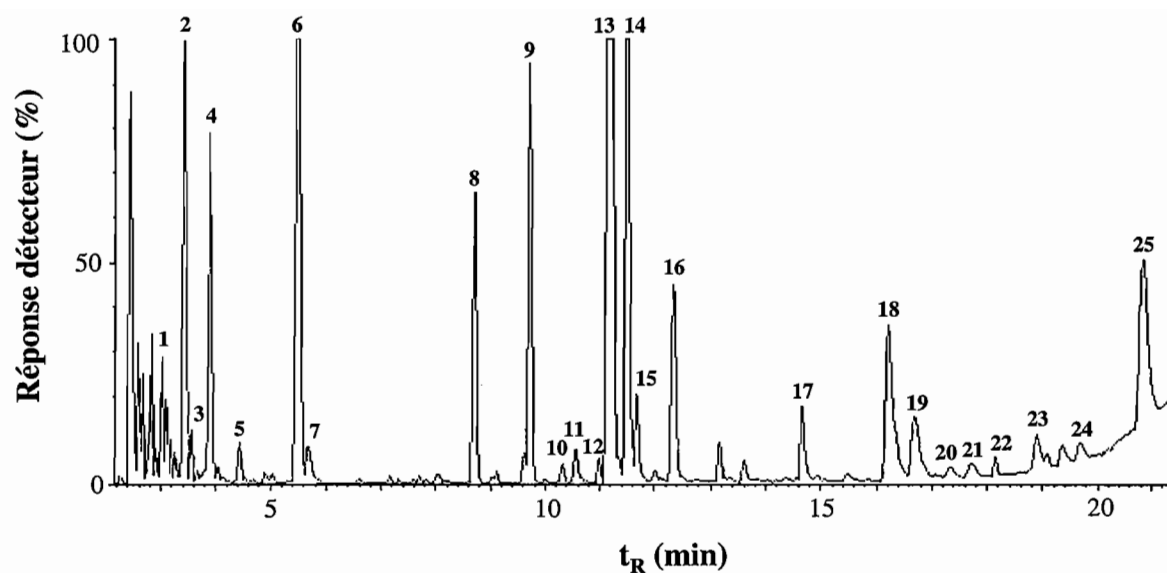
micro-organismes est sans doute liée au faible pH du jus de fruit de la passion, qui reste stable au cours des différents traitements, et aux précautions de nettoyage et de désinfection utilisées dans ces expériences.

Le dosage de l'acide ascorbique a révélé des pertes dans le jus pulpeux concentré par EO et par EV ainsi que dans le perméat de microfiltration, témoignant de la présence de réactions de dégradation au cours des traitements. Les teneurs inférieures à la limite de détection de la méthode - 1,4 mg/100 ml - pour les trois concentrés, n'ont pas pu être estimées avec précision. Par contre, le facteur de concentration de cet acide dans le perméat traité par EO reste cohérent avec l'extrait sec soluble. Enfin, une partie importante de l'acide ascorbique semble conservée dans le rétentat de microfiltration. Signalons toutefois que les jus utilisés ont déjà subi divers traitements de stérilisation, conditionnement ou stockage, susceptibles de provoquer une oxydation de l'acide ascorbique : ils contiennent en effet une faible quantité d'acide 5,4 et 6,2 mg/100 ml par rapport aux teneurs habituellement mentionnées dans la littérature, 12 à 40 mg/100 ml. Une étude rigoureuse sur jus frais permettrait d'estimer les pertes réellement attribuables aux traitements de filtration ou d'évaporation.

En l'absence de prétraitement, la viscosité augmente très fortement avec la concentration : elle est multipliée par 13 et 36 respectivement, dans les concentrés obtenus par EV et EO de jus pulpeux. En revanche, l'augmentation de viscosité du perméat traité par EO est du même ordre que le facteur de concentration de l'extrait sec soluble. Les particules colloïdales séparées par microfiltration se retrouvent dans le rétentat dont la viscosité est 22 fois plus élevée que celle du perméat avant EO.

#### **IV.3.3. Analyse de la composition de l'arôme volatil des concentrés**

Les différents produits ont été analysés par CPG afin de quantifier les pertes en composés d'arôme volatils associées aux traitements de concentration. Afin de s'affranchir d'un éventuel effet de matrice, les concentrés sont d'abord dilués au °Brix du jus initial avant d'être dilués de nouveau au 1/25 pour l'analyse. Le couplage du chromatogramme à un spectromètre de masse a permis d'identifier 25 composés volatils dans le jus non concentré (figure IV-4). Parmi eux, 8 esters ont été mis en évidence et correspondent aux plus grandes hauteurs de pic. Quelques alcools et cétones sont également présents. Les terpènes sont bien représentés, principalement par le limonène, composé relativement ubiquiste dans l'arôme des jus de fruits. Le naphthalène et le styrène proviennent probablement de la dégradation des matériaux d'emballage. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Casimir *et al.* qui



**Figure IV-4 :** Identification des composés volatils contenus dans le jus de fruit de la passion non concentré par couplage GC-SM.

(1) 2-propanone, (2) acétate d'éthyle, (3) 2-butanone, (4) éthanol, (5) 2-pentanone, (6) butanoate d'éthyle, (7) pentenol, (8)  $\beta$ -myrcène, (9) limonène, (10) phellandrène, (11) isopentanol, (12) cis-ocimène, (13) hexanoate d'éthyle, (14) trans-ocimène, (15) styrène, (16) acétate d'hexényle, (17) hexanol, (18) butanoate d'hexyle, (19) octanoate d'éthyle, (20) hexanoate d'hexényle, (21) aldéhyde indéterminé, (22) naphthalène, (23) benzaldéhyde, (24) octanol, (25) hexanoate d'hexyle.



ont analysé la composition de l'arôme de jus de fruit de la passion jaune, *Passiflora edulis f flavicarpa*, avec une technique d'espace de tête (CASIMIR *et al.* 1981).

Grâce à des essais préliminaires de dilution, 7 composés parmi les 25 identifiés ont été sélectionnés pour leur reproductibilité et pour la proportionnalité de leur réponse chromatographique à la dilution de l'échantillon. Ces 7 composés nous ont permis d'adopter une approche quantitative pour la comparaison des différents traitements de concentration en terme de pertes d'arôme. Les jus initiaux ont ainsi pu être comparés aux produits issus de quatre modes de concentration : jus reconstitué à partir du concentré d'EO (EO), par assemblage du rétentat de microfiltration et du perméat concentré par EO (MF-EO), à partir du concentré d'évaporation sous vide sans récupération d'arôme (EV) ou avec récupération d'arôme (EV-RA) (figure IV-5). Un facteur de perte a été calculé pour chacun des 7 composés, en divisant l'aire de pic du composé dans le jus de référence par l'aire de pic dans le produit concentré. Les résultats rassemblés dans le tableau IV-7 représentent la moyenne de deux analyses par échantillon.

**Tableau IV-7 : Pertes en composés d'arôme volatils au cours de la concentration de jus de fruit de la passion.**

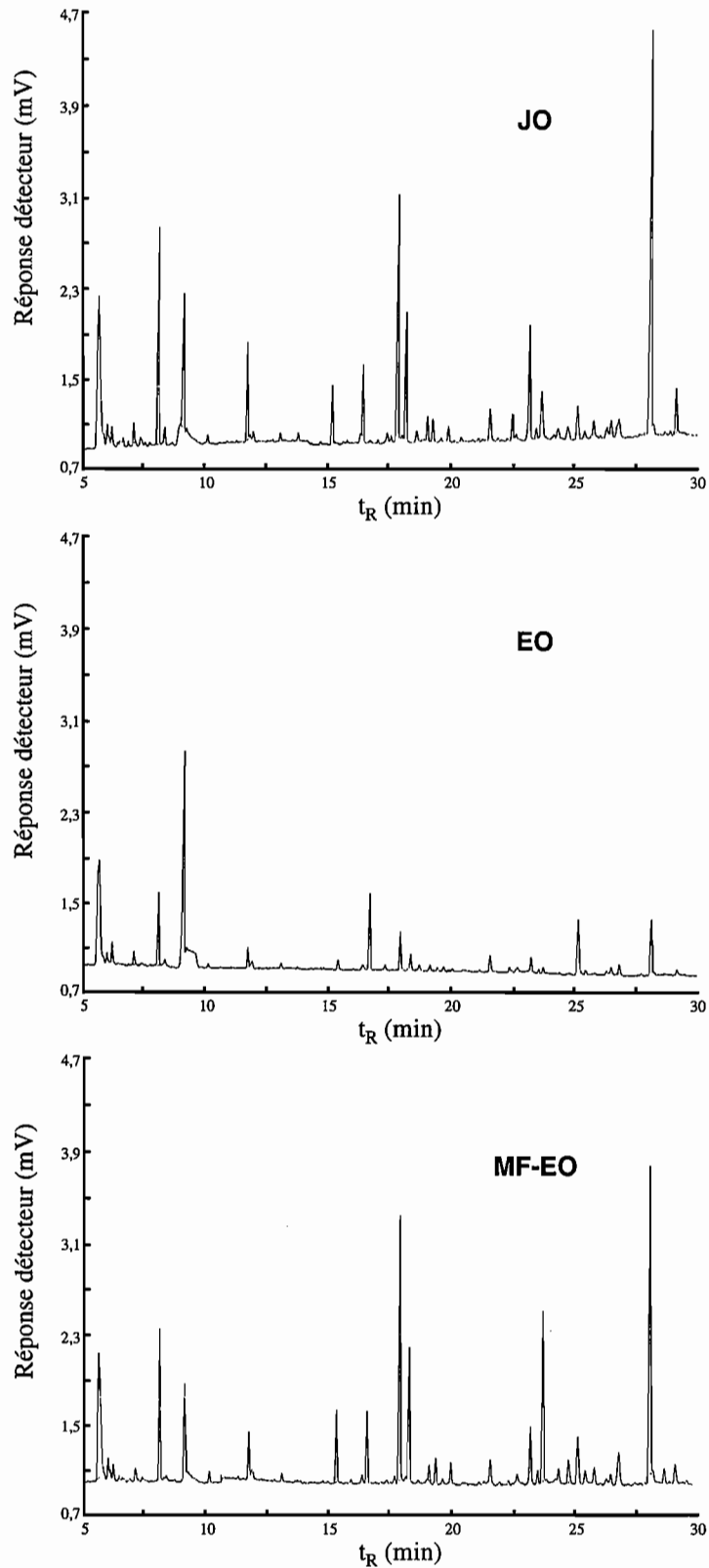
Composé	Facteur de perte <sup>(1)</sup>			
	EO <sup>(2)</sup>	MF-EO <sup>(2)</sup>	EV <sup>(2)</sup>	EV-RA <sup>(2)</sup>
Acétate d'éthyle	3,0	1,6	11,4	10,8
Butanoate d'éthyle	4,8	2,1	23,4	nr
Butanoate d'hexyle	nr <sup>(3)</sup>	1,9	tr <sup>(4)</sup>	tr
Hexanoate d'éthyle	5,6	0,9	tr	tr
β-myrcène	6,1	0,8	25,2	22,3
Limonène	0,8	0,9	13,8	10,6
Trans ocimène	nr	0,9	17,3	19,1

(1) Facteur de perte, défini comme le rapport des concentrations initiales et finales et obtenu à partir du rapport d'aire de pic

