ANNÉE 2013

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : CHIMIE

Ecole doctorale : Sciences De La Matière

présentée par

Ndéye Wemsy Diagne

préparée à l'unité de recherche
« Institut Sciences Chimiques de Rennes » UMR CNRS 6226
Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés, SPM

Le nettoyage : une étape clef pour une production durable par procédé à membrane. Réflexion sur le lien entre conditions de production et nettoyabilité de membranes PES de l'industrie laitière !

Thèse soutenue à Rennes

Le 12 Décembre 2013

devant le jury composé de :

Christel Causserand
Professeur, LGC Toulouse / Rapporteur

Pascal Dhulster
Professeur, ProbioGEM Lille / *Rapporteur*

Géneviève Gésan-Guiziou
Directrice de Recherche INRA, STLO Rennes / Présidente

Estelle Lifran
Ingénieur R&D SOREDAB / Examinateur

Lydie Paugam
Maitre de Conférences, ISCR Rennes / Co-encadrante

Murielle Rabiller-Baudry
Professeur, ISCR Rennes. / D*irectrice de thèse*

Remerciements

« *Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles* » Marie Curie.

Trois ans, c'est long mais c'est excessivement court également. J'ai encore le souvenir du début de cette thèse, de mes débuts encore hésitants, tâtonnants, à chercher comment mener à bien ce travail et comment en faire un projet ambitieux, original. Mais j'ai encore plus conscience de l'euphorie, la pression de la fin où l'on a plein de nouvelles idées qui germent mais sans pour autant pouvoir les mener à terme. Car c'est un travail harassant, qui demande de la motivation, de l'investissement et surtout l'amour du travail bien fait, comme me l'a très souvent dit Murielle Rabiller-Baudry. Alors aujourd'hui, je ressens de la satisfaction et de la fierté à mettre le point final à ce travail.

Mais tout ceci n'aurait certainement pas pu être possible sans un financement. Alors mes remerciements vont évidemment tout d'abord à la Région Bretagne pour son soutien financier dans le cadre de ces travaux de thèse et à travers ce financement de reconnaître l'intérêt d'un tel sujet.

Je remercie chaleureusement Murielle Rabiller-Baudry pour son encadrement et pour toute son énergie tout au long de ce travail et plus particulièrement lors des corrections de ce manuscrit. Je la remercie bien sûr de m'avoir recrutée et de m'avoir enrichie humainement et scientifiquement, grâce à toutes les critiques, et discussions, parfois bien houleuses, que j'ai pu avoir avec elle.

Je remercie Lydie Paugam pour les nombreuses discussions qui ont fait avancer ce travail, ses corrections et également suggestions lors de la rédaction d'articles et du rapport final de thèse, je salue également sa joie de vivre et sa bonne humeur si agréables au quotidien.

Je remercie Géneviève Gésan-Guiziou pour avoir accepté de présider ce jury de thèse et aussi pour toutes les discussions scientifiques menées dans le cadre du projet ANR-PNRA-Ecoprom, ainsi que tous les membres du consortium Ecoprom rencontrés dans le cadre de ce projet.

Je remercie Christel Causserand et Pascal Dhulster pour avoir rapporté ce travail et pour leurs questions et remarques lors de la soutenance de thèse.

Je remercie également Estelle Lifran pour sa participation au jury de thèse et son intérêt manifeste pour ce travail, même si ses obligations professionnelles l'ont empêché de pouvoir assister à la soutenance.

Mes remerciements vont également à :

- Béatrice Balannec, Anthony Szymczyk, Jean Luc Audic, Thierry Renouard de l'équipe (CIP UMR 6226), pour leurs remarques et suggestions constructives lors des séminaires de laboratoire.

- David Delaunay pour m'avoir initiée aux mesures de tension superficielle et avoir été aussi patient durant toutes les manipulations.

- Francis Gouttefangeas du CMEBA de Rennes 1 (service commun de microscopie) pour toutes les mesures EDX réalisées avec sourire et gentillesse.

Je remercie le groupe « membrane » pour la bonne ambiance qui règne dans ce laboratoire, je n'oublie pas tous les thésards, « compagnons d'infortune », qui ont défilé durant ces trois ans : Ghassan, Jihane, Houda, Haochen, Adel, Yonis, Idil sans oublier Cindy que je remercie particulièrement pour m'avoir beaucoup aidée dans les mesures d'angle de contact et les notions sur le vieillissement des matériaux membranaires et avec qui j'ai passé de très bons moments. Je remercie également tous les stagiaires que j'ai eu à côtoyer : Tackoua, Martin, Antoine, Lizeth et plus particulièrement Aude et Dorian pour avoir réalisé avec rigueur et motivation les travaux sur le vieillissement et les autopsies des modules spiralés que j'ai intégrés dans mon travail.

Je remercie les différents personnels du département Chimie de l'IUT de Rennes et plus particulièrement les enseignants qui m'ont accueillie pour des vacations de travaux pratiques. Je tiens particulièrement à remercier Marie Christine Hautbois qui m'a chaleureusement accueillie lors de mes nombreuses séances d'acquisitions de spectres IR.

Je tiens à remercier tous mes collègues doctorants de l'Université ainsi que tous mes amis sénégalais de Rennes qui m'ont apportée leur soutien dans les moments difficiles.

Et enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude envers ma famille pour m’avoir portée durant ces années, mon père pour m’avoir transmis l’amour de la science et qui m’a toujours guidée dans mes choix de carrière, ma mère qui m’a toujours poussée à aller au bout de mes rêves et ambitions, et mes frères et sœur pour avoir contribué à faire de moi ce que je suis aujourd’hui.

Sommaire

Introduction Générale *1*

Chapitre I : Bibliographie

I Eco-conception d'un procédé, Analyse de Cycle de vie *7*

I.1 Le développement durable cadre d'analyse pour l'évaluation environnementale 7
I.1.1 Introduction 7
I.1.2 Impact du développement durable sur les productions industrielles 8
I.2 Eco-conception de procédés/produits: aspects théoriques 10
I.2.1 Notions de base 10
I.2.2 Outil de quantification de l'impact environnemental : l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) 11

II Colmatage et nettoyage des membranes *15*

II.1 Filtrations membranaires en industrie laitière 15
II.2 Le colmatage des membranes 17
II.3 Le nettoyage des membranes 22
II.3.1 Objectifs et définitions 23
II.3.2 Séquences classiques de nettoyage 24
II.4 Evaluation de l'efficacité du nettoyage: caractérisations physico-chimiques de l'état de surface d'une membrane 25
II.4.1 FTIR-ATR 26
II.4.2 Angle de contact et tension de surface 27
II.4.3 Analyse élémentaire SEM-EDX 31
II.5 Cinétique du nettoyage des membranes 32
II.6 Synthèse bibliographique sur les effluents globaux de l'industrie et leur stratégie de recyclage/réutilisation 33
II.6.1 Origine et caractéristiques des effluents globaux 34
II.6.2 Traitement des effluents globaux par les procédés à membranes 35

III Conclusion de la bibliographie *40*

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Généralités sur les procédés membranaires *44*

I.1 Différents procédés membranaires 44
I.1.1 Microfiltration 45
I.1.2 Ultrafiltration 46
I.1.3 Nanofiltration 46
I.1.4 Osmose inverse 46
I.2 Matériaux membranaires (média filtrant sélectif) 47
I.3 Grandeurs caractéristiques et modes de filtration 51
I.3.1 Pression transmembranaire 51
I.3.2 Flux, perméabilité et résistance hydraulique de la membrane 51
I.3.3 Rétention et seuil de coupure de la membrane 52

I.3.4 Mécanismes de transfert 52
I.3.5 Facteurs limitant le transfert de matière 53
I.4 Configuration des modules 56
I.4.1 Module plan 56
I.4.2 Module spiralé 57

II. Ultrafiltration : données expérimentales *60*

II.1 Membrane 60
II.2 Pilotes 60
II.2.1 Pilote plan d'ultrafiltration 60
II.2.2 Pilote d'ultrafiltration spiralé 63

III. Nanofiltration : données expérimentales *65*

III.1 Membrane 65
III.2 Pilote de NF 65
III.2.1 Description 65
III.2.2 Protocole 66

IV. Exploitation des résultats de filtration *66*

IV.1 Facteur de réduction volumique 66
IV.2 Détermination des résistances hydrauliques des membranes 67
IV.3 Détermination des flux critique et limite 68

V Fluides et solutions utilisés *69*

V.1 Généralités sur le lait 69
V.1.1 Composition moyenne du lait de vache 69
V.2 Lait entier 71
V.3 Lait demi écrémé 72
V.4 Lait écrémé 72
V.5 Eau déminéralisée 72
V.6 Solutions de nettoyage des membranes d'UF 72
V.6.1 Solutions simples sans DCO ajoutée 72
V.6.2 Détergent alcalin formulé commercial 73
V.6.3 cocktails pour NEP enzymatique 73
V.6.4 Hydrolysats de matières laitières 74

VI Caractérisations physico-chimiques des membranes *75*

VI.1 FTIR-ATR: dosages des protéines à la surface des membranes 75
Ces analyses permettent en particulier d'évaluer la propreté chimique des membranes. 75
VI.1.1 Acquisition des spectres FTIR-ATR 75
VI.1.2 Dosage des protéines à la surface des membranes d'UF en PES 75
VI.2 Angle de contact et détermination des composantes de tension de surface 77
VI.2.1 Mesures de l'angle de contact 77
VI.2.2 Détermination des composantes de tension de surface 77
VI.3 Tension superficielle des solutions de nettoyage 78
VI.4 Micro-analyse par SEM- EDX 80

Chapitre III : Eco-conception d'un procédé global complexe : Application au programme ANR-PNRA-ECOPROM

I Projet ANR-PNRA-ECOPROM..... *82*

II Réflexion sur la gestion du site 1..... *88*

II.1 Bilan des pratiques industrielles sur site analogue au site 1 et besoins identifiés en eau 89
II.1.1 Bilan matière global (Figure III.1 a)..... 89
II.1.2 besoins en eau..... 92
II.2 Bilan matière du NEP 1 centralisé..... 92
II.2.1 Bilan..... 92
II.2.2 Optimisation et recyclage classiques..... 92
II.2.3 Limitation des renouvellements des solutions de NEP..... 93
II.2.4 Limitation des consommations énergétiques du NEP..... 93
II.3 Bilan matière des NEP membranes simple passages site 1 (S-NEP)..... 94
II.3.1 Membrane céramique de MF (S-NEP2, Figure III.3 b)..... 94
II.3.2 Membrane PES d'UF (S-NEP3, Figure III.3 c)..... 96
II.3.3 Membrane Polyamide d'OI (S-NEP4, Figure III.4)..... 97
II.4 Réflexion sur la rationalisation de la gestion de l'eau: réutilisation de l'osmosat sur le site *1* 97

III Réflexion sur le NEP des membranes du site 2..... *98*

III.1 Nettoyage des membranes d'UF de lactosérum en milieu acide citrique sur le site 2 (S-NEP5)..... 98
III.2 Etude modèle du colmatage membrane plane PES 5-10 kg.mol^{-1} en présence d'acide citrique et de protéines..... 99
III.2.1 choix de la solution modèle à ultrafiltrer..... 99
III.2.2 colmatage de membranes planes PES 5-10 kg.mol^{-1}..... 99

IV Conclusion..... *100*

Chapitre IV : Commentaire sur une utilisation simplifiée de la démarche ACV

I Présentation du logiciel Bilan Produit..... *104*

II Description du système étudié..... *105*

II.1 Système initial..... 105
II.2 Système simplifié..... 108

III Scénario de référence *111*

III.1 définition de l'unité fonctionnelle..... 111
III.2 Impacts de la « phase de production » (UF de lait écrémé)..... 111
III.3 Impacts de la phase de NEP..... 113
III.4 Impacts de la fin de vie des matériaux..... 115

III.5 Discussion sur l'impact relatif des différentes phases 116

IV Etude paramétrique sur les étapes de rinçages à l'eau au cours du NEP *118*

IV.1 Variation de la qualité de l'eau 118
IV.2 Variation de la durée des inter-rinçages..... 124

V Utilisation de la démarche d'ACV pour un scénario avec modification de la durée du NEP alcalin *125*

VI Effet de la suppression de l'étape acide sur l'impact environnemental du NEP *127*

VII Conclusion sur la démarche d'ACV simplifiée..... *130*

<u>Chapitre V</u>: <u>Impacts du choix des détergents sur l'étape de nettoyage</u>

I Incidence du nettoyage acide et alcalin sur la nettoyabilité effective de membranes PES d'ultrafiltration de lait écrémé *135*

I.1 Résultats et discussion 135
I.1.1 Rinçage à l'acide nitrique 135
I.1.2 Effet de l'acide nitrique sur le dépôt protéique 135
I.1.3 Effet de l'acide nitrique sur le flux 136
I.1.4 Effet des nitrates à pH acide sur le flux 137
I.1.5 Effet du pH des nitrates sur la membrane colmatée de protéines..... 138
I.1.6 L'étape d'acide nitrique pour nettoyer une membrane en PES colmatée par du lait écrémé 139
I.1.7 Sur la base d'analyse de flux seulement, l'étape d'acide nitrique induit en erreur sur l'efficacité nettoyante réelle 139
I.1.8 L'acide nitrique induit en erreur sur l'efficacité réelle du nettoyage enzymatique 140
I.2 Conclusion sur le rôle de HNO_3 141

II Utilisation des produits de dégradation du lait comme solutions de nettoyage..... *142*

II.1 Etude des performances de perméat de la NF et de l'UF pour le NEP de membrane spirale d'UF 144
II.1.1 La solution de NEP..... 144
II.1.2 Colmatage de la membrane spirale HFK-131 par du lait écrémé 144
II.1.3 Etape de NEP par le perméat de NF et d'UF 144
II.2 Influence de la teneur en crème initiale sur l'efficacité de l'ultrafiltrat d'hydrolysat.. 147
II.3 Cycles production / NEP sans retraitements intermédiaires des solutions de NEP 150

II.4 Conclusion sur l'étude des performances d'hydrolysats de lait comme solution de nettoyage 154

III Conclusion *156*

Chapitre VI : Relation entre conditions de production et hydrodynamique du colmatage : Ultrafiltration de fluide alimentaire fortement comatant : flux limite, flux critique/seuil et nettoyabilité d'une membrane polymère

I Introduction *160*

II Experimental *162*

II.1 Analytical tools 163

III Results and discussion *163*

III.1.The critical flux is of threshold form: 164
III.2. Efficiency of standard cleaning in place depends on the TMP of the fouling step 168
III.2.1 Hydraulic cleanliness 168
III.2.2 Chemical cleanliness 170

IV Conclusion *178*

Chapitre VII : Effet de l'hydrodynamique lors de l'étape de production sur la nettoyabilité effective des membranes PES sur un module spiralé d'ultrafiltration

I INTRODUCTION *182*

II Experimental *184*

II.1 Solutions 184
II.2. Membrane and ultrafiltration loops 184
II.3 UF with the spiral membrane 187
II.4 UF with the flat membranes 188
II.5 Determination of the limiting and critical/threshold fluxes 189
II.6. Cleaning in place procedures and evaluation of their efficiencies 189
II.6.1. CIP procedures 189
II.6.2 Flux recovery and hydraulic cleanliness 189
II.6.3 Kinetic of the hydraulic cleanliness recovery 190
II.6.4 Quantification of residual proteins and chemical cleanliness 190

III RESULTS AND DISCUSSION *191*

III.1. Fouling 191
III.1.1 Hydraulic characterization 191
III.1.2 Physico-chemical characterization 192
III.1.3. Discussion on the possible origin of fouling distribution 198
III.2. Cleaning at 2 bar and 0.3 $m.s^{-1}$ 203
III.2.1 Hydraulic characterization 203
III.2.2 Kinetic of cleaning 207

IV CONCLUSION *211*

Conclusion Générale……...213

Références Bibliographiques…….218

Liste des travaux publiés

Publications internationales avec comité de lecture

- Diagne N.W., Rabiller-Baudry M., Paugam L., 2013, On the actual cleanability of polyethersulfone membrane fouled by proteins at critical or limiting flux. *J. Membr. Sci.*, 425, 40-47.

- Paugam L., Delaunay D., Diagne N.W., Rabiller-Baudry M., 2013, Cleaning of skim milk PES ultrafiltration membrane: On the real effect of nitric acid step. *J. Membr. Sci.*, 428, 275-280.

Publications nationales avec comité de lecture

- Rabiller-Baudry M., Diagne N.W., 2011, Ultrafiltration de fluide alimentaire fortement colmatant : flux limite, flux critique, et nettoyabilité d'une membrane polymère. XIIIe congrès de la Société Française des Génies des Procédés, 29 Novembre- 1 Décembre 2011, Lille – Récents Progrès en Génie des Procédés Numéro 101-2011 (6 pages).

- Rabiller-Baudry M., Lebordais D., Diagne N.W., 2013, La cartographie du colmatage dans une membrane spirale comme outil expérimental d'études de profils de vitesse. XIVe congrès de la Société Française des Génies des Procédés, 8- 10 Octobre 2013, Lyon- Récents Progrès en Génies des procédés Numéro 104-2013 (6 pages).

- Rabiller-Baudry M., Diagne N.W., Paugam L., 2013, Réflexion sur l'étape de nettoyage en place d'une membrane d'ultrafiltration de l'industrie laitière à partir d'une ACV simplifiée, XIVe congrès de la Société Française des Génies des Procédés, 8- 10 Octobre 2013, Lyon- Récents Progrès en Génies des procédés Numéro 104-2013 (6 pages).

Actes de congrès nationaux sans comité de lecture

- Diagne N.W., Rabiller-Baudry M., 2011, Ultrafiltration de fluide alimentaire fortement colmatant : flux limite, flux critique et nettoyabilité d'une membrane polymère. XVIIe Colloque National de la Recherche dans les IUT, Cherbourg-Octeville, France, 8-10 juin 2011 (8 pages).

Communications orales internationales avec actes

- Diagne N.W., Rabiller-Baudry M., 2012, Limiting and critical fluxes versus cleanability of a polyethersulfone membrane of skim milk ultrafiltration. 11th World Filtration Congress (WFC), April 16-20, 2012, Graz (Austria) + acte de congrès (6 pages).

Communications orales internationales

- Rabiller-Baudry M., Diagne N.W., 2012, Cleanability versus limiting and critical fluxes of a polyethersulfone membrane of skim milk ultrafiltration, Euromembrane, September 23-27, 2012, London (United Kingdom).

Communications internationales par affiches

- Diagne N.W., Rabiller-Baudry M., 2012, Ultrafiltration of fluid leading to a severe fouling by proteins: limiting flux, critical flux versus cleanability of a polyethersulfone membrane. International Congress on membrane Process (ICOM), July 23-29, 2011, Amsterdam (NL).

  tu peux ajouter les communications de ICOM 2014 aussi

Communications nationales par affiches

- Diagne N.W., 2011, Ultrafiltration de fluide alimentaire fortement colmatant : flux limite, flux critique et nettoyabilité d'une membrane polymère. Journée des doctorants de l'ED-SDLM de l'Université de Rennes 1 du 12 Janvier 2011 (France).

Liste des abréviations

ACV : Analyse de Cycle de Vie

BaM : Bioréacteur à Membrane

CMC : Concentration Micellaire Critique

CMED : Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DD : Développement Durable

ERI : Eaux Résiduaires Industrielles

FRV : Facteur de Réduction Volumique

FTIR-ATR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance)

ICV : Inventaire de Cycle de Vie

IAA : Industrie Agro-Alimentaire

J : densité de flux de solvant (L h^{-1} m^{-2})

$J_{critique}$: Flux critique (L h^{-1} m^{-2})

J_{limite} : Flux limite (L h^{-1} m^{-2})

J_0 : flux à l'eau initial (L h^{-1} m^{-2})

Lp : perméabilité hydraulique de la membrane (L h^{-1} m^{-2} bar^{-1})

MES : Matières En Suspension

MF : Microfiltration

MG : Matière Grasse

MWCO : seuil de coupure de la membrane (g mol^{-1})

NF : Nanofiltration

NEP : Nettoyage En Place

OI : Osmose Inverse

PES : Polyéthersulfone

pI : point isoélectrique

PP : Polypropylène

PTM : Pression Trans Membranaire

PTM critique : Pression Trans Membranaire critique

PTM limite : Pression Trans Membranaire limite

PVP : Polyvinylpyrrolidone

R_f : Résistance due au colmatage global (fouling) (m^{-1})

R_{irrev} : Résistance due au colmatage irréversible initial (m^{-1})

$R_{irrev, t}$: résistance due au colmatage irréversible après un temps t de nettoyage (m^{-1})

R_m : résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

R_{rev} : Résistance due au colmatage réversible initial (m^{-1})

R_{totale} : la résistance mesurée lors de l'UF du milieu complexe, englobant Rm et Rf (m^{-1})

UF : ultrafiltration

SEM-EDX : Microanalyse de rayons X couplée à la microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Xray)

θ : angle de contact (°)

γ^{AB} **:** Composante acide base de la tension de surface (mJ m^{-2})

γ_l **:** Tension de surface liquide-gaz (mJ m^{-2})

γ_s **:** Tension de surface solide-gaz (mJ m^{-2})

γ_{sl} **:** Tension de surface solide-liquide (mJ m^{-2})

γ^{LW} **:** composante apolaire de la tension de surface (mJ m^{-2})

Cette thèse a été financée par une bourse de la Région Bretagne.

Une partie de l'étude porte sur le projet ANR-PNRA-ECOPROM (chapitre III)

Introduction générale

Introduction Générale

Les procédés à membrane et l'ultrafiltration (UF) en particulier sont de plus en plus répandus dans les industries agro-alimentaires (IAA). L'ultrafiltration de lait écrémé, pour la standardisation de la teneur en protéines avant fabrication fromagère, est une opération phare mondiale des procédés à membranes dans les IAA. Elle est réalisée avec des membranes spirales d'UF en polyethersulfone (PES) de bas seuil de coupure (MWCO= 5 -10 $kg.mol^{-1}$). La membrane en polyethersulfone HFK-131 (Koch) représente 70% du marché mondial des membranes pour cette application et est également utilisée largement par les industriels de la Région Bretagne.

Industriellement, l'UF spirale de lait écrémé, conduite à 50 °C, dure de 6 à 8 heures. Elle est suivie d'un rinçage à l'eau qui génère des effluents, lesquels sont potentiellement valorisables [Vourch *et al.*, 2005]. Puis les membranes et pilotes sont nettoyés avec des détergents chimiques et/ou enzymatiques et finalement désinfectés le plus souvent avec des alcalins chlorés. Ces opérations non optimisées mais gérées empiriquement via des stations de nettoyage en place, occupent 2 à 3 heures par cycle de production et sont biquotidiennes.

L'opération de nettoyage en place (NEP) a un impact environnemental négatif car (i) elle consomme environ 1/3 de l'énergie nécessaire au procédé considéré (production + NEP) et (ii) génère des effluents chargés en produits polluants (DCO, phosphore, nitrates) en partie issus des produits lessiviels utilisés.
Un verrou majeur, tant scientifique que technologique, en UF de fluides alimentaires est la maîtrise des bases fondamentales du nettoyage des membranes qui est encore mal connu et celle du colmatage dont dépendent notamment la nature des produits à utiliser et la fréquence des nettoyages qui demandent à être optimisés et rationnalisés [Blanpain-Avet *et al.*, 2001 ; Bégoin, 2004 ; Delaunay, 2007]. La problématique scientifique de ce travail de thèse est donc à la base de toute production utilisant des membranes : la maîtrise globale du colmatage et du nettoyage, deux étapes indissociables, pour une production durable permettant de maitriser la qualité des produits manufacturés.

Notre objectif à long terme est de comprendre les corrélations entre cohésion physico-chimique du dépôt colmatant et conditions hydrodynamiques de filtration. Cette

partie concerne principalement la phase de production à l'origine du colmatage global dont seule la partie irréversible, c'est à dire celle qui subsiste après rinçage à l'eau, est la cible de l'étape de nettoyage. A l'heure actuelle, faute d'en comprendre les phénomènes fondamentaux, hydrodynamiques et physico-chimiques, le NEP des membranes est ressenti comme un frein au développement plus large de ces procédés pourtant compatibles avec une production durable. En outre l'étape de NEP qui peut occuper jusqu'à 30 % du temps est consommatrice d'énergie (pompe, température), de produits chimiques et d'eau et est à l'origine de l'essentiel des volumes rejetés en station d'épuration et de la Demande Chimique en oxygène (DCO) additionnelle (c'est à dire autre que celle dûe à la matière laitière perdue, elle même).

Ce mémoire va donc s'organiser comme suit :

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui permet de mieux situer le sujet et d'introduire les concepts nécessaires à la compréhension des travaux. Il abordera :

- les notions d'éco-conception d'un procédé et d'analyse de cycle de vie afin de situer le contexte de notre étude
- les filtrations membranaires en industrie laitière
- les généralités sur les procédés à membrane, ainsi que les concepts de flux limite et critique en production
- l'étape de nettoyage des membranes et l'évaluation de l'efficacité de ce nettoyage via les caractérisations physico-chimiques des membranes par des méthodes désormais de routine et facilement applicables aux membranes PES
- l'état de l'art sur la réutilisation et le recyclage des effluents industriels

Le deuxième chapitre expose les différents matériels et méthodes utilisés à savoir les différents fluides et analyses qui permettent de les caractériser ainsi que les protocoles des études effectuées sur les pilotes d'Ultrafiltration et de Nanofiltration.

Le chapitre 3 s'attèle à considérer le nettoyage selon une approche éco-efficace contribuant à rendre durable la production, c'est à dire nettoyer efficacement avec une génération minimisée d'effluents et une réduction de la consommation énergétique. Dans cette partie, des travaux ont été menés dans le cadre du programme ANR-PNRA-ECOPROM coordonné par

Geneviève Gésan-Guiziou du laboratoire STLO de l'INRA de Rennes. Dans ce programme, notre équipe a été en charge de la réflexion sur la gestion de l'eau dans une laiterie modèle. Dans cette partie, nous proposons des voies de réutilisation et recyclage de fluides industriels avec une stratégie de minimisation des effluents.

Par la suite, nous nous intéresserons à l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) afin d'estimer l'impact environnemental de l'étape de nettoyage grâce au logiciel d'ACV de l'ADEME (Bilan Produit) par le biais de scénarii simplifiés présentés dans le ***chapitre 4.*** Une voie de perspective portant sur la réflexion de la qualité de l'eau de l'étape de NEP sera ouverte. L'utilisation simplifiée de la démarche d'ACV en considérant la variation de la qualité de l'eau de rinçage permettra de quantifier son impact environnemental. Cette approche fournira, également, des informations sur l'importance de prendre en compte ce paramètre de qualité pour inscrire l'étape de NEP dans un procédé durable.

Le *chapitre 5* traitera de nouvelles solutions pour le nettoyage de membranes colmatées par du lait écrémé. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de ceux de la thèse Delaunay (financée par la Région Bretagne, soutenue en novembre 2007). Ces derniers ouvrent des voies intéressantes pour la recherche de détergents efficaces plus respectueux de l'environnement et minimisant les effluents. Outre des détergents chimiques commerciaux, nous envisageons ainsi le recours à la formulation de solutions à partir d'effluents de laiterie (produits laitiers dilués dans des produits de nettoyages et plus ou moins vieillis) qui est une piste issue de travaux antérieurs et dont les performances sont évaluées ici.
Nous nous pencherons, également, sur le rôle du nettoyage acide et sur son efficacité réelle dans le nettoyage de membranes colmatées par des protéines. Nous réaliserons des cycles de réutilisation et de recyclage d'effluents globaux modèles, dans une optique de minimisation des effluents industriels pour inscrire l'étape de NEP dans un schéma d'éco-conception.

Le sixième chapitre est présenté sous la forme d'un article paru dans « Journal of Membrane Science ». Il porte sur la compréhension de l'incidence des conditions de production (pression notamment) sur la cohésion du dépôt colmatant et plus particulièrement de sa fraction irréversible qui est la cible du nettoyage. Il s'agit d'une étude en dynamique de l'adsorption de protéines sur une membrane organique plane en polyéthersulfone (PES). L'objectif est de comprendre les corrélations entre cohésion du dépôt et conditions hydrodynamiques. Cette

partie concerne principalement la phase de production à l'origine du colmatage. Au besoin, il pourra être proposé une remise en question des conditions de production pour améliorer la nettoyabilité des membranes. Pour fonder cette démarche, une étude comparée du nettoyage de membranes colmatées au flux limite (flux maximum, pression élevée) ou en condition sous-critique (notion de flux critique, pression modérée) a été réalisée.

Le septième chapitre est présenté sous la forme d'un projet d'article. Il porte également sur l'impact de l'hydrodynamique pendant la production et donc sur la nettoyabilité à suivre des membranes en PES mais ici en module spiralé. L'étude tend à montrer comment des essais conduits sur un module plan peuvent être représentatifs de ce qui se passe sur le module spiralé dont l'hydrodynamique est plus complexe. Le colmatage et l'efficacité du NEP résultent d'un compromis entre la physico-chimie et l'hydrodynamique. Et dans cette partie, les comparaisons d'autopsie de module spiralé et plan permettront de souligner quelques problèmes liés à l'hydrodynamique et l'hétérogénéité du matériau membranaire qui doivent vraisemblablement influer sur l'étape de NEP ultérieure. La comparaison de l'hydrodynamique du module plan et du module spiralé durant l'UF de lait écrémé, réalisée à des pressions critiques et limites moyennes, apportera des éléments de compréhension sur la mise en place du colmatage dans le module spiralé et sur sa nettoyabilité.

Ainsi, en partant d'un procédé complexe de l'industrie laitière, nous soulèverons la problématique du NEP. Nous choisissons de travailler sur l'UF de lait écrémé (qui sera notre modèle) et discuterons de plusieurs aspects pouvant influer sur l'étape de nettoyage, à savoir :

- l'impact de la qualité de l'eau utilisée.
- l'impact des conditions de production notamment la PTM
- l'impact de l'hydrodynamique pendant l'étape de production
- l'impact du choix des détergents

Chapitre I

Bibliographie

Pour répondre au défi majeur de préservation des ressources et de la planète, les pays industrialisés ont aujourd'hui le devoir de prendre en compte l'impact environnemental des activités humaines et de les rationnaliser. En ce sens, des réglementations sont mises en place progressivement.
Tous les pays, y compris les pays en voie de développement, sont incités à en faire de même au travers de nombreux sommets internationaux [André *et al.*, 2003].
Face à cet enjeu est né, ou a été repensé, le concept de « développement durable » de nos sociétés.

Le cours du travail développé dans cette thèse concerne les procédés à membranes qui sont largement développés à l'échelle industrielle et dont on s'accorde à dire qu'ils sont :

- propres
- sobres car peu énergivores (quelques kWh consommés par m^3 traités)
- sûrs, à la fois en terme de sécurité hygiénique et en terme de maitrise de conduite

Ces principaux avantages les rendent compatibles avec des productions en accord avec une politique de développement durable, dés lors que le nettoyage et la désinfection sont maîtrisés, le nettoyage étant aujourd'hui souvent identifié par les industriels comme un verrou majeur du procédé.

Cette synthèse bibliographique a pour objectif d'apporter les pré-requis scientifiques permettant d'aborder les différents domaines inhérents à la problématique posée par le sujet de thèse. Notre objectif à long terme étant de maîtriser l'étape de nettoyage sur une application largement développée dans le domaine agro-alimentaire : l'UF de lait écrémé.

La filtration du fluide à traiter et le nettoyage sont indissociables. Le nettoyage doit, en effet, être défini en fonction de l'étape de filtration qui le précède car il doit cibler les molécules responsables du colmatage.

Ainsi, nous présenterons, dans une première partie de la synthèse bibliographique les filtrations membranaires dans l'industrie laitière ainsi que de la mise en place du colmatage pendant l'étape de filtration.

L'objectif de ce travail étant de contribuer à revisiter le procédé d'ultrafiltration de lait écrémé en adoptant une démarche d'éco-conception, nous présenterons donc les notions de

développement durable et d'éco-conception.

Ainsi pour optimiser et maîtriser, l'étape de nettoyage, il faut être en mesure de déterminer la nature de la cible, le mode d'action et d'évaluer au mieux son efficacité. Les notions de flux limite et critique, ainsi que celle de flux seuil récemment introduite dans la littérature, seront présentées car ce sont des paramètres ayant un impact sur le colmatage, mais également sur l'efficacité du nettoyage comme nous le démontrerons au cours de cette thèse,.

Nous nous focaliserons ensuite, plus spécifiquement sur le nettoyage. Outre les principes généraux sur ce processus, nous développerons, notamment, un point sur les méthodes de caractérisations physico-chimiques de la surface des membranes qui permettent d'analyser l'efficacité réelle du nettoyage.

Nous discuterons également de cette étape du process à travers la problématique du devenir des effluents globaux générés par l'industrie laitière. Nous présenterons ici leurs origines et caractéristiques, et nous ferons un point sur le traitement de ces effluents par procédés membranaires en vue de les recycler.

I Eco-conception d'un procédé, Analyse de Cycle de vie

I.1 Le développement durable cadre d'analyse pour l'évaluation environnementale

I.1.1 Introduction

Le concept de développement durable (DDD) a fait son apparition dans les années 1980, en réaction aux séquelles bien visibles sur la nature et l'être humain, d'un développement irrespectueux des limites des ressources naturelles et de la capacité de support du milieu, mais aussi en réaction aux échecs des modèles traditionnels de développement industriel à se traduire en développement social. La commission mondiale sur l'environnement et le développement (CMED), promoteur du concept à l'échelle internationale, le définit comme un développement qui répond aux besoins des générations actuelles sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs [CMED, 1988]. Il repose sur 3 piliers (**Figure I.1**) qui font de lui un développement à la fois soucieux des considérations

écologiques, économiques et socio-politiques.

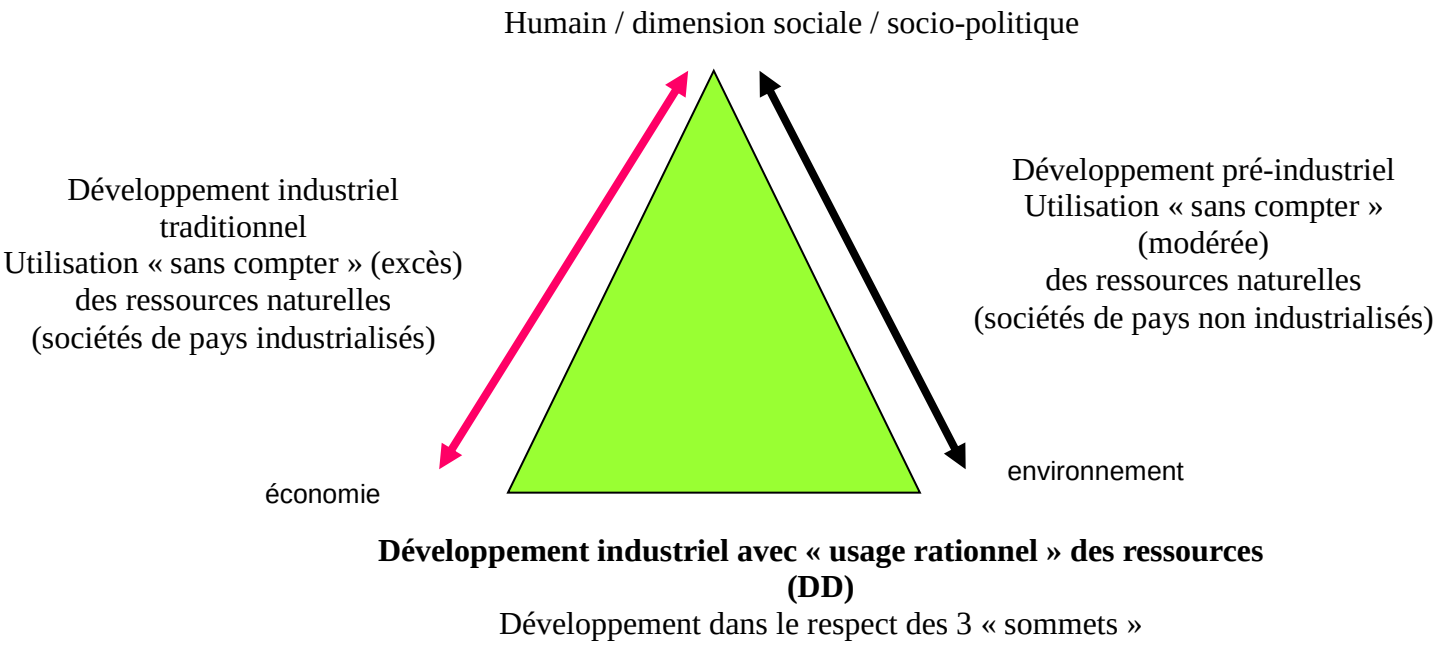
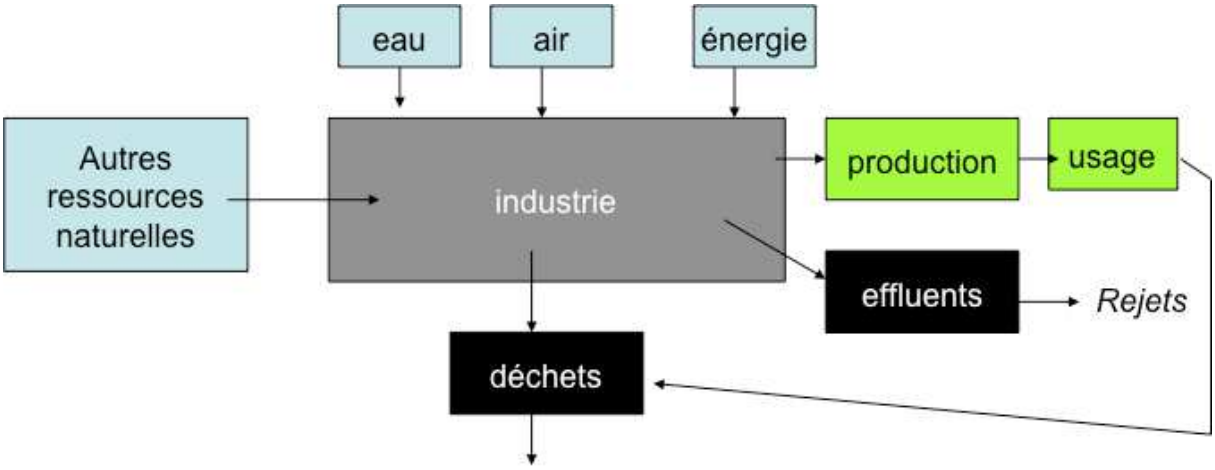


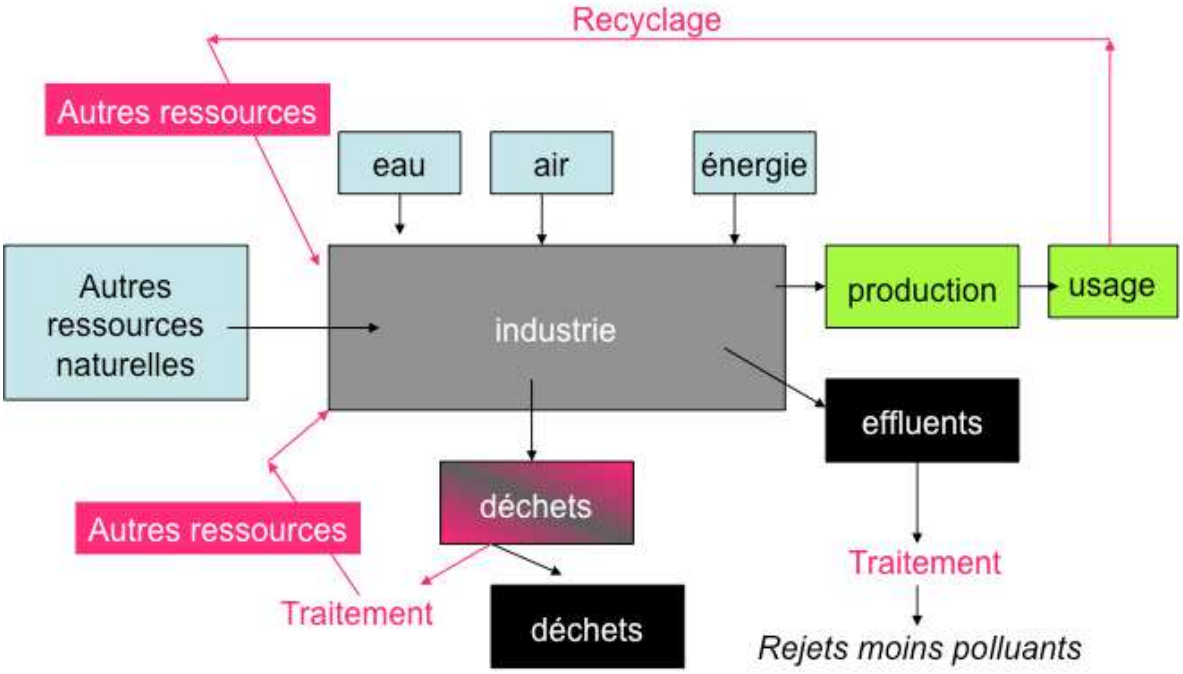
Figure I.1 Les trois piliers du développement durable (adapté de [André *et al.*, 2003] par [Rabiller-Baudry, 2012]) .

I.1.2 Impact du développement durable sur les productions industrielles

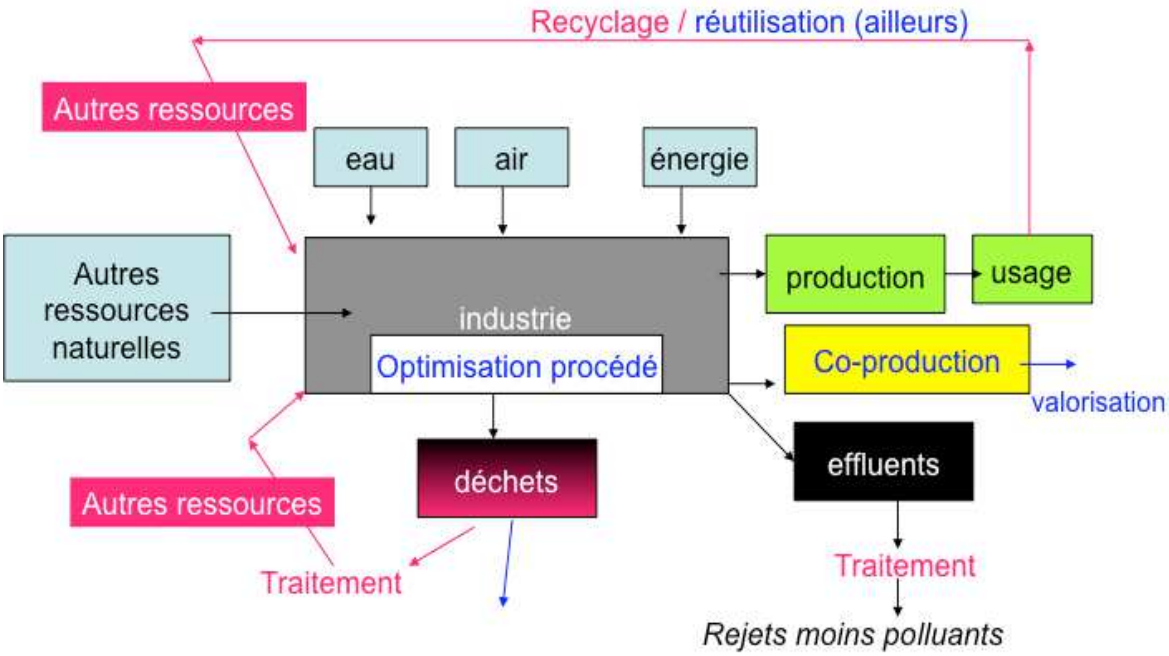
La reconnaissance progressive du concept de développement durable a contribué à l'adoption de certains changements dans la pratique des industriels. On remarque ainsi une modification au fil du temps de ce que doit être une unité de production. On peut reconnaître des phases majeures de développement (**Figure I.2**) : la phase du tout-à-l'égout (**Figure I.2 a**), la phase de prévention de la pollution par le traitement des polluants à la sortie de l'usine (**Figure I.2 b**), et actuellement la phase d'optimisation des procédés qui est également en adéquation avec le besoin d'augmenter la productivité. L'étape future de mise en place d'une démarche d'éco-conception de procédés/produits est amorcée (**Figure I.2 c**). Dans cette phase d'éco-conception de procédés, on anticipe les problèmes environnementaux liés à la production, et on cherche les voies technologiques les mieux adaptées dans le respect des besoins économiques [André *et al*., 2003].


eau
air
énergie
Autres ressources naturelles
industrie
production
usage
effluents
Rejets
déchets

(a)


Recyclage
Autres ressources
eau
air
énergie
Autres ressources naturelles
industrie
production
usage
effluents
déchets
Autres ressources
Traitement
déchets
Traitement
Rejets moins polluants

(b)



(c)

Figure I.2 Transformation des systèmes de production : a) tout-à-l'égout ; b) traitement des effluents et recyclage ; c) optimisation des procédés [André *et al.*, 2003] adaptée par [Rabiller-Baudry, 2012].