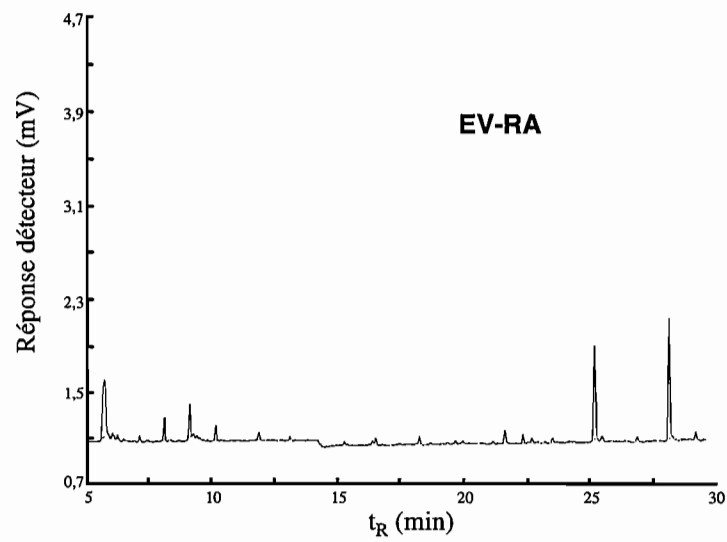
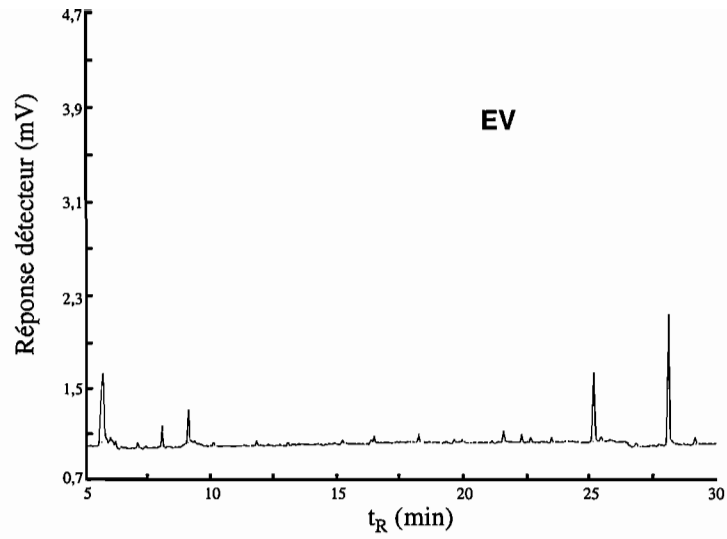
(2) Jus reconstitué à partir du concentré d'EO (EO), par assemblage du rétentat de microfiltration et du perméat concentré par EO (MF-EO), à partir du concentré d'évaporation sous vide sans récupération d'arôme (EV) ou avec récupération d'arôme (EV-RA)

(3) nr : non reproductible

(4) tr : trace



**Figure IV-5 :** Chromatogrammes du jus de fruit de la passion initial (JO) et des jus reconstitués à partir de concentrés obtenus par évaporation osmotique sans prétraitement (EO), ou par prétraitement par microfiltration avec concentration du perméat par EO et réincorporation du rétentat (MF-EO).



**Figure IV-5 (suite):** Chromatogrammes de jus de fruit de la passion reconstitués à partir de concentrés obtenus par évaporation sous-vide (EV), évaporation sous-vide avec récupération d'arômes (EV-RA).

L'évaporation sous vide conduit à des pertes très importantes avec un facteur de perte compris entre 11,4 pour l'acétate d'éthyle et 25,2 pour le  $\beta$ -myrcène, tandis que certains composés ne sont plus présents qu'à l'état de trace. La réincorporation des eaux aromatiques obtenues par distillation fractionnée des condensats, améliore peu les pertes d'arôme par évaporation. Cette méthode ne permet de récupérer qu'une fraction des composés volatils, mais apparemment pas celle qui nous intéresse dans le cas présent. En revanche, le facteur de perte obtenu dans le cas de l'EO est nettement meilleur puisqu'il varie de 0,8 pour le limonène à 6,1 pour le  $\beta$ -myrcène. Il semble que le limonène soit entièrement retenu dans le concentré d'EO, indépendamment d'un prétraitement. Signalons que ces résultats sont du même ordre de grandeur que les facteurs de perte obtenus sur les solutions modèles après la première heure d'évaporation.

Le prétraitement du jus par microfiltration a tendance à améliorer le niveau de perte en composés d'arôme dans le concentré. En effet, les esters qui jouent a priori un rôle important dans la typicité du profil aromatique du jus, ont été mieux conservés dans le produit reconstitué à partir du rétentat de microfiltration et du perméat concentré par EO. Les terpènes semblent être totalement retenus avec des facteurs de perte voisins de l'unité.

#### IV.4. DISCUSSION

Les résultats des expériences de concentration par EO de solutions modèles et de jus de fruit de la passion montrent que les composés d'arôme volatils traversent la membrane en quantité non négligeable. Même si les densités de flux obtenues sur des solutions modèles indiquent un transfert de faible intensité par rapport à celui de la vapeur d'eau, les pertes restent conséquentes dans l'absolu.

Les cinétiques d'évaporation des composés volatils de solutions modèles présentent un profil particulier indiquant des pertes d'arôme importantes en début de concentration, qu'il n'est pas possible d'expliquer par la seule condensation dans la saumure. Il pourrait s'agir d'un phénomène d'adsorption des composés d'arôme sur les parois du circuit de solution diluée. Ce circuit contient en effet 0,03 m<sup>2</sup> de tuyaux en PVC renforcé et 10 m<sup>2</sup> de membrane en PP, avec lesquelles les composés d'arôme seraient susceptibles d'interactions. Une étude des phénomènes d'adsorption sur ces matériaux permettrait de vérifier cette hypothèse. Si tel était le cas, nous pourrions conclure que les pertes en composés d'arôme associées au traitement par EO des solutions modèles, sont beaucoup moins importantes que celles liées au phénomène d'adsorption dans les circuits de l'équipement.

L'étude du transfert de la fraction volatile de l'arôme devient assez complexe lorsqu'on en aborde l'aspect quantitatif :

- Les techniques analytiques de dosage des composés volatils présents dans l'espace de tête offrent une précision limitée compte tenu des très faibles concentrations envisagées. Le système d'adsorption-concentration des substances volatiles sur un piège graphite conduit à une méthode sensible et relativement reproductible mais ne permet pas l'emploi d'un étalon interne. La comparaison quantitative des chromatogrammes est ainsi limitée par l'utilisation d'un étalonnage externe beaucoup moins précis. Ce problème d'étalonnage devient particulièrement important dans le cas des jus de fruit dont la complexité des chromatogrammes traduit la présence de substances volatiles nombreuses, dépassant parfois plusieurs centaines. La méthode des ajouts dosés consistant à réaliser l'étalonnage directement sur la solution étudiée en ajoutant un analyte de concentration connue, permettrait probablement d'améliorer la fiabilité des résultats. Une comparaison des spectres par analyse multidimensionnelle contribuerait à rendre l'approche quantitative plus rigoureuse (SHAW *et al.* 1993a).
- Les données bibliographiques concernant l'activité, la pression de vapeur saturante ou la diffusivité des composés d'arôme sont rarement disponibles et encore moins pour des solutions contenant des sels ou des sucres à des teneurs élevées.

Nous avons cependant tenté d'estimer les pressions partielles de deux composés, l'hexanol et l'acétate d'hexyle, données par la relation [1.20] rappelée ci-dessous.

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s \quad [1.20]$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité du composé,  $x_i$  sa fraction molaire et  $P_i^s$  la pression de vapeur saturante du composé pur à l'état liquide et à la même température. La fraction molaire est déduite des mesures expérimentales de concentration par CPG et les grandeurs  $\gamma_i$  et  $P_i^s$  sont extraites de travaux publiés par différents auteurs (tableau IV-8). Les coefficients d'activité ici considérés sont notés  $\gamma_i^\infty$ , et correspondent à un état de dilution infinie dans l'eau à 25°C, sous une pression de référence atmosphérique. L'ester concerné est en fait l'hexanoate d'éthyle, mais nous avons supposé son comportement en solution aqueuse à dilution infinie, proche de celui de l'acétate d'hexyle.

**Tableau IV-8 : Coefficient d'activité à dilution infinie  $\gamma_i^\infty$  et pression de vapeur saturante  $P_i^s$  de l'acétate d'hexyle et de l'hexanol dans l'eau à 25°C.**

Composé volatil	$\gamma_i^\infty$	$P_i^s$ (Pa)
Hexanoate d'éthyle	16195 <sup>(1)</sup> , 18954 <sup>(1)</sup> 14634 <sup>(1)</sup> , 16193 <sup>(2)</sup>	224 <sup>(2)</sup>
Hexanol	609 <sup>(2)</sup> , 792 <sup>(1)</sup> , 645 <sup>(1)(3)</sup>	132 <sup>(2)</sup> , 143 <sup>(4)</sup>

(1) (DUBOIS *et al.* 1995)

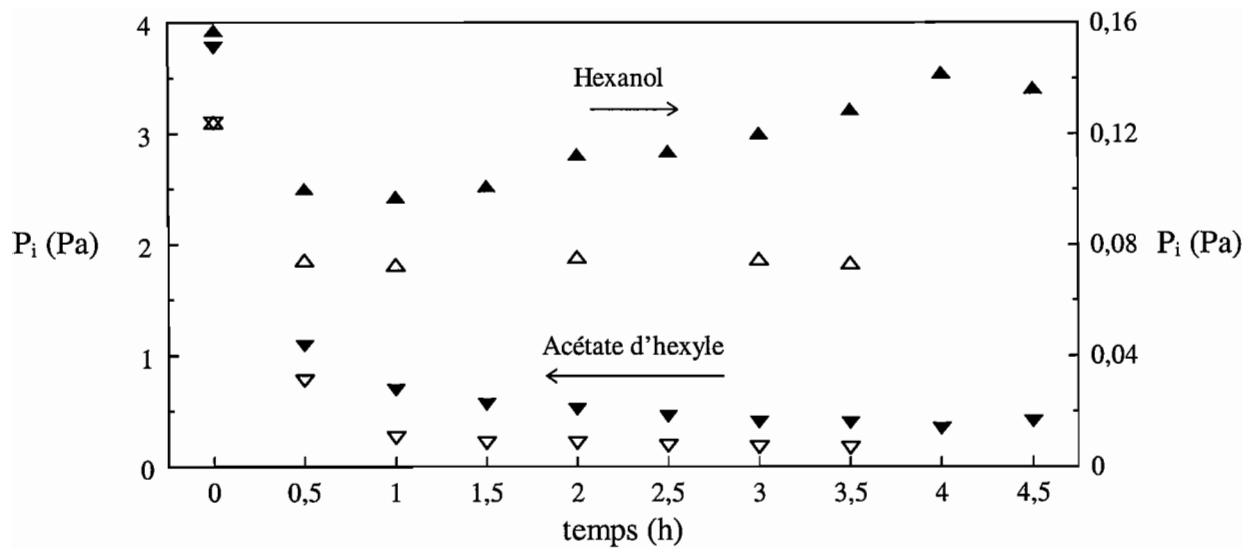
(2) (VOILLEY 1998)

(3) (LEBERT et RICHON 1984)

(4) (SCHWARZENBACH 1993)