I.2 Eco-conception de procédés/produits: aspects théoriques

I.2.1 Notions de base

Dans un souci général de réduction des émissions polluantes dues à l'activité humaine, l'éco-conception consiste à intégrer l'impact environnemental dès la conception d'un produit ou d'un procédé sans modifier la fonction d'usage du produit ciblé, ce qui peut être, à priori, différent de la notion de pureté du produit cible. La démarche d'éco-conception s'appuie sur la norme ISO 14062 [ISO 14062, 2002]. Celle-ci peut être considérée comme guide pour une démarche de recherche appliquée à un procédé visant à l'obtention d'un produit à fonction ciblée.

Pour la mettre en place, il faut être capable de quantifier les diminutions d'impacts négatifs sur l'environnement et les améliorations (impacts positifs).

L'approche globale du procédé est importante car elle permet d'éviter les déplacements de

pollution d'une étape sur une autre sans effet positif réel. Une optimisation globale et non étape par étape est donc indispensable (considérer l'impact sur l'amont et l'aval de l'étape « à optimiser »).

La difficulté de la mise en place de la démarche porte sur les moyens de comparaison des impacts entre eux et la nécessité d'avoir un outil permettant, d'une part, de quantifier les effets et, d'autre part, de communiquer des informations objectives.

I.2.2 Outil de quantification de l'impact environnemental : l'Analyse de Cycle de Vie (ACV)

I.2.2.1 Définition

Pour évaluer l'impact environnemental, nous utilisons, comme cela se fait de plus en plus fréquemment de nos jours, la méthode de l'Analyse de Cycle (ACV) que ce soit pour adopter une démarche d'éco-conception de produits manufacturés industriels ou de procédés industriels. L'objectif de cette ACV est de mettre en lumière les éléments qui permettront de définir des recommandations d'éco-conception en vue d'améliorer les performances environnementales du procédé étudié. Elle consiste donc, dans un premier temps, à évaluer les impacts environnementaux d'un procédé initial de référence, à identifier ses impacts environnementaux significatifs ainsi que les principaux contributeurs à ces impacts puis à réfléchir à des technologies alternatives dans le cadre d'une approche d'éco-conception du procédé permettant l'obtention de ce produit.

L'ACV est basée sur l'ensemble des étapes du cycle de vie d'un produit (« du berceau à la tombe », « craddle to grave »). Elle doit permettre d'identifier comment réduire les consommations de ressources (eau, énergie, autres prélèvements à la nature), les émissions de polluants dans l'air et l'eau, la production et le traitement des effluents (liquides) et des déchets (solides).

I.2.2.2 Méthodologie de l'ACV

Selon la définition de la norme ISO 14040 [ISO 14040, 2006]. La méthodologie de l'ACV repose sur une approche multi-échelles et multi-critères : du berceau (ressources naturelles) à la tombe (« déchets » ultimes rejetés dans la nature ou stockés). Elle prend en considération l'ensemble du cycle de vie d'un produit :

- extraction et acquisition de la matière première
- utilisation
- traitements en fin de vie
- élimination finale des déchets
- production d'énergie utile aux procédés utilisés à toutes les étapes
- transformation de la matière

À travers cette approche globale du système, l'ACV tient compte du déplacement des charges polluantes d'une étape sur une autre.

L'ACV se décline en 4 étapes [Omont et al., 2007 ; Engasser, 2012 ; Norme ISO 14040, 2006] qui sont :

❖ La définition des objectifs et du champ de l'étude:

Les objectifs et le champ de l'étude déterminent les règles selon lesquelles sera conduite l'ACV. Il est donc nécessaire de les fixer et de les décrire dès cette première étape. La définition des objectifs consiste notamment à fixer la ou les future(s) application(s) de l'ACV. Les principaux éléments du champ de l'étude sont les suivants :

- le système étudié (produit, procédé ou service faisant l'étude),
- les limites du système (périmètre de l'étude, par exemple les limites de l'usine dans laquelle le procédé est utilisé),
- l'unité fonctionnelle du système étudié (la fonction du produit pris comme référence pour l'étude, par exemple une propriété techno-fonctionnelle pour une protéine, ou bien la capacité du procédé à traiter un volume donné de fluide),
- les règles d'allocation (règles d'affectation des impacts entre les différents co-produits du système, par exemple un pourcentage élevé des impacts est affecté au produit majeur du procédé et des pourcentages complémentaires aux co-produits. Nous ne pratiquerons pas cette méthode d'allocation des impacts dans la suite de ce travail. Ainsi la totalité des impacts calculés sera affectée au produit traité par le procédé étudié ce qui constitue une simplification raisonnable à ce stade de l'étude),
- la méthode d'évaluation d'impact (méthode choisie en fonction du système étudié et des objectifs de l'étude, par exemple Impact 2002+, Eco 99…)

A ce stade, on peut se demander si le choix de la méthode oriente les réponses de l'ACV et la communication qui s'en suivra. A l'heure actuelle, nous ne sommes pas en mesure de répondre à cette question.

❖ La réalisation de l'Inventaire du Cycle de Vie

L'Inventaire de Cycle de Vie (ICV) consiste à recenser l'ensemble des « flux élémentaires » échangés par le système avec l'environnement. Il s'agit ici de matière ou d'énergie, directement extraite de l'environnement (ex : minerais) ou émise dans l'environnement. Pour réaliser cet inventaire nous recensons l'ensemble des « flux anthropogéniques » (ex: consommation d'électricité) extraits et émis par le système. Ainsi la première étape de l'ICV consiste à réaliser un bilan matière selon une démarche classique du génie des procédés (**Figure I.3**) (« flux réel »). Puis chaque intrant (composés chimiques, eau, énergie…) est traduit en « flux élémentaire » grâce à une base de données (par exemple Eco-Invent) (**Figure I.4**).

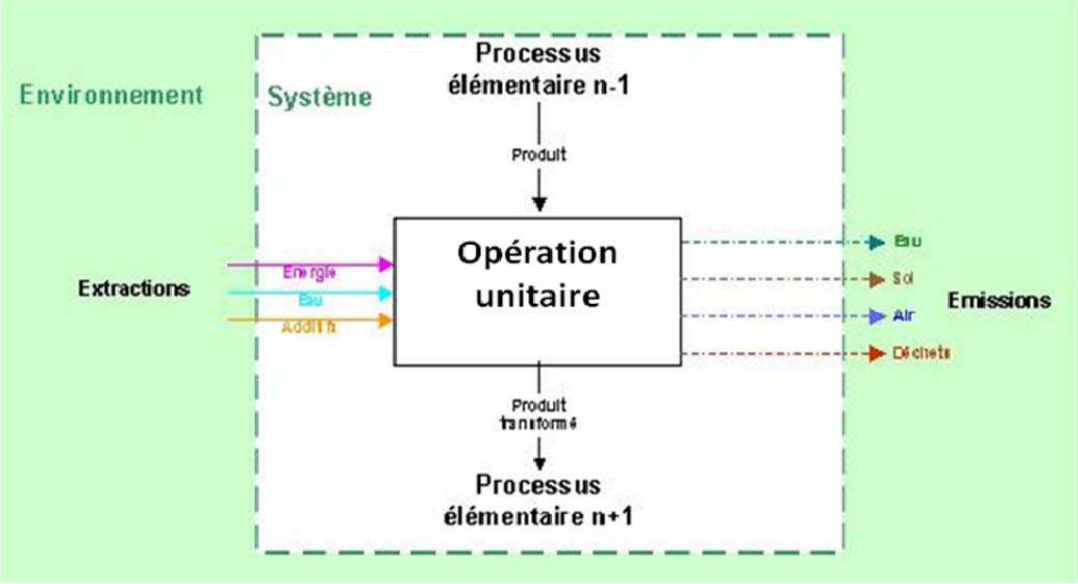


Figure I.3 Illustration du bilan matière de flux maîtrisés au niveau d'une opération unitaire du procédé étudié [Omont *et al*., 2007] .

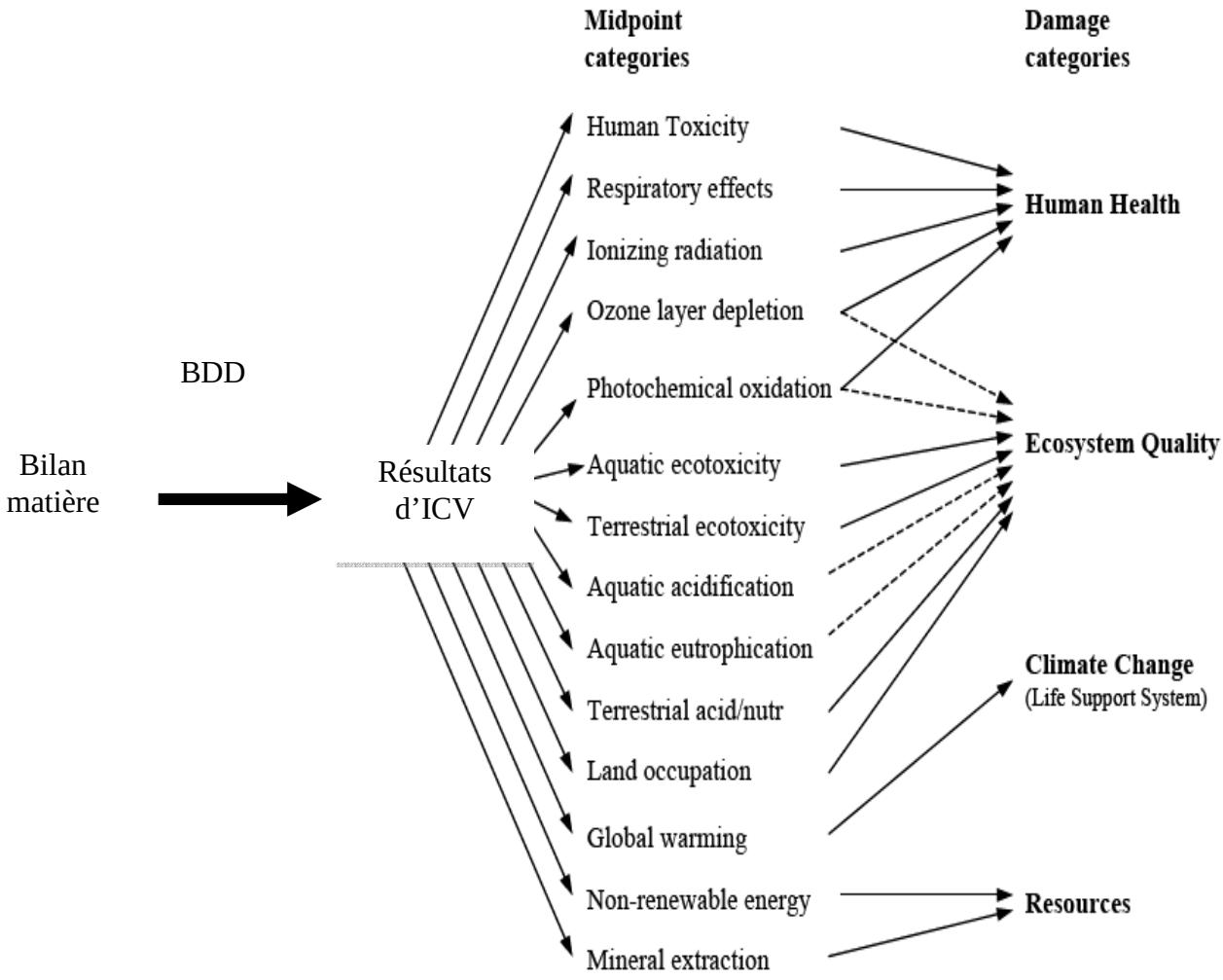


Figure I.4 Schéma général du cadre de la méthode Impact 2002+

Résultats obtenus via les catégories "midpoint" et catégories "damage" adapté de [Jolliet *et al.* 2003]

❖ Evaluation de l'impact

Enfin, une méthode d'ACV par exemple Impact 2002+ permet de traduire les « flux élémentaires » en impact sur l'environnement.

Il existe plusieurs méthodes permettant d'évaluer différentes catégories d'impacts (ex : réchauffement climatique, eutrophisation aquatique...) à partir de différentes voies de modélisation de l'impact. D'une façon générale, ces méthodes classent les flux élémentaires de l'ICV en fonction de la catégorie d'impacts auxquels ils contribuent (ex : regroupement des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) contribuant à l'impact « réchauffement climatique », tels que : CO_2, CH_4...). Puis elles calculent le score de chaque catégorie d'impact en sommant les flux élémentaires contributeurs après qu'ils aient été pondérés en fonction de leur degré de contribution à la catégorie d'impact considéré (exemple 1 CH_4 contribue comme 23 CO_2 sur GES).

Certaines méthodes, dites « end point » agrègent ces catégories d'impacts dans des catégories de « dommages » sur différents éléments de l'environnement (ex : santé humaine, qualité de l'écosystème, épuisement des ressources). Le choix de la méthode utilisée doit notamment être cohérent avec les objectifs de l'ACV et le système étudié.

- Interprétation

L'interprétation des résultats doit être réalisée conformément aux objectifs de l'étude. Elle doit notamment permettre d'identifier les principaux enjeux et de proposer des recommandations pour l'éco-conception, le cas échéant.

Dans le cadre de cette thèse, nous serons conduit à commenter des résultats utilisant la méthode Impact 2002+ (ANR-PNRA-Ecoprom) et une méthode simplifiée à travers le logiciel « Bilan Produit » proposé gracieusement par l'ADEME.

II Colmatage et nettoyage des membranes

II.1 Filtrations membranaires en industrie laitière

Outre le fractionnement grossier en lait et crème pour la consommation et la production de beurre, l'industrie laitière est principalement une industrie de transformation :

- La fabrication du yaourt repose sur l'acidification du lait jusqu'à pH 4.6 par dégradation du lactose par des bactéries lactiques
- La fabrication traditionnelle du fromage est due à l'ajout de présure (enzyme) et de ferments qui conduit à la formation d'un caillé (précipité protéique, phase solide) et de lactosérum (phase aqueuse). C'est à partir de ce caillé que les fromages sont réalisés.

L'introduction des procédés à membrane, il y a environ 40 ans dans la fabrication fromagère, a permis d'optimiser la production et a été porteuse d'innovation tout en permettant la valorisation du co-produit majeur qu'est le lactosérum (phase aqueuse du lait) par concentration ou par fractionnement plus ou moins fin en constituants individuels (lactose, concentrés de protéines du lactosérum,, isolats de protéines, …).

Les quatre types de filtrations membranaires (MF, UF, NF, OI) sont utilisés en industrie laitière. La microfiltration sert à l'épuration bactérienne (1.4 µm), et permet de réduire le traitement thermique du lait de consommation. L'ultrafiltration concerne la fabrication

fromagère à partir de la standardisation du lait en protéines et la fabrication de concentrés de protéines du lactosérum [brevet Maubois – Mocquot – Vassal, 1969]. La nanofiltration et l'osmose inverse sont elles aussi utilisées pour la fabrication de concentrés de protéines du lactosérum et l'extraction du lactose.

L'ultrafiltration du lait écrémé concerne deux types d'application :

- la standardisation des laits en protéines qui a permis d'obtenir une qualité constante du produit,
- la préparation de pré-fromages liquides, qui a permis d'obtenir des meilleurs rendements que les procédés classiques (**Figure I.5**).

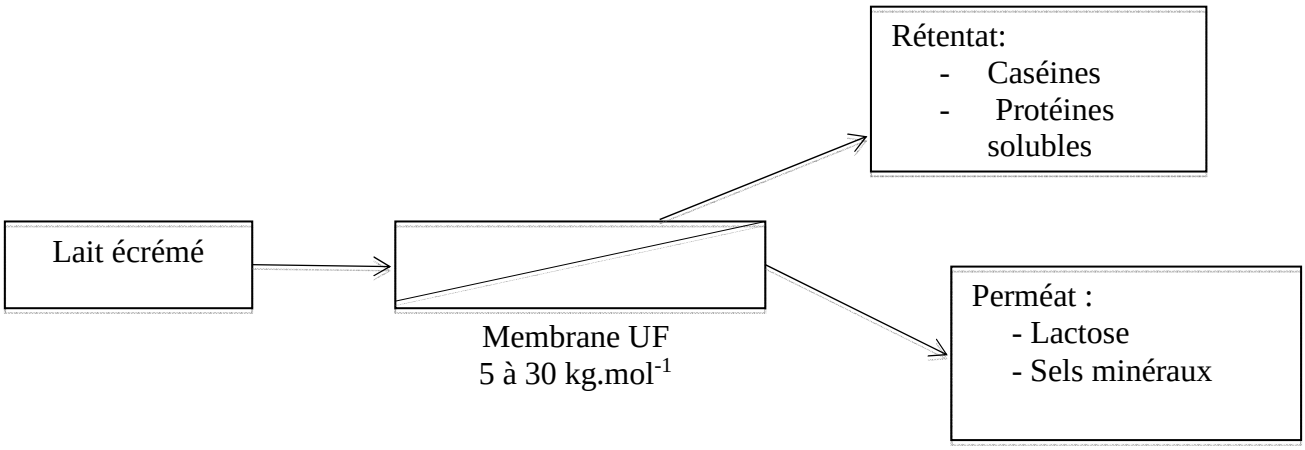


Figure I.5 UF de faible seuil de coupure pour la standardisation de la teneur en protéines du lait écrémé.

Lors de la fabrication de fromage par un procédé classique une partie des protéines solubles est éliminée avec le lactosérum. L'élimination d'une grande partie de la phase aqueuse (perméat) lors de la concentration par ultrafiltration (pré-fromages liquides) permet une mise en œuvre directe sans perte de protéines solubles. Cette technique permet de réduire la quantité de présure nécessaire à la réalisation du fromage et d'augmenter la régularité des fromages. Elle a aussi conduit à la fabrication de nouveaux fromages.
Les membranes utilisées industriellement pour cette application sont des membranes spirales en PES de seuil de coupure 5 à 10 kg mol^{-1}. En 1995, il y avait 150 000 m^2 installés dans le monde et 350 000 m^2 en 2000 [Daufin *et al.*, 1998 ; Omont et *al.*, 2011].

Depuis une dizaine d'années, les membranes sont également impliquées dans le traitement des effluents en association ou non avec un traitement biologique [Dresch, 1998 ; Alvarez, 2003 ; Vourch, 2004]. L'objectif affiché est la minimisation des rejets de l'industrie laitière, qui est la seconde industrie la plus polluante après l'industrie chimique mais elle présente néanmoins l'avantage de générer des effluents fortement biodégradables.

II.2 Le colmatage des membranes

Les pratiques industrielles habituelles consistent à filtrer au flux limite : flux maximum atteignable, nécessitant d'appliquer une pression « élevée » qui favorise un colmatage important (**Figure I.6**). Le « flux limite » (J_{limite}) est peut-être le concept le plus vieux en filtration, il dépend de la vitesse de recirculation [Michaels, 1968 ; Porter, 1972].

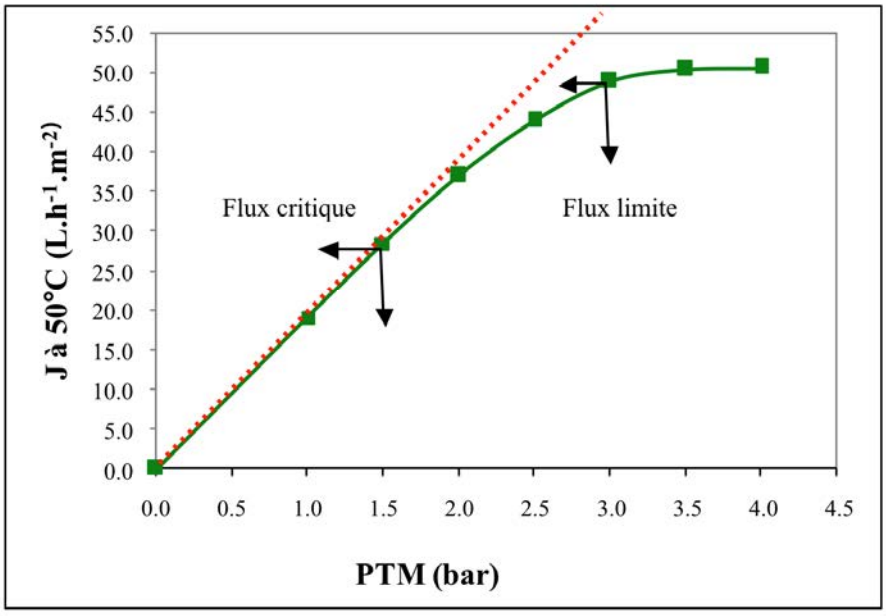


Figure I.6 Evolution du flux au cours de l'UF de lait écrémé permettant de déterminer les flux critique et limite après vérification du phénomène d'hystérésis sur le flux en reproduisant les mêmes mesures en diminuant la PTM après l'avoir augmentée progressivement au cours d'une première étape.

La **PTM limite** peut être définie comme étant la pression la plus basse pour laquelle le flux limite peut être atteint. Au-delà de cette PTM_{limite}, une augmentation de la pression n'induit pas une augmentation du flux de perméat, cela est dû au colmatage qui sature la capacité de filtration de la membrane. Dans le cas du lait écrémé, le colmatage au flux limite est fortement irréversible et nécessite donc un nettoyage chimique ou enzymatique régulier pour

être éliminé.

Au début des années 90, est apparu un nouveau concept : «le flux critique» [Field *et al*., 1995], qui est une valeur inférieure au flux limite et détermine la frontière entre les conditions de filtration qui conduisent à un dépôt réversible et un dépôt irréversible sur la membrane. Ce concept de flux critique suggère qu'un couple particulier (PTM, flux) qu'on appellera flux critique ($\mathbf{J_{critique}}$) et PTM critique ($\mathbf{PTM_{critique}}$) existe et délimite deux comportements de colmatage de la membrane pour un fluide donné [Wu et *al.*, 1999 ; Youravong *et al.*, 2003].

La détermination expérimentale du flux critique, lorsqu'il existe, peut se faire facilement à partir de la représentation de J en fonction de PTM qui est linéaire en dessous du couple ($PTM_{critique}$, $J_{critique}$) correspondant aux conditions critiques de filtration mais ceci n'est vrai que lorsqu'il est prouvé qu'un hystérésis existe, ce qui sera démontré en rediminuant la PTM après mise en place du dépôt [Bacchin, 2004 ; Bacchin *et al.*, 2006 ; Espinasse *et al*., 2002, Bouzid *et al*., 2008].

Deux formes de flux critique ont été initialement proposées.

- **La forme forte du flux critique (« strong form »)**

La forme forte existe si le flux de perméat de la solution ou de la suspension est identique au flux à l'eau pure à la même PTM si $PTM \leq PTM_{critique}$. Cette forme est rencontrée en UF/MF dans le cas de solutions modèles : latex, silicates [Bacchin *et al.*, 2002; Espinasse *et al.*, 2002, Wu *et al.*, 1999]. Dans la partie linéaire de la représentation, on ne remarque pas de diminution du flux à l'eau comparée au flux du fluide filtré puisqu'il n'y a pas de polarisation de concentration.
Lorsqu'on se situe en dessous du flux critique le colmatage est totalement réversible tandis qu'au dessus de la valeur critique le colmatage évolue et devient en partie au moins irréversible ce qui nécessite au moins une étape de nettoyage (chimique ou enzymatique) pour l'éliminer.

- **La forme faible du flux critique (« weak form »)**

La forme faible existe si dans la partie linéaire de la représentation J *vs* PTM le flux varie certes linéairement avec la PTM mais est inférieur au flux à l'eau pure dans la même gamme de PTM. Cette forme est rencontrée en MF, UF et NF dans le cas de milieux complexes tels que les effluents (boue activée, effluent de papeterie….) [Madaeni *et al.*, 1999 ; Manttari *et al.*, 2000] et les fluides laitiers [Bouzid *et al.*, 2008 ; Gésan-Guiziou *et al.*, 1999 ; Youravong *et al.*, 2002, 2003].

La diminution de flux par rapport au flux de l'eau pure est due à la mise en place d'une couche due au phénomène de polarisation de concentration. Si on se situe en dessous du flux critique, le colmatage réversible est alors dû à cette polarisation de concentration et est facilement éliminé par rinçage à l'eau. Par contre au delà de ce flux critique, le dépôt colmatant devient fortement irréversible.

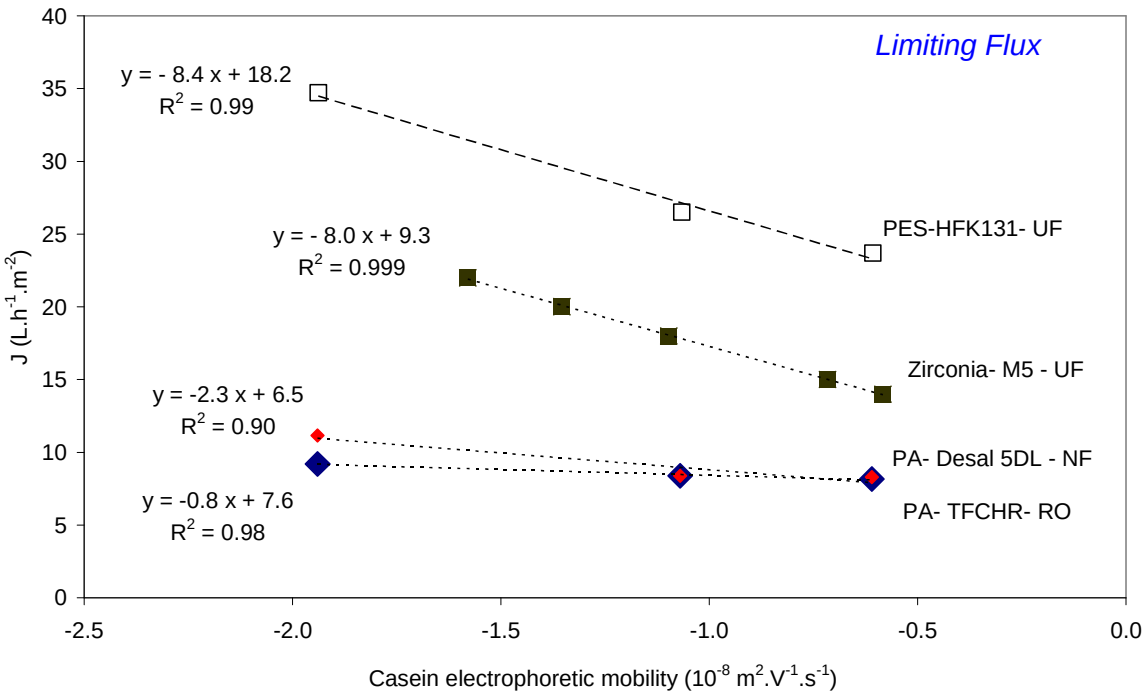
- **Le flux seuil, « threshold form »: une nouvelle variante du flux critique faible**

Les deux premières définitions de flux critique n'étant pas suffisantes, en particulier lorsqu'on est en présence de «mélanges complexes» fortement colmatant comme le sont les fluides alimentaires par exemple, une autre variante a été récemment ajoutée, appelée « forme seuil » du flux critique [Field *et al.*, 2011]. Au premier abord, la représentation du flux en fonction de la PTM est assez proche de l'allure des courbes du type faible à l'exception du fait que quand on est en dessous du flux critique, la diminution du flux par rapport au flux à l'eau est due à la superposition de la polarisation de concentration qui est réversible et d'un léger colmatage résiduel irréversible dû à l'adsorption de molécules du fluide. Ainsi, il existe un colmatage en partie irréversible également en dessous du « flux critique » que certains appellent désormais le « flux seuil » pour le distinguer du « flux critique faible » initialement décrit. Au dessus de ce flux critique seuil ($J_{critique/seuil)}$) le colmatage irréversible s'amplifie largement.

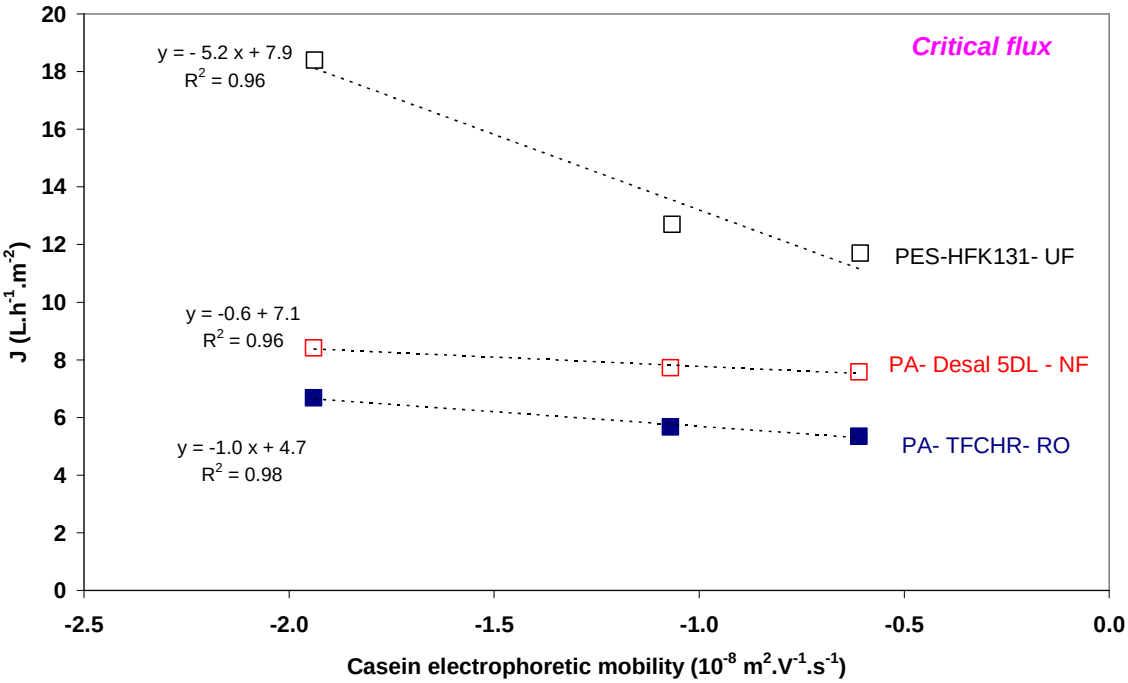
Ce concept du « flux critique » a déjà été utilisé pour la filtration de laits écrémés modifiés (pH 3.7 à 11.5) modélisant des effluents globaux ou transitoires, concentrés, sur un module spiralé de dimension pré-pilote (6.5 m2) [Bouzid, 2008 ; Bouzid *et al.*, 2008 ; Rabiller-Baudry *et al.*, 2009].

Dans leurs études, Bouzid *et al.* se sont intéressés, en particulier, à la gamme de pH allant de 5.1 à 6.7 où la taille des caséines, constituants majeurs du colmatage global, ne change pas tandis que la charge des caséines évolue. Dans cette gamme de pH, en UF, en NF et en OI, les flux limite et critique varient linéairement avec la mobilité électrophorétique des caséines. Les flux sont élevés lorsque la valeur absolue de la mobilité électrophorétique est élevée, ce qui

signifie que les interactions électrophorétiques à caractère répulsif, impliquant les caséines (quelque soient leurs formes), pourraient être impliquées dans les variations de flux (**Figure I.7**).



(a)



(b)

Figure I.7 : Corrélation entre les flux limite (a) et flux critique (b) et la mobilité éléctrophorétique des caséines de différentes membranes d'UF, NF et OI, dans une gamme de pH de 5.1 à 6.7 d'après Bouzid *et al.*, 2008

Bien entendu, les caractéristiques des caséines, « libres » en suspension dans la phase aqueuse, ne correspondent pas exactement aux caractéristiques des caséines qui participent au colmatage de la membrane, mais elles en sont les précurseurs et ces caractéristiques pourraient indirectement gouverner la cohésion d'une couche colmatante plus ou moins compacte qui régule les flux.

A titre d'exemple, les flux limites d'une membrane d'UF en zircone (avec un seuil de coupure de 10 kg mol^{-1}, M5-Carbosep, Orelis) ont été représentés sur la **Figure I.7** [Rabiller-Baudry *et al.*, 2005]. Dans la représentation de J_{limite} en fonction de la mobilité électrophorétique pour les membranes UF organiques et inorganiques, il est apparu que la pente est indépendante du matériau de la membrane de seuil de coupure ou de taille des pores similaires.
Lorsqu'on s'intéresse à la représentation des flux critique et limite en fonction de la mobilité électrophorétique des caséines en NF et OI, il apparaît que la pente est sensiblement nulle soulignant ainsi que la dépendance des flux aux interactions électrostatiques était beaucoup plus importante pour les membranes avec des pores plus grands (UF) que pour les membranes

avec des pores plus petits ou de membrane denses (NF, OI).
Ces travaux ont ainsi permis de mettre en évidence des corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques (taille, mobilité électrophorétique) des caséines, fraction colloïdale des protéines du lait responsable majoritaire du colmatage global, et les flux critique et limite. [Bouzid, 2008 ; Bouzid *et al.*, 2008 ; Rabiller-Baudry *et al.*, 2009].

Par ailleurs, au début de cette thèse, la littérature distinguait généralement uniquement, en ce qui concerne le colmatage d'UF de lait écrémé, le colmatage global et sa division en colmatage réversible et colmatage irréversible. Des études avaient également montré que dans le cas du lait écrémé, l'UF par une membrane en PES de bas seuil de coupure réalisée à 2 bar provoquait la formation d'un gel de protéines facilement éliminé par rinçage à l'eau et lui même déposé sur une couche protéique adhérente à la membrane. Cette dernière est probablement formée de β-Lactoglobuline [Delaunay *et al.,* 2008 ; Rabiller-Baudry *et al.*, 2008 a, 2008 b] qui requiert une étape de nettoyage pour être éliminée.

Dans la bibliographie, la relation entre les conditions de colmatage et la nettoyabilité ultérieure d'une membrane en fonction du fluide filtré n'a quasiment jamais été abordée. Une étude très récente s'est intéressée à ce sujet pour une opération à long terme utilisant un bioréacteur à membrane pour traiter des eaux usées municipales [Wei *et al.*, 2011]. Ces auteurs ont montré que filtrer au flux critique évitait la formation d'un colmatage très rapide causé par la formation d'un gâteau et que le nettoyage par de l'hypochlorite de sodium était efficace pour éliminer totalement la couche de gel formée de matière organique. Dans ce cas, les auteurs préconisent donc la filtration en dessous de ce flux critique afin de faciliter la régulation des flux de production et de filtrer plus longtemps sans dérive des performances ce qui permet donc de moins nettoyer. Il faut souligner cependant que ce type de nettoyage en milieu oxydant dégrade le colmatant, contrairement au nettoyage par un détergent contenant des tensioactifs dont le rôle est uniquement de déplacer les interactions physico-chimiques dans le système étudié.

II.3 Le nettoyage des membranes

Le nettoyage des membranes a pour but de restaurer les performances membranaires (flux, sélectivité) à l'issue de l'étape de production qui a conduit à la présence d'un colmatage irréversible qui peut être à l'origine de problèmes sanitaires, entre autres.

II.3.1 Objectifs et définitions

Diverses revues bibliographiques ont été réalisées sur le nettoyage et de la désinfection des membranes de filtration tangentielle dans l'industrie agroalimentaire. [Mawson, 1997 ; Blanpain-Avet *et al.,* 2001 ; Souza *et al*., 2005]. De ces travaux, 3 définitions ont été proposées pour caractériser la propreté d'une membrane :

- propreté hydraulique : la perméabilité au solvant est retrouvée à au moins 90 %,
- propreté chimique : correspond à une membrane dont tous les composés colmatants et les impuretés ont été éliminés (y compris agents de nettoyage résiduels),
- propreté microbiologique : la membrane est exempte de micro-organismes vivants (mais ils peuvent être morts et présents).

Dans ce travail, nous nous focaliserons uniquement sur les 2 premières définitions. La détermination de l'efficacité de la désinfection ne fait pas partie de nos objectifs. On peut se demander si l'obtention de la propreté chimique est légitime ou réaliste et s'il est bien nécessaire et possible d'éliminer tout le dépôt puisque la membrane sera recolmatée instantanément lors de son utilisation suivante au contact du fluide alimentaire. Il ne faut cependant pas négliger le fait que les molécules organiques non éliminées sont des nutriments potentiels pour les microorganismes et peuvent être une cause « d'accidents de production ».

On soulignera que contrairement aux membranes minérales, la résistance des membranes organiques est limitée en pH et en température ce qui a un impact sur le choix des conditions utilisables pour le NEP. La membrane organique spirale utilisée dans cette étude est en PES et est donnée stable par le fabricant entre pH 1 et pH 12 pour une température inférieure à 60°C. C'est-à-dire des pH limités par rapport à la stabilité du polymère dense PES (pH 0 à 14, et T 80°C) à cause, en particulier, des colles dans les modules spirales qui sont des matériaux encore limitants. Néanmoins progressivement apparaissent de nouveaux modules résistants aux hautes températures dont les progrès sont essentiellement liés aux colles et aux joints plus qu'au matériau membranaire lui même.

L'évaluation de la qualité du NEP selon le critère « propreté chimique » de la membrane est liée aux techniques d'analyses utilisables.
Bégoin [Bégoin, 20004] a utilisé une technique de dosage des protéines en surface des membranes par FTIR-ATR (mise au point au laboratoire) et qui permet de quantifier des

dépôts inférieurs à 1 µm d'épaisseur et complète avantageusement l'information flux pour quantifier l'efficacité du nettoyage. Cette mesure qui ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon, la membrane est seulement séchée sous vide, sera largement utilisée dans ce travail et fait l'objet d'une présentation détaillée dans le chapitre 2 [Rabiller-Baudry *et al.,* 2012 a].

II.3.2 Séquences classiques de nettoyage

Nos travaux porteront principalement sur le nettoyage chimique en milieu alcalin et aborderont assez succinctement le nettoyage enzymatique. Les nettoyages enzymatiques permettent la dégradation du colmatage en hydrolysant les molécules organiques colmatantes. Le nettoyage physico-chimique quant à lui, permet l'élimination de dépôts protéiques par action de molécules tensioactives en milieu alcalin sans obligatoirement être associé à une dégradation.

Suivant les applications, le protocole et la fréquence des nettoyages varient [Rabiller-Baudry *et al.,* 2012 b]. Dans le cas de l'ultrafiltration du lait écrémé sur membrane spirale en PES, le nettoyage est réalisé industriellement toutes les 6 à 8 heures et est complété par une étape de désinfection assurant la sécurité sanitaire du produit et de l'installation. La séquence de nettoyage/désinfection est classiquement composée de 3 étapes à 50°C pour une durée totale de 2 à 3 heures :

- un nettoyage en milieu alcalin à pH 11.5, avec des produits formulés, qui a pour objectif l'élimination des dépôts organiques,
- puis un nettoyage à l'acide nitrique à pH 1.6, qui a pour objectif l'élimination des dépôts minéraux,
- enfin la désinfection avec l'hypochlorite de sodium à pH 11.5 (200 ppm en Cl_2 actif).

Chaque changement de solution est précédé d'un rinçage à l'eau généralement géré par temporisation (environ 10 min). La qualité de l'eau a un impact sur le résultat du NEP qui n'a pas été étudié de façon systématique pour l'instant. Elle sera pourtant un critère important pour l'éco-conception et l'analyse de cycle de vie (ACV), comme cela sera vu dans la suite de ce travail.

Historiquement, une telle séquence a été mise au point sur la base de la récupération du flux à l'eau de la membrane (propreté hydraulique). Pendant de nombreuses années, les discussions

ont porté sur l'ordre des nettoyages alcalin et acide, a priori nécessaires, compte tenu de la composition organique et minérale du lait. Les flux les plus élevés ayant été obtenus pour des séquences alcalin puis acide, une telle séquence a été figée depuis une vingtaine d'année sans remise en question.

Au fil du temps, le nettoyage est devenu une chasse gardée des fabricants de détergents allant jusqu'à garantir les installations industrielles uniquement si leurs conditions étaient respectées. A ce jour, le nettoyage est mené via des protocoles reposant sur l'empirisme, il y a un manque de connaissances fondamentales dans ce domaine, même si ces dernières années des travaux se multiplient au plan international [Nyström *et al.*, 1997 ; Pihlajamäki *et al.*, 1998; Väisänen, 2002; Bégoin , 2004 ; Le-Clech *et al.*, 2006 ; Delaunay, 2007 ; Yadav et al., 2010].

Dans la continuité de la thèse Delaunay réalisée au laboratoire [Delaunay, 2007], nous poursuivons la remise en question de cette démarche historique, en nous appuyant sur des analyses physico-chimiques des surfaces membranaires nettoyées.

II.4 Evaluation de l'efficacité du nettoyage: caractérisations physico-chimiques de l'état de surface d'une membrane

Ce qui caractérise une membrane, ce sont ses performances en termes de rétention ou de sélectivité ainsi qu'en termes de flux ou de perméabilité. Ces performances sont partiellement dues à la peau active qui oriente vraisemblablement l'organisation du colmatage et conduit à la création d'une membrane active, qui représente la véritable surface filtrante. Toutes les techniques permettant une analyse de cette surface peuvent fournir autant d'informations utiles à la compréhension et l'explication des performances observées. En 2004, Bégoin [Bégoin 2004] présentait une revue des principales techniques mises en œuvre jusqu'alors pour la caractérisation des surfaces membranaires. Un résumé des seules techniques utilisées dans ce travail, est proposé ci-dessous. Elles ont été choisies, lors de cette thèse, en raison de leur pertinence et de leur accessibilité en routine pour l'identification des protéines sur les membranes.

II.4.1 FTIR-ATR

II.4.1.1 Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en transmission est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau « transparent » analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques de liaisons chimiques polaires ou polarisables, d'identifier et de quantifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR) permet de réaliser un spectre infrarouge à la surface d'un matériau, en particulier non transparent qui ne peut pas être analysé en transmission. Cette technique nécessite l'utilisation d'un cristal permettant une réflexion du signal et la formation d'une onde évanescente à la surface où une partie de l'énergie est absorbée par l'échantillon. L'autre partie est réfléchie, transmise au détecteur et conduit à un spectre similaire à un spectre FTIR en transmission quand les deux techniques, ATR et transmission, peuvent être utilisées. La profondeur de pénétration du faisceau IR dans le matériau ainsi que le nombre de réflexion dépendent en particulier de la taille du cristal et de sa composition (indice de réfraction), ainsi que de l'angle d'incidence. L'augmentation du nombre de réflexions permet d'obtenir un spectre mieux résolu. La pression exercée sur l'échantillon permet d'augmenter le contact entre l'échantillon et le cristal et permet ainsi d'augmenter l'intensité du signal [PIKE_Technologies 2005]. La **Figure I.8** résume le principe.

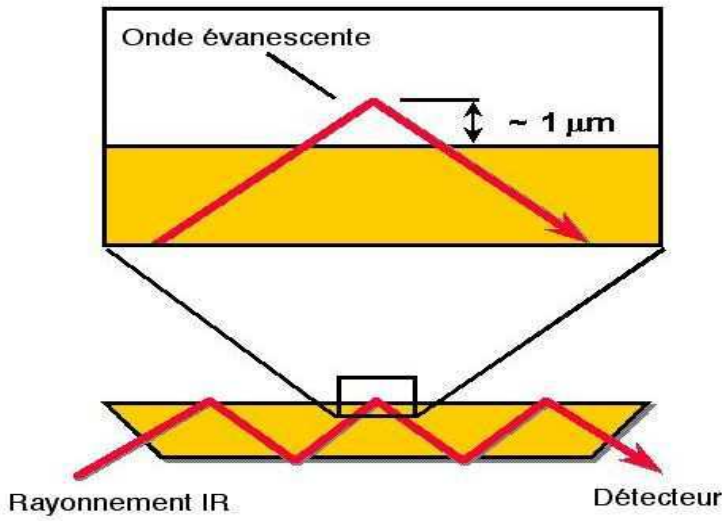


Figure I.8 Schéma du trajet faisceau IR dans le cristal lors de l'acquisition d'un spectre FTIR ATR [Delaunay, 2007].