Les coefficients d'activité des composés rapportés dans le tableau IV-8 diffèrent en moyenne d'un facteur 26, tandis que leur pression de vapeur saturante est du même ordre de grandeur. Les pressions partielles en hexanol obtenues à partir de la valeur moyenne de ces grandeurs sont sensiblement plus faibles que celles de l'acétate d'hexyle : d'un facteur 3 pour la solution modèle à 15°Bx et 4 pour la solution à 35°Brix (figure IV-6). Ce résultat est inattendu lorsqu'on considère les densités de flux expérimentales rapportées précédemment (tableau IV-3). En effet, à condition de négliger le phénomène de polarisation en concentration, le rapport de densité de flux  $N_i/N_j$  devrait évoluer proportionnellement au rapport de gradient de pression partielle  $\Delta P_i/\Delta P_j$ , à un facteur de masse molaire près  $(M_j/M_i)^{1/2}$ , si l'on suppose un régime de diffusion de Knudsen. Dans les conditions opératoires du pilote, la grandeur  $\Delta P_i$  peut être assimilée à  $P_{if}$ , pression partielle du côté de la solution diluée, dans la mesure où le système de régénération de la saumure conduit à une évaporation quasi totale des composés d'arôme, soit  $P_{ip} \cong 0$ . Cette approximation a du reste été confirmée par des mesures de CPG effectuées sur des échantillons de saumure. Ainsi, le rapport de densité de flux théorique entre les deux composés considérés, donné par la relation [4.1], devrait être proportionnel au rapport de pressions partielles dans la solution diluée, en l'absence de polarisation. Les rapports expérimentaux et théoriques de densité de flux entre l'hexanol et l'acétate d'hexyle sont comparés dans le tableau IV-9.

$$\frac{N_i}{N_j} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \cdot \frac{P_{if}}{P_{jf}} \quad [4.1]$$



**Figure IV-6 :** Evolution de la pression partielle de l'hexanol et de l'acétate d'hexyle au cours de la concentration par EO de solutions modèle à  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  par composé d'arôme, de teneur en soluté soluble  $15^\circ\text{Brix}$  (symbole vide) et  $35^\circ\text{Brix}$  (symbole plein) ; saumure à 42 % p/p en  $\text{CaCl}_2$ ,  $28^\circ\text{C}$ , rapport sucre/acide 4/1.

**Tableau IV-9** : Comparaison du rapport de densité de flux expérimental et théorique obtenu pour l'hexanol (i) et l'acétate d'hexyle (j) lors de la concentration des solutions modèles par EO.

Solution modèle	N <sub>i</sub> /N <sub>j</sub>		(M <sub>j</sub> /M <sub>i</sub> ) <sup>1/2</sup>	P <sub>if</sub> /P <sub>jf</sub> [1.20]
	expérimental	théorique [4.1]		
15°Brix	11,4	0,4	1,2	0,36
35°Brix	3,9	0,3	1,2	0,25

Les rapports de densités de flux expérimentaux sont 13 à 29 fois supérieurs aux rapports théoriques. Une telle différence est surprenante et pourrait s'expliquer par plusieurs éléments : d'une part, les coefficients d'activité utilisés dans ces calculs correspondent à une dilution infinie des deux composés dans l'eau pure et non dans une solution contenant du saccharose et de l'acide citrique en concentration importante. Or, certains auteurs ont montré que l'activité des composés d'arôme en solution aqueuse peut être significativement modifiée par la présence de saccharose dans la solution (cf. I.2.2.a.). En outre, les interactions entre substance d'arôme et macromolécule dépendent à la fois de la nature du constituant volatil et du substrat : si la présence de sucre à 32,2 % p/p n'a pas d'effet sur l'activité de l'octanol (VOILLEY *et al.* 1977), l'activité de l'éthanol, de l'acétate d'éthyle, de l'hexanal et de l'acétate de butyle est multipliée par 5 en présence de saccharose à 70 % p/p (CHANDRASEKARAN et JUDSON KING 1972). Il serait donc nécessaire de connaître les coefficients d'activité des composés d'arôme dans des solutions de composition proche de celle des solutions modèles. Un autre élément d'explication de l'écart entre les rapports de flux théoriques et expérimentaux, tient à l'incertitude associée au dosage par CPG de très faibles teneurs en acétate d'hexyle, à cause de la disparition du composé dans la première heure de la cinétique d'évaporation. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour aller plus loin dans l'interprétation des mécanismes de transfert des composés d'arôme en EO. Enfin, la comparaison des facteurs N<sub>i</sub>/N<sub>j</sub> et P<sub>if</sub>/P<sub>jf</sub> repose sur une hypothèse forte, celle de l'absence de polarisation en concentration.

Qu'il s'agisse de solutions modèles ou de jus de fruits réels, cette étude a permis de mettre en évidence la perte d'arôme lors de la concentration des jus par EO. Ces pertes représentent 55 à 70 % de la concentration initiale en composés d'arôme dans les solutions modèles, pour un facteur de concentration du sucre de 1,8 ; elles s'élèvent à 80 % pour quatre esters présents dans un jus de fruit de la passion concentré d'un facteur 3,4. Dans les produits obtenus par évaporation sous vide avec ou sans récupération d'arôme, les pertes sont en moyenne de 96 % pour 7 composés, avec un facteur de concentration de l'extrait sec soluble



de 2,8. Enfin, c'est sur le produit intermédiaire obtenu par assemblage du rétentat de microfiltration et du perméat concentré par EO que les pertes sont les plus faibles : 45 % en moyenne de la concentration initiale de 3 esters pour un facteur de concentration de l'ESS de 2,6, tandis que les composés terpéniques sont totalement retenus.

Si le dosage de quelques composés d'arôme a permis de quantifier leur évaporation au cours d'un traitement de concentration, il ne permet pas de prédire l'impact de ces pertes sur la qualité organoleptique du concentré. Une analyse sensorielle a été réalisée sur les trois produits EO, EV et MF-EO, indiquant de faibles différences organoleptiques entre les jus reconstitués à base de concentré et les jus d'origine. Mais la variabilité des réponses, aussi bien sur les tests triangulaires que sur les tests de notation témoigne du manque d'entraînement des panélistes à évaluer un jus acide et à percevoir des variations sur un critère isolé. Cependant, le jus reconstitué à partir du perméat concentré par EO se distingue des autres produits par une acidité plus faible et un parfum plus prononcé. Rappelons enfin que les produits utilisés dans cette étude ont subi un traitement thermique de stérilisation avant conditionnement. Il serait donc intéressant de mesurer l'impact relatif des différents traitements appliqués à un jus frais, pasteurisation ou stérilisation, microfiltration et concentration, sur la qualité organoleptique du produit fini.

La combinaison du traitement enzymatique et de la microfiltration, présente un intérêt technique majeur puisqu'elle permet de réduire la viscosité du jus et améliorer ainsi le facteur de concentration du perméat. Cette technique, appelée « cut-back » dans l'industrie, s'est révélée apporter un bénéfice important du point de vue de la rétention d'arôme dans le produit final. Il s'agit probablement du rôle du rétentat contenant la pulpe, à laquelle reste fixée une partie des composés volatils. Certains auteurs ont ainsi montré que même si les petites molécules sont capables de traverser la membrane de microfiltration, la plupart sont retenues par les macromolécules isolées dans le rétentat (YU et CHIANG 1986, YU *et al.* 1986). Yu et Chiang ont ainsi obtenu 90 % de pertes d'arôme dans le perméat concentré par évaporation sous vide mais seulement 30 % pour le jus reconstitué à partir du rétentat et du perméat concentré.

Enfin, une étude récente, menée sur des jus d'orange et de fruit de la passion congelés, microfiltrés et concentrés par EO, a montré le potentiel de cette combinaison de techniques membranaires pour la fabrication de concentrés de haute qualité organoleptique (SHAW *et al.* 1999). Pour les deux jus, orange et fruit de la passion, l'analyse sensorielle basée sur des tests triangulaires conduit à une différence significative entre le jus concentré et le jus initial, tandis que les tests de parité n'ont montré de préférence pour aucun des deux produits. Un panel entraîné sur le jus d'orange a détecté six caractères particuliers sur les produits avant et après

concentration : vert, note fraîche d'orange, fruité/fleuri, essence d'orange, goût de cuit et note terpénique. Bien qu'aucune différence significative n'ait été détectée par les dégustateurs sur les six critères, la note moyenne pour chaque caractère est légèrement inférieure pour le jus concentré par rapport au jus initial.

## **CONCLUSION GENERALE**

---

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail présenté visait à étudier le transfert de matière en évaporation osmotique et à évaluer le potentiel de cette technique pour la concentration de jus de fruits, en particulier de jus de fruits tropicaux. Les résultats et propositions concernant les performances du procédé en terme de densité de flux proviennent des travaux menés sur des solutions modèles eau-saccharose, avec un dispositif de laboratoire optimisé. Les résultats ayant trait à la qualité organoleptique des concentrés sont issus d'expériences réalisées au moyen d'une unité pilote d'EO semi-industrielle, sur des solutions modèles du type jus de fruits et sur des jus réels de fruit de la passion.

Grâce à la conception d'un prototype développé pour les besoins de l'étude, des densités de flux d'évaporation de l'ordre de  $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  ont pu être obtenues. Ces performances sont le résultat de la combinaison de plusieurs facteurs comme l'emploi de saumures de faible activité en eau, d'une membrane très perméable et de conditions de circulation des solutions dans le module, particulièrement favorables au transfert de matière. De telles densités de flux, nettement supérieures à celles rapportées dans la littérature, ouvrent des perspectives intéressantes quant au potentiel de cette technique encore peu développée.

La caractérisation des membranes hydrophobes utilisées en EO s'est révélée délicate. Des analyses physiques visant à observer leur structure ont montré l'inadéquation de certaines caractéristiques fournies par les fabricants. La taille de pore semble faire référence à un seuil de coupure, alors que les membranes d'EO sont choisies essentiellement pour leur aptitude à assurer un transfert de matière en phase gazeuse. La définition de cette grandeur assimilée à un diamètre, repose sur le modèle d'un pore cylindrique, très éloigné de la structure de filaments entrelacés observée par microscopie électronique. L'épaisseur et la porosité spécifiées, correspondent à des valeurs moyennes prenant en compte l'ensemble du matériau membranaire, constitué d'un polymère poreux parfois renforcé par un support. Dans le cas de la membrane composite employée dans l'étude du transfert de solvant, il semble pourtant que la trame support ne participe pas au transfert gazeux, mais contribue plutôt à la résistance au transfert de matière en milieu liquide. La perméabilité théorique de la membrane, établie à partir des modèles de diffusion gazeuse, peut ainsi varier sensiblement selon les valeurs d'épaisseur et de porosité considérées. L'hydrophobicité des membranes employées en EO de solutions aqueuses est un paramètre décisif qui conditionne la viabilité du procédé. Ce caractère, parfaitement défini dans le cas de matériaux lisses, ne peut être facilement extrapolé au cas des polymères poreux. Des mesures d'angle de contact sur deux membranes poreuses nous ont amené à définir une hydrophobicité apparente à partir de l'hydrophobicité du

polymère non poreux. Mais cette grandeur s'est avérée impropre à la caractérisation de la mouillabilité de la membrane poreuse. Enfin, la connaissance de certains paramètres comme la perméabilité aux gaz non condensables de poids moléculaire proche de l'eau, ou la pression d'intrusion de solutions aqueuses de composition spécifique, seraient d'une grande utilité pour l'emploi de membranes organiques macroporeuses en EO. Elle donnerait directement accès à la perméabilité à la vapeur d'eau et à la mouillabilité de la membrane dans les conditions de fonctionnement du procédé.

L'étude de l'influence des variables opératoires sur le transfert de solvant, en l'occurrence l'eau, a permis de hiérarchiser leur importance. La teneur en soluté des solutions semble être le facteur majeur affectant la densité de flux d'évaporation, via l'activité de la saumure d'une part et via la viscosité des solutions de sucre d'autre part : dans les conditions opératoires envisagées, une variation relative de 10 % de la fraction massique en soluté est associée à une variation de flux de 20 à 40 % pour la saumure et de 8 à 90 % pour la solution de saccharose. La vitesse de circulation des solutions a une influence non négligeable traduisant l'importance du phénomène de polarisation en concentration : la densité de flux est doublée lorsque la vitesse de la saumure passe de 0,2 à 1,7 m.s<sup>-1</sup>. Par contre, les limites de pertes de charge du dispositif n'ont pas permis d'estimer l'ampleur du phénomène du côté de la solution de sucre. La température moyenne, qui joue souvent le rôle majeur en DM, passe au deuxième plan dans cette étude, dans la mesure où l'amplitude de la gamme étudiée est restreinte à 15°C, de manière à rester dans la zone des températures compatibles avec le traitement des jus de fruits sensibles à la chaleur. Enfin, la combinaison des forces motrices issues d'un gradient de concentration et de température s'est avérée extrêmement efficace pour améliorer les performances de flux d'évaporation (de 40 à 75 %) , mais uniquement dans le cas de l'eau pure. Une étude plus approfondie prenant en compte les phénomènes de polarisation aussi bien en concentration qu'en température, élargirait probablement les possibilités d'amélioration des performances au cas des solutions visqueuses de saccharose et par conséquent aux jus de fruits.

La connaissance des mécanismes de diffusion qui régissent le transfert gazeux à travers les pores est intrinsèquement liée à celle des paramètres de structure cités précédemment. Le modèle de la diffusion moléculaire est le plus fréquemment utilisé dans la littérature pour décrire le transfert de la vapeur d'eau en EO ou en DM à pression atmosphérique. Ce modèle s'est avéré non approprié pour interpréter les résultats obtenus dans l'étude du transfert de solvant. Sur la base d'hypothèses permettant d'envisager différentes valeurs des paramètres de structure, des simulations numériques de dilution de la saumure dans la couche liquide adjacente à la membrane, nous ont orienté vers un mode de diffusion de type Knudsen. En outre, le mode de dépendance de la résistance globale au

transfert de matière vis-à-vis de la température, prêcherait en faveur de ce régime de diffusion. Les corrélations classiques basées sur le modèle de la couche limite et permettant de prédire les coefficients de transfert en milieu liquide, n'ont pas été d'une grande utilité dans cette étude. La géométrie du module est probablement à l'origine de conditions hydrodynamiques particulières qui demanderaient à être caractérisées en détail. Toutefois, si les modèles de connaissance ne s'appliquent pas à cette géométrie de module, l'utilisation d'un modèle numérique pourrait être envisagée pour prédire les résistances au transfert de matière dans les solutions, en fonction des conditions opératoires.

La deuxième partie de ce travail, consacrée à l'étude du transfert de composés volatils constitutifs de l'arôme des jus de fruits, a mis en évidence le passage de certaines substances d'arôme volatiles à travers la membrane, au cours du traitement par EO. Grâce à une technique analytique combinant l'extraction par espace de tête dynamique, la désorption micro-onde et la séparation par CPG, les pertes en composés d'arôme volatils de solutions modèles et de jus de fruit de la passion ont été estimées entre 55 et 80 % des teneurs initiales, pour un facteur de concentration de l'extrait sec soluble de 1,8 à 3,4. Les phénomènes gouvernant l'EO de ces substances sont délicats à appréhender, d'une part à cause des difficultés analytiques impliquées dans le dosage de concentrations de l'ordre du  $\text{mg.kg}^{-1}$ , et d'autre part du fait du manque de connaissances concernant les propriétés d'activité de ces constituants dans les solutions de sel ou de sucre concentrées.

L'EO a pu être comparée à une technique de concentration plus classique, l'évaporation sous vide. La comparaison de ces deux techniques appliquées à des jus de fruit de la passion pulpeux, a montré l'avantage de l'EO en terme de perte d'arôme volatil, soulignant au passage le peu d'efficacité des systèmes de récupération d'arôme pour les composés envisagés. En revanche, la clarification des jus avant la concentration, par un traitement enzymatique et une microfiltration tangentielle, met en exergue le potentiel de l'EO comme technique douce de concentration de jus de fruits. La concentration du perméat de microfiltration par EO a pu être poussée jusqu'à 47°Brix. Le produit intermédiaire obtenu par assemblage du rétentat de microfiltration et du perméat concentré s'est avéré d'une qualité organoleptique comparable au jus frais d'origine. Les pertes en composés volatils d'arôme dans le produit d'assemblage sont significativement réduites par rapport au jus pulpeux, grâce à l'opération de microfiltration qui semble préserver une partie de l'arôme vraisemblablement retenu dans la pulpe.

Au total, notre travail a permis d'élaborer des méthodes et des outils expérimentaux et théoriques pour l'étude du transfert de matière en EO. Les résultats de cette étude sont pour

certains directement transférables à la concentration de jus de fruits, tandis que d'autres, plus théoriques devraient contribuer à une meilleure compréhension du procédé d'EO.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR 1974. NF V 05-101 Détermination de l'acidité titrable dans les produits dérivés des fruits et des légumes. (Normalisation A.F.d. Ed.), Paris.
- AGASHICHEV S.P. et FALALEJEV D.V. 1996. Modelling temperature polarization phenomena for longitudinal shell-side flow in membrane distillation process. *Desalination*, **108**, 99-103.
- AGASHICHEV S.P. et SIVAKOV A.V. 1993. Modelling and calculation of temperature-concentration polarisation in the membrane distillation process (MD). *Desalination*, **93**, 245-258.
- ALVAREZ S., RIERA F.A., ALVAREZ R. et COCA J. 1997. Permeation of aroma compounds during reverse osmosis concentration of apple juice. *Euromembrane '97 : "Progress in Membrane Science and Technology"*, 23-27 juin, University of Twente, The Netherlands, European Society for Membrane Science and Technology, 465-467.
- ARAKI C. et SAKAKIBARA H. 1991. Changes in the volatile flavor compounds by heating satsuma mandarine (Citrus unshiu Marcov.) juice. *Agric. Biol. Chem.*, **55** (5), 1421-1423.
- BALL F.X., PLANCHE H., FURST W. et RENON H. 1985. Representation of deviation from ideality in concentrated aqueous solutions of electrolytes using mean spherical approximation molecular model. *AIChE Journal*, **31** (8), 1233-1240.
- BALOH T. 1967. Diagramme für wässrige Zuckerlösungen. *Zucker Ind.*, **24**, 668-679.
- BANAT F.A. et SIMANDL J. 1994. Theoretical and experimental study in membrane distillation. *Desalination*, **95** (1), 39-52.
- BANDINI S. et GOSTOLI C. 1992. Ethanol removal from fermentation broth by gas membrane extraction. *Journal of Membrane Science*, **70** (2-3), 119-127.
- BANDINI S. et GOSTOLI C. 1995. Concentrating aqueous solutions by gas membrane extraction. *Euromembrane '95*, Vol. 2, European Society for Membrane Science and Technology, University of Bath, UK, 19-24.
- BANDINI S., GOSTOLI C. et SARTI G.C. 1991. Role of mass and heat transfer in membrane distillation process. *Desalination*, **81**, 91-106.
- BANDINI S., GOSTOLI C. et SARTI G.C. 1992. Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **73** (2-3), 217-229.
- BAUMGARTEN C.M. 1981. A program for calculation of activity coefficients at selected concentrations and temperatures. *Comput. Biol. Med.*, **11** (4), 189-196.

BOHUON P. 1995. Déshydratation-imprégnation par immersion en solutions ternaires : étude des transports d'eau et de solutés sur gel et produits d'origine animale. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 216 p.

BOJINOVA T. 1998. Etude des cinétiques de transfert de composés d'arôme lors de la concentration par évaporation osmotique, Rapport de fin d'études d'Ingénieur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Toulouse.

BROMLEY L.A. 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, **19** (2), 313-320.

BROWN M., KILMER R.L. et BEDIGIAN K. 1993. Overview and trends in the fruit juice processing industry. In *Fruit Juice Processing Technology*, AGScience Inc., Auburdale (US), 1-22.

CABASSUD C., COUFFIN N. et LAHOUSSINE-TURCAUD V. 1998. Membrane distillation for VOC's removal in drinking water production. *Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors*, 2-4 juillet, Cetraro (CS), Italie, 92-95.

CALABRO V. et DRIOLI E. 1996. Polarization phenomena in integrated reverse osmosis and membrane distillation for sea water desalination and waste water treatment. *Desalination*, **108**, 81-82.

CALABRO V., DRIOLI E. et JIAO B.L. 1992. Concentration of orange juice by membrane distillation in integrated membrane systems. *Euromembrane '92*, octobre, Récents progrès en génie des procédés, Vol. 6, Paris, 463-470.

CALABRO V., DRIOLI E. et MATERA F. 1991. Membrane Distillation in the textile wastewater treatment. *Desalination*, **83**, 209-224.

CALABRO V., JIAO B.L. et DRIOLI E. 1994. Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1803-1808.

CASIMIR D.J., KEFFORD J.F. et WHITFIELD F.B. 1981. Technology and flavor chemistry of passion fruit juices and concentrates. In *Advances in Food Research*, Vol. 27 (CHICHESTER M., STEWART Ed.), Academic Press Inc., New York, 243-295.

CASIMIR D.J. et WHITFIELD F.B. 1978. Flavour impact value : a new concept for assigning numerical values for the potency of individual flavour components and their contribution to the overall flavour profile. *Ber. Int. Fruchtsaft-union Wiss. Tech. Komm.*, **15**, 325-347.

CASSIE A.B.D. et BACTER S. 1944. *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546. Cité par FRANKEN 1987.

CERVELLATI A., ZARDI G. et GOSTOLI C. 1998. Osmotic distillation : developments in technology and modelling. *Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors*, 2-4 juillet, Cetraro (CS), Italie, 39-42.

CHANDRASEKARAN S.K. et JUDSON KING C. 1972. Multicomponent diffusion and vapor-liquid equilibria of dilute organic components in aqueous sugar solutions. *AIChE Journal*, **18** (3), 513-520.

CHASSAGNE D. 1996. Les glycosides précurseurs d'arôme du fruit de la passion : étude structurale et hydrolyse enzymatique, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 167 p.

CHEN C.C., BRITT H.I., BOSTON J.F. et EVANS L.B. 1982. Local composition model for the excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I. single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal*, **28** (4), 588-596.

CHEN C.S. 1993a. Physical and rheological properties of juices. In *Fruit Juice Processing Technology*, AGScience Inc., Auburdale (US), 56-82.

CHEN C.S. 1993b. Physicochemical principles for the concentration and freezing of fruit juices. In *Fruit Juice Processing Technology*, AGScience Inc., Auburdale (US), 23-55.

CHEN J.C.P. 1985. *Cane Sugar Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1134 p.

CHIANG B.H. et YU Z.R. 1987. Fouling and flux restoration of ultrafiltration of passion fruit juice. *Journal of Food Science*, **52** (2), 369-372.