II.4.1.2 Caractérisations réalisées sur les membranes

Bien que la FTIR-ATR puisse être une technique quantitative, elle est surtout utilisée pour caractériser la composition des membranes organiques et l'évolution de leur composition [Jung *et al.*, 2004] ou leur dégradation [Bégoin *et al.*, 2006] ainsi que la nature des colmatants [Pihlajamäki *et al.*, 1998 ; Rabiller-Baudry *et al.*, 2002].

Pour l'étude du nettoyage des membranes, l'intérêt de cette technique réside dans la possibilité de quantification des agents colmatants après réalisation d'une droite d'étalonnage, comme cela a été mis au point au laboratoire et exploité pour l'étude du colmatage protéique des membranes en PES [Bégoin, 2004, Rabiller-Baudry *et al.*, 2012 a]. Le dosage nécessite d'identifier sur le spectre des bandes caractéristiques des agents colmatants et de la membrane qui soient distinctes les unes des autres (les détails de la démarche sont présentés de manière plus explicite dans le Chapitre 2).

II.4.2 Angle de contact et tension de surface

Les mesures permettent de déterminer les caractéristiques globales d'une surface et d'accéder à sa balance polaire/apolaire à partir des interactions développées avec un liquide et l'air.

II.4.2.1 Théorie

La mesure de l'angle de contact d'un liquide avec une surface, est la méthode la plus utilisée pour caractériser la mouillabilité d'un solide par un solvant. Elle nécessite pour être mise en œuvre de réaliser les mesures sur une surface plane, sèche et non poreuse, et de travailler avec des solvants ultra-purs (une réflexion a donc été nécessaire dans le cas de membranes d'UF poreuses qui a conduit à systématiser son utilisation dans le cas des membranes d'UF de bas seuil de coupure comme la HFK-131 de cette étude [Delaunay, 2007]).

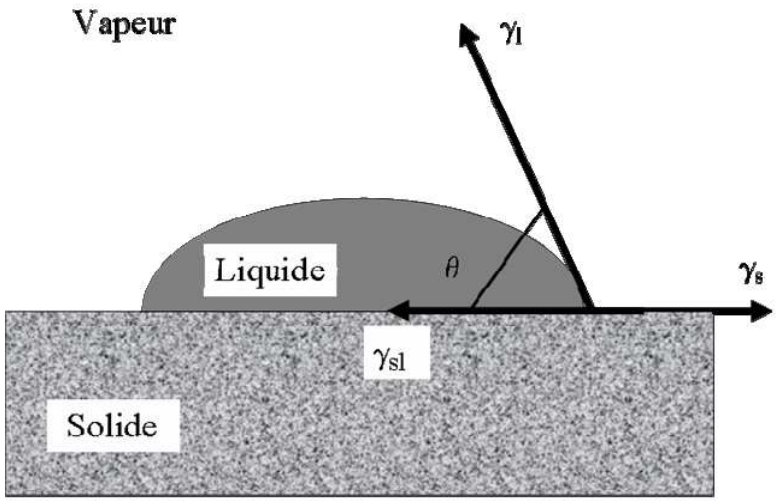


Figure I.9 Schéma de mesure de l'angle de contact par la technique de la goutte posée.

En 1805, Young a proposé une théorie du mouillage (**Figure I.9**) : la forme de la goutte dépend de la balance des forces entre la tension interfaciale solide-liquide : $\gamma_{sl,}$ la tension de surface solide-gaz : γ_s et la tension de surface liquide-gaz : γ_l.

A l'équilibre *l'équation de Young* s'exprime par :

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \qquad \text{(Eq. I.1)}$$

Où θ est l'angle formé entre le liquide et le solide (**Figure I.9**).

L'énergie de surface (ΔG_{sl}) entre le liquide et le solide est donnée par l'équation de Dupré :

$$\Delta G_{sl} = \gamma_{sl} - \gamma_s - \gamma_l \qquad \text{(Eq. I.2)}$$

De l'Équation I.9 et l'Équation I.10 est tirée l'équation de Young-Dupré :

$$\Delta G_{sl} = -\gamma_l (1+\cos \theta) \qquad \text{(Eq I.3)}$$

Quelle que soit la valeur de θ, ΔG_{sl} est toujours négatif. Si θ est grand, il y a une faible affinité entre le liquide et le solide et, inversement, si θ est petit, il y a une forte affinité entre le liquide et le solide.

Forces d'interactions

Les interactions entre le liquide et le solide sont des interactions faibles non covalentes. Elles se décomposent en deux forces appelées suivant les auteurs :

- les forces dispersives (γ^d) ou Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}).

Elles sont décrites par Chaudhury [(1984, d'après Van Oss (Van Oss, 1996)] comme la somme des contributions des tensions superficielles dues à trois forces : les forces de dispersion (γ^{LO}, London) qui existent dans toutes les molécules et sont dues à la circulation permanente des électrons entre les atomes créant des dipôles fluctuants, les forces de polarisation (γ^K, Keesom) et les forces de polarisabilité (γ^D, Debye) [Van Oss 1996].

$$\gamma^{LW} = \gamma^{LO} + \gamma^K + \gamma^D \qquad \text{(Eq. I.4)}$$

Good a défini les interactions apolaires entre deux composés 1 et 2 par :

$$\gamma sl^{LW} = ((\gamma s^{LW})^{1/2} - (\gamma l^{LW})^{1/2})^2 \qquad \text{(Eq I.5)}$$

- les forces non dispersives (γ^p) ou polaires (γ^{AB}) pour lesquelles deux théories s'opposent.

Fowkes et Van Oss ont défini :

$$\Delta G = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \qquad \text{(Eq. I.6)}$$

De l'équation I.1 et l'Équation I.4, il est obtenu :

$$\Delta G_{sl}^{LW} = -2(\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW})^{1/2} \qquad \text{(Eq I.7)}$$

Théorie de Van Oss [Van Oss 1996]

La composante polaire (γ^{AB}) aussi appelée composante acide-base (AB) de Lewis se décompose en :

- une composante accepteuse d'électrons γ^A (acide de Lewis, A)
- une composante donneuse d'électrons γ^B (base de Lewis, B).

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^A \gamma_i^B)^{1/2} \qquad \text{(Eq I.8)}$$

Le solvant polaire de référence est l'eau où $\gamma^A = \gamma^B = 25{,}5$ mJ.m^{-2}.

$$\gamma_{12}^{AB} = 2((\gamma_1^A)^{1/2} - (\gamma_2^B)^{1/2})((\gamma_1^B)^{1/2} - (\gamma_2^A)^{1/2}) \quad \text{(Eq. I.9)}$$

Ceci permet d'obtenir d'après l'Équation I.9 :

$$\Delta G_{12}^{AB} = -2((\gamma_1^A\gamma_2^B)^{1/2} + (\gamma_1^B\gamma_2^A)^{1/2}) \quad \text{(Eq. I.10)}$$

L'Équation I.8 et l'Équation I.9 combinées à l'Équation I.6 donnent :

$$\mathbf{\gamma_l (1+\cos\theta) = 2((\gamma_l^{LW}\gamma_s^{LW})^{1/2} + (\gamma_l^A\gamma_s^B)^{1/2} + (\gamma_l^B\gamma_s^A)^{1/2})} \quad \text{(Eq. I.11)}$$

Il est possible de déterminer les différentes composantes de la tension de surface d'un solide à partir de mesures d'angle de contact avec 3 solvants différents pour lesquelles les constantes γ_l^{LW}, γ_l^A et γ_l^B sont connues et suffisamment différentes.

On utilise un solvant totalement apolaire :

$$\gamma_l (1+\cos\theta) = 2((\gamma_1^{LW}\gamma_s^{LW})^{1/2} \quad \text{(Eq. I.12)}$$

Il reste à déterminer deux équations à deux inconnues à l'aide de deux autres solvants, polaires cette fois-ci. La théorie de Van Oss présente cependant un point faible au niveau de la détermination de γ_s^A, dont la valeur peut être très faible (c'est le cas pour tous les matériaux de cette étude) et rend difficile les comparaisons selon ce critère compte-tenu des incertitudes de mesure.

II.4.1.2 Mesures d'angles de contact

Bien que la théorie soit clairement explicitée, de nombreuses difficultés existent pour accéder à des mesures expérimentales exploitables. Différentes techniques ont été développées, elles sont décrites ci-dessous. Il faut être très vigilant sur la préparation de l'échantillon qui est déterminante pour le résultat.

La mesure d'angle de contact est une technique très répandue dans les domaines liés à la caractérisation des interfaces. Les caractérisations par angle de contact sont nombreuses et sont, dans la majorité des cas, comparatives [Ma *et al.*, 2007 ; Palacio *et al.*, 1999]. Elles sont utilisées soit pour caractériser les propriétés de la surface, polaire / apolaire, soit pour caractériser les propriétés des solutions (mouillage).

L'angle de contact est mesuré à l'interface air/solide/liquide, ce qui rend deux types de mesures directes possibles : la technique de la goutte posée sur support sec et la technique de

la bulle captive sur support humide. Dans ce travail, nous n'utiliserons que la technique de la goutte posée, abordée brièvement ci-dessous.

La technique de la goutte posée est la technique la plus répandue.. Elle peut être statique : elle consiste à déposer une goutte à la surface d'un matériau et à en mesurer l'angle. La goutte peut être en mouvement : soit parce que le matériau est incliné et que la goutte coule à sa surface, soit parce que le volume de la goutte est modifié au cours de la mesure. Dans les deux cas, deux types de mesures sont réalisés : la mesure de l'angle avançant et celle de l'angle reculant. Ce type de mesure permet de prendre en compte l'influence d'une hydratation éventuelle du matériau lorsque la mesure est réalisée à l'eau. Ces résultats présentent souvent des hystérésis [Doulia *et al.,* 1992].

II.4.3 Analyse élémentaire SEM-EDX

La microscopie électronique à balayage (SEM) peut être couplée à la spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, ou EDS). Dans ce cas, ce sont les rayons X issus de l'interaction des électrons primaires (faisceau incident excitateur) avec les atomes de l'échantillon qui sont analysés. Les rayons X émis ont une énergie caractéristique de l'élément parent. La détection et la mesure de l'énergie permettent l'analyse de l'élément. La technique SEM-EDX peut fournir des analyses qualitatives rapides, et avec des standards adéquats, des analyses quantitatives de la composition élémentaire sur une profondeur d'échantillon de 1 à 2 µm.

L'analyse élémentaire quantitative de membranes propres est possible par la technique SEM-EDX. Ainsi, Rabiller-Baudry *et al.* [Rabiller-Baudry, 2002] déterminent la composition atomique d'une membrane PES d'UF. Les auteurs déterminent les rapports atomiques C/S (12.6) et O/S (3.2) d'une membrane neuve, alors que les rapports théoriques C/S et O/S sont 12 et 3, respectivement.

La microanalyse de rayons X (SEM-EDX) permet de mettre en évidence les éléments présents sur la membrane. Un dépôt organique (C, N et O : lactose et protéines) contenant des minéraux (Na, K, Mg, Ca, P, et Cl) est mis en évidence sur une membrane d'UF (PES 5-10 kg mol^{-1}) ayant filtré du lait écrémé, et n'ayant pas été rincée [Rabiller-Baudry, 2002]. Un excès de (C+N) et de O a ainsi été mis en évidence sur des membranes colmatées par rapport aux membranes neuves [Rabiller-Baudry *et al.*, 2012 a].

II.5 Cinétique du nettoyage des membranes

Bien que les processus élémentaires gérant le NEP ne soient pas parfaitement identifiés au plan fondamental, une étude cinétique permettant de déterminer une constante de vitesse apparente est tout de même utile puisqu'elle permettra de formaliser des résultats importants quant à leur utilisation pratique, la maitrise de la durée du NEP étant un paramètre notablement impactant au plan environnemental (consommation énergétique nécessaire à l'opération) et également en regard de la productivité globale (recherche de la minimisation des temps de non production).

Pour l'étude cinétique du nettoyage, nous avons choisi un modèle précédemment utilisé avec succès par Alvarez [Alvarez *et al*., 2007] pour l'évaluation de l'efficacité de nettoyage d'une membrane inorganique colmatée par un concentré de protéines du lactosérum. Ce modèle a été établi à partir de la variation de la résistance hydraulique due au colmatage irréversible en fonction du temps de nettoyage. Ainsi au fur et à mesure du NEP, la résistance due au colmatage irréversible diminue depuis $R_{irrev,initial}$, valeur atteinte après le premier rinçage post-colmatage jusqu'à $R_{irrev,t}$, à un temps t du nettoyage. La valeur minimale $R_{irrev,\ finale}$ est atteinte en fin de NEP et doit être proche de zéro si la propreté hydraulique de la membrane est obtenue.

L'évolution de la fraction irréversible du colmatage pendant le NEP peut être le résultat de plusieurs effets simultanés et/ou consécutifs qui sont (i) le nettoyage de la membrane c'est à dire le départ de colmatants et (ii) le re-colmatage de la membrane par des composés, soit initialement présents dans la solution de nettoyage soit qui sont apparus au cours du processus de nettoyage. Par exemple des composés colmatants éliminés de la surface de la membrane peuvent être dégradés par la solution alcaline de NEP et provoqués un nouveau colmatage au delà d'un temps donné de NEP.

Dans les faits et la suite de cette étude, comme dans le cas de l'étude conduite par Alvarez *et al*., nous ne réalisons jamais de NEP assez longs pour observer consécutivement une augmentation puis une diminution du flux. Ainsi aucun re-colmatage de la membrane n'a pas été mis en évidence expérimentalement et ce quelque soit la solution détergente utilisée. Par conséquent, $R_{irrev,t}$ diminue toujours pendant le nettoyage, puis atteint une valeur constante. La cinétique de nettoyage peut donc être modélisée comme une réaction apparente du second ordre (**Equation I.13)**:

$$1 / R_{irrev,t} = k \times t + c \quad \text{(Eq. I.13)}$$

Avec:

k: constante de cinétique ($m.h^{-1}$).

Il doit être souligné que cette constante permet de comparer l'efficacité apparente de différentes solutions de nettoyage selon la définition de la propreté hydraulique, mais ne donne aucune compréhension approfondie du mécanisme de nettoyage.

c : constante

II.6 Synthèse bibliographique sur les effluents globaux de l'industrie et leur stratégie de recyclage/réutilisation

En industrie laitière, les opérations de traitement et de transformation sont régulièrement interrompues pour procéder au nettoyage et à la désinfection des équipements. Ces traitements garantissent la sécurité hygiénique des installations et par conséquent celle du produit fini.

Les opérations de nettoyage en place sont consommatrices d'eau : 5 litres d'effluents, donc indirectement d'eau pour 1 litre de lait traité dans une laiterie utilisant des membranes qui sont nettoyées en simple passage et plutôt 1 L d'effluent pour 1 L de lait traité dans des industries n'utilisant pas de membranes). Les opérations de NEP sont également consommatrices d'énergie (utilisent jusqu'à 30 % du temps de pompage et nécessitent le maintien de la température à 50 °C) et de produits chimiques.

Le NEP impacte à la fois le volume et la qualité des eaux résiduaires. En effet, les produits de nettoyage actuellement utilisés augmentent la DCO des effluents, déjà particulièrement chargés, la majeure partie des pertes de produit non accidentelle se produisant pendant l'opération de nettoyage, en particulier à l'occasion du premier rinçage post-production (colmatage).

L'étape de nettoyage telle qu'elle existe actuellement à l'échelle industrielle pourrait être optimisée selon des critères de production durable impliquant une minimisation à la fois des consommations et des rejets. Une voie pour atteindre cet objectif serait la réutilisation de ces effluents industriels.

Dans ce paragraphe nous ferons un bilan de la composition des effluents globaux (eaux résiduaires) et expliquerons comment on peut envisager de les utiliser pour préparer des

solutions de NEP alcalines qui pourraient concurrencer des solutions commerciales classiquement utilisées en industrie laitière et dont la formulation est basée sur des composés d'origine pétrochimique (P 3-Ultrasil 10 d'Ecolab,…). Il s'agit de remplacer ces produits conventionnels par des effluents laitiers, à la fois biodégradables et d'origine renouvelable, ayant subits un traitement approprié [Condat-Ouillon C., 1995 ; Dresch, 1998 ; Dresch *et al.* ,1999 ; Alvarez N. 2003 ; Vourch, 2004 ; Sage, 2005 ; Delaunay, 2007, Kaya *et a*l., 2009; Belmejdoub J., 2010 ; Beril Gonder *et al*., 2010 ; Fernandez *et al*., 2010]. En effet, ces effluents, lorsqu'ils sont suffisamment vieillis, contiennent naturellement des tensioactifs suite à l'hydrolyse alcaline des composés du lait : protéines laitières et matière grasse qui conduisent respectivement à des peptides tensio-actifs dans le cas des protéines phosphorylées comme le sont les caséines et à des sels d'acide gras communément dénommés savons.

II.6.1 Origine et caractéristiques des effluents globaux

Au sein d'une laiterie, les effluents proviennent de différents postes. Ceux issus de la production ont une composition qui dépend des ingrédients utilisés. A ceux-ci, s'ajoute les eaux provenant du nettoyage de l'installation et des locaux. Selon qu'il existe ou non des possibilités de tri, les effluents des laboratoires d'analyses peuvent également se retrouver (pour une composition probablement très minoritaire) dans les effluents globaux de l'usine. Par la suite nous ne considérerons que les effluents des ateliers de production cumulés avec les effluents de NEP et les effluents des laboratoires de contrôle, susceptibles d'être chargés en différents métaux et solvants, ne sont pas pris en considération., supposant ainsi un l'existence d'un tri sélectif.

En règle générale, en France, les eaux résiduaires industrielles/ effluents (ERI) sont collecté(e)s et regroupé(e)s à l'entrée de la station d'épuration (STEP) qui dans la majorité des cas est une station de traitement biologique conventionnelle.
Une meilleure connaissance des compositions ainsi qu'une réflexion sur le tri des effluents en fonction des ateliers permettrait une meilleure gestion de l'eau et des solutions de nettoyage en place (NEP) [Dresch, 1998 ; Vourch, 2004 ; Sage, 2005] à condition de mettre en place des traitements adaptés à leur réutilisation.
Les procédés à membrane font partie des procédés qui permettraient de réaliser de tels traitements.

Il existe assez peu de données dans la bibliographie sur la composition des ERI, chacune étant spécifique à une laiterie. Ainsi la meilleure façon d'évaluer la pollution est de réaliser une campagne de mesure pendant les périodes de pointes et les périodes de fabrication normale. La concentration des polluants dans les ERI dépend de la nature des produits laitiers rejetés. En Bretagne, la DBO_5 des effluents habituels peut varier de 0.50 à 5.72 $g.L^{-1}$ et la DCO de 0.7 à 22.3 $g.L^{-1}$ [Vourch, 2004].

II.6.2 Traitement des effluents globaux par les procédés à membranes

Les efforts consentis par l'industrie laitière au cours des dernières années se sont traduits par une réduction des volumes d'effluents de 20 à 30 % [Daufin, 1998]. Pourtant la généralisation de l'emploi des procédés à membranes permettrait l'amélioration qualitative des rejets et par suite la préservation de la ressource en eau. Différentes approches ont été envisagées selon que l'objectif est le rejet de l'effluent épuré ou la réutilisation.

Sur des effluents globaux, une combinaison entre un processus biologique et une filtration par membrane peut être envisagée sous la forme d'un bioréacteur à membrane (BaM). Sur des effluents triés à la source (produits laitiers dilués) ou effluents de NEP, ce sont des cascades d'opération à membranes pour la réutilisation de l'eau ou de la solution de nettoyage qui sont proposées, respectivement.

II.6.2.1 Recyclage / réutilisation des NEP usagées

Pour résumer une étude de la fédération internationale des laiteries (« International Dairy Federation ») [Mawson, 1997], réalisée dans 4 pays, on peut dire qu'au moins 3 produits chimiques sont généralement utilisés pour le nettoyage global à des niveaux assez semblables : 1.1-1.2 kg de soude caustique, 0.5-0.7 kg d'acide nitrique et environ 0.07 kg de désinfectants par tonne de lait produit. Ce qui équivaut à générer ainsi 0.2 à 10 L d'effluent par litre de lait au cours du processus industriel avec une DCO comprise entre 0.3 $g.L^{-1}$ et 30 $g.L^{-1}$. Régénérer les solutions de nettoyage utilisées dans ces processus semble donc approprié pour économiser des produits chimiques et de l'eau, ce qui pourrait également permettre de réduire les variations de pH et le volume des effluents globaux. Les progrès passent également par l'optimisation du nettoyage (efficacité, choix des détergents). La régénération et réutilisation des solutions de nettoyage dans l'industrie alimentaire prennent une importance croissante à l'heure où l'industrie aborde la question de la gestion

environnementale responsabilisée.

Un certain nombre de travaux [Condat-Ouillon, 1995 ; Dresch, 1998 ; Gésan-Guiziou *et al.*, 2002 ; Alvarez *et al*., 2007 ; Vourch *et al.*, 2008; Kaya *et a*l., 2009; Beril Gonder *et al*., 2010 ; etc…] ont traité du recyclage des solutions de nettoyage de l'industrie laitière et dans ces travaux, les techniques membranaires y ont souvent été préférées aux autres techniques (telles que la décantation, la centrifugation, traitements physico-chimiques). Elles sont ainsi progressivement adoptées par de plus en plus d'industries agro-alimentaires depuis ces 20 dernières années. En règle générale le recyclage des solutions de NEP de l'industrie laitière concerne des équipements variés (pasteurisateur, écrémeuse, circuits, ...) mais ne concerne pas les opérations de nettoyage des équipements de production à membrane. Ces derniers continuent d'être nettoyés par des solutions à usage unique génératrices d'effluents fortement alcalins (pH > 9).

Parmi les résultats traitant du recyclage par membrane de solutions de NEP destinées à un usage hors nettoyage de membranes, citons l'utilisation de la microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) préférentiellement choisies pour le traitement des effluents de NEP si la concentration en surfactants de la solution à régénérer est proche de la concentration micellaire critique (CMC). Sinon la Nanofiltration (NF) est préférée quand la concentration en surfactants est inférieure à la CMC [Kaya *et a*l., 2009; Beril Gonder *et al*., 2010].

La plupart des travaux décrits dans la littérature concernent le traitement des solutions usagées de NEP à base de NaOH sans tensio-actifs présents initialement puisque les solutions de soude sont les plus utilisées à l'échelle industrielle pour le nettoyage des équipements autres que les membranes. L'industrie laitière française génère ainsi de l'ordre de 120 tonnes de solutions usagées de soude par an [Gésan-Guiziou *et al.*, 2002].

Dans cette optique, Henck [Henck, 1993] proposa de traiter par MF les solutions de NEP usagées et déterminant les caractéristiques des solutions régénérées (perméat) et du rétentat en fonction de la taille des pores des membranes de MF et des conditions de filtration.

Condat-Ouillon [Condat-Ouillon, 1995] a choisi de travailler avec la microfiltration 0,1 µm pour régénérer des solutions de NaOH usagées fortement alcalines (pH 13, 80°C). Le flux de perméat Jp obtenu diminuait de 500 à 100 L. $h^{-1}.m^{-2}$ (sous une PTM de 1 bar) avec un FRV

de 300. La présence de matière grasse (MG) induit une diminution de flux et une augmentation de la DCO dans le perméat (0.1 $g.L^{-1}$ sans MG; 0.95 $g.L^{-1}$ avec MG). Elle recommande ainsi de procéder au recyclage aussitôt que possible après le nettoyage de l'équipement afin de limiter la présence des produits d'hydrolyse de la MG.
Il est primordial, en plus de la connaissance détaillée des compositions des solutions de NEP à traiter, de choisir la technique membranaire appropriée qui dépend des mécanismes de colmatage de la membrane et des mécanismes de transfert gérant les rétentions. Ceci permettra de discuter du choix à long terme de la NF ou de l'osmose inverse (OI) en comparaison de l'UF et la MF pour le traitement des solutions de NEP longuement vieillies.

Dresch *et al.* [Dresch *et al.* ,1999] ont comparé différents procédés membranaires pour le recyclage des solutions de nettoyage de l'industrie laitière fortement alcalines. Pour cela, ils ont utilisé des solutions de NEP acides et alcalines provenant de différentes centrales industrielles de NEP. Les membranes utilisées étaient de deux types : tubulaires inorganiques : MF 0.1 µm (Kerasep Orelis, Miribel, France) et UF 300 $kg.mol^{-1}$ (Kerasep Orelis, Miribel France) et une membrane de NF tubulaire organique : MPT-34 (Koch, USA) stable en milieu fortement alcalin. Pour la MF et l'UF, les solutions de nettoyage ont été concentrées jusqu'à FRV = 50, puis la filtration a été poursuivie à FRV constant pendant 2h. La filtration était réalisée à flux de perméat constant (Jp = 200 $L.h^{-1}.m^{-2}$) c'est à dire avec une régulation sur la pression transmembranaire (PTM). Tandis que pour la NF, les solutions de NEP étaient concentrées en continu jusqu'à FRV= 6.5, valeur maximale accessible avec la boucle utilisée.
Bien sûr, la réduction de la matière en suspension (MES) est importante en UF et MF (clarification), mais ce n'est pas un critère suffisant pour discuter de la réutilisation des solutions filtrées. Les principaux paramètres qui influencent les performances de l'opération de recyclage de la soude usagée par membrane sont : les diamètres de pores des membranes, le flux, le FRV [Dresch *et al.*, 2001]. De ces travaux, les auteurs ont conclu que les performances de l'UF n'étaient pas corrélées aux caractéristiques globales des solutions de NEP telles que la DCO, la matière en suspension, mais, assez logiquement, à la nature chimique des contaminants de ces solutions. De plus, une augmentation importante du FRV entraînerait une détérioration des performances de la membrane et par suite une diminution de la qualité du perméat, probablement due à la présence de molécules de faibles poids moléculaires provenant de la saponification de la matière grasse et de l'hydrolyse ainsi que de la dépolymérisation des protéines.

Le résultat le plus important de Dresch [thèse Dresch] concerne la tension superficielle des solutions de soude régénérées, qui est plus basse que celle de la soude fraichement préparée. Ce résultat signifie que la soude régénérée est potentiellement un meilleur candidat que la soude fraiche pour préparer des solutions de NEP, hypothèse qu'elle a vérifiée et qui a été confortée par les travaux de thèse de Alvarez [thèse Alvarez] sans pour autant obtenir des performances de NEP satisfaisantes pour des membranes inorganiques colmatées par un concentré de protéines du lactosérum (récupération de 70% du flux à l'eau de la membrane).

Les détergents usagés peuvent être traités par NF au niveau de centrales laitières de NEP et être réutilisés en nettoyage (hors opération à membranes) si les membranes de nanofiltration et les conditions opératoires sont correctement choisies. Fernandez *et al.* [Fernandez *et al*., 2010] ont ainsi utilisé une membrane NF spirale NP-34 (1.4 m^2, MWCO= 200 $g.mol^{-1}$, Koch, USA) qui a montré une très bonne performance pour le recyclage des solutions de nettoyage à base de détergents formulés (ces solutions étaient essentiellement constituées d'hydroxyde de potassium, de surfactants anioniques et d'agents complexants). En travaillant avec un pourcentage de récupération de 75%, un flux de perméat stabilisé à 45 $L.h^{-1}.m^{-2}$ a été obtenu. Le perméat obtenu avait un pH élevé (12.0 - 12.4), une faible tension superficielle (30 - 40 $mJ.m^{-2}$) et un faible taux de matières en suspension (< 0.1 $g.L^{-1}$). La faible teneur en MES est souvent considérée comme le paramètre le plus important pour obtenir une bonne efficacité en terme de nettoyage d'équipements autres que membranaires, les auteurs recherchant plus spécialement la clarification de la solution. Le colmatage observé était principalement dû à la précipitation de sels inorganiques et l'adsorption de matière organique sur la surface membranaire pendant la clarification en raison de la concentration élevée des espèces rejetées. L'efficacité de ce perméat de NF comme agent nettoyant a été vérifiée sur un pilote UHT à 90°C colmatée au préalable par différents aliments dont du yoghourt. Le cycle de nettoyage correspondait à deux étapes de rinçage avant et après l'étape de nettoyage proprement dite qui a été effectuée avec la solution régénérée. Cette très bonne efficacité de nettoyage a été validée à l'échelle industrielle.

L'osmose inverse a également été expérimentée pour le traitement d'effluents laitiers triés à la source (matière laitière diluée dans l'eau, sans produits de nettoyage, également appelée « eau de procédé »). Une membrane spirale TFC HR SW 2540 (Koch, USA, 2.5 m^2, rétention NaCl 99.5%) a été choisie. L'OI a permis de récupérer 90-95% de cette eau de procédé osmosée

avec un flux de l'ordre de Jp = 11 $L.h^{-1}.m^{-2}$ et une conductivité très faible correspondant essentiellement aux ions monovalents transmis dans le perméat. Ce perméat d'OI pourrait donc être réutilisé [Vourch *et al.*, 2008] par exemple pour les inter-rinçages et/ou pour la préparation des solutions de NEP dans lesquelles il faudrait ajouter les produits chimiques nécessaires. Nous ne connaissons pas d'études traitant directement du recyclage des NEP alcalines par OI.

II.6.2.2 Acquis antérieurs : les produits de dégradation des constituants du lait : de bons détergents formulés ?

Les travaux sur l'évolution des propriétés tensio-actives de solutions alcalines (NaOH, 2%), au fur et à mesure de leur utilisation pour le nettoyage d'équipements, pas uniquement à membrane, ouvrent des perspectives quant à la formulation de détergents biodégradables à base de produits laitiers.

Dresch [Dresch, 1998] a étudié la régénération de solutions alcalines de l'industrie laitière par procédé à membrane et a testé l'efficacité du nettoyage des solutions régénérées sur une membrane d'UF minérale colmatée par des concentrés de protéines du lactosérum (CPL).
L'auteur a obtenu un meilleur nettoyage avec les solutions régénérées par MF et NF que pour la soude fraîche seule à 2%. Ce résultat est à corréler à la diminution de la tension de surface de 73 à environ 30 mJ m^{-2} très rapidement au cours des cycles.

Dans la continuité des travaux de Dresch, Alvarez *et al.* [Alvarez, 2003 ; Alvarez *et al*., 2007 ; Gésan-Guiziou, 2007] ont étudié diverses solutions provenant d'équipements différents (écrémeuse, pasteurisateur,…) et ont mis en évidence des tensions de surface plus faibles pour les produits contenants de la matière grasse (lait entier, crème). De plus ils ont mesuré la tension de surface de solutions de lait entier ou de lait écrémé dilué dans de l'eau ou dans de la soude à 2% et ils ont mis en évidence une diminution de la tension superficielle au cours du temps de 43.5 à 29.8 mJ m^{-2} pour le lait entier et de 49.9 à 40.8 mJ m^{-2} pour le lait écrémé avec des récupérations de flux à l'eau d'une membrane inorganique d'UF colmatée par des CPL de 70 % pour l'effluent traité issu de lait entier ou issu de lait écrémé [Alvarez, 2007].

Les analyses de la thèse Delaunay [Delaunay, 2007] ont conduit à la conclusion que l'hydrolyse des protéines conduit à des peptides aux propriétés tensioactives limitées

permettant d'abaisser la tension superficielle de 73 $mJ.m^{-2}$ pour la soude fraiche (identique à la tension superficielle de l'eau) vers 40 $mJ.m^{-2}$, tandis que les acides gras libérés par l'hydrolyse de la matière grasse permettent d'abaisser davantage la tension superficielle, vers 30 $mJ.m^{-2}$, qui est l'objectif à atteindre pour une solution détergente efficace, d'après les extrapolations antérieures de Bégoin [Bégoin, 2004]. Les formulations détergentes à base de produits laitiers sont donc de bons candidats pour le nettoyage de membranes et Delaunay au cours de sa thèse a montré que plus la solution était polluée en matière grasse, plus elle était efficace après vieillissement (c'est à dire hydrolyse et libération de savons) comme solution de nettoyage pour des membranes colmatées par des protéines [Delaunay, 2007]. Dans le cas du NEP d'une membrane plane PES colmatée par du lait écrémé UHT, 85% du flux à l'eau de la membrane était récupéré après nettoyage à 50°C par une solution de soude (pH ajusté à 11.5) contenant des produits issu de la dégradation alcaline poussée (pH > 13, 80°C) de lait entier. Cette valeur était semblable à celle obtenue après nettoyage avec une solution alcaline formulée à partir de savon de Marseille ou encore à partir d'huile d'olive ou de beurre ou de crème hydrolysés. Ces résultats ont été confortés par ceux de Belmejdoub [Belmejdoub, 2010] dont la thèse s'inscrivait dans la continuité de celle de Delaunay, comme c'est également le cas du présent travail.

III Conclusion de la bibliographie

L'étape de nettoyage et désinfection est indispensable dans l'industrie agroalimentaire pour assurer la sécurité sanitaire et la qualité du produit grâce à la récupération régulière de la perméabilité et de la sélectivité des membranes spirales d'ultrafiltration. Cependant cette étape est non productive, et reste un verrou scientifique et technique du procédé membranaire. Elle nécessite du temps, de l'énergie (30% du temps d'utilisation des pompes), des produits chimiques et de l'eau et constitue la principale source polluante du procédé. Pour rationaliser ces consommations, il est nécessaire de comprendre, au plan fondamental, comment nettoyer efficacement et ainsi sortir des sentiers empiriques actuels. A l'heure ou la production durable devient une nécessité pour les industriels, il est important d'inclure l'étape de NEP dans une démarche d'éco-conception du procédé global, et donc il est absolument indispensable de maîtriser cette étape de NEP.

L'étude conduite dans cette thèse est centrée sur le nettoyage d'une membrane spirale en PES colmatée en cours d'UF de lait écrémé, étape utilisée industriellement pour la standardisation de la teneur en protéines avant fabrication fromagère. La membrane choisie (HFK-131, Koch, USA) est la membrane la plus utilisée mondialement pour cette application (70% des applications industrielles mondiales). La bibliographie permet de cibler clairement les constituants majeurs du colmatage irréversible, ce sont des protéines, elles sont clairement la cible du nettoyage.

Le nettoyage, à l'échelle industrielle et dans ce travail, a été conduit dans des conditions physico-chimiques classiques (50°C, pH 11.5) à cause des colles utilisées dans les modules spiralés standards qui sont plus sensibles aux pH et températures élevées que le matériau PES (dense) lui même. Ce choix méthodologique répond à notre volonté de rechercher la transposabilité de nos résultats vers le milieu industriel.

Sans pour autant prétendre à l'exhaustivité, nous abordons différents aspects du NEP qui nous semblent importants et complémentaires au cours de cette thèse. Ces différents points nous semblent ne pas avoir été traités avec encore suffisamment d'acuité dans la littérature et nécessitent encore des études fondamentales.
Bien sûr certaines idées maitresses qui se dégagent de la bibliographie sont reprises et approfondies dans ce mémoire. De nouvelles solutions de nettoyage biodégradables seront testées, découlant des observations de la littérature et des travaux du laboratoire lors des thèses Delaunay [Delaunay, 2007] et Belmejdoub [Belmejdoub, 2010]. Les résultats antérieurs de ces deux thèses ont montré que sous l'action de la soude, les produits laitiers contenant de la matière grasse permettent d'obtenir des solutions de faible tension superficielle efficaces pour le NEP. Nous avons continué cette étude en réalisant des cycles de recyclage/réutilisation de ces NEP biodégradables afin de coupler les stratégies de recherche de formulations détergentes respectueuses de l'environnement et celle de minimisation des rejets et ainsi tendre vers un procédé de plus en plus compatible avec une démarche de développement durable. Nous utiliserons l'outil ACV pour quantifier les progrès qui peuvent l'être dans l'état actuel des outils simplifiés que nous avons pu utiliser pour ces calculs.

Mais il faut aussi souligner que la relation entre conditions de colmatage et nettoyabilité n'a pas été étudiée de façon systématique et que cet aspect de l'étude est donc original. En effet, pour maitriser l'étape de NEP, il est indispensable d'acquérir des connaissances fondamentales à la fois sur le processus (physico-chimie du NEP) et sur le procédé (étude de

l'hydrodynamique pendant l'étape de production). Une approche concertée des deux nous paraît indispensable pour tenter d'établir des corrélations, c'est ce que nous faisons en proposant une réflexion autour des flux critique et limite, pendant l'étape de production et leur impact sur la nettoyabilité des membranes.

L'impact de la géométrie de la membrane sur son aptitude au colmatage et au nettoyage est également un critère peu voire pas étudié. Aussi, nous avons souhaité approfondir les connaissances sur l'hydrodynamique « locale » dans une géométrie spirale, dont la compréhension est jusqu'alors limitée. Notre démarche, essentiellement expérimentale vise à établir des cartographies de dépôts protéiques et à les utiliser pour comprendre la circulation du fluide à filtrer (et par suite de la solution de NEP) dans la membrane spirale, première étape de la démonstration à établir.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Ce chapitre présente les matériels et méthodes utilisés au cours de ce travail de thèse :

- Des généralités sur les procédés membranaires et les protocoles et équations nécessaires pour l'exploitation des résultats.
- Les solutions utilisées ainsi que les protocoles pour l'hydrolyse du lait pour préparer les solutions modèles de nettoyage.
- Les analyses physico-chimiques qui ont été utilisées pour les fluides et les membranes.

I. Généralités sur les procédés membranaires

Les membranes, couches minces semi-perméables, ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une force motrice s'exerçant au travers de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le rétentat qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat qui contient les éléments qui ont traversé la membrane. Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité.

I.1 Différents procédés membranaires

Parmi les procédés de séparation membranaire qui utilisent un gradient de pression comme force motrice de transfert, on distingue différentes techniques. La microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) où les membranes sont poreuses, l'osmose inverse (OI) avec des membranes denses et la nanofiltration (NF) pour laquelle il existe une controverse sur la nature dense ou poreuse des membranes. La **Figure II.1** montre le positionnement de ces différents procédés en fonction de la taille des entités susceptibles d'être retenues.

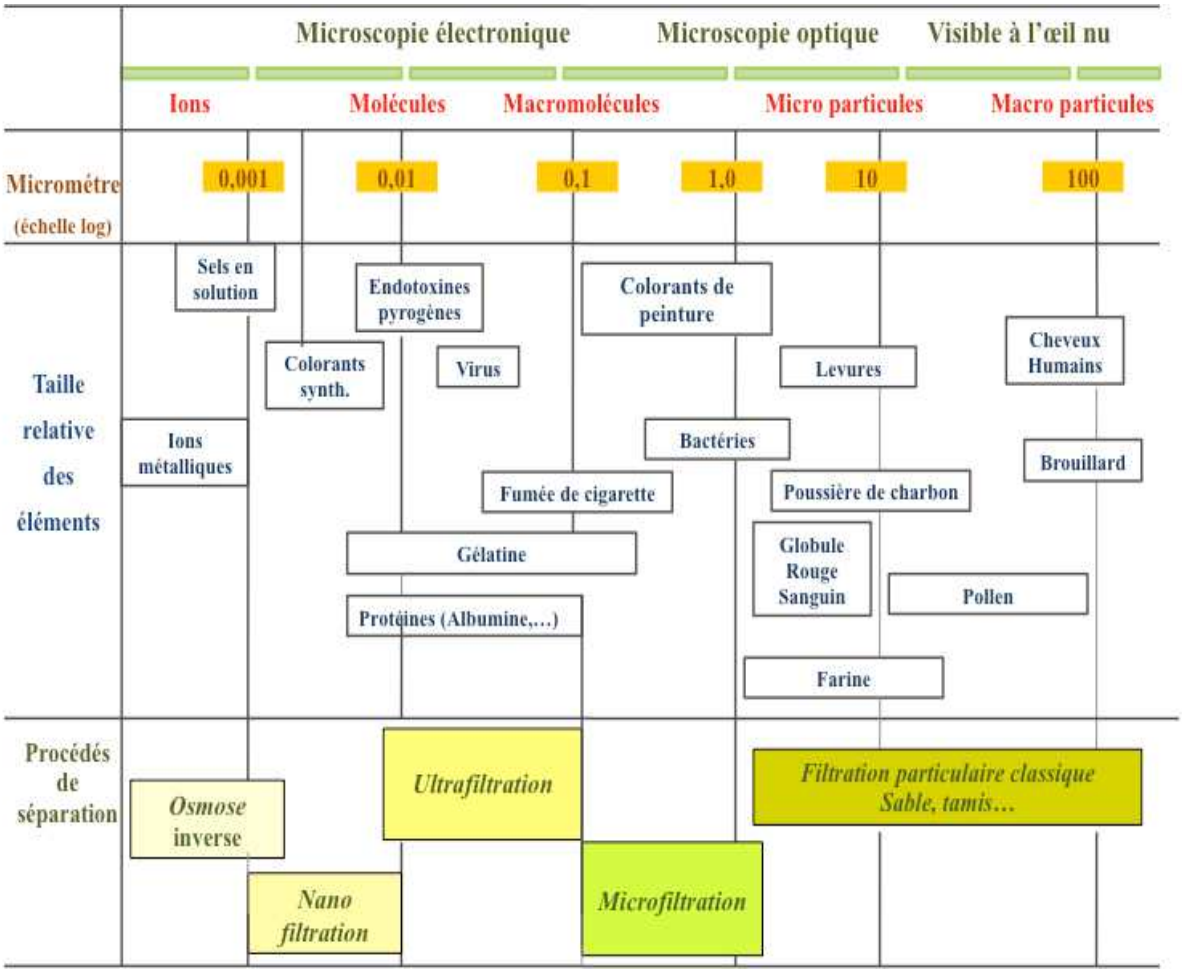


Figure II.1 Procédés de séparation membranaire adapté de [Belmejdoub, 2010].

I.1.1 Microfiltration

La microfiltration peut retenir des entités de dimension supérieure à 0.1-10 µm. Le gradient de pression appliqué varie de 0.1 à 1 bar généralement.

Les constituants retenus sont des bactéries, des fragments de cellules biologiques, des matières colloïdales et des émulsions d'huile, par exemple.

Les domaines d'application principaux concernent : le traitement de l'eau pour la potabilisation et pour les IAA l'épuration bactérienne du lait et la séparation micelles de caséine/protéines solubles du lait écrémé avec des membranes de 1.4 µm et 0.1 µm respectivement.

I.1.2 Ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) utilise des membranes dont le rayon des pores est compris entre 2-3 nm et 100 nm. L'UF permet la rétention des molécules solubles de 5000 à 500 000 $g.mol^{-1}$. Le gradient de pression appliqué dans ce cas varie de 1 à 5 bar.

Les macromolécules retenues sont des polymères synthétiques ou naturels, comme des protéines par exemple. L'UF (seuil de coupure de l'ordre de 30 $kg.mol^{-1}$) permet également la rétention des virus. Les domaines d'application concernent les industries agro-alimentaires, les bio-industries, la mécanique (automobile, traitement de surface…) et la pétrochimie.

I.1.3 Nanofiltration

La nanofiltration qui utilise des membranes dont les « pores » ont des diamètres inférieurs à 2 nm, retient des composés de faible poids moléculaire, (de l'ordre de 300 $g.mol^{-1}$) en appliquant un gradient de pression compris entre 5 et 30 bar. La particularité de la NF est d'être capable de faire le tri entre des ions multivalents et monovalents, y compris de petites tailles (sels inorganiques). Elle est souvent utilisée en Industrie Agro-Alimentaire (IAA) pour la concentration totale de la matière sèche.

I.1.4 Osmose inverse

L'osmose inverse permet la rétention de très petits ions inorganiques (Na^+, Cl^-,…) mais n'est cependant pas une barrière absolue, même vis-à-vis de molécules neutres de l'ordre de 300 $g.mol^{-1}$ comme un disaccharide (lactose…) en particulier quand les concentrations en alimentation sont élevées.

Le transfert s'effectue par un mécanisme différent de ceux rencontrés en MF, UF et NF, c'est à dire par dissolution des composants de la solution dans « la membrane » puis diffusion au travers de celle-ci. Le solvant (l'eau le plus souvent) est très majoritairement transféré tandis que les sels et autres constituants du système sont fortement retenus. Le gradient de pression appliqué est classiquement compris entre 20 et 100 bar. Les domaines d'application majeure concernent le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, la concentration de fluides alimentaires (lait, jus de fruit,…) et le traitement d'effluents aqueux.

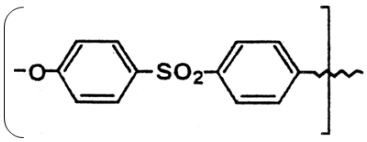
I.2 Matériaux membranaires (média filtrant sélectif)

Il existe des membranes inorganiques pour la MF, l'UF et la NF haute (seuil de coupure de l'ordre de 1000 $g.mol^{-1}$) ainsi que des membranes organiques qui couvrent toute la gamme des procédés de la MF à l'OI. Au moins 80% des membranes utilisées dans le monde sont des membranes organiques et 90% des membranes d'UF et de MF utilisées sont des membranes organiques. Dans ce chapitre, on ne décrira que les membranes organiques qui sont les seules à avoir été utilisées dans cette thèse.