CHMIELEWSKI A.G., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., MILJEVIC N.R. et VAN HOOK W.A. 1991.  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  and H/D separation factors for liquid/vapor permeation of water through an hydrophobic membrane. *Journal of Membrane Science*, **60** (2-3), 319-329.

COSTELLO M.J., HOGAN P.A. et FANE A.G. 1997. Performance of helically-wound hollow fiber modules and their application to isothermal membrane distillation. *Euromembrane '97 : "Progress in Membrane Science and Technology"*, 23-27 juin, University of Twente, The Netherlands, European Society for Membrane Science and Technology, 403-405.

COUREL M. 1995. Mise au point d'une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse de solutions modèles du type jus d'orange. Application à l'étude d'un nouveau procédé de concentration : l'évaporation osmotique, Diplôme d'Etudes Approfondies ; Physico-chimie et qualité des bioproduits, INA-PG, Paris.

CUSSLER E.L. 1984. *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, New York, 525 p.

DANN J.R. 1970a. Forces involved in the adhesive process. I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, **32** (2), 302-320.

DANN J.R. 1970b. Forces involved in the adhesive process. II. Nondispersion forces at solid-liquid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **32** (2), 321-331.

DATTA R., DECHAPANICHKUL S., KIM J.S., FANG L.Y. et UEHARA H. 1992. A generalized model for the transport of gases in porous, non-porous, and leaky membranes. I. Application to single gases. *Journal of Membrane Science*, **75**, 245-263.

DAVID V. 1997. Etude du procédé d'évaporation osmotique pour la concentration de jus de fruit de la passion, Diplôme d'Etudes Approfondies, Institut des Sciences et Techniques des Aliments de Bordeaux.

DAVIES J.T. et RIDEAL I.K. 1963. *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York.

DE ANDRES M.C., DORIA J., KHAYET M., PENA L. et MENGUAL J.I. 1998. Coupling of membrane distillation module to a multieffect distiller for pure water production. *Desalination*, **115**, 71-81.

DEBLAY P. 1991. Procédé de déshydratation au moins partielle d'une composition aqueuse et dispositifs pour mettre en œuvre le procédé. Brevet n° 9113013 (22 oct. 1991), FR.

DEBLAY P. 1994a. Un nouveau procédé de concentration de solutions aqueuses : l'évaporation osmotique. *Interfiltra-Intermembrane 94*, Société Française de Filtration, Paris (France), 32-37.

DEBLAY P. 1994b. Un nouveau procédé de concentration de solutions aqueuses : l'évaporation osmotique. *BIOS* (250), 56-57.

DRIOLI E., WU Y. et CALABRO V. 1987. Membrane distillation in the treatment of aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, **33**, 277-284.

DUBOIS C., LUBBERS S. et VOILLEY A. 1995. Revue bibliographique. Interactions arômes autres constituants ; application à l'aromatization. *Ind. Alim. Agr.*, **112** (4), 186-193.

DURHAM R.J. et NGUYEN M.H. 1994. Hydrophobic membrane evaluation and cleaning for osmotic distillation of tomato puree. *Journal of Membrane Science*, **72**, 53-72.

ETIEVANT P.X., MAARSE H. et VAN DER BERG F. 1986. Wine analysis : study and comparison of techniques developed for the study of volatile constituents. *Chromatographia*, **21**, 379-386.

EYRING H. et MARCHI R.P. 1963. Significant structure theory of liquids. *Journal of Chemical Education*, **40** (11), 562-572.

FINDLEY M.E. 1967. Vaporization through porous membranes. *I&EC Process Design and Development*, **6** (2), 226-230.

FOSTER P.J., BURGOYNE A. et VAHDATI M.M. 1997. Membrane distillation in flat plate modules. *Euromembrane '97 : "Progress in Membrane Science and Technology"*, 23-27 juin, University of Twente, The Netherlands, European Society for Membrane Science and Technology, 343.

FRANKEN A.C.M., NOLTEN J.A.M., MULDER M.H.V., BARGEMAN D. et SMOLDERS C.A. 1987. Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **33**, 315-328.

FUJII Y., KIGOSHI S., IWATANI H. et AOYAMA M. 1992a. Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiment. I. Permeability and selectivity through dried hydrophobic fine porous membranes. *Journal of Membrane Science*, **72** (1), 53-72.

FUJII Y., KIGOSHI S., IWATANI H., AOYAMA M. et FUSAOKA Y. 1992b. Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiment. II. Membrane treatment and selectivity increase. *Journal of Membrane Science*, **72** (1), 73-89.

GEANKOPLIS C.J. 1993. *Transport processes and unit operations*, Prentice-Hall International Inc., New Jersey, 921 p.

GENOTELLE J. 1978. *Ind. Alim. et Agr.*, **95**, 747. Cité par MAURANDI 1989.

GLADDEN J.K. et DOLE M. 1953. Diffusion in supersaturated solutions. II. Glucose solutions. *Journal of American Chemistry Society*, **75**, 3900-3904.

GODINO M.P., PENA L., ORTIZ DE ZARATE J.M. et MENGUAL J.I. 1995. Coupled phenomena membrane distillation and osmotic distillation through a porous hydrophobic membrane. *Separation Science and Technology*, **30** (6), 993-1011.

GODINO P., PENA L. et MENGUAL J.I. 1996a. Membrane distillation : theory and experiments. *Journal of Membrane Science*, **121**, 83-93.

GODINO P., PENA L., RINCON C. et MENGUAL J.I. 1996b. Water production from brines by membrane distillation. *Desalination*, **108**, 91-97.

GORE D.W. 1982. Gore-Tex Membrane Distillation. *X<sup>th</sup> Ann. Conf. Water Supply Improvement Association*, Honolulu, 1-10.

GOSTOLI C. et BANDINI S. 1995. Gas membrane extraction of ethanol by glycols : experiments and modelling. *Journal of Membrane Science*, **98**, 1-12.

GOSTOLI C. et SARTI G.C. 1989. Separation of liquid mixtures by membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **41**, 211-224.

GRAPISTE G.H. et LOZANO J.E. 1988. Effect of concentration and pressure on the boiling point rise of apple juice and related sugar solutions. *Journal of Food Science*, **53** (3), 865-868.

GRYTA M., TOMASZEWSKA M. et MORAWSKI A.W. 1997a. Alcohol fermentation facilitated by membrane distillation. *Euromembrane '97 : "Progress in Membrane Science and Technology"*, 23-27 juin, University of Twente, The Netherlands, European Society for Membrane Science and Technology, 348.

- GRYTA M., TOMASZEWSKA M. et MORAWSKI A.W. 1997b. Membrane distillation with laminar flow. *Separation and Purification Technology*, **11**, 93-101.
- HAASE R. et RICHTER J. 1967. Phenomenological coefficients for electrical conduction and diffusion in concentrated electrolyte solutions. *Z. Naturforsch.*, **22** (11), 1761.
- HENRION P.N. 1963. Diffusion in the sucrose + water system. *Trans. Faraday Society*, **60**, 72-74.
- HERNANDEZ A., CALVO J.I., PRADANOS P. et TEJERINA F. 1996. Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method. *Journal of Membrane Science*, **112**, 1-12.
- HERNANDEZ E., CHEN C.S., JOHNSON J. et CARTER R.D. 1995. Viscosity changes in orange juice after ultrafiltration and evaporation. *Journal of Food Engineering*, **25** (3), 385-396.
- HERRMANN K. 1994. Über die Aromastoffe exotischer Obstarten. II. Passionsfrüchte, Guaven, Feijoa. *Flüssiges Obst*, **61** (9), 398-401.
- HERRON J.R., BEAUDRY E.G., JOCHUMS C.E. et MEDINA L.E. 1994. Osmotic concentration apparatus and method for direct osmotic concentration of fruit juices. Brevet n° US 5 281 430 (25 janv 1994), USA.
- HOGAN P.A. 1996. Thermal and isothermal membrane distillation, Thesis of PhD, University of New South Wales, AU, 343 p.
- HUET R. 1973. L'arôme du jus de grenadille. *Fruits*, **28** (5), 397-403.
- IBARZ A., GONZALEZ C. et ESPLUGAS S. 1994. Rheology of clarified fruit juices. III. Orange juices. *Journal of Food Engineering*, **21** (4), 485-494.
- ILANGANTILEKE S.G., RUBRA A.B.Jr. et JOGLEKAR H.A. 1991. Boiling point rise of concentrated Thai tangerine juices. *Journal of Food Engineering*, **15** (3), 235-243.
- ISONO T. 1985. Densities, viscosities and electric conductivities of concentrated aqueous solutions of 31 solutes in the temperature range 15-55°C and empirical equations for the relative viscosity. *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, **61** (53).
- JARIEL O., REYNES M., COUREL M., DURAND N., DORNIER M. et DEBLAY P. 1996. Comparaison de quelques techniques de concentration des jus de fruits. *Fruits*, **51** (6), 437-450.
- JIRARATANANON R. et CHANACHAI A. 1996. A study of membrane fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. *Journal of Membrane Science*, **111**, 39-48.
- JOHNSON R.A., VALKS R.H. et LEFEBVRE M.S.M. 1989. Osmotic Distillation : a low temperature concentration technique. *Australian Journal of Biotechnology*, **3** (3), 206-207-217.

KIMURA S., NAKAO S.I. et SHIMATANI S.I. 1987. Transport phenomena in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **33**, 285-298.

KUMAGAE Y. et ARAI Y. 1993. Extension of Hala's model to correlate isobaric vapor-liquid equilibria containing calcium chloride. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **71** (12), 986-987.

KUMAGAE Y., MISHIMA K., HONGO M., KUSUNOKI M. et ARAI Y. 1992. Effect of calcium chloride on vapor-liquid equilibrium of alcohol-alcohol and alcohol-water binary systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **70**, 1180-1185.

KUNZ W., BENABILES A. et BEN-AIM R. 1996. Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes : a survey of current research and applications. *Journal of Membrane Science*, **121**, 25-36.

LAURENT M. et VUILLERMOZ P.L. 1993. Conductivité thermique des solides. *Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques*, **K420** (3), 1-30.

LAWSON K.W. 1995. Membrane distillation, Thesis of PhD, University of Texas, Austin, USA, 213 p.

LAWSON K.W., HALL M.S. et LLOYD D.R. 1995. Compaction of microporous membranes used in membrane distillation. I. Effect on gas permeability. *Journal of Membrane Science*, **101** (1-2), 99-108.

LAWSON K.W. et LLOYD D.R. 1996a. Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **120**, 111-121.

LAWSON K.W. et LLOYD D.R. 1996b. Membrane distillation. II. Direct contact MD. *Journal of Membrane Science*, **120**, 123-133.

LAWSON K.W. et LLOYD D.R. 1997. Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **124**, 1-25.

LE THANH M., TIBEAUDEAU P., THIBAUT M.A. et VOILLEY A. 1992. Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water. *Food chemistry*, **43** (2), 129-135.

LEBERT A. et RICHON D. 1984. Infinite dilution activity coefficients of n-alcohols as function of dextrin concentration in water-dextrin systems. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **32** (5), 1156-1161.

LEE Y.C et LEE S.H. 1992. Flavor quality of concentrated strawberry pulp with aroma recovery. *Journal of food quality*, **15** (5), 321-332.

LEFEBVRE M.S.M. 1986. Osmotic concentration by membrane. Brevet n° WO 86/03135 (5 juin 1986), AU.

LI D. et NEUMANN A.W. 1992. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, **39**, 299-345.

LIU Y., HARVEY A.H. et PRAUSNITZ J.M. 1989. Thermodynamics of concentrated electrolyte solutions. *Chemical Engineering Communication*, **77**, 43-66.

LOBO V.M.M. 1989. *Handbook of electrolyte solutions*, Vol. 41, Elsevier, Coimbra, Portugal, 2311 p.

LOEILLET D. 1995. Le marché du jus de fruit de la passion, marché erratique cherche régulation. *Fruitrop*, **11**, 8-9.

LYONS P.A. et RILEY J.F. 1954. Diffusion coefficients for aqueous solutions of calcium chloride and cesium chloride at 25°C. *Journal of American Chemistry Society*, **76**, 5216.

MAARSE H. 1991. Introduction. In *Volatile Compounds in Foods and Beverages* (MAARSE Ed.), Marcel Dekker inc., Zeist (NL), 1-39.

MACEDO E.A., SKOVBORG P. et RASMUSSEN P. 1990. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. *Chemical Engineering Science*, **45** (4), 875-882.

MANSOURI J. et FANE A.G. 1998. Membrane development for processing of oily feeds in isothermal membrane distillation. *Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors*, 2-4 juillet, Cetraro (CS), Italie, 43-46.

MAURANDI V. 1989. Mass transfer in pure sucrose solutions. *Zuckerind.*, **114** (12), 976-979.

MAUREL A. 1993. Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle. Considérations théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, Traité génie des procédés. J2I* (édition J71), J 2 790 1-J 2 790 24.

MEDINA B.G. et GARCIA III A. 1988. Concentration of orange juice by reverse osmosis. *Journal of Food Process Engineering*, **10**, 217-230.

MEIER P.C. 1982. Two-parameter Debye-Hückel approximation for the evaluation of mean activity coefficients of 109 electrolytes. *Analytica Chimica Acta*, **136**, 363-368.

MENGUAL J.I., ORTIZ DE ZARATE J.M., PENA L. et VELAZQUEZ A. 1993. Osmotic distillation through porous hydrophobic membranes. *Journal of Membrane Science*, **82** (1-2), 129-140.

MENGUAL J.I. et PENA L. 1997. Membrane distillation. *Current Topics in Colloid & Interface Science*, **1**, 17-29.

MOCK B., EVANS L.B. et CHEN C.C. 1986. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. *AIChE Journal*, **32** (10), 1655-1664.



- MORESI M. et SPINOSI M. 1980. Engineering factors in the production of concentrated fruit juices. I. Fluid physical properties of orange juices. *Journal of Food Technology*, **15**, 265-276.
- MORESI M. et SPINOSI M. 1984. Engineering factors in the production of concentrated fruit juices. II. Fluid physical properties of grape juices. *Journal of Food Technology*, **19**, 519-533.
- MOSHONAS M.G. et SHAW P.E. 1987. Quantitative analysis of orange juice flavors by direct injection gas chromatography. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **35**, 161-165.
- MULDER M. 1992. *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 363p.
- MURRAY K.E., SHIPTON J. et WHITFIELD F.B. 1972. The chemistry of food flavour. I. Volatile constituents of passion fruit, *Passiflora edulis*. *Aust. J. Chem.*, **25**, 1921-1933.
- NAGY S., CHEN C., S et SHAW P., E. 1993. *Fruit juice processing technology*, AGScience Inc., Auburdale (US), 699p.
- NGUYEN Q.T., NINOW J.L. et MARC I. 1991. Modelling of the behaviour of microporous membrane sensors used in the detection of volatile organic solutes in aqueous media. *Journal of Membrane Science*, **59** (3), 249-264.
- NUNEZ A.J., BEMELMANS J.M.H. et MAARSE H. 1984. Isolation methods for the volatile components of grapefruit juice. Distillation and solvent extraction methods. *Chromatographia*, **18**, 153-158.
- OHTA K., HAYANO I., OKABE T., GOTO T., KIMURA S. et OHYA H. 1991. Membrane distillation with fluoro-carbon membranes. *Desalination*, **81**, 107-115.
- OHTA K., KIKUCHI K., HAYANO I., OKABE T., GOTO T., KIMURA S. et OHYA H. 1990. Experiments on sea water desalination by membrane distillation. *Desalination*, **78** (2), 177-185.
- ORTIZ DE ZARATE J.M., GARCIA LOPEZ F. et MENGUAL J.I. 1991. Non-isothermal water transport through membranes. *Journal of Membrane Science*, **56** (2), 181-194.
- ORTIZ DE ZARATE J.M., PENA L. et MENGUAL J.I. 1995. Characterization of membrane distillation membranes prepared by phase inversion. *Desalination*, **100**, 139-148.
- ORTIZ DE ZARATE J.M., RINCON C. et MENGUAL J.I. 1998. Concentration of bovine serum albumin aqueous solutions by membrane distillation. *Separation Science and Technology*, **33** (3), 283-296.
- ORTIZ DE ZARATE J.M., VELAZQUEZ A., PENA L., GARCIA-LOPEZ F. et MENGUAL J.I. 1992. Non-isothermal solute transport through PTFE membranes. *Journal of Membrane Science*, **69** (1-2), 169-177.

PENA L., GODINO M.P. et MENGUAL J.I. 1998a. Evaluation of net membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation systems. *Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors*, 2-4 juillet, Cetraro (CS), Italie, 14-17.

PENA L., GODINO M.P. et MENGUAL J.I. 1998b. A method to evaluate the net membrane distillation coefficient. *Journal of Membrane Science*, **143**, 219-233.

PENA L., ORTIZ DE ZARATE J.M. et MENGUAL J.I. 1992. Membrane distillation : fluxes and steady states. *Euromembrane '92*, octobre, Récents progrès en génie des procédés, Vol. 6, Paris, 405-410.

PENEVA E. 1997. Mise au point d'une méthode d'analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse pour suivre les performances aromatiques du jus de fruit de la passion au cours de la concentration par évaporation osmotique, Rapport de fin d'études d'Ingénieur, Ecole Normale Supérieure de Chimie Toulouse.

RAMTEKE R.S., EIPESON W.E. et PATWARDHAN M.V. 1990. Behaviour of aroma volatiles during the evaporative concentration of some tropical fruit juices and pulp. *J Sci Food Agric*, **50**, 399-405.

RAMTEKE R.S., SINGH N.I., REKHA M.N. et EIPESON W.E. 1993. Methods for concentration of fruit juices : a critical evaluation. *Journal of Food Science and Technology*, **30** (6), 391-402.

RARD J.A. et MILLER D.G. 1979. The mutual diffusion coefficients of NaCl-H<sub>2</sub>O and CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C from Rayleigh interferometry. *Journal of Solution Chemistry*, **8** (10), 701-716.

RINCON C., JANSÁ B., ORTIZ DE ZARATE J.M. et MENGUAL J.I. 1997. Non-linear fluxes in membrane distillation of water-ethylene glycol mixtures. *Euromembrane '97 : "Progress in Membrane Science and Technology"*, 23-27 juin, University of Twente, The Netherlands, European Society for Membrane Science and Technology, 357.

RIVIER C. et VON STOCKAR U. 1997. Predicting selectivity and flux for the separation of azeotropes or other binary mixtures using membrane distillation. *Euromembrane '97 : "Progress in Membrane Science and Technology"*, 23-27 juin, University of Twente, The Netherlands, European Society for Membrane Science and Technology, 314-316.

ROBINSON R.A. et STOKES R.H. 1959. *Electrolyte solutions. The measurement and Interpretation of Conductance, Chemical potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes.*, Butter Worths, London, 559 p.

SAAVEDRA A., BANDINI S. et SARTI G.C. 1992. Separation of VOC from aqueous streams through vacuum membrane distillation. *Euromembrane '92*, octobre, Récents Progrès en Génie des Procédés, Vol. 6, Paris, 199-204.

SALUNKHE D.K., BOLIN H.R. et REDDY N.R. 1993. Concentration of fruit and vegetable juices. In *Storage, Processing and Nutritional Quality of Fruits and Vegetables*, Vol. II (CRC Press Ed.), 126-136.

- SARTI G.C., GOSTOLI C. et BANDINI S. 1993. Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **80**, 21-33.
- SARTI G.C., GOSTOLI C. et MATULLI S. 1985. Low energy cost desalination processes using hydrophobic membranes. *Desalination*, **56**, 277-286.
- SCHNEIDER K., HÖLZ W., WOLLBECK R. et RIPPERGER S. 1988. Membranes and modules for transmembrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **39**, 25-42.
- SCHOFIELD R.W. 1989. Membrane distillation, Thesis of PhD, University of New South Wales, AU, 279 p.
- SCHOFIELD R.W., FANE A.G. et FELL C.J.D. 1987. Heat and mass transfer in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **33**, 299-313.
- SCHOFIELD R.W., FANE A.G. et FELL C.J.D. 1990a. Gas and vapour transport through microporous membranes. I. Knudsen-Poiseuille transition. *Journal of Membrane Science*, **53** (1-2), 159-171.
- SCHOFIELD R.W., FANE A.G. et FELL C.J.D. 1990b. Gas and vapour transport through microporous membranes. II. Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **53** (1-2), 173-185.
- SCHWARZENBACH. 1993. Properties of some organic compounds. <http://www.uc.edu/www/geology/org-cont/refer/PROPERT.HTML>.
- SHAW P.E. 1979. Review of quantitative analysis of citrus essential oils. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **27**, 246-257.
- SHAW P.E., BUSLIG B.S. et MOSHONAS M.G. 1993a. Classification of commercial orange juices types by pattern recognition involving volatile constituents quantified by gas chromatography. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, **41**, 809-813.
- SHAW P.E., NAGY S. et CHEN C.S. 1993b. Chilling, freezing and concentration of fruit juices. In *Fruit Juice Processing Technology*, AGScience Inc., Auburdale (US), 48-51.
- SHAW P.E., LEBRUN M., DORNIER M., DUCAMP M.-N., COUREL M. et REYNES M. 1999. Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices prepared by osmotic evaporation. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, **in press**.
- SHENG J. 1993. Osmotic distillation technology and its applications. *Australian Chemical Engineering Conference*, Vol. 3, 429-432.
- SHENG J., JOHNSON R.A. et LEFEBVRE M.S.M. 1991. Mass and heat transfer mechanisms in the osmotic distillation process. *Desalination*, **80**, 113-121.
- SMOLDERS K. et FRANKEN A.C.M. 1989. Terminology for membrane distillation. *Desalination*, **72** (3), 249-262.

SORRENTINO F., VOILLEY A. et RICHON D. 1986. Activity coefficients of aroma compounds in model food systems. *AIChE*, **32** (12), 1988-1993.

STAPLES B.R. et NUTTALL R.L. 1977. The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298.15K. *J. Phys Chem. Ref. Data*, **6** (2), 385-407.

SUDOH M., TAKUWA K., IIZUKA H. et NAGAMATSUYA K. 1997. Effects of thermal and concentration boundary layers on vapor permeation in membrane distillation of aqueous lithium bromide solution. *Journal of Membrane Science*, **131**, 1-7.

TAMURA M. 1991. New water distillation system incorporating a membrane mist separator. *Desalination*, **80** (2-3), 105-112.

THIJSSSEN H.A.C. 1970. Concentration processes for liquid foods containing volatile flavours and aromas. *Journal of Food Technology*, **5**, 211-229.

THIJSSSEN H.A.C. et OYEN N.S.M.v. 1978. Concentration alternatives for fruit juices : technical economical and quality considerations. International Federation of Fruit Juice Producers, Scientific Technical Commission, Rapport N°16, 87-113.