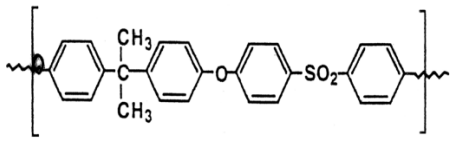
Lorsqu'on évoque le matériau constituant une membrane, on parle en fait de la «peau active» qui est la partie au contact du fluide à filtrer (alimentation / rétentat) mais dans la réalité, le plus souvent, il s'agit de matériaux composites.

Les peaux actives sont à base de polymères organiques : par exemple : acétate de cellulose, polysulfone (PSU) et polyethersulfone (PES), sulfonées ou non, polyamides (**Figure II.2**)

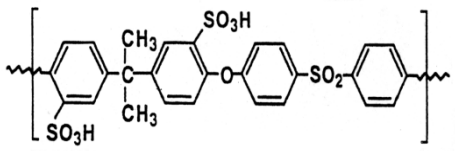
PES (neutre)



PSU (neutre)



PSU sulfonée (chargée négativement)



Polyamide aromatique

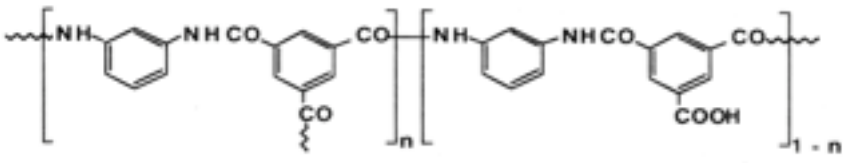


Figure II.2 Différents polymères pouvant constituer la peau active d'une membrane organique

La PES est très résistante en température (jusqu'à 80°) et en pH (dans une gamme de 1 à 14). Les membranes PES sont largement utilisées dans l'industrie laitière pour la standardisation de la teneur en protéines avant fabrication fromagère. Ces membranes sont peu sensibles aux agents oxydants (comme l'eau de javel) utilisés pour la désinfection des équipements en industrie alimentaire mais sont tout de même dégradées au fil du temps [Bégoin, 2004 ; Delaunay, 2007 ; Rouaix, 2005].

Une bonne connaissance de la composition chimique de la membrane permet une meilleure compréhension des interactions membrane-soluté (colmatage, transfert, vieillissement) et des interactions membrane-solvant (hydrophilie / hydrophobie,…). Cependant les informations fournies par les fabricants de membranes sont souvent très incomplètes. Au mieux dans la plupart des cas, on connaît le polymère majoritaire de la peau active et la plupart du temps les constituants mineurs ne sont pas indiqués par les fabricants.

Les membranes d'UF et de NF utilisées dans cette étude sont des membranes composites : elles ont une structure asymétrique qui se caractérisent par une superposition de plusieurs couches qui se différencient soit par leur nature chimique, soit par leur porosité. La **Figure II.3** illustre le principe des membranes composites organiques et les **Figure II.4 et II.5** montrent des clichés MEB d'une des membranes d'UF qui sera utilisée dans ce travail.

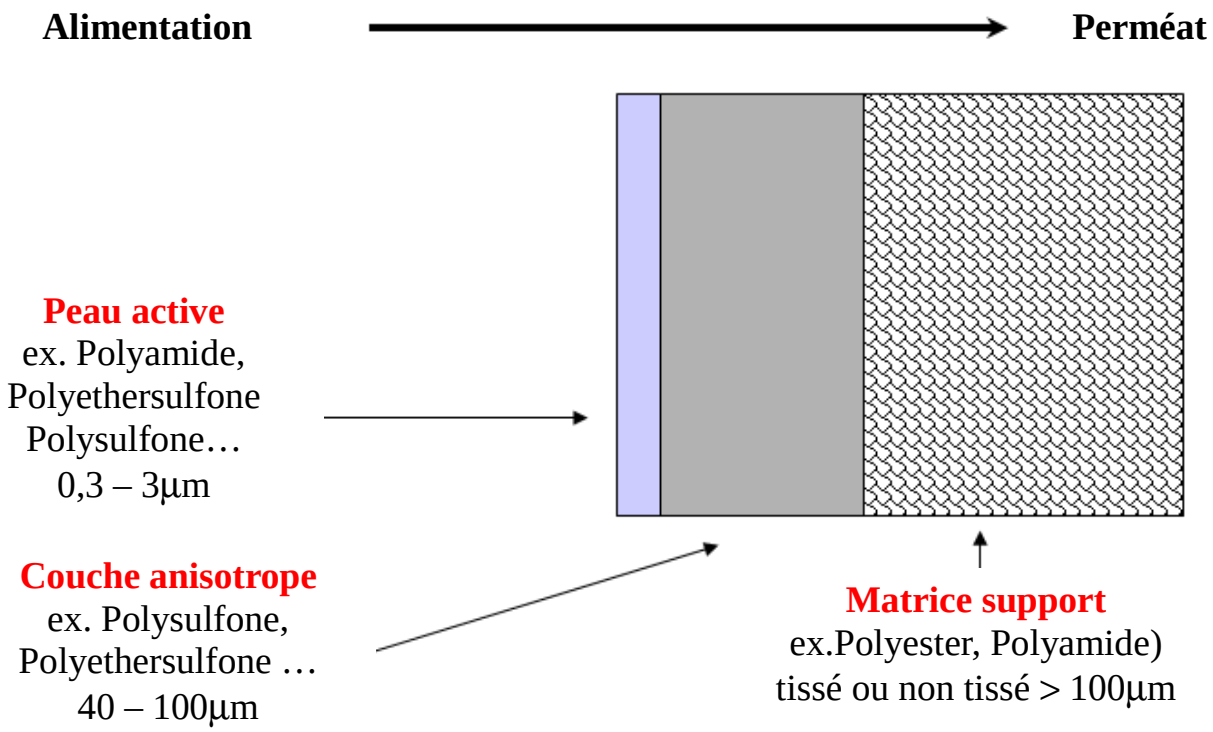
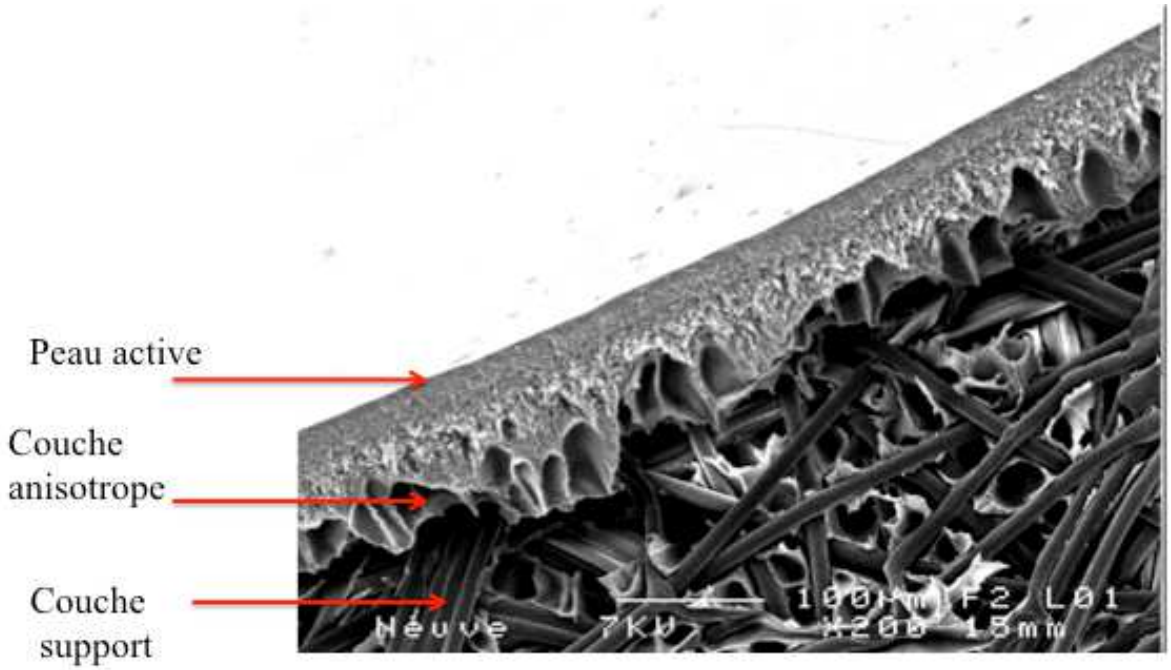
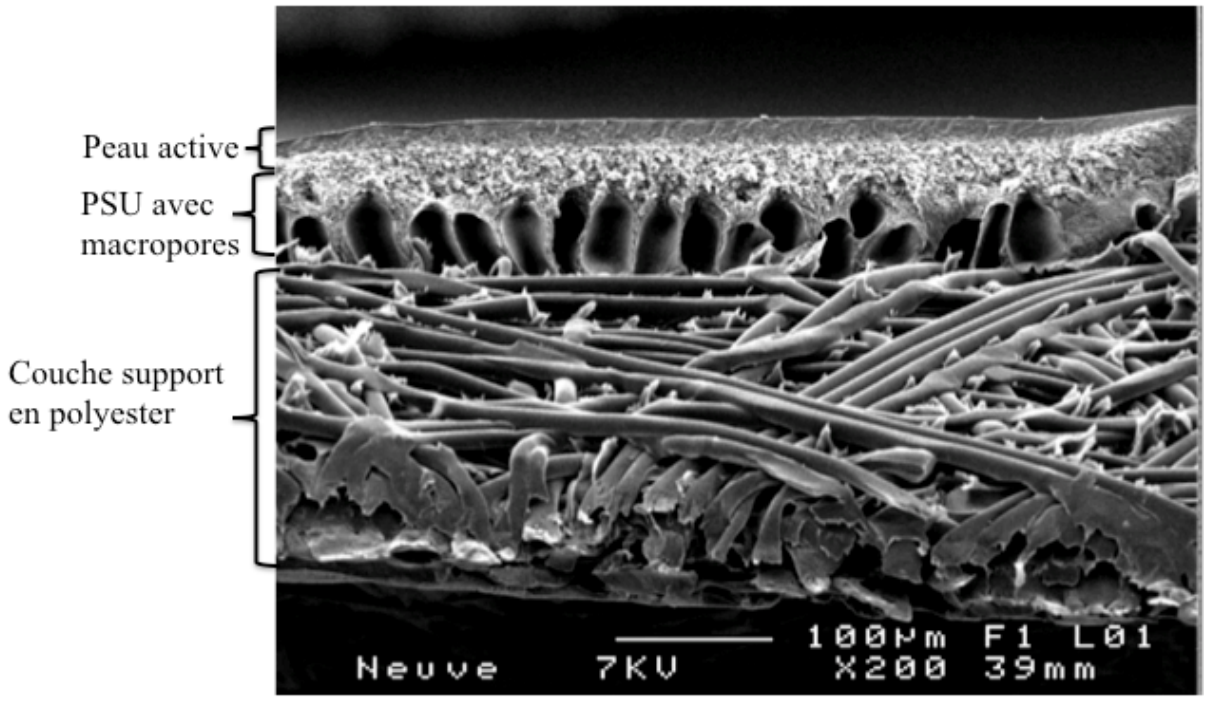


Figure II.3 Structure composite d'une membrane organique asymétrique **[**Rabiller-Baudry, 2011]

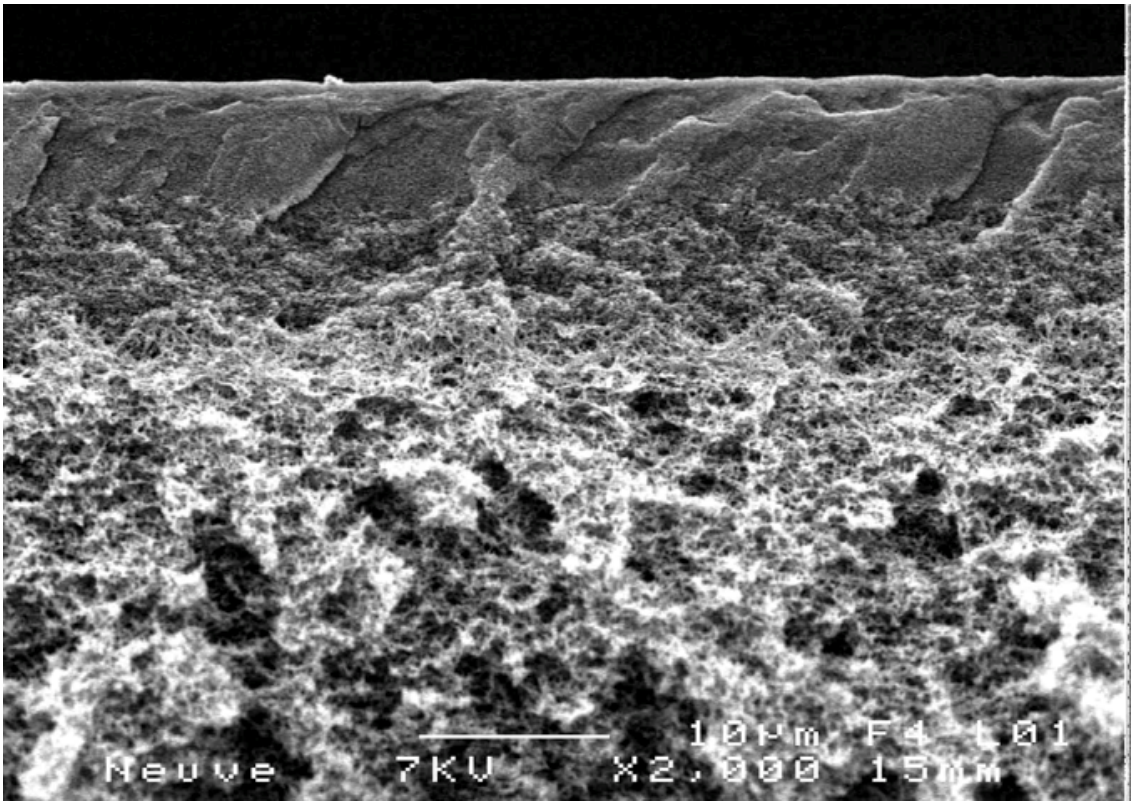


(a)

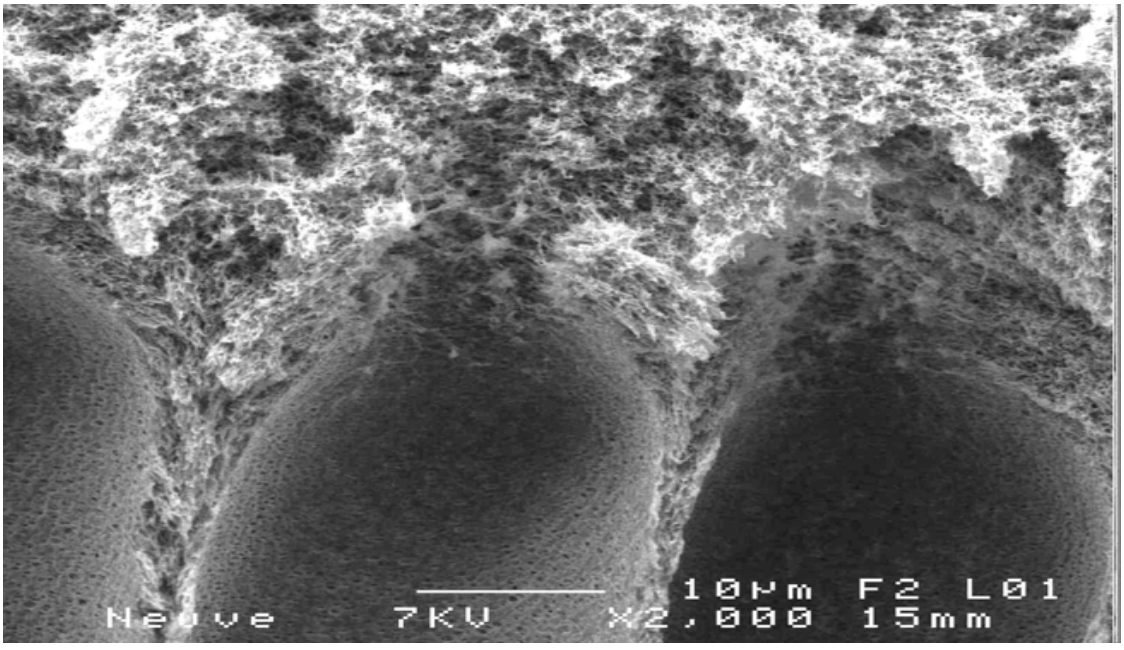


(b)

Figure II.4 Clichés MEB d'une membrane neuve PES d'UF (HFK 131) à une inclinaison 45° et grossissement 200 (a) et inclinaison 90° et grossissement 200 (b)



(c)



(d)

Figure II.5 Clichés MEB d'une membrane neuve PES d'UF (HFK 131) à une inclinaison 90° et grossissement 2000

I.3 Grandeurs caractéristiques et modes de filtration

I.3.1 Pression transmembranaire

La pression transmembranaire (PTM) est la force motrice à l'origine du transfert. La PTM est la différence de pression entre le compartiment rétentat (alimentation) et le compartiment perméat (filtrat).

Dans la pratique, la PTM n'est pas parfaitement homogène sur toute la longueur de la membrane en raison de l'existence de pertes de charge entre l'entrée et la sortie côté rétentat et éventuellement aussi côté perméat. Cette perte de charge côté rétentat induit des phénomènes particulièrement critiques en MF mais est généralement considérée comme négligeable en première approche en NF et OI. Le cas de l'UF est intermédiaire selon la géométrie de la membrane.

Ainsi l'habitude est prise, en UF, NF, OI,, de calculer la pression moyenne côté rétentat comme la moyenne des pressions entrée (P_e) et sortie (P_s). La PTM s'exprime sous la forme :

$$\mathbf{PTM = (Pe + Ps) / 2 – Pp} \quad \textbf{(}\text{Eq. II.1)}$$

Avec Pp: la pression côté perméat

I.3.2 Flux, perméabilité et résistance hydraulique de la membrane

Sous l'action de la PTM, le solvant traverse la membrane et entraîne sélectivement les solutés. Le flux de perméat J ($L.h^{-1}.m^{-2}$) dans le solvant pur est proportionnel à la PTM (bar) appliquée. Il s'exprime par la loi de Darcy (Eq II.2) :

$$\mathbf{J = Lp \times PTM} \quad \text{(Eq. II.2)}$$

Avec :

L_p : Perméabilité hydraulique de la membrane exprimée en $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$;

Dans la pratique, la perméabilité dépend de la membrane et de la viscosité du perméat (Eq II.3) :

$$\mathbf{Lp = 1 / (\eta \times R_m)} \quad \text{(Eq. II.3)}$$

Avec :

R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

η : Viscosité du perméat (Pa.s), qui est fonction de la température.

Pour obtenir des valeurs de perméabilité comparable, il est nécessaire d'exprimer la perméabilité pour une température donnée, par exemple à 50°C, dans le cadre de cette thèse en raison de l'application industrielle choisie (Eq II.4) :

$$\mathbf{Lp_{(50°C)} = (\eta_{(T)} / \eta_{(50°C)}) \times Lp_{(T)}} \qquad \text{(Eq. II.4)}$$

Au contraire de Lp, la résistance hydraulique de la membrane (R_m) est généralement considérée comme une caractéristique intrinsèque de la membrane dans un solvant donné.

I.3.3 Rétention et seuil de coupure de la membrane

La rétention d'un soluté par une membrane est définie comme la fraction de soluté présent dans la solution qui est retenue par la membrane.
D'un point de vue pratique, seule la rétention observée R_{obs} pourra être déterminée selon la relation suivante :

$$\mathbf{R_{obs} = 1 - (C_p / C_R)} \qquad \text{(Eq. II.5)}$$

Avec
C_R: Concentration dans le rétentat
C_p: concentration dans le perméat

Le seuil de coupure d'une membrane (MWCO) est défini comme étant la plus petite masse molaire d'un soluté retenu à 90% par la membrane. Il est exprimé en $g.mol^{-1}$ ou en Dalton. C'est une caractérisation très approximative des membranes qui ne permet pas de s'affranchir d'essais de filtration pour évaluer les rétentions.
La rétention d'une molécule dépend en effet des mécanismes de transfert mis en jeu qui dépendent eux-mêmes de nombreux paramètres, hydrodynamiques et physico-chimiques.

I.3.4 Mécanismes de transfert

Différents paramètres ont un impact sur les transferts :

- les conditions hydrodynamiques et les paramètres de fonctionnement : PTM, vitesse de recirculation en filtration tangentielle, turbulences…

- la mise en forme et la nature chimique de la membrane
- les caractéristiques physico-chimiques du fluide filtré
- les interactions physico-chimiques pouvant se développer dans le système membrane-solvant-soluté(s).

Le transfert de solvant sera limité par les phénomènes de colmatage considérés dans leur globalité (MF, UF). Pour les membranes de NF et d'OI, il devient nécessaire de tenir compte, en plus du colmatage, de la différence de pression osmotique entre rétentat et perméat qui diminue l'effet de la PTM appliquée. Cette différence de pression osmotique est générée par les petites molécules partiellement (NF) ou totalement (OI) retenues.

Le transfert de solutés sera régi par de multiples autres facteurs. La charge, les propriétés d'hydratation en solution et les interactions physico-chimiques éventuelles avec la paroi de la membrane (adsorption, répulsion électrostatique…) sont des facteurs d'autant plus importants que le rayon de pore décroît (UF, NF) ; ils deviennent même prépondérants en l'absence de pores (OI, solubilisation/diffusion dans la matrice polymère).

I.3.5 Facteurs limitant le transfert de matière

1.3.5.1 Modes de filtration : frontale/tangentielle

Le problème majeur des procédés à membranes est le colmatage. Selon les applications, on choisit de filtrer soit en mode frontal (cas classique en MF d'eau à potabiliser) soit en mode tangentiel (cas classique de toutes les filtrations de fluides alimentaires). Dans le cadre de ce travail, seule la filtration en mode tangentiel a été réalisée.

En filtration tangentielle, le fluide à traiter, entrainé par une pompe, circule parallèlement à la membrane (**Figure II.6**). Au fur et à mesure, le perméat s'écoule perpendiculairement à la surface de la membrane, tandis que le rétentat est récupéré en sortie. Par un effet de turbulences dû à la vitesse de recirculation, les particules qui tendent à se déposer à la surface de la membrane sont ré-entraînées, limitant ainsi le dépôt et favorisant, par suite, un flux de perméat plus élevé du fait d'un moindre colmatage. Néanmoins, ce mode de filtration ne permet pas de s'affranchir d'un nettoyage régulier et efficace dans le cas de fluides alimentaires.

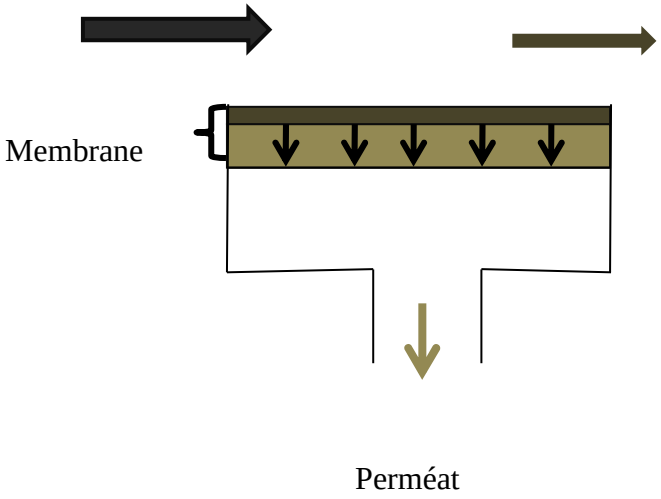


Figure II.6 Schéma de la filtration tangentielle

I.3.5.2 Impact des solutés sur le flux de perméat

Lors de la filtration d'un solvant pur, le flux de perméat J varie linéairement avec la PTM, par contre lors de la filtration de solutés et au-delà d'une certaine valeur de PTM, il n'y a plus de linéarité entre PTM et J, et le flux atteint une valeur limite maximum (J_{limite}), puis une augmentation de la PTM ne conduit plus à une augmentation de flux.

Cette diminution de flux s'explique principalement par l'accumulation de matière au voisinage de la membrane, expliquée par deux phénomènes :

- La polarisation de concentration :

  Sous l'effet du gradient de pression entre le rétentat et le perméat, un flux de convection est dirigé depuis le cœur de la solution vers la membrane. L'accumulation de soluté près de la membrane engendre une différence de concentration sur une épaisseur δ de quelques microns à quelques dizaines de microns, correspondant à la couche de polarisation de concentration (**Figure II.7**). Ce phénomène est réversible et disparaît avec l'annulation de la PTM ou par rinçage au solvant pur.

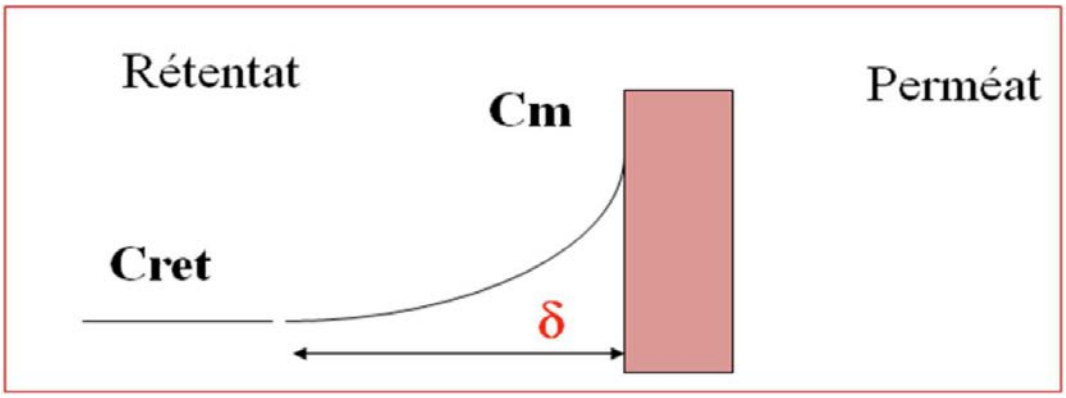


Figure II.7 Schéma de formation de la couche de polarisation

- La formation d'un dépôt de matière (colmatage) par des espèces en suspension ou des macromolécules qui forment une couche solide (gâteau) ou un gel en raison de la forte accumulation en amont de la membrane.

  Durant la filtration d'un milieu complexe, comme l'est un fluide alimentaire, le flux de perméat diminue par rapport au flux à l'eau du fait de la superposition de la formation d'un dépôt et de la polarisation de concentration. Dans la suite de ce travail, nous globaliserons ces phénomènes sous l'appellation « colmatage ».

  Une partie de ce colmatage est facilement éliminée par un rinçage à l'eau et est appelée colmatage réversible. Ce colmatage réversible est dû au dépôt réversible de matière et au phénomène de polarisation de concentration. La partie du colmatage restant est appelée colmatage irréversible. Elle est due à un dépôt de matière à la surface de la membrane et/ou dans les pores. C'est cette partie du colmatage qui nécessite un nettoyage pour restaurer les performances initiales de la membrane.

Plusieurs modèles existent pour quantifier ce colmatage, mais nous utiliserons le modèle des résistances en série qui est satisfaisant pour la filtration de fluides alimentaires comme le lait. En présence de solutés, la loi de Darcy sera modifiée comme suit :

$$J = PTM / (R_{totale} \times \eta) \quad \text{(Eq. II.6)}$$

$$R_{totale} = R_m + R_f \quad \text{(Eq. II.7)}$$

$$R_f = R_{irrev} + R_{rev} \quad \text{(Eq. II.8)}$$

Avec :

R_{totale} : la résistance mesurée lors de l'UF du milieu complexe (m^{-1})

R_m : la résistance hydraulique de la membrane neuve ou propre (m^{-1})

R_f : la résistance due au colmatage global (fouling) (m^{-1})

R_{rev} : la résistance due au colmatage réversible (éliminé par simple rinçage à l'eau) (m^{-1})

R_{irrev} : la résistance due au colmatage irréversible (nécessitant une étape de nettoyage pour être éliminé) (m^{-1}).

I.4 Configuration des modules

Les membranes sont installées dans un dispositif appelé module. Les différentes mises en œuvre des procédés à membranes se différencient principalement par la géométrie de la surface membranaire [Tondeur, 1993].

Les différents types de modules se distinguent par leurs configurations spatiales qui induisent des modes d'utilisation spécifiques des géométries et par suite des coûts de fonctionnement, la surface filtrante, la consommation énergétique, le colmatage, l'aptitude au nettoyage et les conditions de filtration (température, viscosité, pH, pression, débit…) . Une membrane organique plane, peut s'insérer dans deux types de module : plan ou spiralé, sous réserve d'une mise en forme spécifique.

I.4.1 Module plan

Le module plan est un assemblage type filtre presse. Dans le cas du module Ray–Flow utilisé dans cette étude, la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (**Figure II.8**).

Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes. Il n'est pas utilisé en industrie laitière.

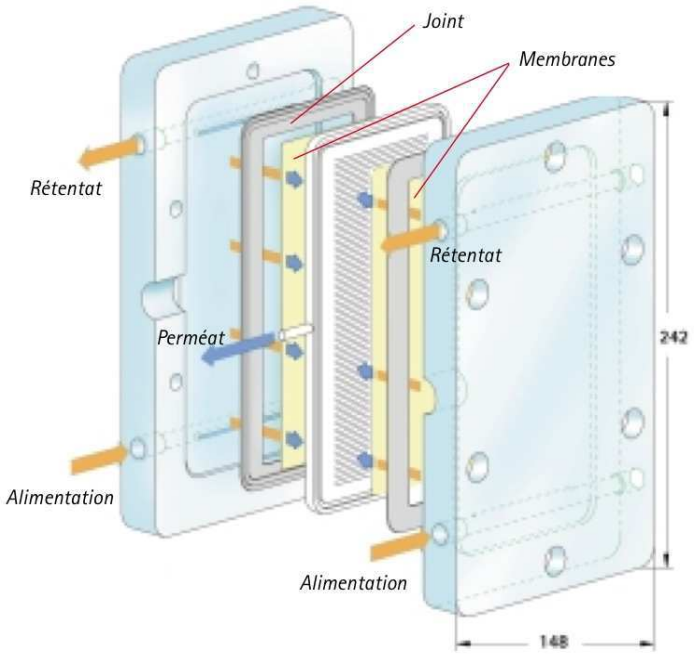


Figure II.8 Schéma du module plan de type Ray-Flow X 100 (Orelis)

I.4.2 Module spiralé

Le module spiralé est composé d'un enroulement compact de plusieurs membranes planes de même composition autour d'un tube percé qui permet également de collecter le perméat. Le nombre de membranes dépend de la taille du module.

Chaque feuille est composée de deux membranes collées dos à dos par les bords des deux feuilles planes. Un espaceur perméat sépare les deux membranes d'une même (double) feuille.

Chaque feuille est séparée de la suivante par un espaceur rétentat (**Figure II.9**, **Figure II.10**).

Les espaceurs sont des grilles plus ou moins fines en polypropylène (PP) ; les géométries des espaceurs rétentat et perméat sont différentes.

Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé.

Ce système est beaucoup plus compact que le module plan et est largement utilisé en industrie laitière, aussi bien en MF, UF, NF qu'en OI.

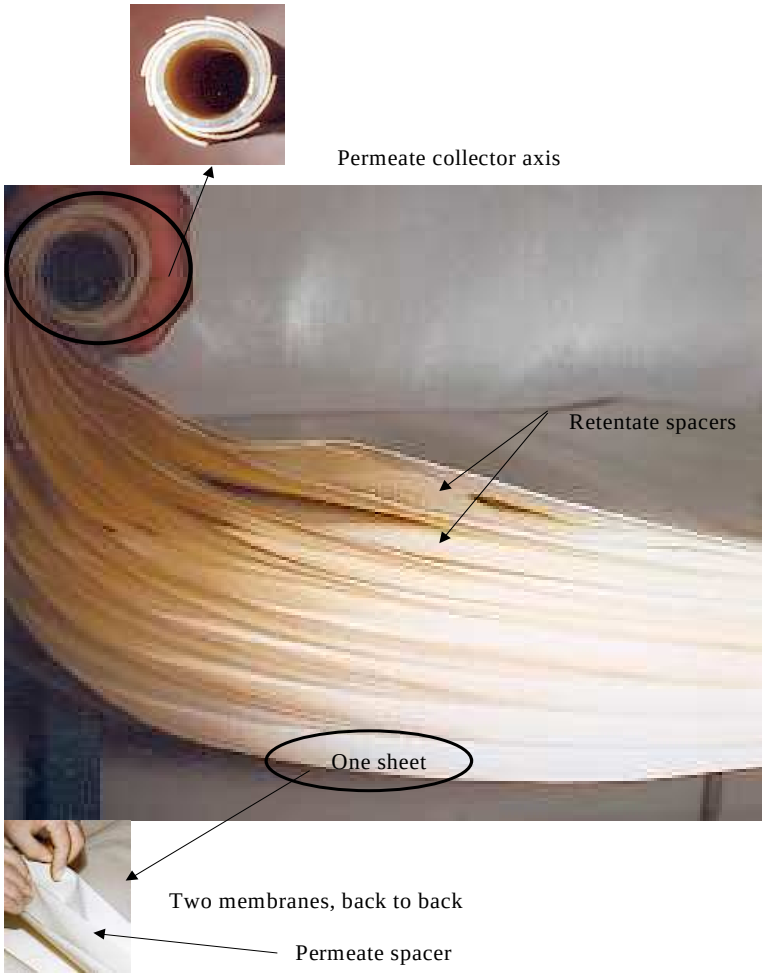


Figure II.9 Membrane spiralée déroulée (23 m^2) [Bégoin *et al.*, 2006]

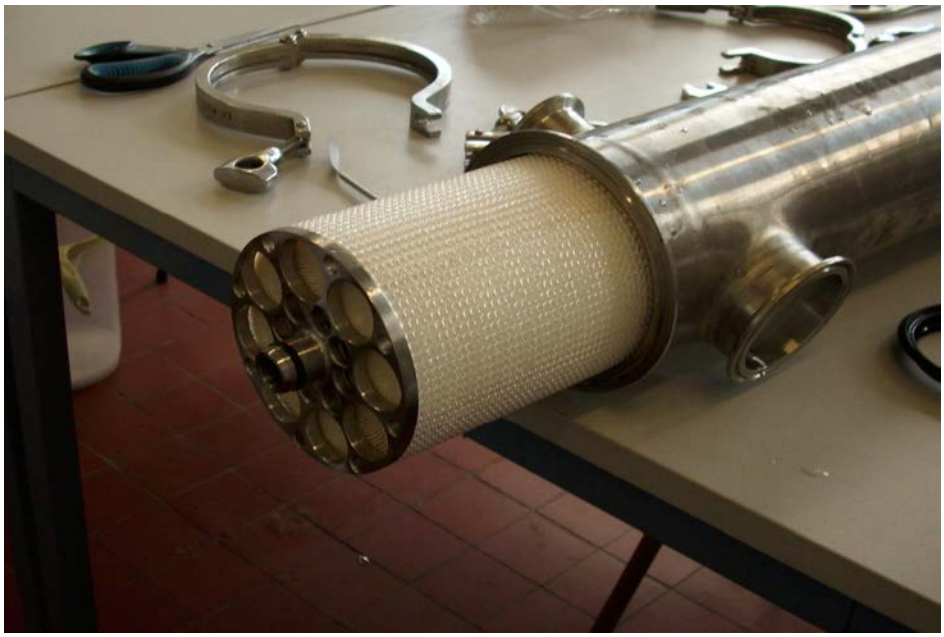


Figure II.10 Membrane spirale dans un carter inox (6.5 m^2)

La circulation du fluide à traiter dans une membrane spirale lors de l'ultrafiltration est complexe mais peut se schématiser comme montré sur les **Figure II.11** et **Figure II.12**.

Le fluide à filtrer, contenu dans la cuve d'alimentation, est mis en circulation par les pompes. Le fluide circule entre les feuilles dans les veines occupées par les espaceurs rétentats selon un mode tangentiel. Sous l'effet de la PTM, une fraction est amenée à traverser la membrane, puis, le perméat circule de manière perpendiculaire à l'axe vers lequel il s'écoule.

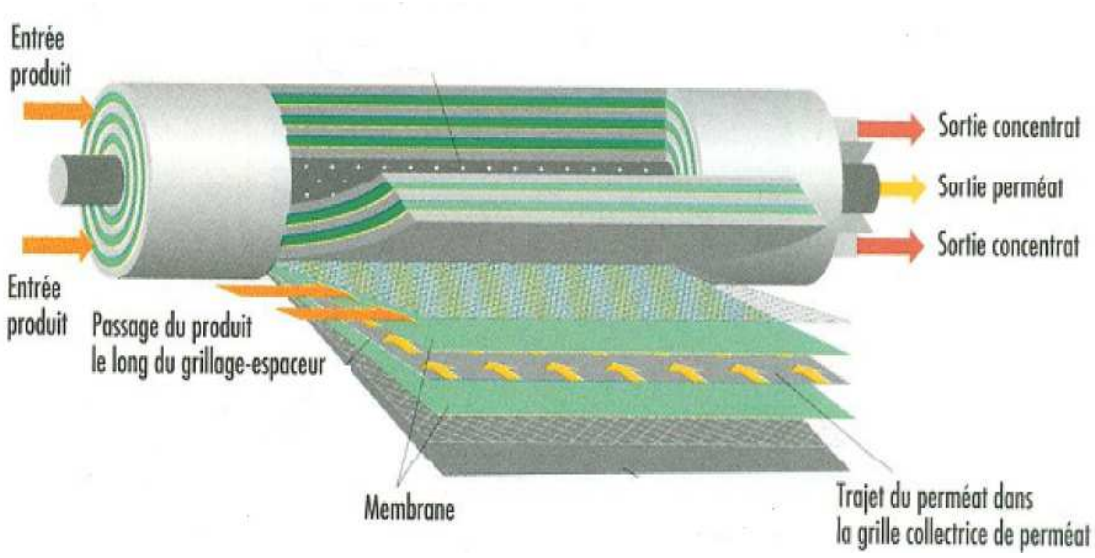


Figure II.11 Module spiral d'UF d'après [Danis, 2003].

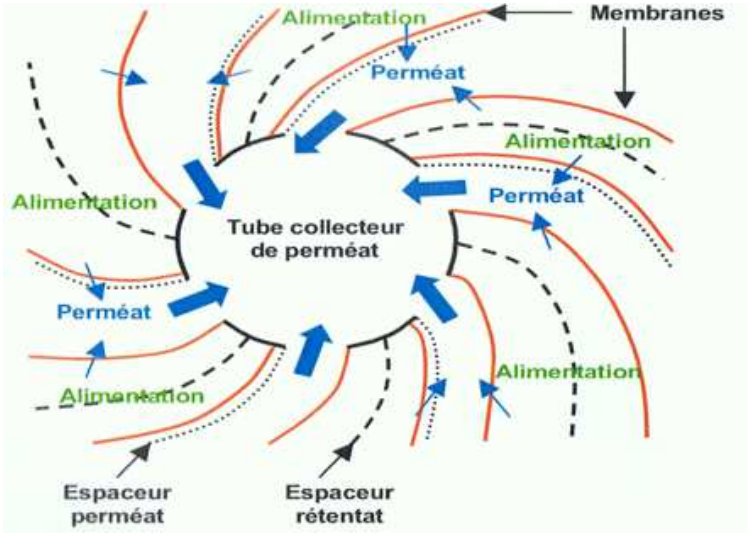


Figure II.12 Principe de fonctionnement d'une membrane spirale – vue en coupe [Gavach, 2010].

II. Ultrafiltration : données expérimentales

II.1 Membrane

La membrane spirale utilisée pour l'étude du colmatage et du nettoyage est une membrane en Polyéthersulfone (PES, HFK-131, Koch, USA) de seuil de coupure 5-10 $kg.mol^{-1}$. La membrane spirale (6.5 m^2, module S4, de type 4333 HFK 131 VYV, Koch, USA) possède des promoteurs de turbulence VYV (2 mm d'épaisseur- référence interne du laboratoire membrane S-CIP-1). Les membranes utilisées sur module plan (127 cm^2) ont été découpées dans une seconde membrane spirale neuve (6.5 m^2, référence interne du laboratoire Cut-S-CIP-2).

II.2 Pilotes

II.2.1 Pilote plan d'ultrafiltration

II.2.1.1 Description

Le pilote plan d'ultrafiltration tangentielle utilisé dans cette étude est équipé d'un module de filtration de type Ray-Flow/X 100 (Novasep, ex-Orelis, France). L'épaisseur de la veine liquide à la surface de la membrane est dépendante de l'épaisseur des joints (2 mm dans notre cas) utilisés pour assurer l'étanchéité du système. Ce module permet de monter deux membranes en série (2x127 cm^2). Un espaceur rétentat et un espaceur perméat (identiques à ceux utilisés sur un module spiralé) sont placés de part et d'autre de chacune des membranes. Le perméat est recueilli sur une plaque de contention rainurée (**Figure II.13**) et s'écoule à pression atmosphérique.

Dans les conditions standards de filtration à 50°C et pour une épaisseur de veine liquide de 2 mm, le débit de recirculation (Q_{alim}) de 110 L h^{-1}, assure une vitesse tangentielle apparente moyenne de l'ordre de 0.3 $m.s^{-1}$. Les capteurs de pression (précision 0.1 bar) sont placés à l'entrée et à la sortie immédiate du module. Le bac d'alimentation en verre ainsi qu'un échangeur de chaleur tubulaire en inox sont thermostatés à l'aide d'un thermocryostat (Julabo MH FP 35) régulant la température à 1°C près.



Figure II.13 Photographie du pilote plan d'ultrafiltration (gauche) et du module plan (127 cm^2) (droite).

II.2.1.2 Conditionnement des membranes planes (127 cm^2)

Les membranes sont préalablement rincées 15 min dans de l'eau déminéralisée pour éliminer le conservateur (glycérol) avant d'être installées dans le module Ray Flow. Une étape de compactage est ensuite réalisée pendant 6 h environ en augmentant la pression de 1 à 4 bar jusqu'à obtenir un flux stable pour chaque pression qui servira de référence.

II.2.1.3 Protocole d'UF

Sur le pilote plan, l'eau utilisée est exclusivement de l'eau déminéralisée et filtrée 1µm.
Les mesures de débit sont réalisées à partir de la masse de fluide récupéré dans un bécher en un temps chronométré. La précision sur les flux est de 5%. Aucune solution n'est préalablement chauffée et les 15-20 premières minutes de filtration démarrent à température ambiante et se poursuivent avec une température croissante jusqu'à atteindre 50°C, ceci vaut à la fois pour l'UF de lait écrémé et les nettoyages.

Le détail du protocole expérimental suivi sur le pilote est donné sur la **Figure II.14** :

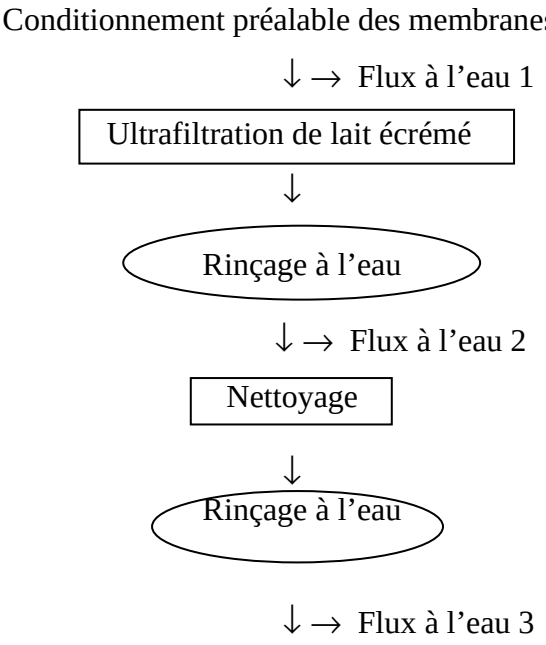


Figure II.14 Schéma du protocole d'expérimentation suivi sur le pilote plan

Colmatage et nettoyage en place des membranes

Les conditions de vitesse et de pression sont identiques pendant l'UF de lait écrémé et le nettoyage :

- **Ultrafiltration de lait écrémé UHT**

Le colmatage a été réalisé en ultrafiltrant 4 L de lait écrémé UHT à facteur de réduction volumique 1 (FRV = 1, filtration avec recirculation totale du perméat et du rétentat vers le bac d'alimentation) pendant 3 h et à 50 °C. Dans ces conditions, le rapport volume de solution / surface membranaire est égal à (4 L pour 2 x 127 cm^2) $L.m^{-2}$. La pression d'UF du lait a été fixée soit à 1.5 bar (pression critique/seuil) soit à 2.0 bar (pression intermédiaire) ou 3.5 bar (pression limite) ou 4.0 bar.

Avant chaque étape de nettoyage (NEP), l'équipement est abondamment rincé à l'eau .

- Nettoyage en place

L'étape de nettoyage qui suit est réalisée avec 4 L de solution de NEP durant 60 min dans les

mêmes conditions que l'UF de lait (v = 0.3 $m.s^{-1}$, 50 °C) mais systématiquement à 2 bar. Le module et la membrane sont ensuite rincés à l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un pH neutre côtés rétentat et perméat. Après mesure du flux à l'eau final, la membrane est démontée et séchée au dessiccateur sous vide dynamique avant d'être analysée en FTIR-ATR. Une seule membrane est nettoyée et dans ce cas, le rapport volume de solution / surface membranaire est de 4 L pour 1x 127 cm^2.

II.2.2 Pilote d'ultrafiltration spiralé

II.2.2.1 Description

Le pilote d'ultrafiltration spiralé (**Figure II.15**) est un pilote conçu par TIA (Bollène, France). Il est équipé d'une membrane spirale de 6.5 m^2 (module de type « 4333 » : 4.3 pouces (~11 cm) de diamètre pour 33 pouces (~84 cm) de long).

Il est composé de 2 pompes, une pompe d'alimentation (gavage) et une pompe de recirculation.

Les capteurs de pression sont placés à l'entrée et à la sortie du module. La présence d'une vanne de contre-pression (pointeau) sur le retour d'une partie du fluide dans le bac d'alimentation permet d'obtenir la pression transmembranaire désirée. 2 vannes de soutirage permettent de vidanger le pilote.

Le volume minimal mis en œuvre est de 24 L, afin d'éviter la formation de vortex dans le bac d'alimentation. Un échangeur de chaleur raccordé au circuit d'eau réfrigérée permet de réguler la température de l'installation à 50 ± 2 °C.

Pour tous les essais, le débit de recirculation est de 10 $m^3.h^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse de recirculation apparente estimée à environ 0.3 $m.s^{-1}$.



Figure II.15 Photographie du module spiral d'UF (TIA E 3093, Bollène) équipée d'une membrane HFK 131 (6.5 m^2)

II.2.2.2 Protocoles

– *Flux à l'eau déminéralisée et filtrée*

Le flux à l'eau est mesuré avant chaque filtration à différentes pressions entre 1 et 3 bar à 50°C. Après la filtration du lait écrémé et un rinçage du pilote avec de l'eau jusqu'à l'obtention du pH de l'eau déminéralisée, des mesures de flux à l'eau sont à nouveau réalisées. La précision sur les flux est de 5%. Une dernière mesure de flux à l'eau est réalisée après nettoyage et rinçage.

– *Ultrafiltration de lait écrémé*

L'ultrafiltration est réalisée avec 24 L de lait écrémé, à 50°C soit à 1.5 bar (pression critique/ seuil) ou 2.0 bar (pression intermédiaire) ou 3.5 bar (pression limite) ou 4.0 bar et à FRV 1 (recirculation totale du perméat et du rétentat) durant 3 h. Le débit de recirculation est de 10 $m^3.h^{-1}$ (= vitesse apparente moyenne estimée à 0.3 $m.s^{-1}$, ce qui est une valeur du même ordre de grandeur que ce que l'on peut rencontrer à l'échelle industrielle). Ce qui correspond à un rapport V/S filtré de (24 L / 6.5 m^2) bien plus faible que le rapport V/S sur le module plan.

– *Nettoyage en place*

Les nettoyages sont réalisés dans les mêmes conditions hydrodynamiques que l'ultrafiltration de lait écrémé pendant 60 min mais à une PTM de 2.0 bar systématiquement. Ils sont réalisés

en conditions standard avec 25 L de solution de NEP. La membrane ainsi colmatée est rincée à l'eau déminéralisée puis nettoyée par différentes solutions de NEP.

Durant toute l'étude, et quelque soit l'efficacité de la solution détergente utilisée, chaque expérience est terminée par une étape de nettoyage avec du P3-Ultrasil 10 à 0.4 wt% (pH = 12) pour reconditionner la membrane à l'identique pour l'essai suivant. Parfois plusieurs nettoyages avec ce produit sont nécessaires pour retrouver le flux à l'eau de référence.

- *Sanitation et stockage du pilote (avec la membrane)*

Pour les essais excédant une journée, le pilote est conservé dans de l'eau déminéralisée durant la nuit.

Pour les temps de stockage plus longs, le pilote est conservé dans du métabisulfite de sodium à 5 $g.L^{-1}$. Dans ce cas la membrane est rincée puis nettoyée de nouveau avec P3-Ultrasil 10 avant une nouvelle filtration.

III. Nanofiltration : données expérimentales

III.1 Membrane

La membrane spirale installée est une Desal 5DL (GE Osmonics, MWCO= 150 - 300 $g.mol^{-1}$). C'est une membrane composite en polyamide sur polysulfone/polyester Elle a une surface de filtration de 2.5 m^2.

III.2 Pilote de NF

III.2.1 Description

Le pilote de filtration conçu par la société TIA (Bollène, France) est équipé de membranes spirales de NF et/ou d'OI, modules de dimension 2540 (**Figure II.16**).

Le reste de l'équipement comprend une cuve d'alimentation de 50 L, une pompe volumétrique à pistons (Wanner-D10XLSGSNEY) avec variateur de fréquence, un échangeur de chaleur tubulaire (TIA), 2 débitmètres électromagnétiques (Krohne-Variflux IFM 6080 K), 2 capteurs de pression (Jumo-4 AD 30/242), une sonde de température (Jumo-90 281 F55) et une électrovanne (Burkert-6223) de réfrigération régulée.

Dans cette étude, le volume de solution mis en œuvre avec ce pilote est de 10 L.



Figure II.16 Photographie du pilote spiral de NF (TIA, Bollène) équipé d'une membrane Desal 5DL (2.5 m^2)

III.2.2 Protocole

La NF a été réalisée en mode concentration jusqu'à FRV = 4 (extraction continue du perméat) avec un débit de recirculation de 880 $L.h^{-1}$ à une pression de 20 bar, 45°C, pendant 60 min. Lors de cet essai, le flux de perméat est suivi en fonction du temps.

IV. Exploitation des résultats de filtration

IV.1 Facteur de réduction volumique

Le FRV rend compte de la diminution de volume du fluide filtré dans le bac d'alimentation.

En mode « batch » : $FRV(t) = V_o / (V_o - V_p)$ **(Eq. II.9)**

Avec V_o = Volume de fluide mis en jeu au départ

IV.2 Détermination des résistances hydrauliques des membranes

L'efficacité du nettoyage est définie comme étant le rapport du flux à l'eau final sur le flux à l'eau initial de la membrane vierge. La « propreté hydraulique » est atteinte quand au moins 90% du flux à l'eau initial de la membrane est retrouvé.

Les résistances hydrauliques des membranes neuves (Rm) et les perméabilités (Lp) ont été calculées à partir de la loi de Darcy en mesurant le flux à l'eau (J_0) (**Eq. II.10**). Les flux sont mesurés avec une précision de 5%.

$J_0 = Lp \times PTM = (1 / \mu Rm) \times PTM$ (**Eq. II.10**)

Avec

μ : viscosité du perméat, assimilée à la viscosité de l'eau ($0{,}59 \times 10^{-3}$ Pa.s à 50 °C)

PTM : pression transmembranaire (bar)

Rm : en m^{-1}

La résistance due au colmatage total (R_f) est calculée à partir du flux J_{UF} mesuré dans le lait écrémé:

$$\mathbf{J_{UF} = (1 / \mu (Rm + R_f)) \times PTM} \quad \textbf{(Eq. II.11)}$$

Pour évaluer la résistance due au colmatage irréversible initial ($R_{irrev,initiale}$) à partir du flux à l'eau J mesuré après rinçage à l'eau de la membrane colmatée par le lait selon $R_{irrev,initiale}$

$$\mathbf{J_{rincée} = (1 / \mu (Rm + R_{irrev,initiale})) \times PTM} \quad \textbf{(Eq. II.12)}$$

Avec :

$J_{rincée}$: flux à l'eau de la membrane colmatée puis rincée

Pour évaluer le colmatage irréversible résiduel éliminé durant l'étape de NEP, on utilise toujours **l'équation II.11** : on remplace J_0 par $J_{irrev,\ t}$ (à 50 °C) et R_m par ($R_m + R_{irrev,\ t}$) qui correspondent aux valeurs atteintes à un temps t du nettoyage.

Pour évaluer la résistance due au colmatage irréversible résiduel après NEP ($R_{irrev,\ résiduelle}$), on utilise **l'équation II.12** en remplaçant $J_{rincée}$ par $J_{NEP+rincée}$ et $R_{irrev,\ initiale}$ par $R_{irrev,\ résiduelle}$ et les valeurs de flux et de résistances sont respectivement appelées $J_{irrev,\ final}$ et $R_{irrev,\ final}$.

Avec :

$J_{NEP+rincée}$ = flux à l'eau de la membrane colmatée + rincée + nettoyée + rincée

IV.3 Détermination des flux critique et limite

Lors de la filtration d'un soluté en solution aqueuse, une augmentation de la PTM induit une augmentation de flux de perméat. La représentation de J en fonction de PTM est linéaire en dessous du couple ($J_{critique/seuil}$, $PTM_{critique/seuil}$) correspondant aux conditions critiques/seuils de filtration. Au-delà d'une certaine pression (PTM_{limite}) le flux ne varie plus, est atteinte une valeur constante maximale correspondant au flux limite (J_{limite}).

Les flux sont mesurés en augmentant pas à pas la PTM (de 1 à 4 bar). L'augmentation de PTM n'est réalisée qu'après avoir atteint un plateau de flux à la PTM précédente.

L'évolution du flux en fonction de la PTM est linéaire au dessous du couple ($J_{critique,seuil}$ $PTM_{critique/seuil}$) correspondant aux conditions critiques/seuils de filtration pour ce système (**Figure II.17**). Ce protocole de détermination de $J_{critique}$ est valable s'il y a du colmatage irréversible (hystérésis lors de la diminution de la PTM ce qui a été vérifié préalablement).

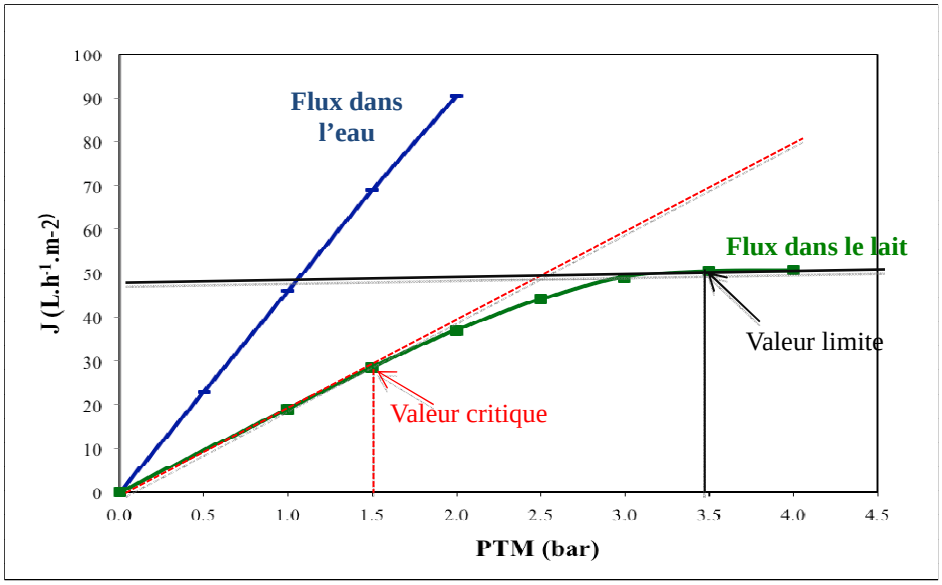


Figure II.17 Evolution des flux en fonction de la pression transmembranaire appliquée et détermination des couples (J, PTM) critique/seuil et limite lors de l'UF de lait écrémé sur module plan d'UF à 50°C, FRV = 1, 110 L.h-1, 0.3m.s^{-1} en présence d'espaceurs rétentat et perméat.

V Fluides et solutions utilisés

V.1 Généralités sur le lait

Le lait est synthétisé par les glandes mammaires des femelles de mammifères. La composition du lait dépend entre autre de l'espèce. Le lait utilisé dans cette étude est uniquement du lait de vache.

V.1.1 Composition moyenne du lait de vache

Le lait est un milieu complexe. D'un point de vue physique, c'est une émulsion de matière grasse (globule gras) dans une phase aqueuse continue de glucides, de sels et de protéines solubles avec une suspension colloïdale essentiellement protéique (micelles de caséines).
Le pH naturel du lait varie entre 6.6 et 6.8, et sa densité entre 1.030 à 1.034. Les principaux éléments du lait, leurs masses molaires ainsi que leur état d'association sont donnés dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Concentration des constituants du lait et leur état d'association [Daufin, 1998]

Composants	Concentration $g.kg^{-1}$ de lait	Masse molaire $g.mol^{-1}$	Etat d'association
Eau	863	18	Solvant
Matière grasse	40	300 - 800	Phase séparée
Lactose	46	342	Solution vraie
Sels minéraux	6	20 – 60	Solution vraie
Acides organiques	2	100 – 200	Solution vraie
Caséines	26	24000 (monomères)	Agrégat = micelles
Protéines solubles Dont (αLa, βLG)	6	14000 – 18000 (monomères)	Mono-oligomères
Immunogobulines	1	60000 – 6000000	Mono-oligomères

Des variations de composition sont observées et dues à de nombreux facteurs tels que : la race, le stade de lactation, la saison, l'alimentation, l'état sanitaire, …

V.1.1.1 La matière grasse

La matière grasse (les lipides) est essentiellement sous forme de globule gras (1 à 5 μm). Elle est composée à 98% de triglycérides et en très faible quantité de phospholipides et de stérols qui avec d'autres molécules amphiphiles (protéines, glycoprotéines, lipoprotéines,…) vont rentrer dans la composition de la membrane des globules gras et permettre l'existence d'une émulsion huile dans eau. Les triglycérides sont composés d'un glycérol et de trois acides gras liés de façon covalente par une liaison ester facilement hydrolysable en milieu alcalin.

V.1.1.2 Le lactose

Le lactose est le constituant majoritaire du lait après l'eau. Il représente 99 % de la composition en glucides du lait. C'est un disaccharide ($C_{12}H_{22}O_{11}$) à base de glucose et de galactose, susceptible d'être hydrolysé en ces 2 monomères constitutifs.
En milieu alcalin, il se produit des réactions entre le lactose et les substances azotées, ce sont les réactions de brunissement non enzymatique encore appelées réactions de Maillard. Ces réactions se font entre la fonction réductrice d'un sucre et les fonctions amine. Divers facteurs affectent non seulement la vitesse mais également la nature de ces réactions de brunissement non enzymatique. Les principaux facteurs intervenant sur ces facteurs sont : la température (l'élévation de température accélère les réactions de Maillard), le pH : ces réactions sont très sensibles au pH. Elles connaissent une intensité plus marquée dans les milieux fortement alcalins qu'en milieu acide. Elles confèrent aux produits hydrolysés une coloration brune.

V.1.1.3 Les protéines du lait de vache

Les protéines du lait sont synthétisées par la glande mammaire (caséines, α-lactalbumine, β-lactoglobuline, lactopéroxydase…) ou proviennent directement du sang (sérumalbumine, transferrine, lysozyme, plasmine…).
Ces protéines, dont le poids moléculaire des monomères varie de 14000 à 380000 $g.mol^{-1}$ sont des assemblages d'acides aminés. Elles représentent 95 % de la matière azotée du lait.

Les protéines du lait relèvent de 2 catégories suivant qu'elles sont solubles ou en suspension au pH naturel du lait. :

- **les caséines** (26 $g.L^{-1}$) : protéines majeures du lait ont une structure lâche (non globulaire) dans laquelle chacune se présente sous forme emmêlée. Les caséines sont très facilement dégradées par les enzymes digestives.

Les caséines regroupent 5 protéines majoritaires (αs_1, αs_2, β, κ, γ,) et ont un poids moléculaire (monomères) de l'ordre de 24000 g mol^{-1}. Les caséines αs et les caséines β sont très hydrophobes contrairement à la caséine κ qui a une partie très hydrophile. Les caséines sont associées entre elles, en particulier via des ponts phosphocalciques, pour former les micelles de caséines, en suspension dans la phase aqueuse du lait, dont le diamètre est de l'ordre de 200 nm. Le point isoélectrique des caséines est de 4.6.

- **Les protéines solubles** (6 $g.L^{-1}$) ont une structure très compacte (protéines globulaires). Peu d'ions organiques leur sont liés. Les protéases les attaquent difficilement quand elles ne sont pas dénaturées.

La β-lactoglobuline et l'α-lactalbumine sont les principales protéines solubles du lait. Elles ont un poids moléculaire de 18000 et de 14200 g mol^{-1} sous forme monomère et des pI de 5.13 et 4.2-4.5 respectivement.

La β-Lactoglobuline est sous forme de dimère au pH du lait à température ambiante et devient monomère au dessus de 50°C. Elle est particulièrement sensible à la dénaturation thermique et est responsable des problématiques de colmatage des échangeurs thermiques à plaques et vraisemblablement des membranes. Cette protéine est très étudiée pour ses propriétés techno-fonctionnelles moussantes ; il semble que la présence d'un thiol libre permette la polymérisation des protéines entre elles, ce qui confère à la mousse formée une grande stabilité.

D'autres protéines solubles sont présentes dans le lait en concentration plus faible. Les plus nombreuses en ordre décroissant sont : les immunoglobulines,, la sérum-albumine bovine (BSA).

V.2 Lait entier

Le lait entier utilisé est du lait entier stérilisé UHT (lait de montagne Carrefour) qui se distingue du lait écrémé (IV.3) par une quantité de lipides de 36 $g.L^{-1}$ (indiquée sur l'emballage) de lipides dont 22 $g.L^{-1}$ sont des acides gras saturés.

V.3 Lait demi écrémé

Le lait demi écrémé utilisé est stérilisé UHT (lait de montagne Carrefour). Il contient (indiqué sur l'emballage) 32 $g.L^{-1}$ de protéines, 48 $g.L^{-1}$ de glucides dont 48 $g.L^{-1}$ de sucres, 15.5 $g.L^{-1}$ de lipides dont 10 $g.L^{-1}$ d'acides gras saturés, 1.2 $g.L^{-1}$ de calcium et 0.5 $g.L^{-1}$ de sodium.

V.4 Lait écrémé

Le lait écrémé utilisé est du lait de montagne écrémé stérilisé UHT (lait de Montagne, Carrefour). Sa composition moyenne (indiquée sur l'emballage) est de 32 $g.L^{-1}$ de protéines, 48 $g.L^{-1}$ de glucides, des traces de lipides (< 0.5 %), 1.2 $g.L^{-1}$ de calcium et 0.5 $g.L^{-1}$ de sodium.

V.5 Eau déminéralisée

L'eau déminéralisée est obtenue à partir du traitement de l'eau du réseau par un système échange d'ions commercialisé par Aquadem (E 500). Ce système est pourvu en entrée d'un filtre à charbon suivi de deux lits mélangés de résines échangeuses d'ions montés en série et d'un filtre de 1 µm. La mesure de la résistance de l'eau produite est réalisée en permanence à la sortie du premier lit, ce qui permet d'assurer la qualité de l'eau produite (résistance 18 MΩ).

V.6 Solutions de nettoyage des membranes d'UF

V.6.1 Solutions simples sans DCO ajoutée

- NaOH pH 11.5 (3.5 mmol L^{-1})

Les solutions de soude (NaOH) sont préparées à partir de pastilles (Normapur 99 %, Prolabo). Pour le nettoyage standard, le pH des solutions est de 11.5 ± 0.1.

- HNO_3 et HCl pH 2.5

Ces solutions sont préparées à partir d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentrés (37 % et 65 % respectivement, qualité pour analyse, Carlo Erba Reagent) qui sont dilués par de l'eau déminéralisée pour obtenir une solution à pH 2.5.

- Acide chlorhydrique, acide phosphorique et acide sulfurique pH 1.6, acide citrique pH 1.8

Ces solutions utilisées pour l'étude de l'incidence du nettoyage acide sur la nettoyabilité effective de la membrane ont été préparées à partir d'acides concentrés de qualités pour analyse (65% pour l'acide nitrique, Acros ; 37% pour l'acide chlorhydrique, Acros ; 85% pour l'acide phosphorique et citrique, Fisher ; 95% pour l'acide sulfurique, Fluka).

V.6.2 Détergent alcalin formulé commercial

- P3-Ultrasil 10

Le P3 Ultrasil 10 (poudre, Ecolab, Issy Les Moulineaux, France) est un détergent multi-composants contenant entre autres de la soude, des tensioactifs et des agents complexants. Il est préparé à une concentration de 0.4 wt%, conduisant à un pH 12.0.

V.6.3 cocktails pour NEP enzymatique

- P3-Ultrasil 53

Une solution de P3-ultrasil 53 (Ecolab) a été préparée à des concentrations de 1 wt%, pH neutre (la concentration a été choisie arbitrairement dans la gamme proposée par le fabricant de détergent et la solution est utilisée telle qu'obtenue, sans ajustement de pH). Ce NEP enzymatique est toujours suivi d'une étape d'inactivation de l'enzyme (de 20 min) avec une solution à pH 2.5 en utilisant soit de l'acide chlorhydrique soit par de l'acide nitrique, ce dernier étant celui préconisé par le fournisseur.

- Cocktail enzymatique Realco

Ce cocktail enzymatique commercialisé par la société Realco (Belgique) est un liquide formulé. Le protocole inclut un prélavage avec le mouillant (A_1) préparé à des concentrations de 0.03 wt%, pH 11, à 50 °C pendant 20 min. Ce prélavage est suivi d'une étape de lavage avec l'enzyme (Z_2) à 0.03 wt%. Cette solution de Z_2 est ajoutée à la première solution de A_1 préparée à 0.03 wt%. Le pH final de cette solution doit être compris entre 9 et 10 et le lavage est conduit pendant 30 min à 50 °C.

Une étape de désinfection à l'hypochlorite sodium (NaOCl) 200 ppm en chlore total est réalisée après rinçage préalable à l'eau, pendant 20 min. La solution désinfectante est préparée à partir de berlingots d'eau de javel (9.6 % en Cl_2 actif, Carrefour).

V.6.4 Hydrolysats de matières laitières

Les hydrolysats de matières grasses utilisés sont basés sur le principe de la fabrication du savon. Ce dernier repose sur l'hydrolyse alcaline (saponification) de matière grasse végétale ou animale (principalement des triglycérides) qui libère des sels d'acides gras et du glycérol.

Les protéines peuvent également être hydrolysées sous forme de peptides de tailles plus ou moins importantes selon le degré d'avancement de la réaction. A pH 13 et à 80°C, les protéines sont fortement dégradées, ce qui n'est pas le cas en 1h à 50°C et pH 11.5 [Bégoin, 2004].

Nos expériences s'inscrivent dans la continuité de travaux antérieurs. Delaunay [Delaunay, 2007] a mis en évidence l'efficacité des produits de dégradation à partir de produits naturels contenant plus ou moins de matière grasse pour formuler des solutions de nettoyage. En particulier il a réalisé des d'hydrolysats de lait écrémé à différents pH et différentes températures. Belmejdoub [[Belmejdoub, 2010] a poursuivi ces expériences avec du lait demi-écrémé hydrolysé. Nous avons donc cherché à compléter la recherche de formulation de solutions détergentes efficaces et respectueuses de l'environnement mais cette fois ci à partir d'hydrolysat de lait entier.

Nous avons réalisé des hydrolyses dites «*avancées*» de lait entier préparées à partir de 4 L de lait entier auxquels on ajoute, progressivement et sous agitation magnétique, de la soude (2M) (solution préparée à partir de soude en pastilles, Carlo Erba ou Normapur Prolabo) jusqu'à pH= 13.7. La soude est progressivement consommée par les réactions, l'addition est poursuivie tout au long du chauffage (contrôle par pH-mètre) et l'opération se déroule sur plusieurs jours. Au final, la solution a été chauffée à 80°C pendant 9 h et à 60°C pendant 5 h. Le temps de repos cumulé à température ambiante est de 55 h. Revenue à température ambiante, la solution présente de nombreuses matières en suspension qui ont précipité dans le milieu. Le milieu obtenu est de couleur marron foncé et présente une très forte odeur (**Figure II.18 a**). Cette solution correspond à un effluent modèle fortement alcalin gras et concentré.

Elle est ensuite diluée à 10 % en volume par de l'eau déminéralisée pour obtenir 40 L de solution dite « d'effluent modèle». Le pH est ensuite abaissé à 11.5 par ajout d'un faible volume de HCl (à partir de HCl concentré 37% Anal R Normapur). Ce milieu sera ensuite ultrafiltré jusqu'à FRV= 4 (membrane spirale HFK 131) et le perméat ainsi récupéré est très coloré également (**Figure II.18 b**). Il sera ensuite utilisé comme solution alcaline de nettoyage d'une membrane colmatée en UF de lait écrémé.



(a) (b)

Figure II.18 Hydrolysat avancé de lait (entier) avant (a) et après étape d'ultrafiltration (b)

VI Caractérisations physico-chimiques des membranes

VI.1 FTIR-ATR: dosages des protéines à la surface des membranes

Ces analyses permettent en particulier d'évaluer la propreté chimique des membranes.

VI.1.1 Acquisition des spectres FTIR-ATR

Les spectres FTIR-ATR sont enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer (Paragon 1000, logiciel spectrum for Windows, version 5) équipé d'un cristal ZnSe (de 5 cm x 2 cm) taillé pour permettre avec un angle d'incidence de 45° et 12 réflexions. La mesure du fond continu est réalisée à l'air. Les conditions d'acquisition sont : 20 scans, résolution 2 cm^{-1} dans la gamme 4000 - 600 cm^{-1}. Les échantillons des membranes colmatées, rincées et nettoyées sont préalablement séchés au dessiccateur sous vide dynamique, au moins une nuit et souvent plus..

VI.1.2 Dosage des protéines à la surface des membranes d'UF en PES

Le dosage est réalisé selon un protocole établi précédemment au laboratoire [Bégoin, 2004]. Pour les membranes planes d' UF de 127 cm^2, 9 zones ont été définies (chacune correspond à la surface du cristal) qui permettent d'analyser la totalité de la membrane.

La présence de protéines, dans ou à la surface de la membrane (analyse sur une épaisseur de l'ordre de quelques µm) est mise en évidence par la présence de la bande amide II due aux

vibrations des liaisons CN et NH localisées à 1535 – 1550 cm^{-1}. Cette région n'a aucune superposition avec le spectre de la membrane neuve.

La bande amide I due aux vibrations C=O à 1650 cm^{-1} est en partie recouverte par une bande de la membrane provenant probablement de PVP présente dans la membrane (mais non mentionnée par le fabricant) et par une bande de l'eau lorsque la membrane n'est pas bien séchée, ce qui rend la quantification plus délicate et explique pourquoi nous ne l'utilisons pas.

La membrane PES présente une bande à 1240 cm^{-1} sans recouvrement avec les bandes des composants du lait.

De manière à tenir compte de la différence de profondeur de pénétration du faisceau IR incident dans la PES (peau active et couche intermédiaire) due à la variation de l'épaisseur du dépôt colmatant (protéines), la quantification est basée sur un ratio défini comme suit :

Ratio des hauteurs = H^{1539} / H^{1240}

Avec :

H^{1539} : la hauteur de la bande à 1539 cm^{-1} (amide II, dépôt)

H^{1240} : la hauteur de la bande à 1240 cm^{-1} (PES)

La ligne de base étant choisie dans une zone où il n'y a pas d'absorbance sur le spectre (la ligne de base est spécifique de chaque membrane). Celle utilisée dans notre travail est comprise entre 2240 et 2060 cm^{-1}.

Dans ces conditions, l'équation qui permet le dosage des protéines à la surface des membranes PES (HFK-131) est la suivante :

$$H^{1539} / H^{1240} = 0.0034\,[P] + 0.0165 \qquad \textbf{(Eq II.13)}$$

$r^2 = 0.99$

Avec

[P] = la concentration en protéines exprimée en µg de protéines par cm^2 géométrique de membrane.

Elle a été établie à partir de 19 étalons. La précision est 1 $\mu g.cm^{-2}$. La gamme de validité de cette équation est de 1 à 350 $\mu g.cm^{-2}$.

Un dépôt d'environ 1 µm d'épaisseur (mesure MEB sur échantillon de membrane séchée) conduit à une concentration de l'ordre de 20 $\mu g.cm^{-2}$.

VI.2 Angle de contact et détermination des composantes de tension de surface

VI.2.1 Mesures de l'angle de contact

Les mesures des angles de contact sont réalisées selon la méthode de la goutte posée à l'aide d'un appareil avec acquisition vidéo de marque GBX, utilisant le logiciel WINDROP++ et permettant la dépose automatique des gouttes (**Figure II.19**). L'acquisition de l'image de la goutte est réalisée en mode photo au bout de 500 ms après la dépose. La mesure est réalisée grâce au logiciel avec la méthode « manuel 1 » nécessitant pour l'utilisateur de pointer 3 points : le point triple à gauche et le point triple à droite ainsi que l'apex de la goutte.

Trois solvants sont utilisés : l'eau, le formamide et le diiodométhane. Les gouttes déposées avec l'eau et le formamide sont de même taille (5 graduations soit environ 2 µL). Les gouttes déposées avec le diiodométhane sont légèrement plus petites (3 graduations) pour éviter que lors de la dépose de la goutte, elle ne se libère trop vite de l'extrémité de l'aiguille en téflon et ne s'écrase à la surface de la membrane en tombant, diminuant ainsi la valeur de l'angle. Les valeurs obtenues pour chaque solvant pour une membrane sont au minimum la moyenne de 20 mesures. L'erreur sur les angles de contact est de l'ordre de ± 3°.

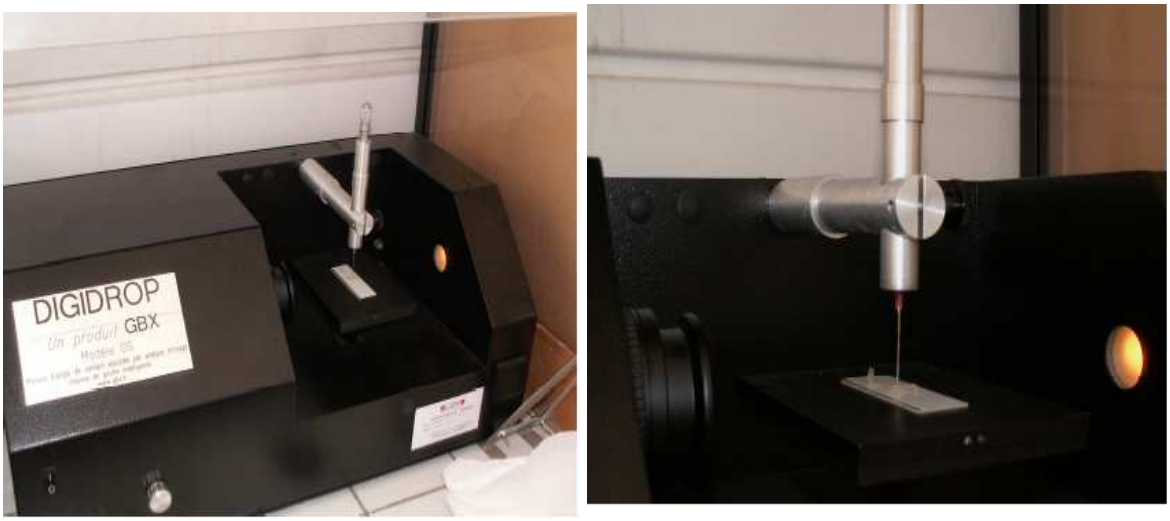


Figure II.19 Photographie de l'appareil d'acquisition de l'angle de contact : GBX modèle DS

VI.2.2 Détermination des composantes de tension de surface

Les composantes de tension de surface des membranes : γs^{LW}, γs^{A}, γs^{B} sont déterminées suivant la théorie de Van Oss.

Le **Tableau II.2** présente les constantes utilisées pour les différents liquides. Le calcul détermine les racines carrées des composantes accepteuses (γs^+) et donneuses (γs^-) d'électrons. Dans le cas où ces valeurs sont très faibles, la résolution du calcul peut conduire à l'obtention de valeurs négatives sans signification physique. Dans ce cas, la valeur est considérée comme nulle. L'incertitude sur les composantes des tensions de surface est calculée à partir de l'écart type obtenu lors de la mesure des angles de contact et est de l'ordre de 10%.

Tableau II.2 Composantes de tension superficielle des liquides utilisées pour le calcul des composantes de tension de surface des surfaces étudiées (en $mJ.m^{-2}$)

	γl	γl^{LW}	γl^{AB}	γl^{A}	γl^{B}
Eau	72,80	21,8	51,0	25,5	25,5
Formamide	58,00	39	19,0	2,28	39,6
Diiodométhane	50,80	50,8	0	0	0

VI.3 Tension superficielle des solutions de nettoyage

La tension superficielle (γ^l) des solutions est déterminée avec un tensiomètre (Krüss, type K12, **Figure II.20**) selon la technique de la lame de Wilhelmy. Les solutions à mesurer sont placées dans un bécher forme basse de 100 mL rempli au ¾, placé dans une coupelle thermostatée, elle-même dans une enceinte fermée.



Figure II.20 Tensiomètre Krüss K12

La lame de Wilhelmy est une lame en platine rugueuse (pour augmenter sa mouillabilité) de dimensions connues (19.9 mm de large, 0.2 mm d'épaisseur, 10 mm de haut) et est suspendue à une microbalance. La coupelle thermostatée est mobile et monte jusqu'à ce que la lame de platine soit à la surface de la solution. Par capillarité, la solution va mouiller la surface de la lame (**Figure II.21**).

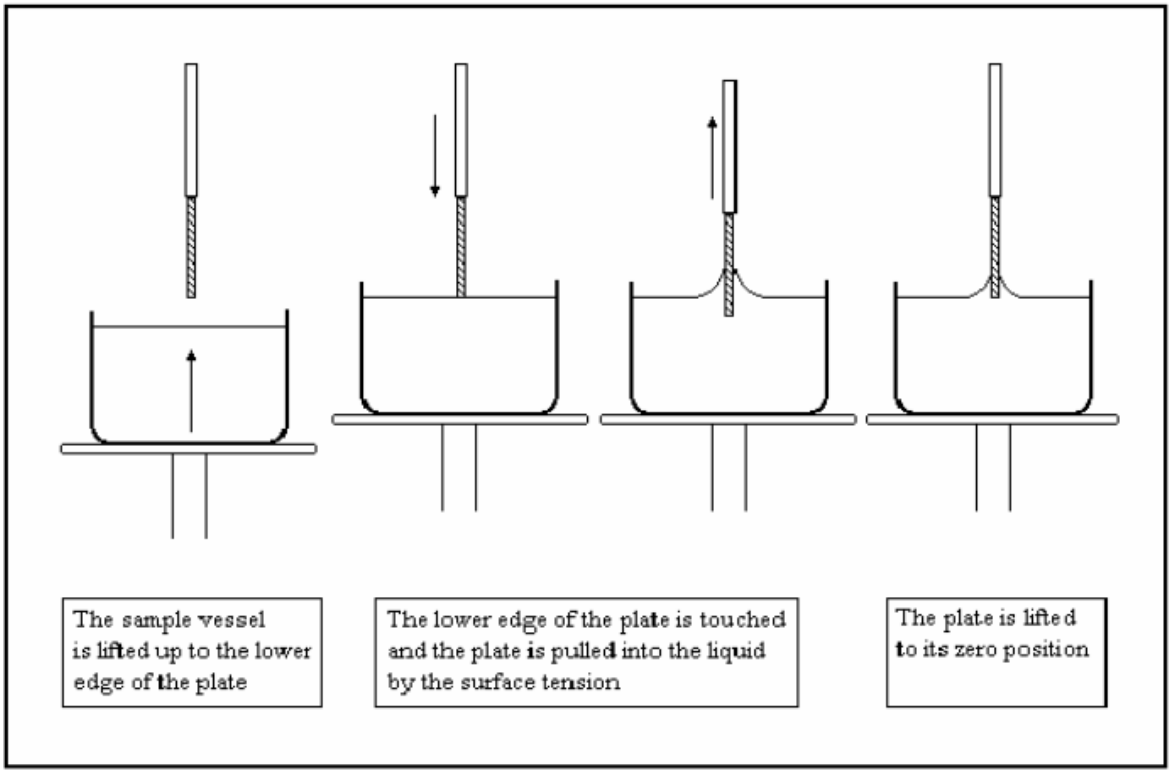


Figure II.21 Schéma des différentes phases de mesure (manuel d'utilisation tensiomètre Krüss K12).

La mesure de la force dite de Wilhelmy s'effectue lorsque l'extrémité de la lame est retournée à la surface initiale de la solution (position initiale : contact entre la lame et la solution). La tension superficielle est déterminée à partir de la force de Wilhelmy (P_w), du périmètre mouillé de la lame (L_w), et de l'angle de contact (θ) entre la lame et la solution (l'angle est considéré comme nul).

$\gamma = P_w / (L_w * COS\ \theta)$ (**Eq. II.14**)

Avec :

P_w : force de WILHEMY mesurée

L_w : périmètre mouillé

θ : angle de contact

Les paramètres d'acquisition sont :

Profondeur d'immersion : 2 mm

Temps maximum : 60000 ms

Déviation standard : 0.05 mJ m^{-2}

Sensibilité de la détection de surface : 0.01 g

Vitesse de détection de surface : 6 $mm.min^{-1}$

Nombre de valeurs : 10

Nombre de valeurs pour la moyenne : 5

Les mesures sont répétées au minimum 3 fois pour chaque solution mesurée.

VI.4 Micro-analyse par SEM- EDX

La microanalyse de rayons X (EDX) est couplée à la microscopie électronique à balayage (SEM). Elle permet l'identification et la semi-quantification des éléments présents dans un échantillon (pourcentage atomique). L'équipement comporte un spectromètre EDX (Energy Dispersive Spectroscopy, ou EDS) (Link Isis, Oxford Instruments) couplé à un microscope électronique à balayage (JEOL JSM 6400). La quantification des éléments est effectuée à l'aide du logiciel SemQuant. Les conditions d'analyse sont 50 secondes d'acquisition, 20 kV, grossissement 400 soit une surface analysée de 198 x 198 μm^2. L'erreur est d'environ 5 %. Les résultats sont la moyenne d'au moins 3 analyses par échantillon.

Les contributions des éléments carbone et azote sont mal dissociées car les photons X qu'ils émettent ont des énergies très proches; on considère donc la somme des deux contributions, soit C + N, et non la contribution de chaque élément [Rabiller-Baudry *et al.*, 2012].

Pour tenir compte de la profondeur de pénétration variable du faisceau d'électrons dans la membrane, selon l'épaisseur du dépôt colmatant, les résultats sont normalisés par rapport à la teneur en soufre (S) considéré comme traceur de la membrane (on néglige la contribution en S des protéines qui est très faible).

Chapitre III :

Eco-conception d’un procédé global complexe :

Application au programme ANR-PNRA-ECOPROM

Dans le cadre du programme ANR- PNRA-ECOPROM, nous nous sommes intéressés à l'impact environnemental de l'étape de nettoyage des installations membranaires d'une laiterie modèle. Cette étape de nettoyage étant problématique car générant de gros volumes d'effluents à cause des étapes de rinçage, nous avons également participé à la réflexion sur la gestion de l'eau dans un procédé complexe allant du lait à l'entrée de l'usine jusqu'à l'obtention de fractions déshydratées de protéines. Ceci a pour but de minimiser les effluents industriels et de proposer des stratégies de réutilisation/recyclage de certains effluents pour diminuer ainsi l'empreinte environnementale négative de ces installations et s'inscrire dans une démarche d'éco-conception de procédés.

I Projet ANR-PNRA-ECOPROM

L'objectif du projet ANR-PNRA-Ecoprom (2006-2010), coordonné par G. Gésan-Guiziou de l'INRA-STLO de Rennes, auquel a participé également notre équipe, était la mise au point d'un procédé global visant à l'obtention de fractions purifiées de protéines du lactosérum (β-lactoglobuline (β–LG) et α-lactalbumine (α–LA)) à partir de lait entier. Ces protéines sont recherchées pour leurs propriétés nutritives et/ou techno-fonctionnelles. Compte tenu des enjeux environnementaux et réglementaires actuels, les entreprises sont amenées à développer des modes de production plus respectueux de l'environnement. Dans ce contexte, ECOPROM visait à développer une cascade de procédés permettant d'obtenir les deux protéines laitières à fonctions ciblées à partir d'une double optimisation : maintien des fonctions des protéines et amélioration des performances environnementales du procédé.
Le procédé global (**Figures III.1 a** et **III.1 b**) fait intervenir plusieurs étapes de filtration par membranes : MF céramique (0.1µm), UF spirale 5-10 $kg.mol^{-1}$ et OI spirale. Pour ces étapes à membranes, il est nécessaire de réfléchir à l'amélioration du nettoyage et à la gestion de l'eau utilisée pour le rinçage. La recherche d'efficacité du nettoyage ne doit pas se faire au détriment de l'écologie.

Le procédé global est conçu pour être conduit sur 2 sites industriels distants d'au maximum 50 km, de façon à pouvoir valoriser les co-produits d'un ensemble de sites industriels du même type que le site 1 décrit ici c'est à dire produisant principalement du fromage à partir de lait entier et le co-produit principal, à valoriser, est un microfiltrat de lait écrémé reconcentré par UF spirale par des membranes PES 5-10 kDa analogues à celles présentées dans le

chapitre matériels et méthodes de ce mémoire de thèse dont la composition est semblable à un lactosérum concentré à FRV constant (**Figure III.1 a)**

Le second co-produit est le perméat d'UF de concentration du microfiltrat qui est concentré par OI sur le site 1 dans le but de récupérer d'une part du lactose valorisable et d'autre part de l'eau (perméat d'OI) qui pourrait être réutilisée sur le site 1.

La **Figure III.1 a** décrit sommairement le site 1. Dans les faits, le site 1 est très proche d'une fromagerie classique et les bilans qui en sont issus seront facilement transposables à une usine réelle traitant 583 m^3 de lait entier par jour, c'est à dire une usine de taille moyenne, comme on en rencontre un certain nombre en région Bretagne. Les chiffres utilisés pour les bilans matière nécessaires à la démarche sont des moyennes établies à partir des connaissances du terrain qu'ont les membres du consortium réuni dans le cadre d'ECOPROM : notre équipe, celle du STLO (INRA de Rennes), GES (audit en environnement, Noyal sur Vilaine), la SOREDAB (groupe SOPARING-BONGRAIN, groupe IAA de dimension internationale possédant plusieurs laiteries en région Bretagne) et Novasep-Applexion (équipementier et fabricant de membranes).