THIJSSSEN H.A.C. et VAN OYEN N.S.M. 1977. Analysis and economic evaluation of concentration alternatives for liquid foods - Quality aspects and costs of concentration. *Journal of Food Process Engineering*, **1**, 215-240.

THOMPSON D. 1991. The application of osmotic distillation for the wine industry. *The Australian Grapegrowers & Winemakers*, **11** (328), 11-14.

TOMASZEWSKA M. 1993. Concentration of the extraction fluid from sulfuric acid treatment of phosphogypsum by membrane distillation. *Journal of Food Science*, **78** (3), 277-282.

TOMASZEWSKA M. 1996. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation. *Desalination*, **104**, 1-11.

TOMASZEWSKA M., GRYTA M. et MORAWSKI A.W. 1995. Study on the concentration of acids by membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **102**, 113-122.

VAHDATI M.M. et PRIESTMAN G.H. 1994. Reducing boundary layer effects in osmotic distillation. *ICHEME Research Event*, London, 177-179.

VARSHNEY N.N. et BARHATE V.D. 1978. Effect of concentration and vacua on boiling points of fruit juices. *Journal of Food Technology*, **13**, 225-233.

VOILLEY A. 1986. Etude de la mobilité de solutés en milieux aqueux concentrés. Diffusivité et activité de composés volatils, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.

- VOILLEY A. 1998. Conservation des arômes au travers de la formulation de produits riches en sucre. *VIème colloque ALLIANCE 7 - CEDUS : "Formulation et durée de vie des produits riches en sucre"*, Paris, 31-34.
- VOILLEY A., BEGHIN V., CHARPENTIER C. et PEYRON D. 1991. Interactions between aroma substances and macromolecules in a model wine. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, **24** (5), 469-472.
- VOILLEY A. et BETTENFELD M.L. 1985. Diffusion coefficients of volatiles in concentrated solutions. *Journal of Food Engineering*, **4**, 313-323.
- VOILLEY A. et BOSSET J.O. 1986. Nouvelle technique de détermination rapide de la volatilité de composants d'arôme dans des milieux à forte viscosité. *Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie*, **19**, 47-52.
- VOILLEY A. et LE MESTE M. 1985. Aroma diffusion : the influence of water activity and of molecular weight of the other solutes. In *Properties of water in foods in relation to quality and stability* (SIMATOS D. et MULTON J.L. Ed.), Martinus Nijhoff Publishers B.V., The Hague, NL, 357-373.
- VOILLEY A., SIMATOS D. et LONCIN M. 1977. Gas phase concentration of volatiles in equilibrium with a liquid aqueous phase. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, **10**, 45-49.
- WAGNEROWSKI K. 1983. Rationalisation du processus d'épuisement de la mélasse. *APRIA*. Cité par MAURANDI 1989.
- WEAST R.C. 1976. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>ème</sup> ed., CRC Press.
- WHITFIELD F.B. et LAST J.H. 1986. The flavour of passion fruit : a review. In *Progress in essential oil research* (Brunke E.J. Ed.), Walter de Gruyter, Berlin & New York, 3-48.
- WU Y., KONG Y., LIN X., LIU W. et XU J. 1992. Surface-modified hydrophilic membranes in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **72** (2), 189-196.
- WU Y., KONG Y., LIU J., ZHANG J. et XU J. 1991. An experimental study on membrane distillation-crystallization for treating waste water in taurine production. *Desalination*, **80** (2-3), 235-242.
- YAMAMOTO H., TERANO T., NISHI Y. et TOKUNAGA J. 1995. Vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + calcium chloride + ammonium iodide, and + sodium iodide at 298.15K. *Journal of Chemical Engineering Data*, **40**, 472-477.
- YU Z.R. et CHIANG B.H. 1986. Passion fruit concentration by ultrafiltration and evaporation. *Journal of Food Science*, **51** (6), 1501-1505.
- YU Z.R., CHIANG B.H. et HWANG L.S. 1986. Retention of passion fruit juice compounds by ultrafiltration. *Journal of Food Science*, **51** (3), 841-842.

ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., CHMIELEWSKI A.G. et MILJEVIC N.R. 1996. Separation of protium/deuterium and oxygen-16/oxygen-18 by membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, **113**, 337-342.

ZERRES H. et PRAUSNITZ J.M. 1994. Thermodynamics of phase equilibria in aqueous-organic systems with salt. *AIChE Journal*, **40** (4), 676-691.

ZHANG H.L., CHEN G.H. et HAN S.J. 1997. Viscosity and density of H<sub>2</sub>O + NaCl + CaCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O + KCl + CaCl<sub>2</sub> solutions at 298.15K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **42** (3), 526-530.

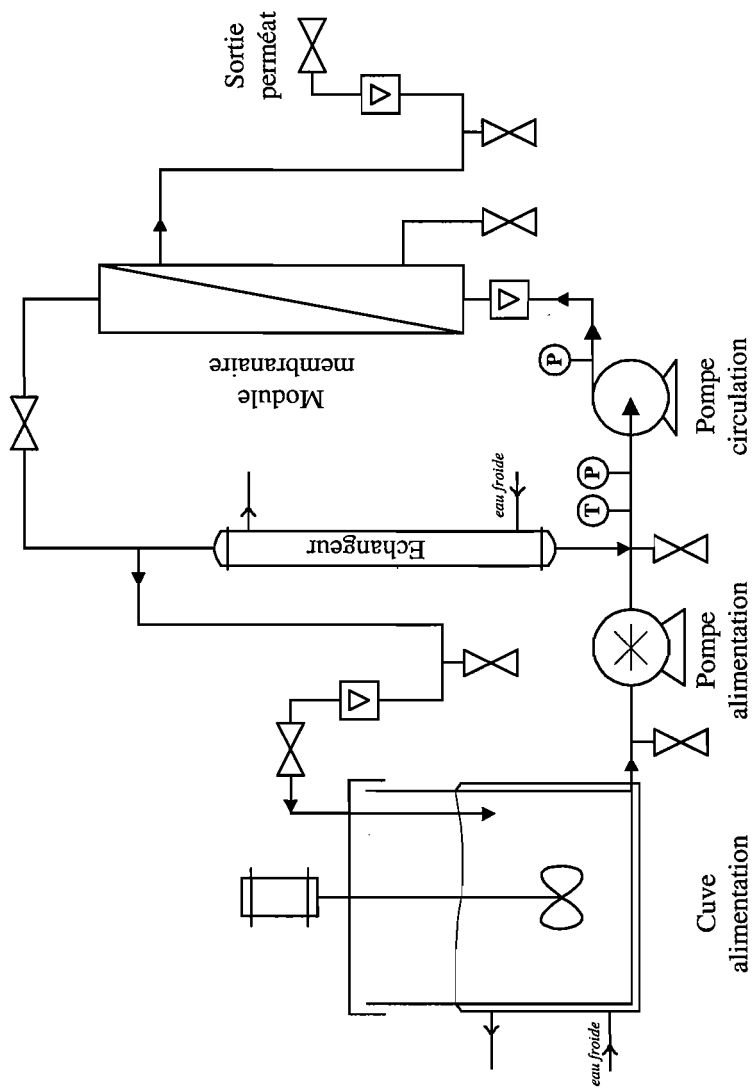
ZHANG Q. et CUSSLER E.L. 1985. Hollow fiber gas membranes. *AIChE*, **31** (9), 1548-1553.

ZISMAN W.A. 1964. Contact angle, wettability and adhesion. *Advanced Chemistry Series*, **43**.

ZOLOTAREV P.P. 1996. On the process of osmotic distillation. *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences*, **58** (5), 574-577.

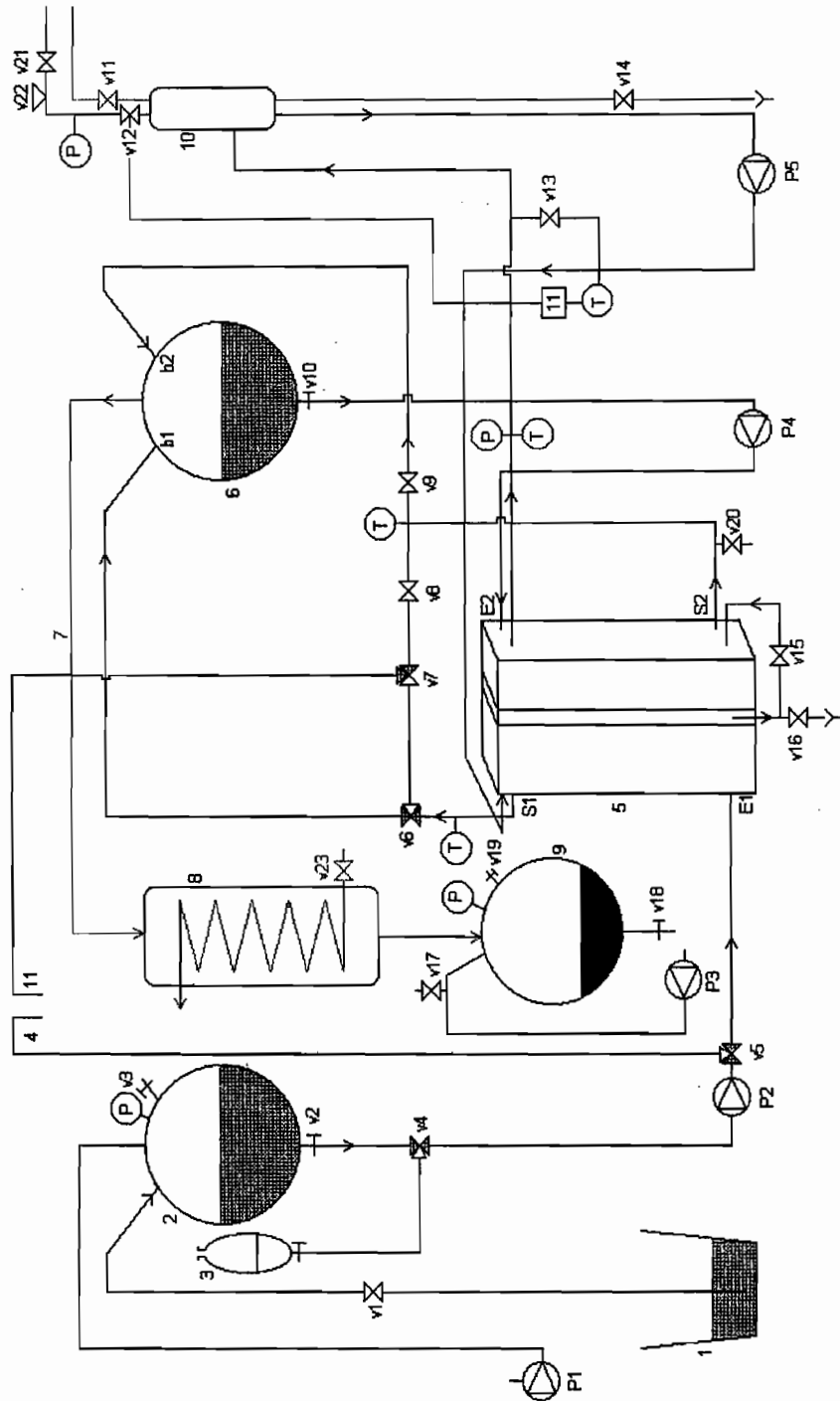
## **ANNEXES**

---



*Annexe 1: Schéma de l'installation pilote de microfiltration tangentielle.*





Annexe 2: Schéma de l'évaporateur sous-vide.