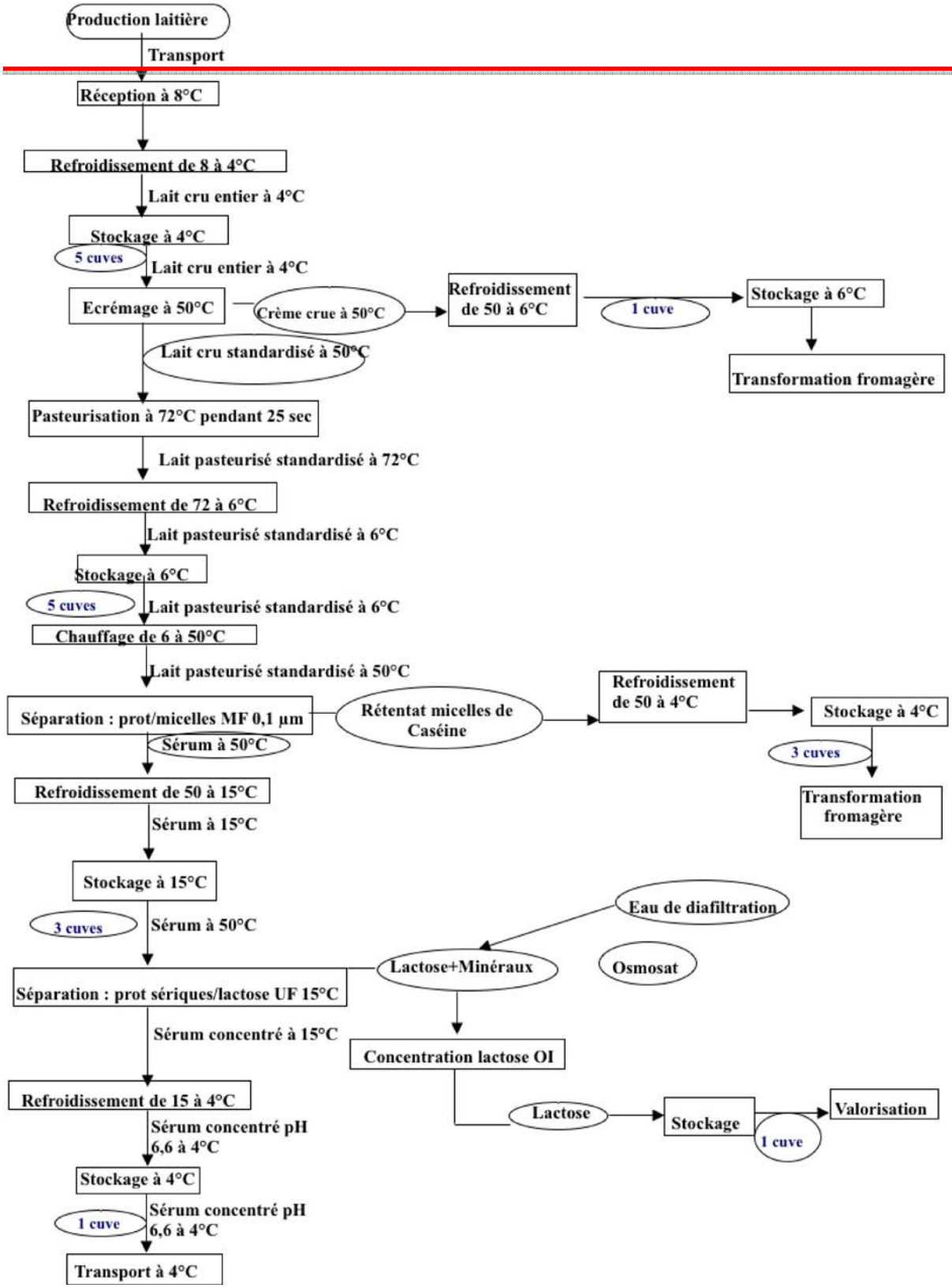


Figure III.1 a Schéma des étapes du procédé de transformation du lait entier jusqu'à l'obtention d'un microfiltrat concentré (site 1).

Le microfiltrat concentré est ensuite transporté sur le site 2 où est réalisé le fractionnement des protéines par une cascade de procédés incluant des étapes de précipitation et d'UF spirale par des membranes PES de seuil de coupure de 10 kDa (**Figure III.1 b**).

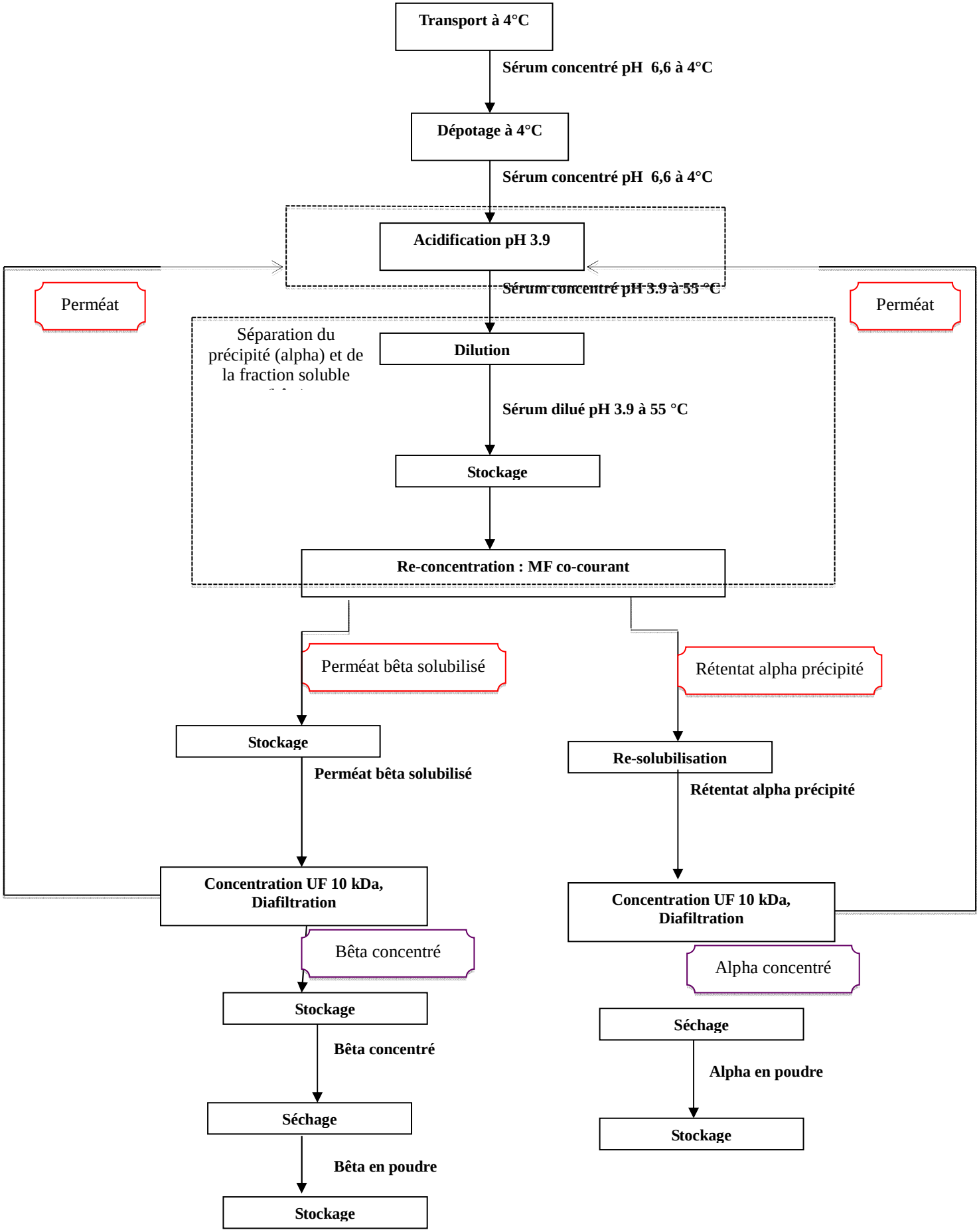


Figure III.1b Schéma des étapes du procédé de séparation de deux fractions protéiques du lait entier en α-Lactalbumine et β-Lactoglobuline en poudre à partir du microfiltrat concentré obtenu sur le site 1 (site2)

La **Figure III.1b** décrit le site 2 qui est un projet de procédé pour lequel nous n'avons pas de modèle réel. Les partenaires d'ECOPROM se sont donc essentiellement basés sur des résultats de recherche à l'échelle du laboratoire pour lesquels il reste un travail important d'optimisation à faire.

Le consortium cherche à démontrer si la démarche d'ACV permet de piloter l'optimisation de ce procédé en orientant des choix technologiques plus respectueux de l'environnement dès la conception (éco-conception) et non pas simplement comme outil d'amélioration d'un site existant. Les choix technologiques alternatifs concernent uniquement le site 2. Le procédé de séparation proposé ici est basé sur des technologies membranaires (que nous considérerons par la suite comme « procédé de référence »). Le procédé alternatif est un procédé chromatographique par échange d'ions qui n'est pas décrit dans cette thèse. Le bilan ACV doit permettre d'optimiser le procédé basé sur les membranes de même que le procédé chromatographique puis de choisir entre les deux technologies, dont nous savons par ailleurs que ce sont les deux meilleures technologies disponibles à l'heure actuelle pour ce type d'opération. La réflexion conduite est donc une approche modèle mais fondée sur une question qui touche la réalité industrielle.

L'impact environnemental du procédé de référence (site 1 + site 2) a été calculé par le consortium ECOPROM avec la méthode Impact 2002+ en utilisant la base de données Eco-Invent 2.0 (déjà exposé dans la partie bibliographie (**Figure I.4**). Par souci de simplification, l'unité fonctionnelle choisie était le volume de lait traité quotidiennement (dans le cas d'ECOPROM, les protéines obtenues par les deux procédés alternatifs avaient des puretés très proches et des fonctionnalités semblables).

Ce qui permet de justifier une telle simplification, la **Figure III.2** permet de dégager une première impression : 1/3 des impacts sont dus aux opérations de NEP et 2/3 à la phase de production. Ce calcul global est également représentatif des situations particulières des étapes de MF et d'UF. Ainsi, les impacts calculés sont dans le même ordre de grandeur que la durée relative de la production (2/3 du temps) et du NEP (1/3 du temps).

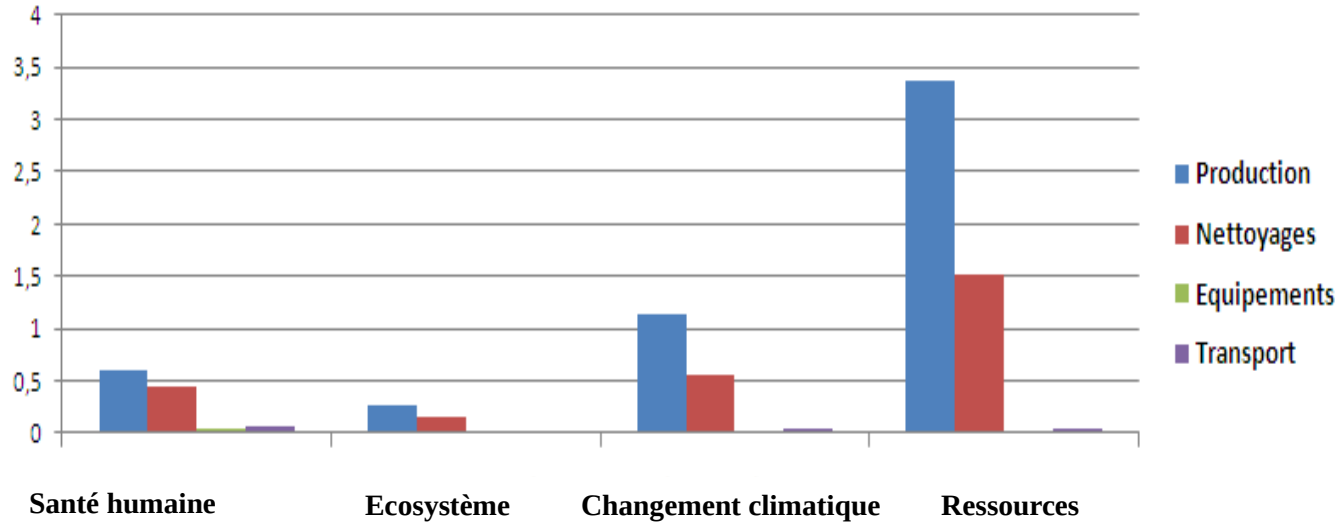


Figure III.2 Contribution des différents sous-systèmes aux différents impacts environnementaux.

Si l'on se focalise sur le NEP, il faut préciser que les formules des détergents utilisés ne sont pas parfaitement identifiées (composition des produits commerciaux protégés) et que par ailleurs, les bases de données ACV actuelles sont insuffisamment renseignées (ce point est connu au plan international et des travaux sont en cours pour les compléter). L'impact négatif calculé pour le NEP est donc sous-estimé, mais apparaît clairement très important. Une question importante est celle de la consommation d'eau et de ses impacts associés qui ne sont pas mis en lumière par la méthode ACV utilisée ici.

Sur la base de ces premiers résultats, nous avons engagé une réflexion particulière sur la gestion de l'eau et du NEP sur le site 1, ainsi que sur le NEP des membranes sur le site 2. Ces réflexions sont exposées dans ce qui suit.

II Réflexion sur la gestion du site 1

Nous présenterons ici le fruit des réflexions animées par notre équipe mais discutées collectivement par les partenaires du consortium ECOPROM.

II.1 Bilan des pratiques industrielles sur site analogue au site 1 et besoins identifiés en eau

II.1.1 Bilan matière global (Figure III.1 a)

Au niveau de ce site 1, on prendra en compte le lait dès son arrivée à l'usine en incluant le dépotage et le nettoyage des camions citernes assurant le transport jusqu'à l'usine. S'ensuit une série de pré-traitements, incluant une pasteurisation des différentes fractions, pour standardisation du lait avant fabrication fromagère ; cette dernière est en dehors du périmètre de l'étude qui n'aborde pas la gestion de l'atelier de fabrication du fromage.
Le lait pasteurisé va être refroidi puis après stockage va subir une microfiltration 0,1 µm pour séparer d'une part le rétentat de micelles de caséines qui partira vers l'atelier de transformation fromagère et d'autre part le perméat correspondant à du sérum qui va être refroidi et stocké avant de subir une UF spirale de concentration à 15 °C. L'UF conduit à un rétentat correspondant au sérum concentré qui après stockage sera transporté sur le site 2 et un perméat correspondant au mélange eau-minéraux-lactose qui va subir une concentration par Osmose Inverse pour donner un rétentat concentré en lactose qui sera valorisé par la suite et un perméat (ou osmosat, essentiellement de l'eau et quelques sels et une faible teneur en lactose pour lequel on pourra envisager différentes pistes de réutilisation).

Les entrées et sorties de fluides de ce processus industriel sont représentées sur les **Figures III.3 a, III.3 b et III.3 c** en soulignant les entrées /sorties en eau et produits chimiques utilisés pour le NEP des différentes étapes. Compte-tenu de la gestion des ateliers, les opérations à membranes sont dissociées des autres qui sont nettoyées via une centrale de NEP commune dite NEP1 tandis que les membranes de NF sont nettoyées par simple passage (S pour simple passage) avec des solutions dites S-NEP2, les membranes d'UF par des solutions dites S-NEP 3 et les membranes d'OI par des solutions S-NEP 4 (**Figure III.4**).

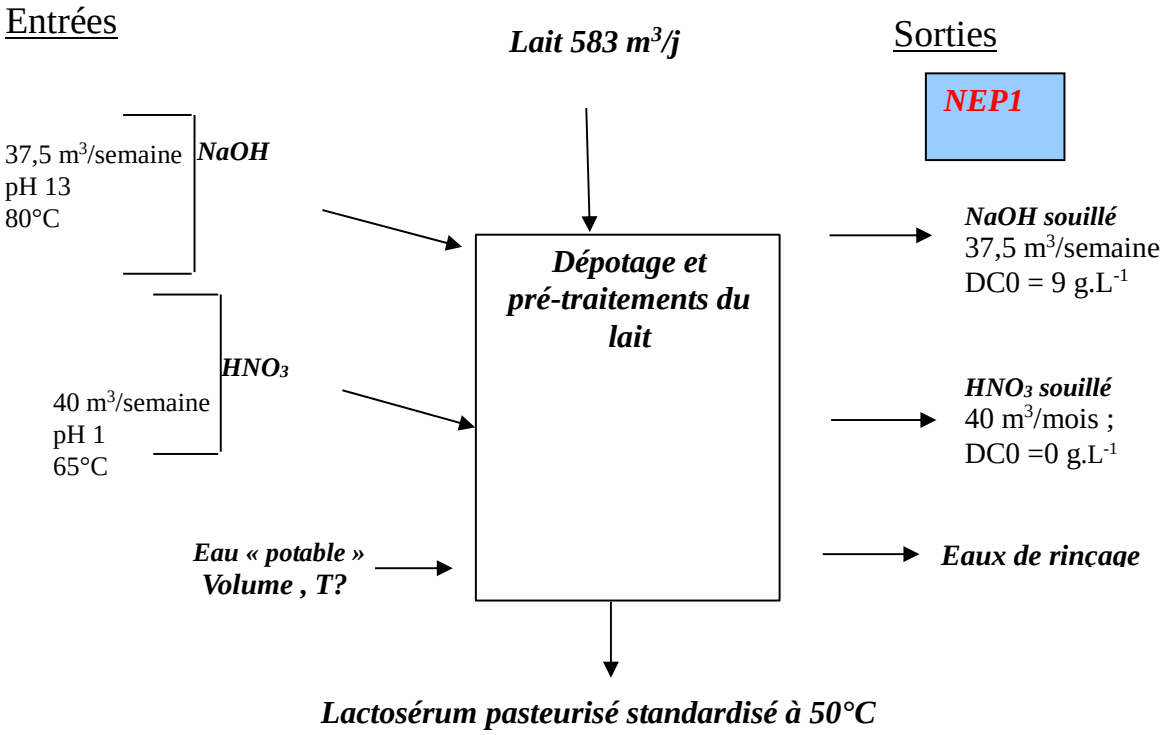


Figure III.3 a : Bilan des entrées et sorties de fluides sur le site 1 du projet ANR-PNRA ECOPROM dans le périmètre de la NEP1 centralisée (tous équipements sauf membranes)

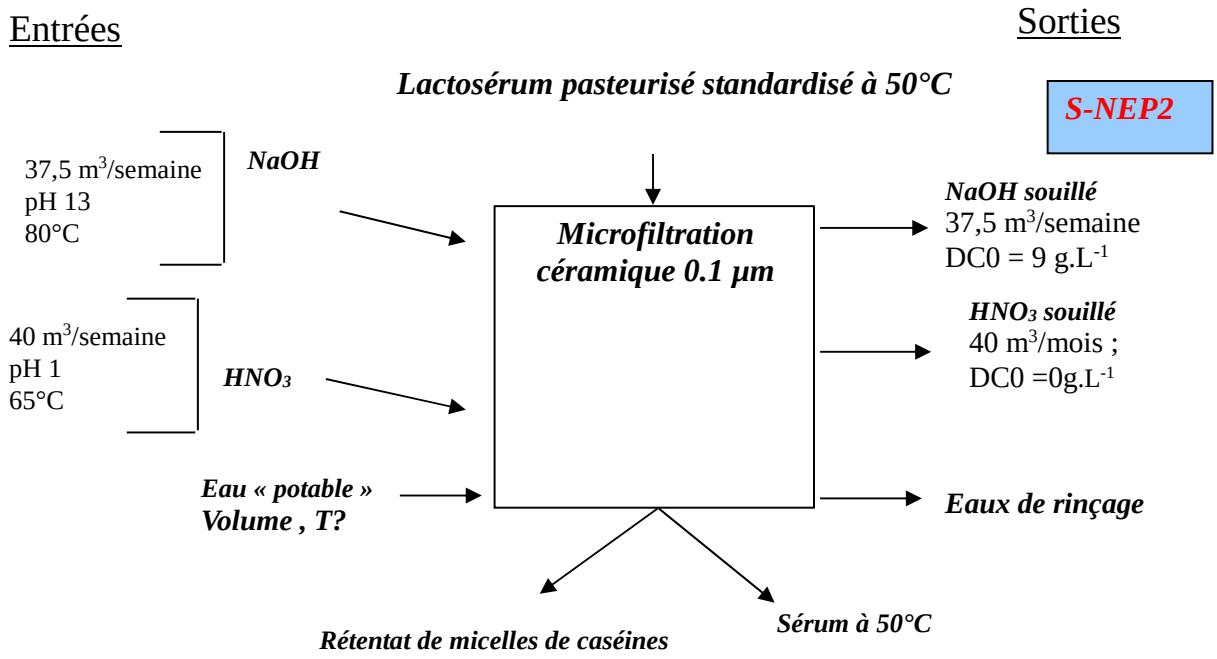


Figure III.3 b *:* Bilan des entrées et sorties de fluides sur le site 1 du projet ANR-PNRA ECOPROM (S-NEP 2)

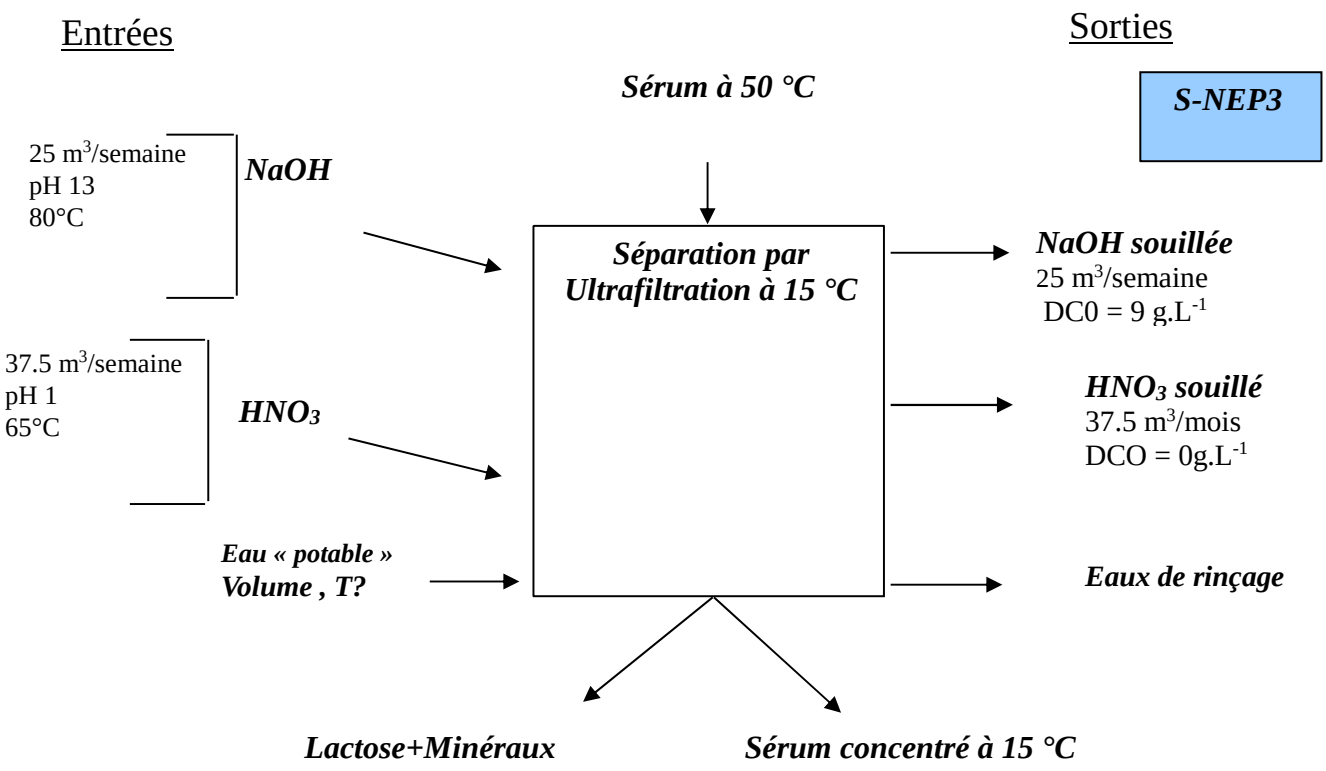


Figure III.3 c *:* Bilan des entrées et sorties de fluides sur le site 1 du projet ANR-PNRA Ecoprom de l'UF dans le périmètre de la S-NEP3 (simple passage).

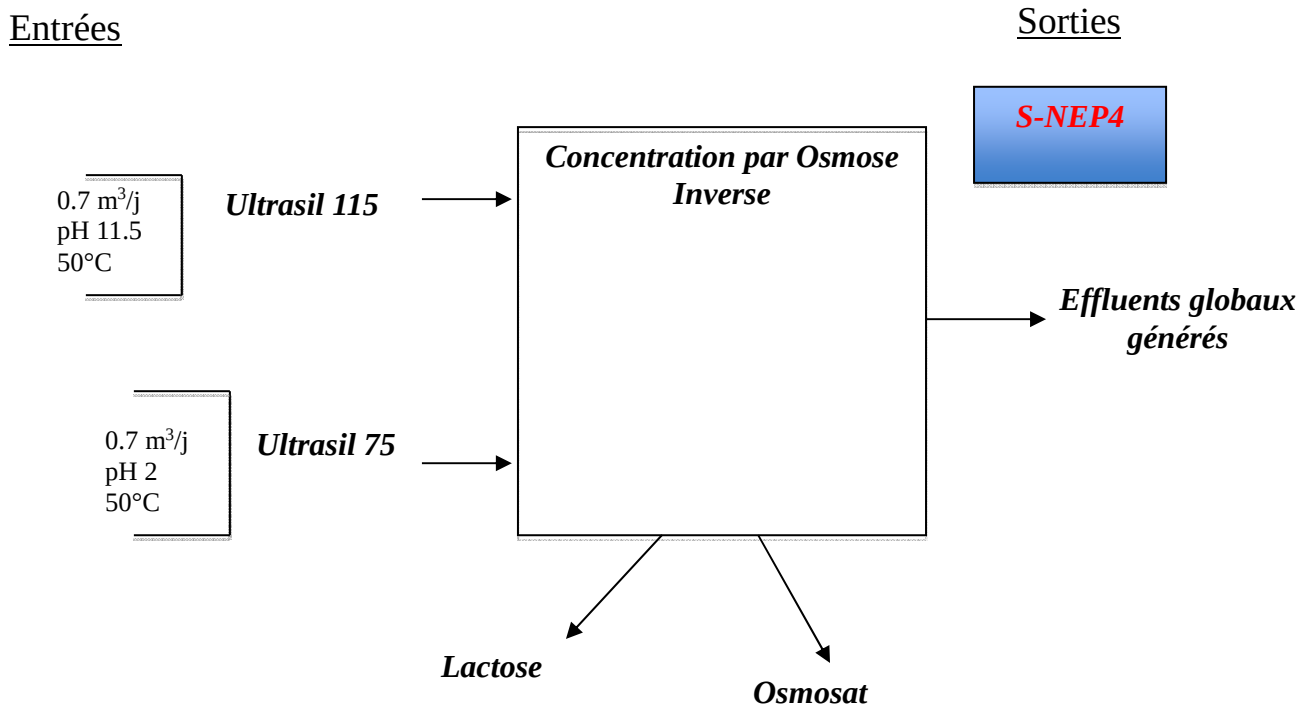


Figure III.4 *:* Bilan des entrées et sorties de fluides sur le site 1 du projet ANR-PNRA Ecoprom de l'OI dans le périmètre de la S-NEP4 (simple passage).

II.1.2 besoins en eau

Sur ce site 1, les besoins spécifiques en eau englobent la préparation des solutions de NEP (NaOH et HNO_3) pour les ateliers (centrales NEP) et les procédés membranaires (usage unique), le nettoyage (intérieur et extérieur) des camions et des sols, l'approvisionnement en eau des chaudières et également les eaux de rinçages (qui se décomposent en pousse à l'eau, eaux d'inter-rinçage et eaux de dernier rinçage) entre chaque étape de nettoyage. La qualité de l'eau peut être différente pour ces diverses applications mais l'eau au contact des aliments et donc des dernières phases de rinçage avant remise en production doit être de qualité « de consommation humaine « (c'est à dire potable au sens défini par la législation, qualité et origine).

II.2 Bilan matière du NEP 1 centralisé

II.2.1 Bilan

Le nettoyage des équipements autres que membranaires se fait via la centrale de NEP 1 (**Figure III.3 a**). Elle utilise des solutions « simples » alcalines (NaOH, pH 13, 80°C) et acides (HNO_3, pH 1, 65°C). Les solutions de NaOH sont renouvelées une fois par semaine, ce qui correspond à 37.5 m^3/ semaine d'effluents pour la NEP 1. Les solutions de HNO_3 sont renouvelées une fois par mois, soit 40 m^3/mois d'effluents à traiter.

II.2.2 Optimisation et recyclage classiques

Il est à noter qu'à l'heure actuelle une partie du nettoyage est rationalisée dans de nombreuses usines et que les eaux de dernier rinçage sont habituellement utilisées comme eaux de pousse pour débuter l'étape suivante de nettoyage, nécessitant un stockage intermédiaire mais limitant la consommation en eau.

Souvent également, et suivant ainsi une recommandation de la FIL [Bulletin of the International Dairy Federation No 288, 17-31], les condensats d'évaporation sont utilisés pour alimenter les chaudières. Ce qui est loin d'être négligeable, sachant que les étapes de nettoyage et de rinçages génèrent plusieurs litres d'effluents par litre de lait filtré, qu'il faut traiter en station d'épuration, s'ils ne sont pas recyclés. A l'heure actuelle, en moyenne les effluents de l'industrie laitière représentent environ 1.5 L par litre de lait transformé alors qu'ils étaient de l'ordre de 5 à 10 L, il y a 10 ans.

II.2.3 Limitation des renouvellements des solutions de NEP

La limitation de la consommation en produits chimiques et celle des rejets, en particulier des nitrates, est un enjeu important dans un souci de préservation de la ressource en eau. Pour limiter le renouvellement des solutions il faut donc chercher à prolonger leur durée d'utilisation, y compris en faisant appel à un traitement de «régénération» en continu ou en discontinu directement intégré à la centrale de NEP.

Les volumes les plus importants sont ceux des solutions alcalines sur lesquelles nous focalisons nos premières propositions dans la continuité des démonstrations de faisabilité du traitement par membrane de solutions alcalines usagées [Dresch, 1998 ; Dresch *et al*., 2001 ; Alvarez, 2003] qui conduisent à des solutions utilisables pour du NEP.

Cependant ces traitements membranaires sont ressentis comme coûteux par certains membres du consortium ECOPROM pour nettoyer des équipements peu sophistiqués, comme écrémeuses et pasteurisateurs. Il faut néanmoins remarquer que ces propositions existent à l'heure actuelle et sont commercialisées, utilisant par exemple de la MF avec des membranes métalliques. Compte tenu de la réaction de certains membres du consortium ECOPROM, une alternative à moindre coût a été recherchée visant principalement à la clarification des solutions de NEP usagées les plus polluées en matières en suspension (MES) et DCO pour prolonger leur utilisation. Pour le NEP de l'atelier de prétraitement du lait (écrémeuse, pasteurisateur) la clarification pourrait être obtenue par centrifugation de la solution de NEP usagée. L'écrémeuse pourrait être utilisée pendant ces phases de NEP pour cet objectif. Il semble que le renouvellement des solutions de soude ne pourrait alors être nécessaire que toutes les deux semaines, ce qui doublerait la durée de vie des solutions et donc diviserait par deux les rejets alcalins de cet atelier. La validation sur le terrain de cette proposition reste à conduire.

Compte tenu des plus faibles volumes, le traitement des solutions d'acide nitrique polluées n'a pas été envisagé dans un premier temps, principalement pour des raisons économiques (qui est aussi un des critères du développement durable).

II.2.4 Limitation des consommations énergétiques du NEP

La consommation énergétique du NEP est incontournable et principalement due à l'utilisation des pompes (temps incompressible si on ne trouve pas de solutions détergentes plus efficaces) et au maintien en température des solutions pendant les phases d'utilisation et de stockage. Les choix de température sont guidés par les mécanismes physico-chimiques fondamentaux

du nettoyage et la nécessité de garantir l'hygiène des équipements (et donc des produits). Ces mécanismes ne sont pas complètement élucidés à l'heure actuelle [Condat-Ouillon, 1995 ; Bégoin, 2004 ; Delaunay, 2007].

Au cours du NEP alcalin, la température élevée sert au nettoyage et à la désinfection. Une alternative serait donc de diminuer légèrement T de 80°C à 70°C, ce qui ne devrait pas avoir d'effet notable sur l'efficacité du nettoyage mais pose éventuellement la question de la désinfection. Ainsi il faudra prévoir d'étudier la nécessité ou non d'une étape complémentaire de désinfection, comme cela se fait pour les surfaces plus sensibles que l'inox (avec de l'eau de javel par exemple).

Dans le cas du lait, les minéraux sont en partie sous forme de complexes solubles, donc peu disponibles pour précipiter sur des surfaces (sauf sur les échangeurs thermiques, encore que le colmatage est souvent dû à la β-lactoglobuline). Il semblerait que le nettoyage acide pourrait donc être réalisé non plus de manière systématique, mais périodique avec une fréquence qui reste à déterminer.

II.3 Bilan matière des NEP membranes simple passages site 1 (S-NEP)

Concernant le nettoyage des membranes au sein de l'usine, il se fait par simple passage. Chaque type de membrane est associé à un protocole particulier de nettoyage qui dépend du fluide filtré, du mode de filtration et du matériau membranaire. Dans la suite nous faisons un bilan des pratiques industrielles existantes en proposant des modifications sur les protocoles mais nous n'abordons pas la réutilisation des solutions de NEP qui fait l'objet de la réflexion conduite dans une autre partie de cette thèse et présenté dans le chapitre V. Les résultats ne sont pas encore suffisants pour mettre en œuvre les idées qui y sont défendues, nous nous limitons donc ici à des propositions qui nous semblent immédiatement applicables à l'échelle industrielle (des validations courtes restent à entreprendre cependant).

II.3.1 Membrane céramique de MF (S-NEP2, Figure III.3 b)

Ces membranes sont résistantes aux produits chimiques de pH élevés ou très faibles ainsi qu'à des températures élevées. Elles sont cependant délicates à nettoyer car le colmatage est à la fois externe et interne.

Les solutions alcalines (NaOH, pH 13 ; 80°C ; 25 m^3/semaine) et acides (HNO_3 ; pH 1 ;

65°C ; 40 m^3 / mois) sont classiquement utilisées en cascade pour nettoyer les installations de microfiltration tangentielle.

Le coût du NEP est fortement impacté par la température utilisée. Il est envisageable de la diminuer en faisant appel à des solutions plus efficaces que la soude et l'acide seuls, c'est à dire en ayant recours à des détergents formulés contenant des tensioactifs et éventuellement, des complexants des cations minéraux. Ainsi le nettoyage des membranes de MF tangentielle pourrait vraisemblablement être conduit à 50°C au lieu de 80°C en utilisant un détergent alcalin complexe comme P3-Ultrasil 13 ou P3-Ultrasil 10 (Ecolab), suivi d'un nettoyage à l'acide nitrique (pH 2.5, T 50°C) ou avec l'Ultrasil 75 (acide) par exemple.
A noter qu'il est difficile d'évaluer l'impact environnemental des produits chimiques entrant dans les formulations des détergents car souvent ils ne sont pas référencés dans les bases de données utilisées par les méthodes d'évaluation des impacts environnementaux. Ainsi le gain qui pourrait être calculé sur la diminution liée à la consommation énergétique serait une valeur maximum envisageable.

La seconde proposition, probablement plus coûteuse, concerne le traitement de la solution alcaline du S-NEP 2 qui pourrait être réalisé en continu par microfiltration frontale car la NEP usagée est peu chargée en MES (contrairement à la NEP1) ce qui permettrait de ne renouveler la soude qu'une fois par mois et multiplier sa durée d'utilisation par 4.
Un choix plus radical serait de modifier le procédé de production en substituant la MF céramique à chaud par une MF organique à froid. En effet un des problèmes du nettoyage des membranes céramiques est le colmatage dû à la fois à des protéines et à des minéraux, tandis que les membranes de MF en PES ne sont colmatées que par des protéines.
La procédure de NEP devrait ainsi pouvoir être simplifiée bien que le protocole définitif reste à valider. Enfin il ne faut pas négliger les pertes de flux liées au changement de température pendant le procédé de MF du lait (diminutions de la viscosité avec la température) qui si on veut garantir la productivité engendreront un redimensionnement de l'installation. De même, outre l'augmentation de la surface membranaire en cas d'abaissement de la température du procédé, il faut être conscient que la qualité du perméat pourrait être modifiée (modification des transferts protéiques liée au déplacement des équilibres physico-chimiques complexes du lait avec la température).
Une telle proposition nécessite donc une étude approfondie de la MF à froid comme préalable à un nouveau calcul d'ACV.

II.3.2 Membrane PES d'UF (S-NEP3, Figure III.3 c)

La PES est un polymère très résistant en pH (1-14) et en température (80°C) mais la mise en forme en spirale limite les conditions d'utilisation en pH entre 1.6 et 11.5-12.0 et en température à environ 50°C pour une utilisation prolongée (limitation principale due à la colle dans les modules).

La soude n'étant pas suffisamment efficace pour éliminer le colmatage protéique à 50 °C, il est indispensable d'avoir recours à des détergents formulés contenant au minimum des tensio-actifs ou de procéder à des nettoyages enzymatiques dont nous verrons dans le chapitre IV, qu'il n'était pas toujours efficace (ou du moins pas facile à gérer).

Classiquement les membranes d'UF de concentration de lait écrémé sont nettoyées de la façon suivante à 50 °C : une étape en milieu alcalin, à priori efficace sur le colmatage organique, (P3-ultrasil 10, 0.4 wt %, pH 12 ou Ultraclean II 0.3 vol%, pH 11.5 ; ces deux détergents fournis respectivement par Ecolab et Koch sont classiquement utilisés à l'échelle industrielle), puis par un nettoyage acide (acide nitrique ou Ultrasil 75, pH 1,6) efficace sur les composés minéraux et enfin par une désinfection en milieu alcalin chloré (soude + eau de javel, pH 11.5, 150-200 ppm en chlore actif total). A chaque étape de nettoyage, un rinçage intermédiaire à l'eau est nécessaire. L'ensemble peut représenter 1/3 du temps d'utilisation des pompes.

La réduction de la cascade détergent alcalin/ détergent acide, à une seule étape de nettoyage permettrait de limiter le nombre d'inter-rinçages et le temps de fonctionnement des pompes et donc une économie conséquente en énergie et en eau. Les études menées au sein du laboratoire [Delaunay, 2007 ; Paugam *et al*., 2012], et qui ont été confirmées au cours de cette thèse (chapitre V), ont montré que dans le cas de l'UF de lait, le colmatage irréversible des membranes en PES (cible du nettoyage) est essentiellement protéique et l'étape acide est inutile (sous réserve de la qualité de l'eau). Cependant, ici, si il ne fait aucun doute qu'une partie du colmatage irréversible sera fait de protéines, il n'est pas certain qu'il n'y ait pas de colmatage minéral par du phosphate de calcium.

En effet, il est bien connu, en milieu industriel, que le cas de l'UF de lait est différent de l'UF de lactosérum doux, lui même différent du cas de l'UF de lactosérum acide.

Si l'absence de colmatage minéral était montrée alors nous pourrions conserver l'étape de NEP à l'Ultrasil 10, seule qui comme nos études antérieures l'ont montré, assure une récupération de 99% de la perméabilité initiale à l'eau de la membrane d'UF de lait. Cette étape pourrait être suivie d'une désinfection à l'eau de javel mais peut être à température ambiante plutôt qu'à 50°C. Cette dernière proposition n'a pas encore été étudiée de façon systématique et devra donc l'être.

Il faut souligner que l'étape de désinfection par l'alcalin chloré est la principale origine du vieillissement accéléré des membranes PES et que l'optimisation de la désinfection (forcément corrélée à celle du nettoyage préalable) doit permettre d'augmenter la durée de vie des membranes qui est de l'ordre de 18 à 24 mois actuellement [Rabiller-Baudry *et al.* 2012].

II.3.3 Membrane Polyamide d'OI (S-NEP4, Figure III.4)

Nous avons envisagé dès la conception du procédé, la concentration du perméat d'UF par osmose inverse. La **Figure III.4** précise les fluides entrant et sortant sur cette étape. L'OI, comme la NF, est classiquement réalisée avec des membranes en polyamide. Les polyamides sont des matériaux plus fragiles que la PES. En particulier elles ne supportent pas la désinfection par les alcalins chlorés qui conduit à des dégâts irréversibles (d'où la notion d'effets cumulatifs) [Ettori, 2011]. A l'échelle industrielle, une des solutions retenues pour le NEP de ce type de membranes est une cascade d'Ultrasil 73 (acide) et Ultrasil 115 (alcalin) qui sont des détergents formulés classiquement utilisés pour le NEP de membranes d'OI utilisées dans l'industrie laitière.

La durée de vie des membranes est de l'ordre de 18 mois actuellement avec ce type de nettoyage. Le NEP enzymatique pourrait également être envisagé. A l'heure actuelle, il est réalisé sous la forme d'une cascade : une première étape qui correspond à l'utilisation d'un cocktail enzymatique et une deuxième étape pour l'inactivation de l'enzyme par HNO_3 (pH 2.6).

Ici encore, il existe des solutions qui semblent satisfaisantes à l'échelle industrielle mais que nous n'avons pas étudiées en détail. Faute de recul sur le NEP enzymatique, nous n'avançons pas de propositions alternatives.

II.4 Réflexion sur la rationalisation de la gestion de l'eau: réutilisation de l'osmosat sur le site *1*

L'opération d'osmose inverse visant à concentrer le lactose (**Figure III.4**) génère un volume important de perméat, dit « osmosat 1 » (315 m^3 d'osmosat / jour, dans le scénario de référence ECORPOM, l'osmosat 1 est rejeté en station d'épuration, ce qui n'est pas un scénario compatible avec le développement durable). La composition de cet osmosat 1 est estimée à partir des travaux de Vourch [Vourch *et al., 2008*] sur l'OI de lait pour en extraire une eau réutilisable : le perméat ne présenterait aucune MES, avec une DCO proche de 100 - 200mg.L^{-1} et une conductivité de 190 µS.cm^{-1} qui en ferait un bon candidat en tant qu'eau

réutilisable. Cependant, la qualité de l'eau obtenue en limite les applications. L'osmosat 1 à 15 °C pourrait servir comme fluide caloporteur pour le pré-refroidissement des fluides du site 1. Un fluide caloporteur doit être une eau bien stabilisée (composition minérale) pour éviter l'entartrage, ce qui fait que l'osmosat 1 pourrait être utilisé pour ré-alimenter ces fluides. Cette option nous parait compliquée à mettre en œuvre.

La réflexion collective nous a conduit à envisager un polissage de cet osmosat 1 par une seconde étape d'OI (avec une membrane similaire, opération à dimensionner), ce qui permettrait de récupérer un second perméat, dit « osmosat 2 » (environ 80 % de l'osmosat 1) qui pourrait servir à la préparation des solutions de nettoyage des opérations à membranes, aux eaux d'inter-rinçages, aux tours aéro-réfrigérantes, et éventuellement aux nettoyages des sols du site 1. Cependant, quelque soit la qualité de l'osmosat 2 (chimique et microbiologique), il ne pourra en aucun cas être considéré comme de l'« eau potable » et par la suite ne pourra pas être utilisée pour des rinçages précédent une étape de production car il y a alors un risque de contact alimentaire qui n'est pas autorisé. . A ce stade, on peut souligner que de telles opérations de polissage sont déjà réalisées à l'échelle industrielle.

III Réflexion sur le NEP des membranes du site 2

III.1 Nettoyage des membranes d'UF de lactosérum en milieu acide citrique sur le site 2 (S-NEP5)

Sur le site 2 (**Figure III.1 b**), le lactosérum concentré issu du site 1 est acidifié par l'acide citrique à pH 3.9, proche du point isoélectrique de l'α-lactalbumine qui précipite tandis que la β-lactoglobuline reste soluble. Suit ensuite une étape de reconcentration par MF au cours de laquelle le précipité d'α-lactalbumine sera retenu par la membrane tandis que la β-lactoglobuline sera transmise dans le perméat. Ces deux fractions protéiques (après resolubilisation dans le cas de l'α-lactalbumine) seront ensuite concentrées et diafiltrées séparément par ultrafiltration spirale PES 10 $kg.mol^{-1}$, pour éliminer l'acide citrique du rétentat.

Les membranes spirales PES seront donc au contact d'une solution concentrée limpide contenant une protéine (α-Lactalbumine ou β-Lactoglobuline) dans la phase aqueuse du lait pauvre en lactose mais contenant différents minéraux et de l'acide citrique à une teneur assez élevée.

Nous cherchons à comprendre si la cascade de solutions de NEP pour nettoyer ces membranes d'UF doit être : 1) alcalin formulé puis 2) acide ou si l'étape acide peut être supprimée comme nous l'avons proposé sur le site 1 dans le cas de l'UF. La réponse dépend du colmatage selon qu'il est uniquement organique ou mixte organique et minéral.

Nous n'avons pas de recul antérieur à la présente étude sur le nettoyage de membranes spirales en milieu acide citrique en présence de protéines (effet stabilisant et « solubilisant » des minéraux ?). Nous nous proposons donc d'acquérir quelques données pour alimenter la discussion sur ce point ce qui est présenté dans le paragraphe suivant. (Notons que dans le projet actuel, l'acide citrique utilisé dans cette étape est recyclé dans l'opération de précipitation en batch).

III.2 Etude modèle du colmatage membrane plane PES 5-10 kg.mol^{-1} en présence d'acide citrique et de protéines

III.2.1 choix de la solution modèle à ultrafiltrer

L'étude est conduite avec une membrane PES HFK-131 (Koch) de seuil de coupure 5-10 kg.mol^{-1} sur une solution contenant les protéines précipitées et solubles, sans séparation préalable par MF comme cela est prévu dans le procédé du site 2, car nous n'avons pas les moyens de réaliser la MF au laboratoire et qu'il ne nous a pas paru possible de siphonner une phase surnageante limpide car le précipité décantait mal.

Cette solution est obtenue de la façon suivante : 4 L de phase aqueuse de lait (ultrafiltrat de PES 5-10 kg.mol-1 obtenu au laboratoire par UF de lait écrémé UHT) dans laquelle on a dissout des protéines du lactosérum à une teneur de 140 g.L^{-1} (CPL 90, protarmor, poudre) et à laquelle on a ajouté de l'acide citrique 3M jusqu'à pH 3.9. Cette composition est proche de celle du procédé ECOPROM à l'exception de l'élimination des MES.

III.2.2 colmatage de membranes planes PES 5-10 kg.mol^{-1}

Deux membranes de 127 cm^2 (HFK 131) ont été montées en série avec des promoteurs de turbulence (espaceurs rétentats). La solution modèle de protéines dans l'acide citrique est filtrée à 50°C pendant 1 h sur le pilote plan d'ultrafiltration à 2 bar, avec un débit de recirculation de 110 L.h^{-1} (0.3 m.s^{-1}) en mode batch.

Après les rinçages successifs à l'eau déminéralisée, une des membranes est démontée, elle servira ultérieurement pour les expériences de caractérisation du colmatage, l'autre membrane est nettoyée sur le pilote plan pendant 1h avec P3-ultrasil 10, 0.4 wt% à 50°C, 2 bar,

110 $L.h^{-1}$, FRV =1.

Les deux membranes sont mises à sécher dans un dessicateur sous vide dynamique avant analyses. Le **Tableau III.1** présente les résultats de l'analyse SEM-EDX de la membrane aux différentes étapes : neuve, colmatée + rincée, nettoyée… Ni calcium, ni phosphore n'ont pu être mis en évidence sur la membrane colmatée/rincée ; nous supposons que la présence de protéines précipitées n'a pas d'incidence sur le colmatage inorganique irréversible, cependant ce constat demande à être validé sur plusieurs cycles de colmatage/nettoyage. Si cela est avéré, alors le NEP de cette membrane pourra être optimisé sur la même base que le NEP de la membrane d'UF de lait écrémé, c'est à dire que l'étape acide pourra être supprimée (sous réserve de la qualité d'eau utilisée).

Tableau III.1 Valeurs du ratio des pourcentages atomiques des principaux éléments des membranes HFK 131 neuve, colmatée par la solution modèle de protéines dans l'acide citrique rincée à l'eau et nettoyée à l'Ultrasil 10

	(C + N) / S	O / S	Na / S	Cl / S	% atomique S
Membrane colmatée + rincée à l'eau	18,66	2,38	—	—	4,55
Membrane colmatée + Nettoyée à U 10	15,19	2,10	0,02	0,01	5,47
Membrane neuve	12,6	3,2	—	—	—

IV Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons abordé une réflexion à la fois sur la modification des étapes de NEP d'opérations à membranes (MF, UF, OI) et sur le cycle de l'eau au sein d'un site complexe de production (site 1) proche d'une laiterie de taille moyenne.

Les résultats font ressortir qu'il existe des marges de manœuvre pour ces deux approches.

Dans le cas de l'eau, la faisabilité technique a déjà été démontrée et la décision pour une mise en pratique est essentiellement d'ordre économique.

Dans le cas du NEP des membranes, plusieurs pistes sont proposées en particulier :

- Abaisser la température et changer les solutions de NEP alcalines simples (NaOH) pour des solutions formulées pour les membranes de MF céramique. De telles suggestions restent à valider au plan expérimental par une étude systématique du NEP des membranes céramiques

- Rationaliser le NEP des membranes spirales d'UF selon des suggestions issues de la thèse Delaunay [Delaunay, 2007] et pour lesquelles nous proposons des approches complémentaires dans les chapitres suivants

- Etudier le NEP des membranes d'OI plus en détail car à ce stade, nous constatons un manque de travaux dans ce domaine, dont les résultats permettraient d'étayer des propositions d'améliorations.

Chapitre IV :

Commentaire sur une utilisation simplifiée de la démarche ACV

La démarche d'éco-conception est basée sur la détermination des impacts environnementaux à partir de l'Analyse de Cycle de Vie (ACV). A notre avis, l'ACV est un outil scientifique aidant la prise de décision soumise jusqu'alors « au bon sens de chacun ». La recherche d'efficacité du nettoyage ne doit pas se faire au détriment de l'écologie. L'optimisation du nettoyage doit s'inscrire dans une démarche de développement durable.

Cette ACV, qui est une analyse globale du procédé va déterminer l'impact environnemental à chaque étape et doit mettre en évidence les interconnections entre les différentes étapes ainsi que les étapes à plus fort impact. Comme cela a été expliqué dans le chapitre bibliographique, l'ACV est une approche multicritères et multiéchelles assez complexe. Dans le cadre d'ECOPROM (chapitre III), il a été possible de montrer via un calcul très complet (nécessitant la participation d'experts du domaine de l'ACV) que la phase de production représentait 2/3 des impacts tandis que la phase de NEP correspondait à 1/3 des impacts, selon un calcul négligeant toutefois les impacts minoritaires (mais vraisemblablement non négligeables pour autant) des solutions de nettoyage [Omont *et al.*, 2010].

Compte tenu des multiples facteurs, nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'utiliser cet outil en adoptant une approche simplifiée accessible à des non-experts de l'ACV. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel « Bilan Produit », gracieusement mis à disposition des industriels par l'ADEME, logiciel dont la base de données est « Eco-Invent » 2.0. Le premier objectif était de voir s'il était possible de retrouver les proportions 2/3 – 1/3 évoquées ci-dessus, en isolant l'opération d'UF (la considérant ainsi comme périmètre du système). Le second objectif était de voir si cette approche permettait de dégager des pistes pour l'optimisation de l'étape de NEP. Elle n'aura cependant d'intérêt que si on peut garantir que l'optimisation qui en sera déduite n'est pas faussée par un déplacement de pollution sur une étape amont ou aval, ce qui devra être discutée.

Ce chapitre, après une rapide présentation du logiciel Bilan Produit [www.ademe.fr] propose les résultats des calculs d'impact dans le cas d'un scénario de référence du NEP d'une membrane d'UF spirale de lait écrémé fondée sur la pratique industrielle actuelle ainsi qu'une première réflexion liée à la qualité de l'eau utilisée pour les rinçages et la préparation des solutions.

Des scénarii alternatifs (suppression d'étapes, variation de la durée de l'étape, réduction de la durée du NEP alcalin et élimination du NEP acide) ont également été envisagés. Etant fondés

sur des propositions issues des travaux de cette thèse qui sont présentés dans les chapitres suivants, leurs résultats sont donnés et commentés dans ce chapitre.

I Présentation du logiciel Bilan Produit

Le logiciel « Bilan Produit » a été développé pour l'ADEME par l'Université de Cergy-Pontoise. Il repose sur la base de données Eco-Invent version 2.0 (actualisation 2011), la base la plus utilisée au niveau international dans le domaine de l'Analyse de Cycle de Vie. Bilan Produit est destiné aux entreprises de tous secteurs, téléchargeable gratuitement sur le site de l'ADEME [www.ademe.fr] avec un manuel d'utilisation et a pour but de permettre aux entreprises d'évaluer facilement, rapidement et de manière autonome l'impact écologique de leurs produits. Il est à ce jour le seul outil d'évaluation gratuit de la qualité écologique des produits.

Le logiciel « Bilan produit » respecte les principes essentiels des normes applicables à l'ACV (ISO 14040-44). L'évaluation des impacts est fondée sur une approche multi-critères : les consommations de matières et d'énergie, les rejets et émissions dans l'air, l'eau et les sols, et la production de déchets sont quantifiés à chaque étape du cycle de vie. Ils sont exprimés selon 8 indicateurs (**Tableau IV.1**).

Tableau IV.1 Les indicateurs utilisés par le logiciel « Bilan Produit »

Enjeux environnementaux	Indicateurs
Epuisement des ressources non renouvelables (NR)	Consommation d'Energies Non Renouvelables
	Epuisement des ressources Non Renouvelables
Réchauffement climatique	Effet de serre
Pollution de l'air	Acidification
	Pollution photochimique
Pollution de l'eau	Eutrophisation
Toxicité	Ecotoxicité aquatique
	Toxicité humaine

La limite de l'outil tient principalement dans la limite de la base de données qu'il utilise : les matières premières et les procédés disponibles tracent le périmètre des catégories de produits que l'on peut modéliser. Certaines catégories de produits comme par exemple les productions agricoles et animales, les agents nettoyants et les produits issus de la biomasse ne peuvent pas être évalués.

II Description du système étudié

Bien que l'ACV soit une démarche « globale » qui doit inscrire le système étudié dans la totalité de son environnement pour éviter les déplacements de pollution, nous avons choisi de nous restreindre à une opération unitaire d'UF de lait écrémé pour laquelle tous les paramètres sont invariants à l'exception des conditions de nettoyage.

II.1 Système initial

Dans cette opération, nous ne prendrons en considération que le pilote d'UF ainsi que les intrants et sortants de ce pilote (**Figure IV.1**).

Notre pilote de laboratoire utilisé dans ce calcul fonctionne avec deux pompes : une pompe d' « alimentation » (notée P01) dont la puissance maximum est de 1.5 kW et une pompe de « recirculation » (notée P100) dont la puissance maximum est de 2.2 kW (**Figure IV.1**).

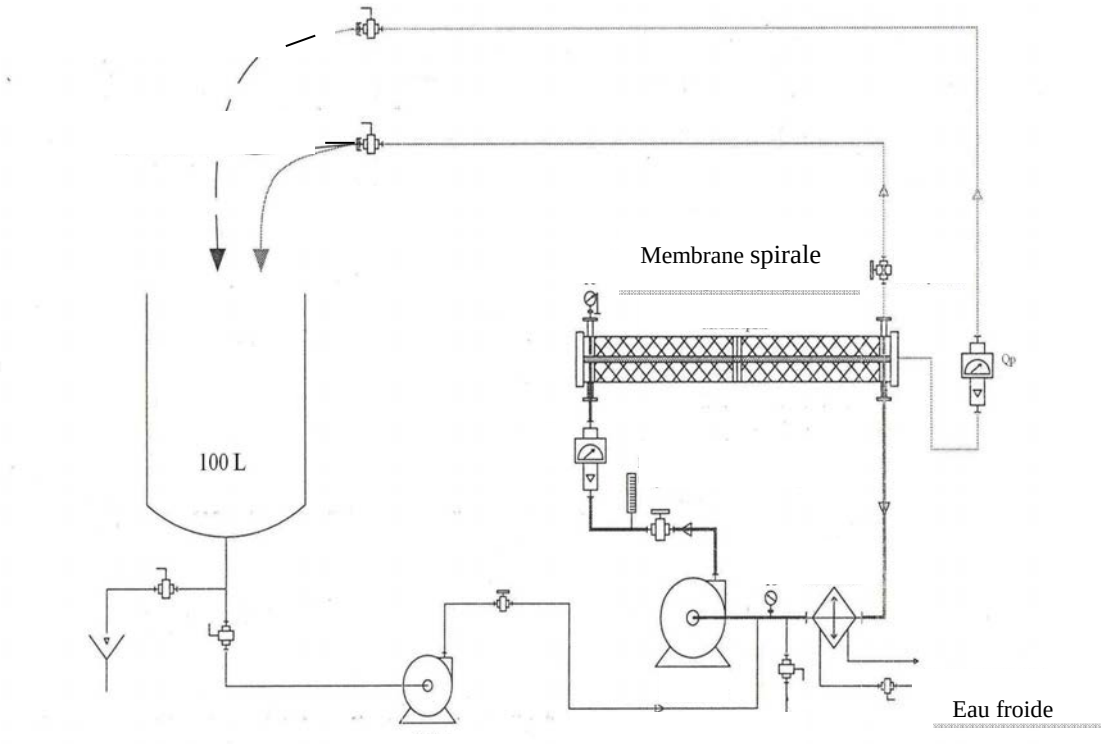


Figure IV.1 Schéma d'un pilote équipé d'une membrane spirale et utilisant deux pompes.

Ce pilote est équipé d'une membrane spirale d'UF en PES de 5-10 $kg.mol^{-1}$ présentant une surface de 6.5 m^2 (HFK-131, Koch, module de type 4333 K131 VYV). La membrane n'est pas changée pendant 24 mois, qui est une durée de vie moyenne acceptable pour une telle membrane pour cette application, et sera considérée comme un « déchet » à la fin.
A l'échelle labo, l'UF de 24 L de lait écrémé est conduite à 50 °C avec recirculation totale du rétentat et du perméat dans le bac d'alimentation (**Figure IV.1**). Les flux entrants et sortants comprennent des paramètres liés à l'opération unitaire (lait, énergie de pompage, énergie de régulation de la température des fluides) et des paramètres liés à l'équipement (équipement inox du pilote et des pompes, membrane spirale…). Cependant, nous envisageons l'ensemble des calculs pour une utilisation à un rythme de type « industriel », c'est à dire que l'UF de lait est effectuée pendant 8 h puis le NEP/désinfection pendant 3 h et ce, deux fois par jour soit 22 h de filtration sur 24h, 5 jours par semaine pendant 24 mois.
Le détail de la cascade pour le NEP est montré **Figure IV.2**.

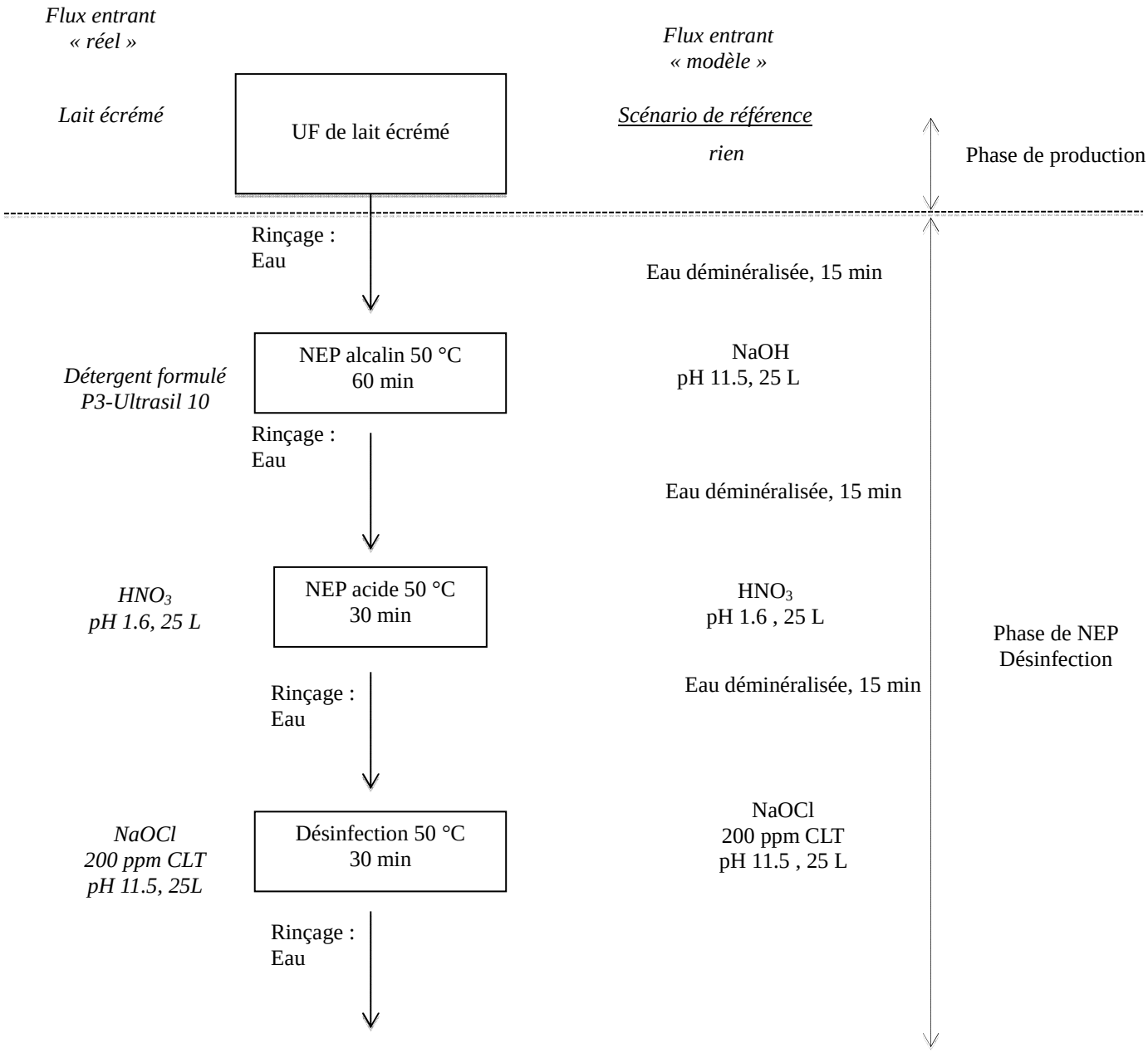


Figure IV.2 Enchainement des opérations de production et de nettoyage/désinfection

Le système est restreint à l'opération unitaire d'UF de lait. Nous ne prendrons en

considération que le pilote d'UF ainsi que les flux entrants et sortants qui comprennent des paramètres liés à l'opération unitaire, lait, énergie de pompage, énergie pour la régulation de la température des fluides et des paramètres liés à l'équipement (équipement inox du pilote et des pompes, membrane spirale…) qui sont résumés sur la **Figure IV.3**.

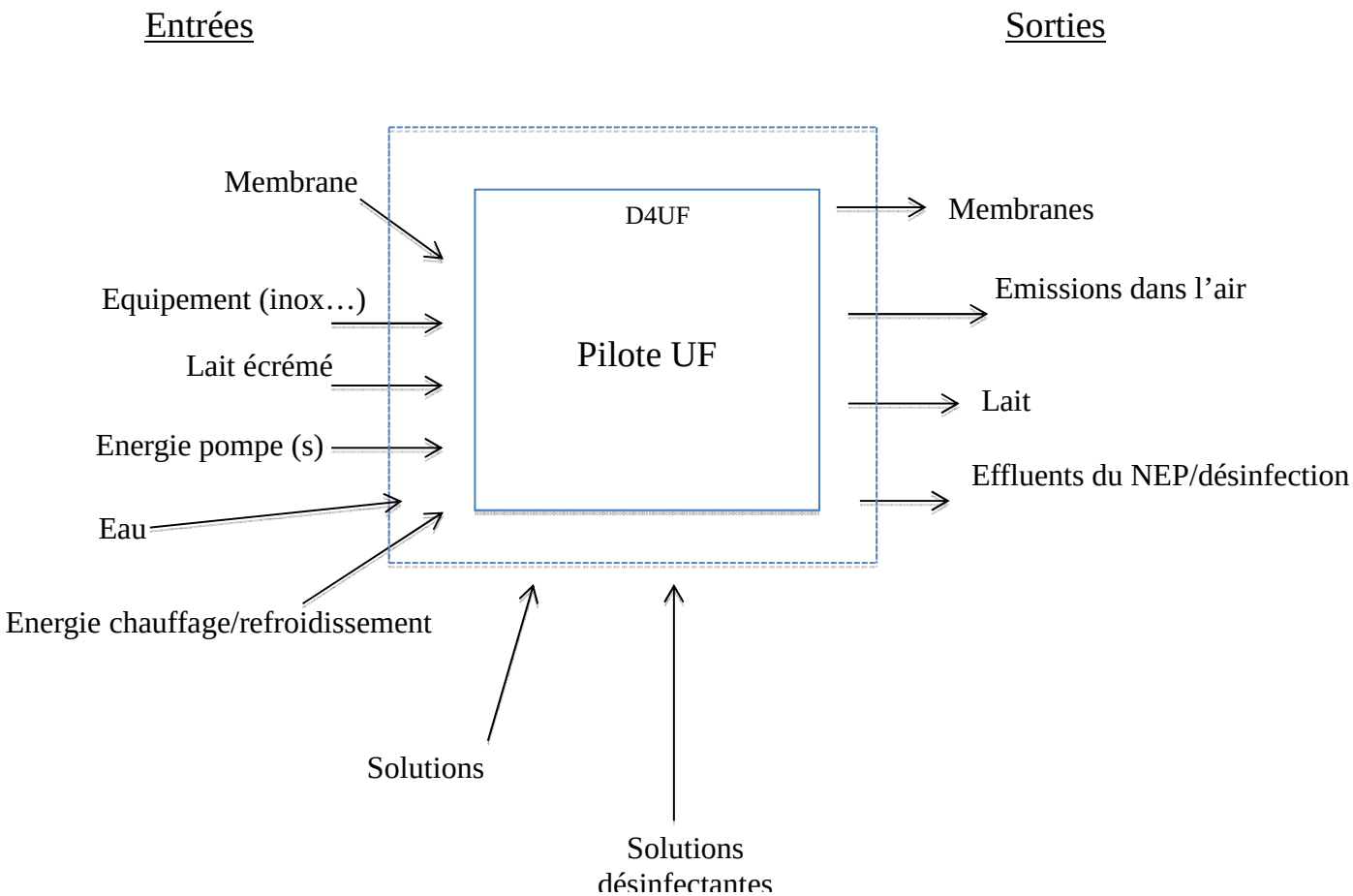


Figure IV.3 Description détaillée du système étudié

II.2 Système simplifié

Nous avons choisi dés le départ de simplifier davantage ce système en négligeant certains paramètres, nous justifions ci-après les simplifications faites.

- La première simplification est inspirée des résultats du programme ANR-PNRA-ECOPROM. Il s'agit de négliger l'inox des équipements (cuverie du pilote…) qui ne représente pas un impact significatif du fait de la durée d'amortissement sur au moins

20 ans. De même pour les pompes, nous ne prendrons en considération que la consommation énergétique et pas le matériel dont la durée de vie est longue.

- La deuxième simplification est liée aux conditions locales d'utilisation du pilote. Dans le laboratoire, il n'est pas nécessaire de chauffer le lait dont la température augmente naturellement en raison des déperditions de chaleur des deux pompes du pilote. Par contre, il est nécessaire de refroidir le circuit du bâtiment de recherche (gestion interne au sein de l'université de Rennes 1, réseau collectif), nous n'avons pas de moyen de quantifier la consommation d'eau nécessaire au refroidissement, le débit de recirculation (qui par ailleurs aurait un impact constant dans les études conduites et ne serait pas à l'origine de variations observées).

Au final, le système simplifié est représenté au niveau de la **Figure IV.4**

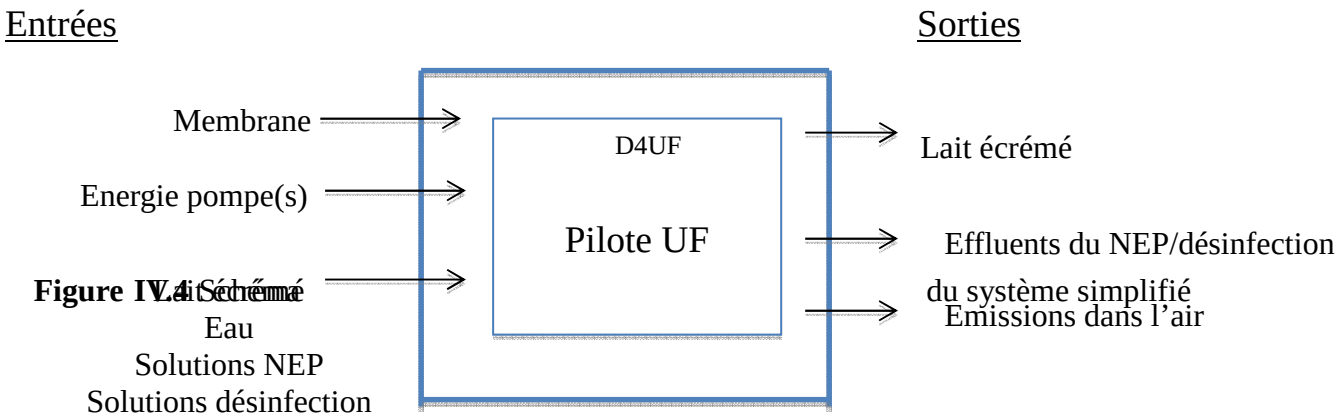


Figure IV.4 : Schéma du système simplifié

Pour décrire le fonctionnement de l'opération UF, nous distinguons trois phases (**Figure IV.2**) :

- La production qui correspond à l'UF de lait écrémé
- Le NEP qui englobe également l'étape de désinfection
- La fin de vie des produits

Afin de faciliter l'identification des sources d'impacts, puis des leviers d'amélioration, le système a été divisé en différents sous-systèmes qui ont été choisis en fonction des différents scénarii étudiés par la suite dans ce travail. Les sous-systèmes définis sont les suivants :

- Membrane : la membrane spirale en PES contient des espaceurs en polypropylène (PP, 1kg dans la membrane de 6.5 m^2), nous ne connaissons pas la nature chimique du polymère constitutif de l'axe collecteur de perméat. La PES ne figure pas dans la BDD au contraire du PP qui sera pris en compte pour le calcul de fin de vie de la membrane selon un modèle de type « ordures ménagères » qui est le seul possible dans « Bilan Produit » (sinon il faut négliger la fin de vie des matériaux).

- Pompes : ce sous-ensemble regroupe les consommations énergétiques des deux pompes P01 et P100. Le choix arbitrairement fait en matière de consommation énergétique est l' « électricité moyenne tension en France ».

- Lait écrémé : il ne pourra malheureusement pas être pris en compte dans les calculs faute de figurer dans la BDD. Il ne nous a pas semblé judicieux de lui substituer un autre fluide tel que l'eau qui aurait conduit à des résultats très différents et non exploitables puisque nous savons par ailleurs [FDIL, 2009] que la production laitière impacte l'environnement bien plus fortement que le procédé de transformation lui-même. Compte-tenu de ce fait, il est clair que l'évaluation de l'impact de l'UF de lait via « Bilan Produit » n'est pas réalisable de façon satisfaisante. Ce que nous montrerons sans ambiguïté par la suite (voir plus loin). Il est important de souligner que le lait dilué est un fluide sortant pendant l'étape de NEP au niveau du premier rinçage (**Figure IV.2**). Cependant, absent de la BDD, comme indiqué plus haut pour la phase de production, il ne pourra pas être pris en compte dans les calculs d'impacts de la phase NEP.
  La **Figure IV.2** résume les paramètres pris en considération pour les calculs d'impacts (flux entrant « modèle ») par comparaison avec les fluides entrants « réels ».

- NEP alcalin : sa composition n'est, bien sûr, pas totalement identifiée. Nous nous sommes restreints à la présence de la soude à une concentration conduisant au pH voulu. L'impact du NEP alcalin est donc sous-estimé du fait de la non-prise en compte des tensioactifs et complexants potentiellement présents dans la formulation.

- NEP acide : la modélisation par HNO_3 présent dan la BDD est satisfaisante car elle correspond à une pratique industrielle très répandue.

- Désinfection : la modélisation par l'eau de javel à 200 ppm en chlore total (CLT) dans la soude à pH 11.5 est réaliste. Les deux composés figurent dans la BDD et ce mélange est très largement utilisé à l'échelle industrielle pour cette application.

III Scénario de référence

Ce scénario est inspiré de la pratique industrielle, dont la cascade est représentée sur la **Figure IV.2.** Il diffère de la pratique industrielle par la qualité de l'eau utilisée (ici eau déionisée par échange d'ions à l'échelle industrielle, dans la BDD) pour la préparation des solutions et les phases de rinçage. Par contre, les rinçages à l'eau se font en circuit ouvert comme c'est le cas en milieu industriel. Les volumes d'eau utilisés sont déterminés sur la base d'une temporisation (ici 15 min par inter-rinçages) avec un débit de 10 $m^3.h^{-1}$ (qui est celui assuré par les pompes P01 et P100).

III.1 définition de l'unité fonctionnelle

Nous définissons la notion de « cycle d'UF » comme étant l'addition d'une étape de production et d'un NEP. Sur 24 mois de vie de la membrane, 1152 cycles seront effectués selon les critères exposés précédemment. Les résultats présentés sont exprimés en « équivalent jour d'un européen moyen » et correspondent à un seul cycle d'utilisation de l'UF sur les 1152 cycles possibles. Ceci nous permet de calculer le coefficient d'unité fonctionnelle (= 1 cycle / 1152 cycles possibles) qui est de 0.00087, nécessaire à définir dans « Bilan Produit ». Ainsi, les bilans matières dans les tableaux, sont ceux des 1152 cycles cumulés.

III.2 Impacts de la « phase de production » (UF de lait écrémé)

Suite aux simplifications expliquées précédemment, nous considérons 3 sous-ensembles pour l'UF de lait qui sont représentés dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV.2 Différents sous-ensembles de la phase UF de lait du scénario de référence

Sous-ensemble	**Nom**	**Quantité**	**Unité**	**Commentaires Utilisateur**
Membrane	PP	1	kg	Espaceurs
Pompe P01	Electricité moyenne tension en France	6912	kWh	Puissance maxi x 0.5 x 8h UF x nb cycles maxi (1152)
Pompe P100	Electricité moyenne tension en France	10138	kWh	Puissance maxi x 05 x 8h UF

La **Figure IV.5** montre le résultat des impacts calculés pour un « cycle UF », comme indiqué précédemment, ces impacts sont largement sous-estimés.

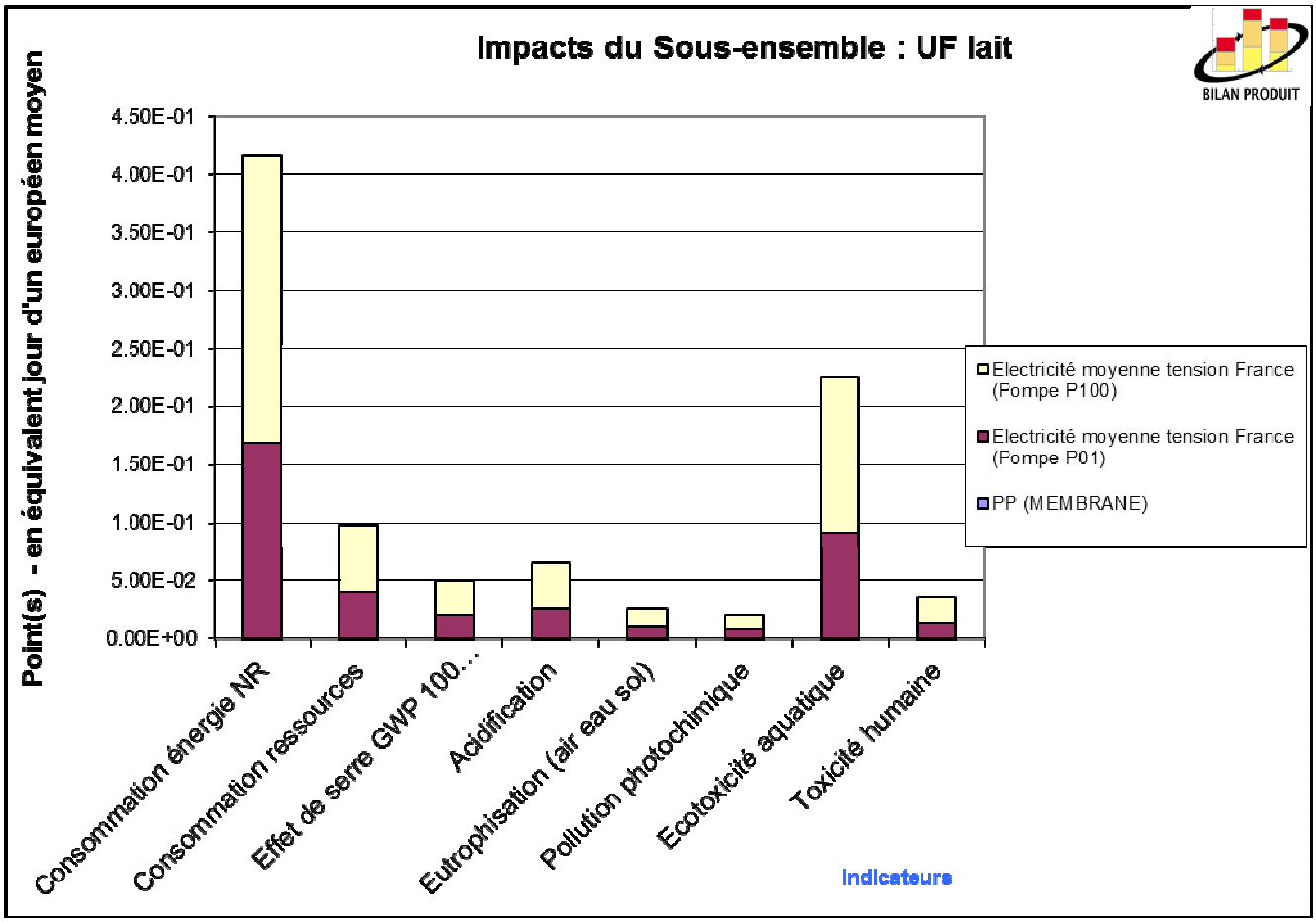


Figure IV.5 Impact du sous-ensemble « UF de lait écrémé » selon le logiciel « Bilan Produit »

III.3 Impacts de la phase de NEP

Conformément aux simplifications montrées **Figure IV.2**, la modélisation des différentes étapes ainsi que les différents sous-ensembles (NEP alcalin, NEP acide, désinfection finale et rinçages) est donnée dans le **Tableau IV.3.**

Tableau IV.3 Détail des étapes du NEP du scénario de référence hors étape de rinçage

Sous-ensemble	Nom	Quantité	Unité	Commentaires Utilisateur
NEP alcalin	Energie moyenne tension France	2131	kWh	P01 et P100 puissance maxi x 0.5 x 60min x 1152 cycles

NEP alcalin	NaOH	11.52	Kg	40 x 1e-2 x 25 L x 1152 cycles
NEP alcalin	Eau déionisée	28800	Kg	25L par cycle x 1152
NEP acide	Energie moyenne tension France	1066	kWh	P01 et P100 puissance maxi x 0.5 x 0.5 h x 1152 cycles
NEP acide	HNO_3	45.6	Kg	
NEP acide	Eau déionisée	28.800	Kg	25 L par cycle x 1152
Désinfection	Energie moyenne tension France	1066	kWh	P01 et P100 puissance maxi x 0.5 x 0.5 h x 1152 cycles
Désinfection	NaOH	3.6	Kg	40 x 1e-2.5 x 25 L x 1152 cycles
Désinfection	NaOCl	6.04	Kg	200 mg/L x 25 L x 1152 cycles
Désinfection	Eau déionisée	28800	Kg	25 L par cycle x 1152

Seuls y figurent les produits chimiques simples existant dans la BDD, l'eau (ici considérée comme « eau déionisée » par échange d'ions) et la consommation énergétique liée aux pompes. Les étapes de rinçage ont été regroupées en un unique sous-ensemble « rinçages eau » (**Tableau IV.4**).

Tableau IV.4 Sous-ensemble « rinçage à l'eau » du scénario de référence

Sous-ensemble	Nom	Quantité	Unité	Commentaires utilisateur
Rinçages eau	Electricité moyenne tension France	2131	kWh	15 min par inter-rinçage soit 60 min de rinçage total
Rincages eau	Eau déionisée	1.2 E+07	Kg	10 $m^3.h^{-1}$ en circuit ouvert pendant 60 min x 1152 cycles

Le bilan des impacts calculés est montré **Figure IV.6**. Les principales catégories d'impacts

sont la consommation d'énergies non renouvelables et l'écotoxicité aquatique. Le principal contributeur à ces impacts est lié à la qualité de l'eau, ici l'eau déionisée pour les inter-rinçages.

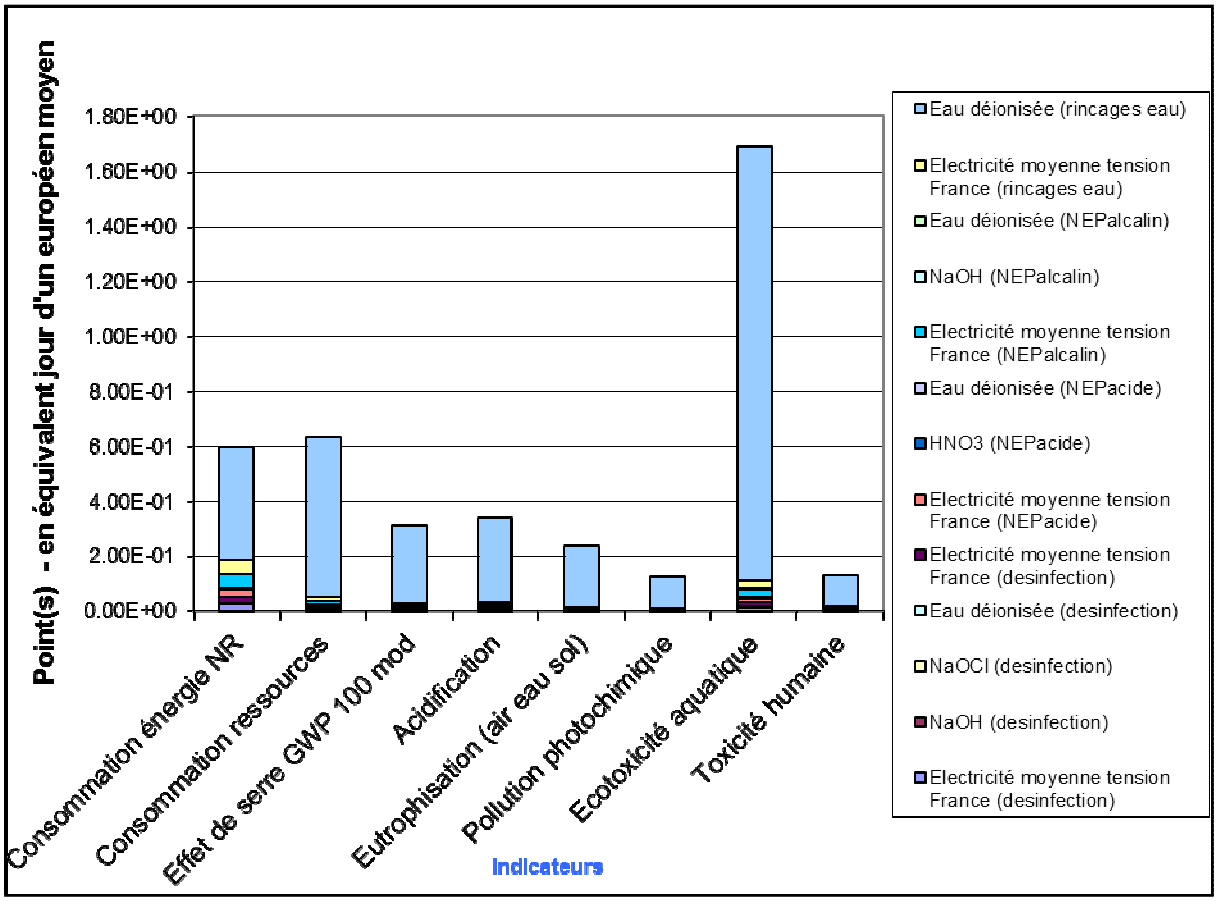


Figure IV.6 Résultats des impacts du sous-ensemble NEP selon le logiciel « Bilan Produit » pour le scénario de référence pour un cycle UF.

III.4 Impacts de la fin de vie des matériaux

Dans la pratique, le logiciel « Bilan Produit » propose deux options : un scénario de type « ordures ménagères » et une option « pas de fin de vie ». Nous choisissons le scénario « ordures ménagères » plutôt que « pas de fin de vie ». Les valeurs sont automatiquement renseignées par Bilan produit, sur la base du devenir statistique des matériaux en France, selon les filières de traitement existantes. Dans notre cas, négligeant l'inox des installations, il ne reste que les membranes dont le seul constituant identifié dans la BDD est le PP des espaceurs pour lequel les pourcentages indiqués ci-dessus sont respectivement : 22% - 39% - 39% et 0%. Les résultats, bien que très fragmentaires et peu représentatifs sont montrés sur la **Figure IV.7**.

Le scénario de fin de vie minimise donc la réalité faute de données exploitables.

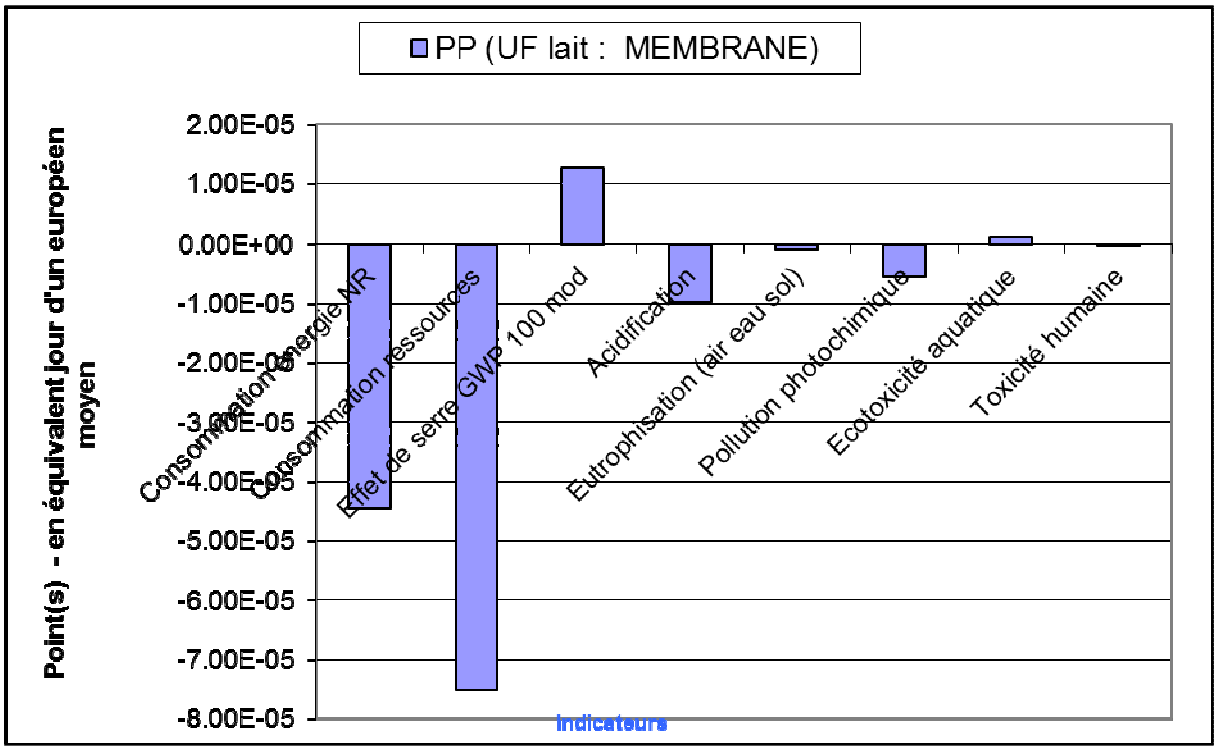


Figure IV.7 Résultats des impacts de la fin de vie du PP des espaceurs selon le logiciel « Bilan Produit » pour le scénario de référence pour un cycle UF

III.5 Discussion sur l'impact relatif des différentes phases

La **Figure IV.8** résume les impacts relatifs des différentes phases du procédé de référence (**Figure IV.2**).