## *Annexe 2 (suite) : Légende du schéma de l'évaporateur sous vide*

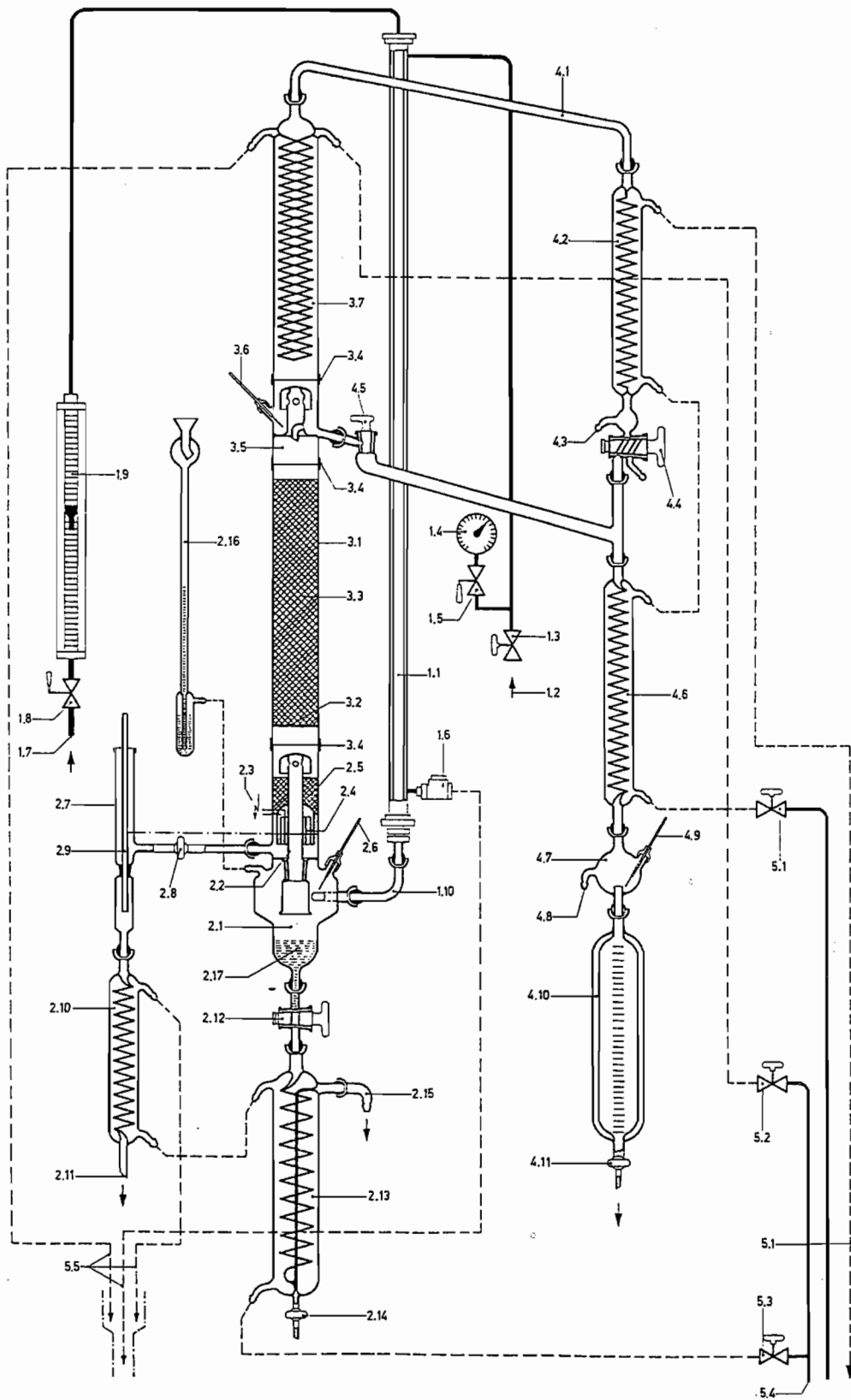
1. Bac d'alimentation en jus
2. Ballon de désaération
3. Ballon annexe
4. Tube de sortie directe du désaérateur
5. Echangeur à plaque
6. Ballon de concentration
7. Tube en verre de fuite des vapeurs
8. Condenseur à circulation d'eau froide
9. Ballon de récupération des condensats
10. Ballon d'admission de la vapeur (inox)
11. Régulateur discontinu de la température du fluide chauffant

### ***Pompes :***

- P1. Pompe à vide pour la désaération
- P2. Pompe péristaltique de circulation (passage du ballon 2 au ballon 6)
- P3. Pompe à vide à anneau liquide
- P4. Pompe de circulation (boucle de concentration)
- P5. Pompe de circulation de l'eau chaude

### ***Vannes :***

- v1. Vanne d'alimentation
- v3. Casse vide
- v4 à 7. Vanne trois voies en T
- v11. Vanne d'arrivée d'eau froide dans le ballon 10
- v12. Electrovanne contrôlée par le régulateur discontinu (11)
- v14. Vanne de vidange du ballon d'eau chaude
- v18. Robinet pour la récupération des condensats
- v19. Casse vide
- v20. Vanne de prélèvement sur le circuit jus
- v21. Vanne d'entrée de la vapeur
- v22. Vanne de réglage de la pression d'entrée de vapeur (à ressort)
- v23. Vanne d'alimentation du condenseur en eau froide



## Légende

### 1. Eléments de base de l'évaporation

- 1.1 évaporation
- 1.2 conduit de vapeur
- 1.3 robinet de vapeur
- 1.4 manomètre
- 1.5 robinet de manomètre
- 1.6 purgeur des produits condensés
- 1.7 conduit de jus
- 1.8 robinet d'alimentation en jus
- 1.9 rotamètre
- 1.10 pièce de jonction coudée

### 2. Séparateur

- 2.1 base du séparateur
- 2.2 sortie des substances volatiles
- 2.3 connexion des électrodes 220 V/10 A
- 2.4 électrodes plongeantes
- 2.5 anneaux de remplissage
- 2.6 thermomètre (0 à 150° C)
- 2.7 tube de niveau
- 2.8 robinet pour les effluents de la colonne
- 2.9 tube réglable
- 2.10 réfrigérant à eau
- 2.11 sortie des effluents de la colonne
- 2.12 robinet de sortie pour les jus de fruits
- 2.13 réfrigérant pour les jus de fruits
- 2.14 robinet de vidange
- 2.15 sortie des jus de fruits
- 2.16 monomètre du séparateur
- 2.17 niveau du jus désaromatisé

### 3. Colonne de fractionnement

- 3.1 Colonne de fractionnement
- 3.2 Plaque de base
- 3.3 anneaux Qire Septa Ø 4 x 3
- 3.4 joint OR 179
- 3.5 tête de colonne
- 3.6 thermomètre (0 à 150° C)
- 3.7 Condenseur à reflux

### 4. Récupération des arômes

- 4.1 tube de jonction
- 4.2 réfrigération pour les gaz non condensables
- 4.3 sortie des gaz non condensables
- 4.4 robinet à 2 voies
- 4.5 robinet et tube pour la sortie des arômes
- 4.6 réfrigérant des arômes
- 4.7 récipient intermédiaire
- 4.8 aération
- 4.9 thermomètre (0 à 100° C)
- 4.10 Dewar pour la réception des arômes
- 4.11 robinet de vidange pour les arômes

### 5. Système de réfrigération

- 5.1 entrée et sortie d'eau glacée
- 5.2 robinet de réglage pour le circuit d'eau glacée (circuit 2)
- 5.3 robinet de réglage pour le circuit d'eau glacée (circuit 3)
- 5.4 entrée d'eau pour la réfrigération
- 5.5 sorties

Annexe 3 : Schéma du récupérateur d'arômes.

## RESUME

L'évaporation osmotique (EO) est une technique récente permettant de concentrer des solutions aqueuses fragiles, à température ambiante et à pression atmosphérique. Le principe repose sur l'extraction en phase vapeur des composés volatils, avec une membrane macroporeuse hydrophobe et une solution saline très concentrée. Des densités de flux élevées sont obtenues grâce à un module plan, optimisé sur les conditions de circulation des fluides et l'utilisation de la surface membranaire. L'étude du transfert de solvant est menée sur des solutions modèles eau-saccharose concentrées sur un prototype de laboratoire où sont contrôlées concentration, vitesse de circulation et température des solutions. L'effet majeur sur la densité de flux de vapeur provient de la teneur en soluté qui agit par l'intermédiaire de l'activité de la saumure et de la viscosité des solutions sucrées. La modélisation des transferts en milieu gazeux suppose une connaissance précise de la structure membranaire. La mesure de caractéristiques structurales et d'angles de contact sur la membrane utilisée montre que la définition classique de ces paramètres est peu adaptée à l'EO, et rend difficile l'interprétation des mécanismes de diffusion gazeuse. La polarisation en concentration côté saumure devient importante aux faibles vitesses de circulation. L'estimation de la résistance au transfert de matière des liquides, non prévisible par les corrélations classiques de nombres adimensionnels, suppose l'élaboration d'un modèle spécifique à l'hydrodynamique du module. Le passage des composés d'arôme de solutions modèles à travers les fibres creuses d'une unité pilote d'EO est mis en évidence grâce à une méthode de CPG. Les pertes d'arôme de jus de fruit de la passion au cours de la concentration sont significativement moins importantes en EO qu'en évaporation sous vide. Enfin le couplage de l'EO avec la microfiltration tangentielle aboutit à un produit de concentration intermédiaire de qualité proche du jus initial.

**Mots clés :** évaporation osmotique, concentration, membrane poreuse hydrophobe, transfert de matière, diffusion, jus de fruits.

### **ABSTRACT : MASS TRANSFER STUDY IN OSMOTIC EVAPORATION ; APPLICATION TO FRUIT JUICE CONCENTRATION**

Osmotic evaporation (OE) is a new membrane technique allowing to concentrate fragile aqueous solutions at ambient temperature and atmospheric pressure. The principle is based on the extraction in vapour phase of the volatile components, with a macroporous hydrophobic membrane and a hypertonic salt solution. High mass fluxes are obtained by using a new membrane module optimised on fluid circulation conditions and membrane surface utilisation. The solvent mass transfer is studied on binary water-sucrose solutions concentrated by means of a laboratory scale prototype where solution concentration, fluid circulation speed or temperature are controlled. The main effect on water flux comes from solute content, acting via water activity in the brine and viscosity in the sugar solution. Modelling vapour transport in porous media supposes a detailed knowledge of the membrane structure. The measurement of some structural parameters and contact angles on the studied membrane shows that the classical definition of such parameters is not appropriate for OE applications, and makes difficult the interpretation of the gaseous diffusive mechanisms. Concentration polarisation in the brine side becomes important at low circulation speed. An estimation of the mass transfer resistance in the liquids is not possible by using the classical correlations of dimensionless numbers, and implies the elaboration of a model specifically designed for the module hydrodynamics. The transfer of aroma compounds from model solutions across the hollow fibres of a pilot scale OE equipment, is evaluated by a GC method. The aroma loss quantified during passion fruit juice concentration is significantly lower for OE than vacuum evaporation. Finally, OE can be combined with microfiltration to prepare products of intermediate concentration degree which quality is comparable to the initial fruit juice.

**Key words :** osmotic evaporation, concentration, hydrophobic porous membrane, mass transfer, diffusion, fruit juices.