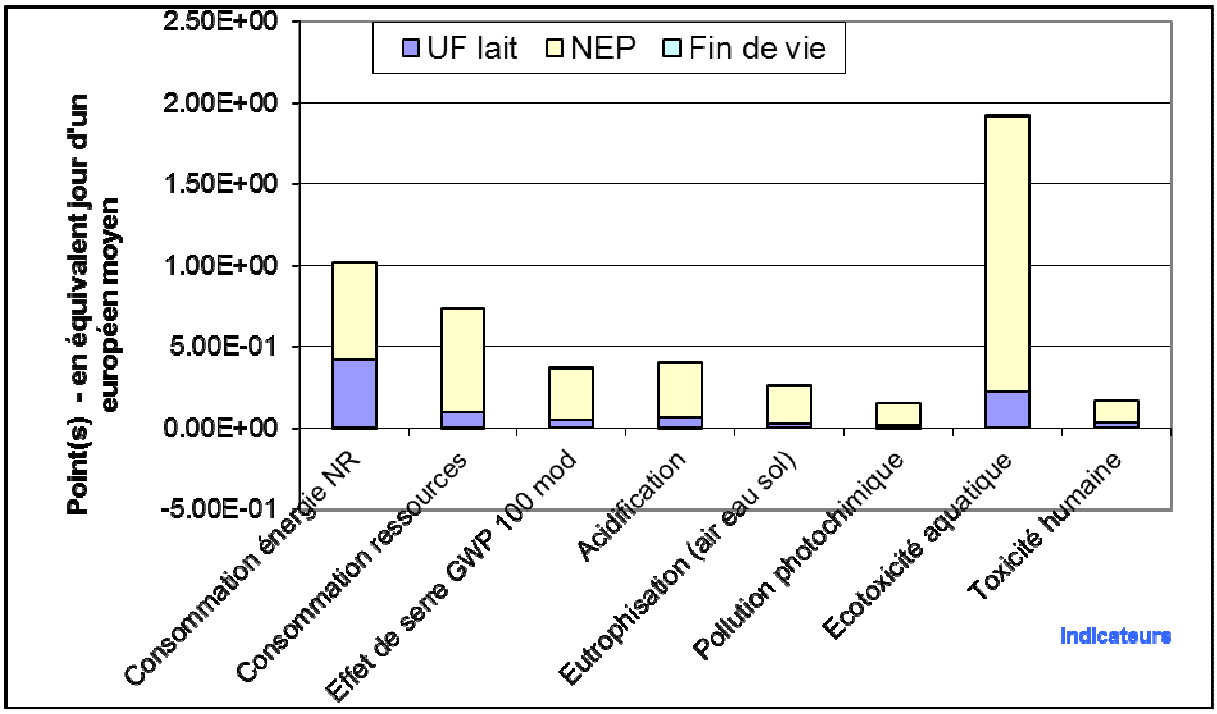


Figure IV.8 Impacts environnementaux par phase de vie selon le logiciel « Bilan Produit » pour le scénario de référence pour un cycle UF

La figure ci-dessus (**Figure IV.8**) représente l'évaluation des impacts environnementaux du système pour le scénario de référence normalisés par rapport à la charge environnementale annuelle d'un Européen moyen pour ces mêmes catégories d'impacts. Cette représentation permet de comparer les différentes catégories d'impacts du système entre-elles, car elles sont exprimées dans une même unité et sont calculées par rapport à une même référence.

Les résultats présentés montrent que l'écotoxicité aquatique de même que la consommation d'énergies non renouvelables sont les catégories les plus impactantes ; elles seront donc les seules à être commentées dans la suite de notre travail.

Si on s'intéresse à la consommation d'énergies non renouvelables, nous remarquons que la contribution de l'UF de lait écrémé est la même que celle du NEP (rapport UF de lait écrémé / NEP proche de 1) ; alors que pour l'écotoxicité aquatique, nous observons un impact majeur du NEP par rapport à l'UF de lait. Ces résultats sont en contradiction avec ceux plus précis d'ECOPROM qui avaient souligné que le NEP représentait 1/3 de l'impact global contre 2/3 à l'étape d'UF de lait.

Il est utile de souligner que nous avons pu imaginer que ces proportion (1/3 – 2/3) reflétaient

la proportion exacte du temps de fonctionnement des pompes au cours des 2 phases. Cependant, en refaisant les calculs, en modélisant les 2 phases uniquement par les impacts liés à la consommation énergétique, nous ne retrouvons pas exactement ces proportions (non montré).

En conclusion, il ressort que la démarche simplifiée suivie ici ne permet pas de discuter convenablement des impacts relatifs de la production et du NEP, ce qui est cohérent avec les nombreuses hypothèses faites, en particulier sur le lait et la régulation de la température, pour modéliser l'étape d'UF.

D'autre part, la qualité de l'eau utilisée (en l'absence de la prise en compte des constituants mineurs des solutions détergentes tels que les tensio-actifs) apparaît comme un paramètre majeur. Afin de tester la robustesse d'une telle hypothèse, nous avons réalisé une étude paramétrique sur les étapes de « rinçage à l'eau » dont les résultats sont présentés ci-dessous.

IV Etude paramétrique sur les étapes de rinçages à l'eau au cours du NEP

Nous proposons différents scénarii où nous changeons d'une part la qualité de l'eau utilisée pour les étapes d'inter-rinçages par d'autres qualités d'eau disponibles dans « Bilan Produit ». Dans un second temps, nous aborderons une discussion sur la durée des inter-rinçages.
Nous nous intéresserons également à une utilisation de la démarche d'ACV pour un scénario avec modification de la durée du NEP alcalin.

IV.1 Variation de la qualité de l'eau

Dans ce scénario, nous proposons de suivre la même cascade décrite sur la **Figure IV.2**, qui consistait en un NEP alcalin, suivi d'un NEP acide puis d'une étape de désinfection, mais en changeant la qualité de l'eau utilisée pour les rinçages et les préparations de solutions de NEP. Par souci de simplification, nous avons considéré que la qualité d'eau utilisée était la même quelle que soit son utilisation (rinçage, préparations…).

Nous faisons le choix d'utiliser :

- l'eau adoucie (scénario 2) qui est une eau ayant subie une « déminéralisation moins poussée que l'eau déionisée» par échange d'ions en installation industrielle, selon la définition que nous en donne Bilan Produit.
- Une eau de qualité potable (scénario 3)

Tous les autres paramètres sont inchangés (**Tableau IV.5**)

Tableau IV.5 Scénario de référence et scénarii alternatifs

Scénario	**NEP alcalin**	**NEP acide**	**Désinfection NaOCl**	**Qualité eau**	**Inter-rinçage (min)**	**NEP alcalin (min)**
1 référence	X	x	X	déionisée	15	60
2	X	x	X	adoucie	15	60
3	X	x	X	potable	15	60
4	X	x	X	déionisée	10	60
5	X	x	X	déionisée	5	60

La **Figure IV.9** montre les impacts calculés pour le scénario 2 (eau adoucie) et la **Figure IV.10** ceux calculés pour le scénario 3 (eau potable).
Ces impacts sont comparés entre eux sur la **Figure IV.11.**

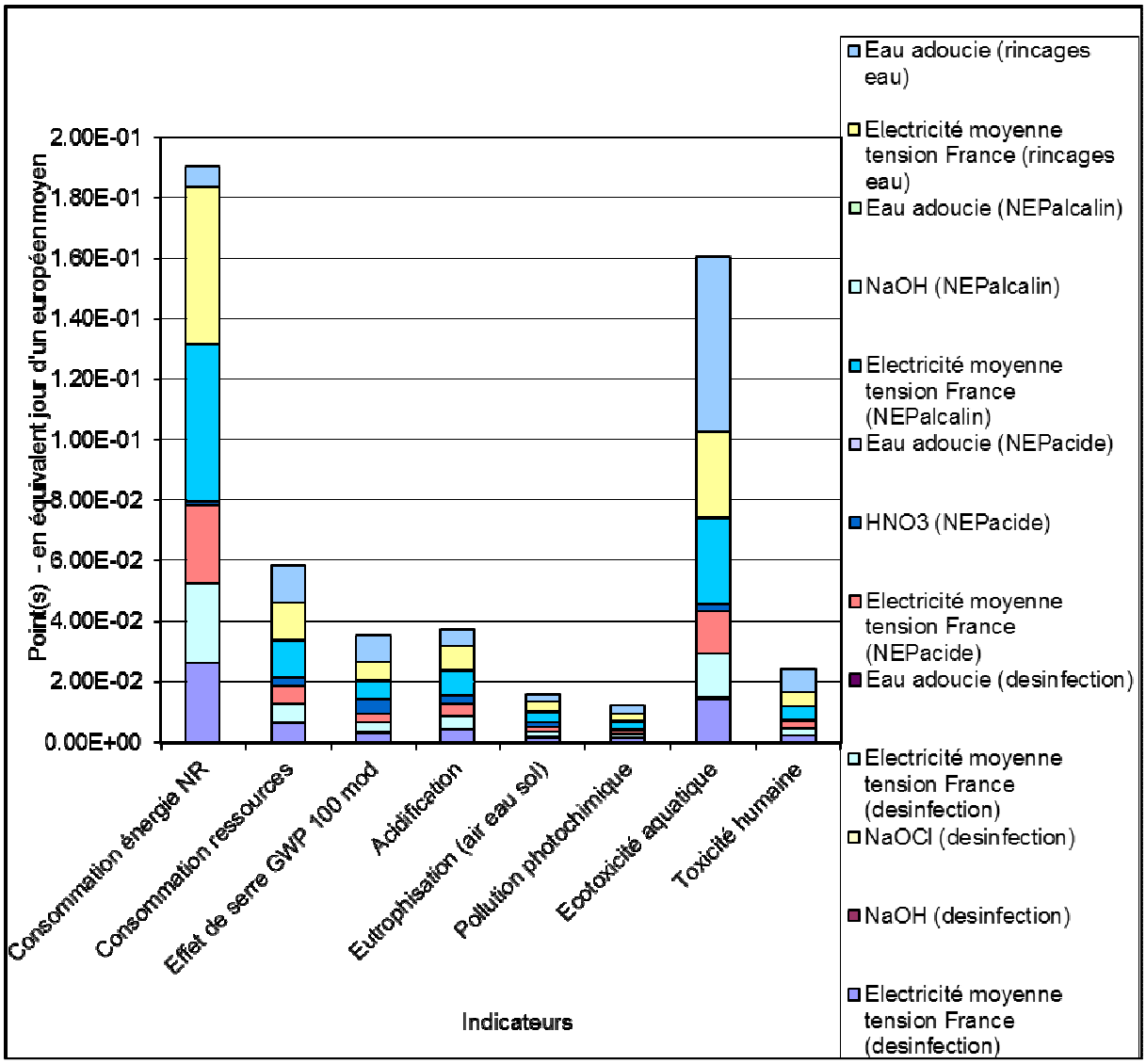


Figure IV.9 Impacts du sous-ensemble NEP selon le logiciel « Bilan Produit » pour le scénario alternatif 2 (eau adoucie) pour un cycle UF.

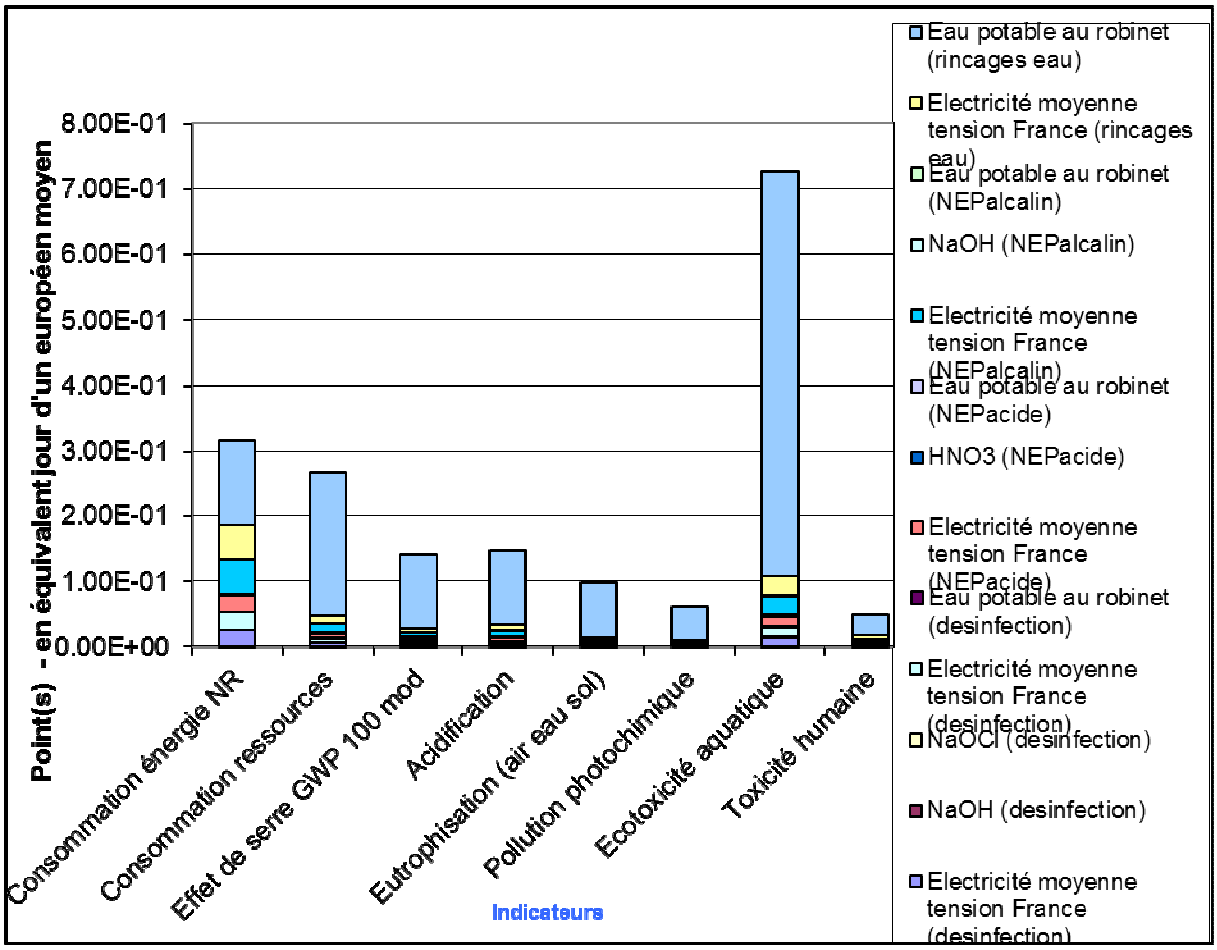
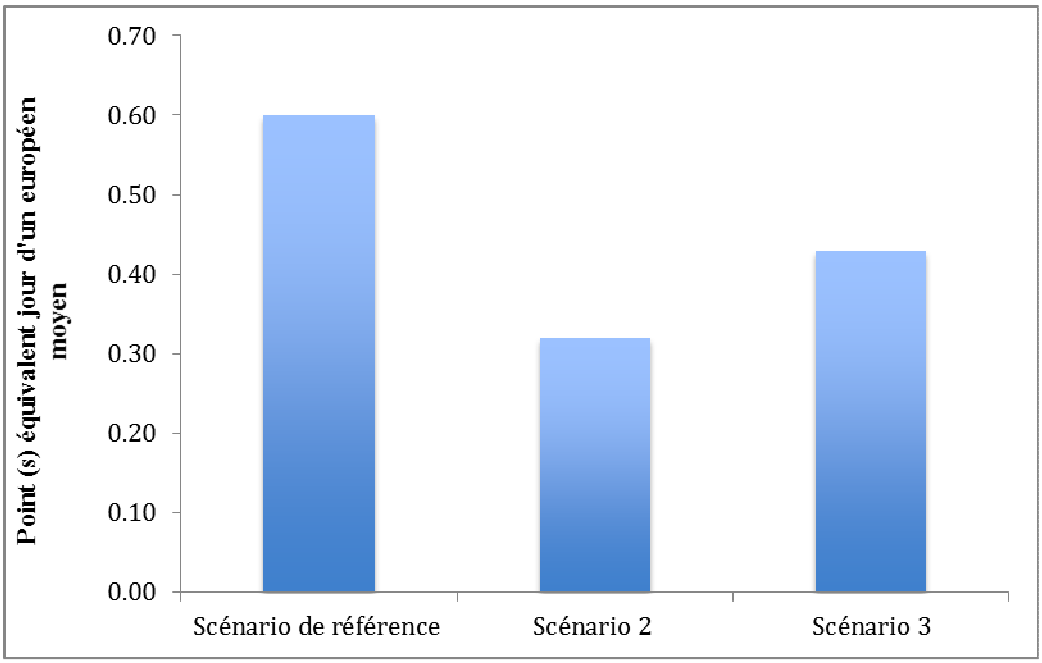
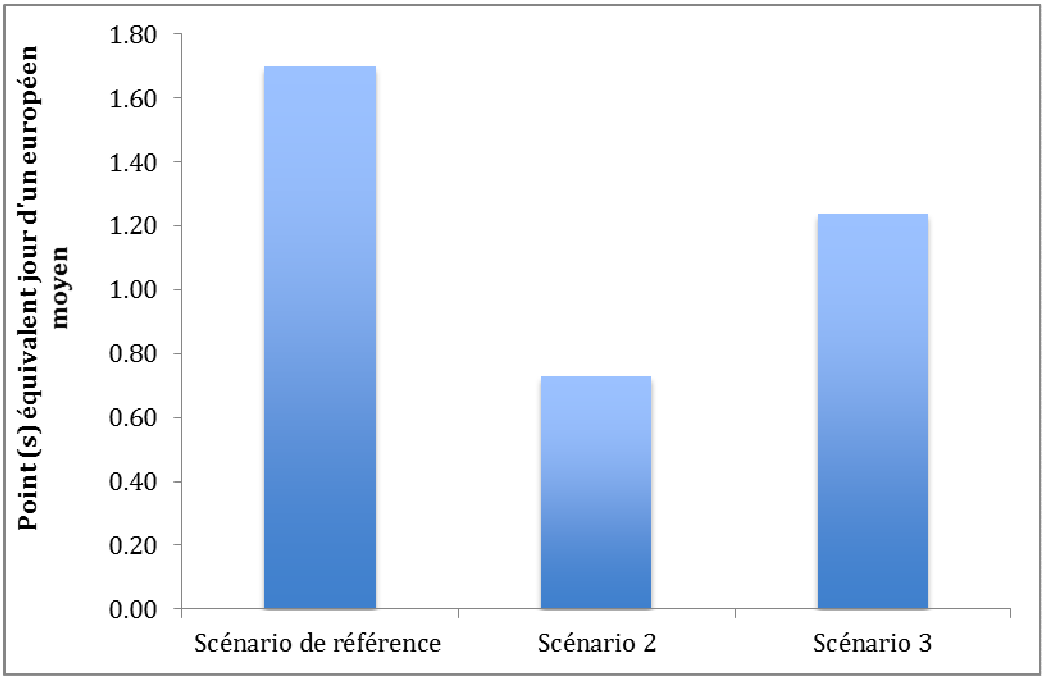


Figure IV.10 Impacts du sous-ensemble NEP selon le logiciel « Bilan Produit » pour le scénario alternatif 3 (eau potable) pour un cycle UF.



(a)



(b)

Figure IV.11 Comparatif des impacts dûs aux énergies non renouvelables (**a**) et ceux sur l'écotoxicité aquatique (**b**) du scénario de référence (avec l'eau déionisée) du scénario 2 (avec l'eau adoucie) et le scénario 3 (avec l'eau potable du réseau).

La comparaison des impacts des 3 scénarii : eau déionisée, eau adoucie et eau potable, montre que le NEP à l'eau déionisée est plus impactant sur les 2 catégories d'impacts auxquelles nous nous sommes intéressés à savoir l'écotoxicité aquatique et la consommation en énergies non renouvelables.

- L'eau déionisée a l'impact environnemental plus élevé. Si nous nous intéressons à l'écotoxicité aquatique, l'impact est divisé par 2 lorsque nous passons de l'eau déionisée de du scénario de référence à l'eau adoucie (scénario 2). L'impact est également plus faible quand nous passons de l'eau déionisée à l'eau potable. Les impacts sont également plus élevés dans le scénario à l' « eau déionisée » que les deux autres scénarii testés pour la consommation d'énergies non renouvelables.

- L'eau adoucie l'impact le plus faible que celui à l'eau déionisée. Nous supposons qu'il s'agit d'une déminéralisation moins poussée que pour l'eau déionisée, d'où un impact moindre.

Ces différences d'impacts sont certainement dues aux cascades de procédés de traitement de ces eaux, l'eau totalement déionisée relevant d'un procédé plus complexe que les deux autres, il est donc normal qu'utiliser cette eau pour l'étape de NEP rende cette opération plus impactante. L'eau adoucie de la description qui en est fait dans le logiciel Bilan produit est obtenue par échange ionique.

Le mérite de ce type de calcul est de souligner la forte contribution de la qualité d'eau à l'impact global (volume utilisé constant). Néanmoins, nous ne sommes pas en mesure de faire des propositions concrètes car les études expérimentales pour valider l'efficacité du NEP sont en cours.

Au vu, de ces résultats, il est évident qu'une étude systématique de la qualité de l'eau est un des aspects importants à prendre en considération et pas seulement, le volume d'eau comme on a trop souvent tendance à le penser. Il faut également être conscient qu'il existe des limitations législatives (contact alimentaire) qui imposeront une qualité d'eau particulière à certaines étapes. Pour la suite de l'étude, nous avons conservé l'eau déionisée comme modèle, conscients des limitations liées à ce choix, mais également parce que cela correspond à la

qualité d'eau utilisée au laboratoire, qui nous a servi à valider l'efficacité expérimentale du NEP pour tous les scénarii discutés.

IV.2 Variation de la durée des inter-rinçages

Pour ces scénarii alternatifs, la qualité de l'eau est constante (eau déionisée) par contre la durée des inter-rinçages varie de 5 à 15 min (**Tableau IV.5**).

La **Figure IV.12** résume la diminution des impacts associée à la diminution des temps de rinçages.

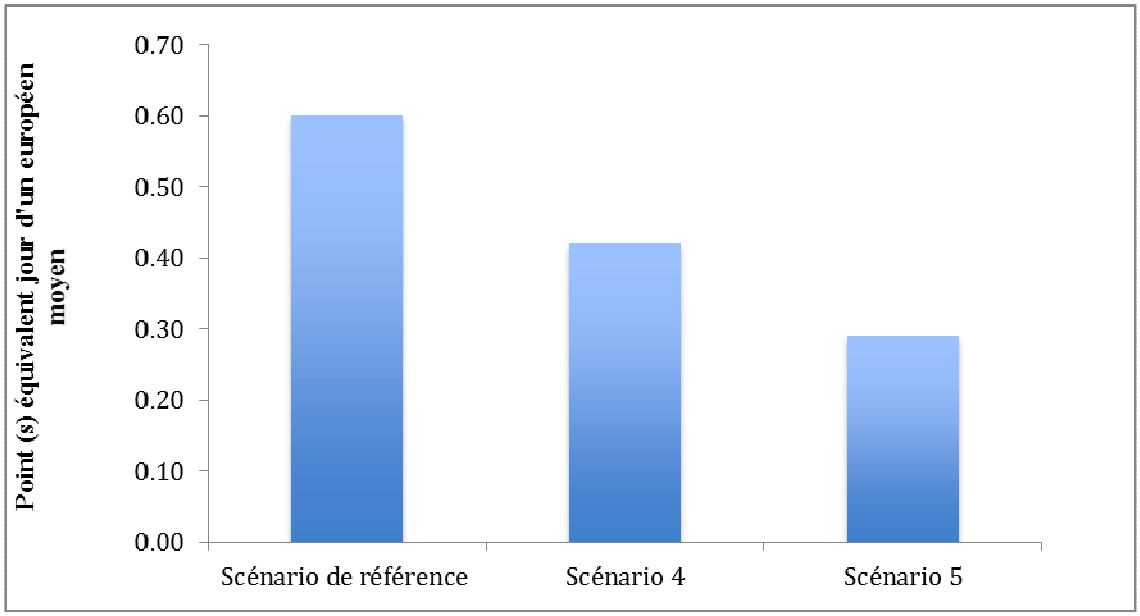


Figure IV.12.a Impacts dûs aux énergies non renouvelables

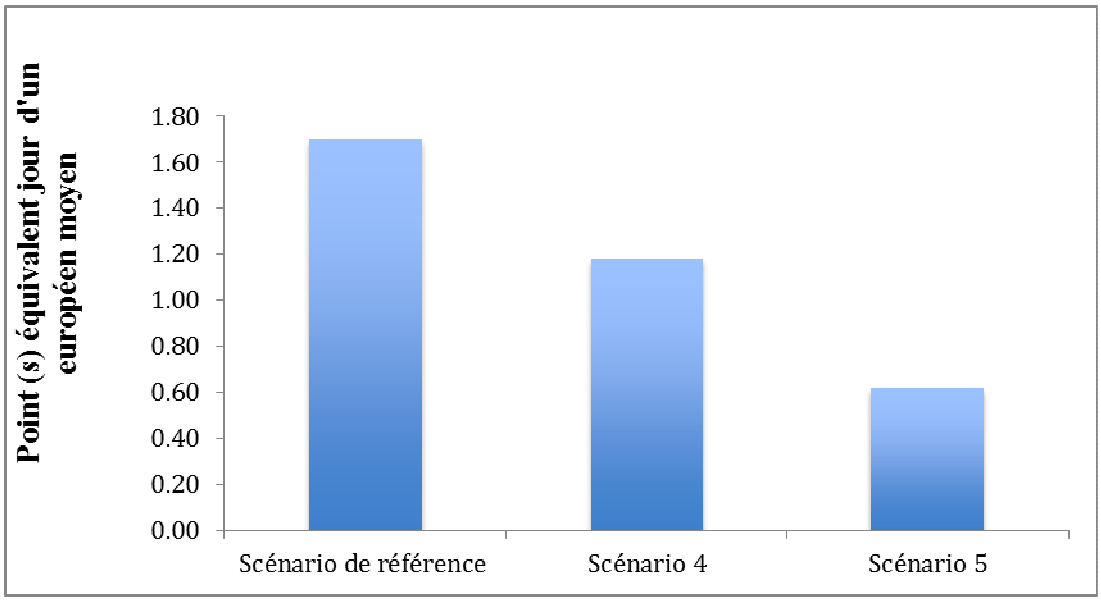


Figure IV.12.b Impacts sur l'écotoxicité aquatique

De façon évidente, cette durée est un paramètre important pour minimiser l'impact environnemental, en particulier à travers le critère volume d'eau utilisée mais également consommation énergétique associée (non montrées). Compte-tenu de ce qui est dit ci-dessus, le critère « qualité » de l'eau viendra s'ajouter à l'impact temps de rinçage.

V Utilisation de la démarche d'ACV pour un scénario avec modification de la durée du NEP alcalin

Nos études sur la cinétique de nettoyage (exposées plus loin dans le chapitre VII) nous ont montré qu'une diminution de la durée du NEP était envisageable puisqu'un plateau était atteint après une certaine durée de NEP. Ainsi nous proposons un scénario où, nous supprimons l'étape de NEP acide (comme dans le scénario 2), ajouté à cela, la durée du NEP alcalin passe de 60 min (ce qui était le cas dans tous les autres scénarii alternatifs) à 30 min (dans ce dernier scénario). Cette proposition découle des observations faisant suite aux manipulations conduites sur le module spiral et de l'analyse de la cinétique du nettoyage (Chapitre VII).

Dans ce sous-système, l'eau déionisée des rinçages influe beaucoup sur les catégories

d'impacts. Pour la consommation en énergies non renouvelables, l'apport en électricité pour les rinçages, pour le NEP alcalin et désinfection existe toujours mais est très faible (**Figure IV.13, Tableau IV.6)**.

Tableau IV.6 Etape de NEP du dernier scénario : modification de la durée du NEP

Sous-ensemble	Nom	Quantité	Unité	Commentaires utilisateur
Desinfection	Electricité moyenne tension France	1066	kWh	P01 et P100 puissance maxi x 0.5 x 0.5 h X 1152 cycles
Desinfection	NaOH	3.6	kg	40 x 1e-2.5 x 25 L x 1152 cycles
Desinfection	NaOCl	6.04	kg	200 mg/L x 25Lx 1152 cycles
Desinfection	Eau déionisée	28800	kg	25L par cycle x 1152
Desinfection	Electricité moyenne tension France	1066	kWh	P01 et P100 puissance maxi x 0.5 x 0.5 h X 1152 cycles
NEP alcalin	Electricité moyenne tension France	1065.5	kWh	P01 et P100 puissance maxi x 0.5 x 30min X 1152 cycles
NEP alcalin	NaOH	11.52	kg	40 x 1e-2 x 25 L x 1152 cycles
NEP alcalin	Eau déionisée	28800	kg	25L par cycle x 1152
rincages eau	Electricité moyenne tension France	1598.25	kWh	15 min par inter-rinçage soit 45 min de rincage total
rincages eau	Eau déionisée	8640000	kg	10 m3/h en circuit ouvert pendant 45 min x 1152 cycles

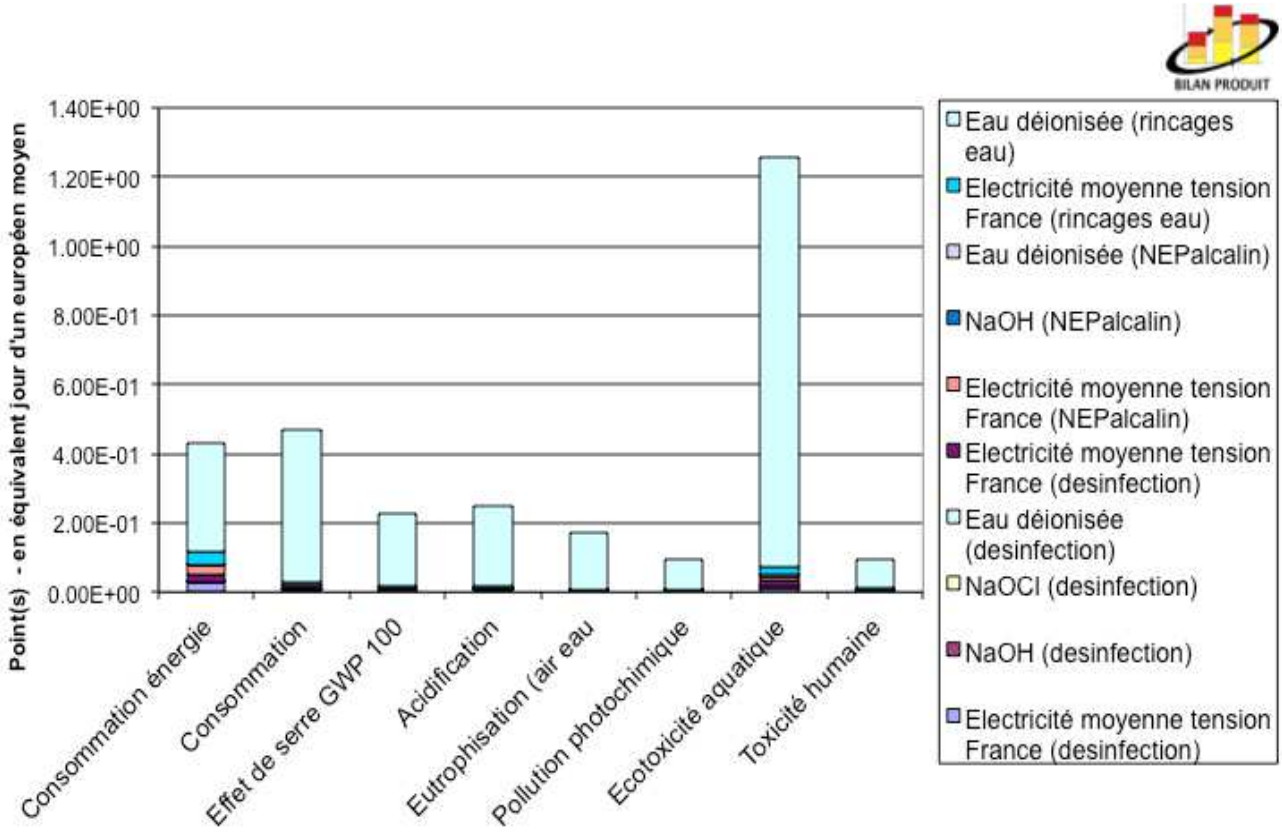


Figure IV.13 Résultats des impacts pour le sous-système NEP pour le scénario avec modification de la durée du NEP alcalin

Tableau IV.7 Tableau récapitulatif des principales catégories d'impacts donnés en points équivalents jour d'un européen moyen entre le scénario de référence et ce dernier scénario

	Scénario avec NEP alcalin de 1 h	Scénario avec NEP alcalin de 30 min
Ecotoxicité	1.65	1.24
Consommation énergie non renouvelable	0.60	0.44

Ce dernier scénario permet de diminuer légèrement les impacts en terme d'écotoxicité, de consommation d'énergies non renouvelables.

VI Effet de la suppression de l'étape acide sur l'impact environnemental du NEP

Suite aux résultats exposés plus loin dans le chapitre V, nous remarquons que le rinçage à l'acide n'est pas efficace pour nettoyer les membranes colmatées par du lait écrémé. N'étant pas en présence de colmatage minéral, cette étape de NEP acide pourrait donc être supprimée dans la séquence de NEP globale. Nous nous proposons donc, à l'aide du logiciel d'ACV « Bilan Produit » de déterminer si sa suppression réduirait significativement l'impact environnemental de l'étape de NEP.

Dans ce scénario, nous supprimons donc l'étape de NEP acide, mais maintenons le reste de la cascade identique au scénario de référence qui a été présenté dans le chapitre. Le **Tableau IV.8** résume les scénarii alternatifs en éliminant l'étape acide, et avec soit de l'eau déionisée (scénario 6) soit de l'eau adoucie (scénario 7).

Tableau IV.8 Scénarii alternatifs sans acide nitrique

Scénario	**NEP alcalin**	**NEP acide**	**Désinfection**	**Qualité eau**	**Inter-rinçage (min)**	**NEP alcalin (min)**
1 référence	X	X	x	déionisée	15	60
2	X	X	x	Adoucie	15	60
6	X	Non	x	déionisée	15	60
7	X	Non	X	Adoucie	15	60

La **Figure IV.14.a** compare l'impact sur la consommation des ressources non renouvelables pour les différents scénarii de même que la **Figure IV.14.b** pour l'impact sur l'éco-toxicité aquatique.

Dans les faits, les diminutions calculées sont essentiellement dues à la diminution du temps global de rinçage à l'eau plus qu'à l'élimination de l'étape acide en elle-même.

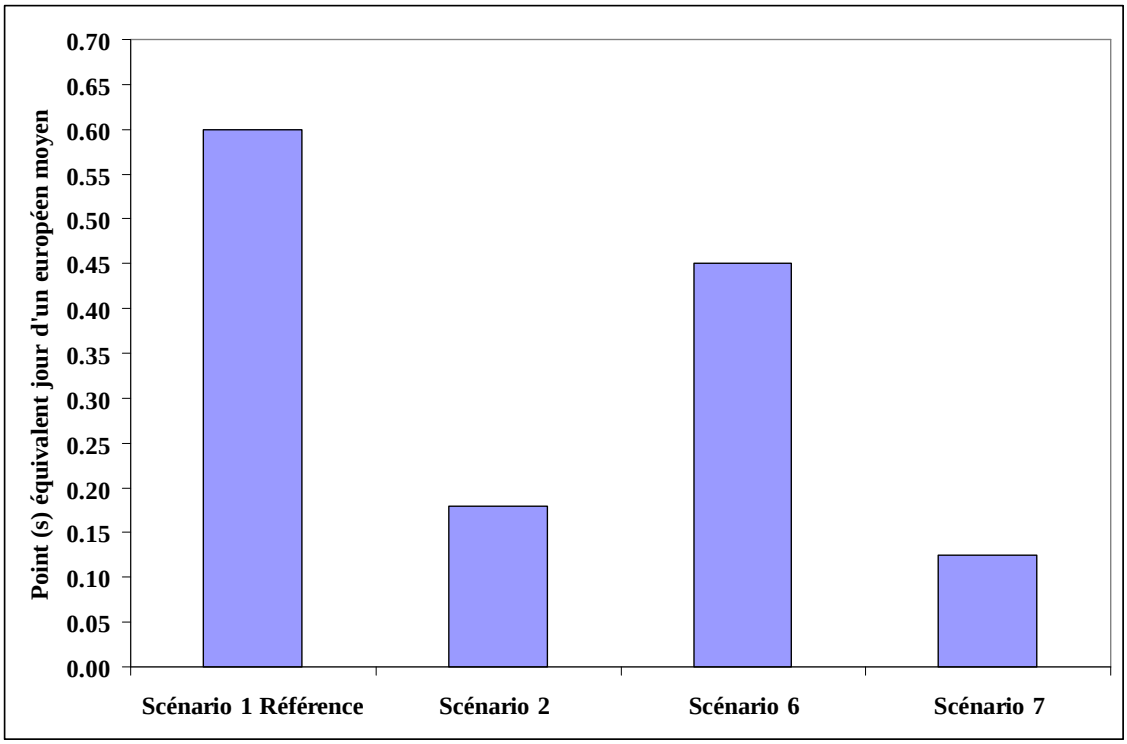


Figure IV.14.a Impacts dûs à la consommation en énergies non renouvelables

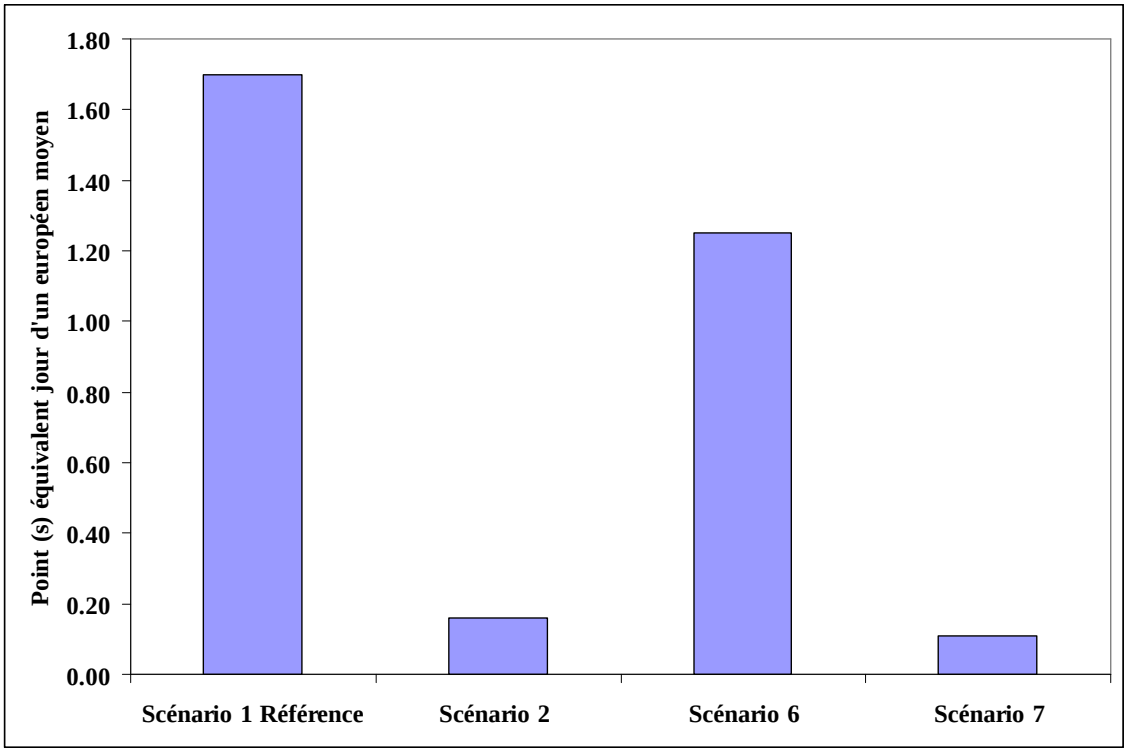


Figure IV.14.b Impacts sur l'écotoxicité aquatique

VII Conclusion sur la démarche d'ACV simplifiée

L'objectif de ce chapitre est de mettre en lumière les éléments qui permettront de définir des recommandations en vue d'améliorer les performances environnementales du nettoyage du procédé étudié. Nous avons choisi de considérer une membrane d'UF de lait écrémé en PES de 5-10kg.mol^{-1} avec une surface de 6.5 m^2. Chaque jour, deux cycles d'UF sont réalisés : un cycle étant décomposé comme suit : 8 h de production (correspond à l'étape d'UF de lait écrémé) + 3 h de NEP. Nous avons donc choisi ce modèle pour réaliser des calculs d'ACV simplifiée, pour essayer de se familiariser avec la démarche et approcher l'impact environnemental de ce procédé.

Nous nous sommes intéressés aux impacts de la phase de NEP. Les résultats calculés sont inférieurs à la réalité en l'absence de BDD suffisamment renseignées sur les composés mineurs des solutions détergentes (ce problème est d'ordre général et est également rencontré avec des logiciels plus sophistiqués). Avec les simplifications utilisées, deux principaux impacts ont pu être déterminés, il s'agit de l'écotoxicité aquatique et de la consommation en énergies non renouvelables. Par ailleurs les proportions de ces deux impacts sont en contradiction avec ceux précédemment obtenus du rapport ECOPROM, qui suggérait que l'étape de NEP représentait 1/3 de l'impact global contre 2/3 à l'étape d'UF de lait.

Il est utile de souligner que nous avons pu imaginer que ces proportions (1/3 – 2/3) reflétaient la proportion exacte du temps de fonctionnement des pompes au cours des 2 phases. Cependant, en refaisant les calculs, en modélisant les 2 phases uniquement par les impacts liés à la consommation énergétique, nous ne retrouvons pas exactement ces proportions (non montré).
Il ressort de ces premiers qu'il n'est pas possible d'utiliser cette approche pour déterminer l'impact relatif de la phase de production (UF de lait écrémé) par rapport à la phase de NEP, ceci pourrait être imputé aux nombreuses hypothèses faites, en particulier sur le lait et la régulation de la température, pour modéliser l'étape d'UF.

De manière générale, le bilan réalisé sous-estime globalement les impacts faute d'une base de

données suffisante sur les produits détergents (ce problème est d'ordre général et est également rencontré avec des logiciels plus sophistiqués). Il souligne qu'un axe primordial de réflexion pour la diminution de l'impact environnemental du NEP est lié non seulement à la quantité mais aussi à la qualité de l'eau utilisée.

Nous avons donc réalisé par la suite une étude paramétrique sur la qualité de l'eau. Il apparaît que lorsque nous changeons la qualité de l'eau, l'impact environnemental de l'étape de NEP diminue de manière significative. Ainsi des études systématiques sur le rôle de la qualité de l'eau sont donc nécessaires pour définir des critères précis : l'inflation de traitement conduisant, de fait, à une augmentation des impacts environnementaux. Les stratégies de réutilisation d'eau en interne au sein des usines, souvent justifiées sur des critères de coût semblent une démarche en bon accord avec les calculs simplifiés que nous avons réalisés. Bien entendu les réflexions sur la formulation des détergents sont à continuer, mais les outils disponibles actuellement ne permettent pas de quantifier les gains attendus au plan environnemental même si intuitivement, ils ne font aucun doute.

Concernant les scénarii concernant l'étape de NEP acide, nous remarquons que la seule suppression de l'étape acide par rapport au scénario de référence diminue l'impact selon les deux critères observés (écotoxicité aquatique, consommation en ressources non renouvelables). Cependant cette diminution est principalement due à la suppression d'une étape d'inter-rinçage qui lui est associée (scénario avec eau déionisée plus impactant que le scénario à l'eau adoucie).

Au terme de cette première approche simplifiée, nous retenons que l'ACV apparaît donc comme une démarche pratique pour réfléchir à l'amélioration du NEP. Bien sûr, il est nécessaire pour cela d'avoir les données indispensables sur tous les entrants et sortants du système. Dans notre cas, nous avons été confrontés au manque de données notamment sur les produits détergents mais nous avons quand même pu réaliser une ébauche de calcul simplifié qui souligne un axe de réflexion pour la diminution de l'impact environnemental du NEP.

Nous avons donc décidé par la suite de réaliser des calculs d'ACV sur des paramètres opératoires de l'étape de NEP à travers d'autres scénarii alternatifs qui seront distillés dans la suite de ce mémoire au fur et à mesure que de nouvelles propositions apparaitront à la suite

des études fondamentales conduites.

Chapitre V :

Impacts du choix des détergents sur l’étape de nettoyage

Comme nous l'avons déjà souligné, en industrie laitière, les opérations de traitement et de transformation sont régulièrement interrompues pour procéder au nettoyage et à la désinfection des équipements. Ces traitements garantissent la sécurité hygiénique des installations et par conséquent celle du produit fini.

Les opérations de nettoyage en place (NEP sont consommatrices d'eau principalement, 1 litre pour 5 litres de lait produit), mais également d'énergie (utilisent jusqu'à 30 % du temps de pompage et nécessitent le maintien de la température à 50 °C) et de produits chimiques.

Le NEP impacte à la fois sur le volume d'eaux résiduaires et leur qualité. En effet, les produits de nettoyage actuellement utilisés augmentent la Demande Chimique en Oxygène (DCO) des effluents, déjà particulièrement chargés, la majeure partie des pertes de produit non accidentelle se produisant pendant l'opération de nettoyage.

L'étape de nettoyage telle qu'elle existe actuellement à l'échelle industrielle pourrait être optimisée selon des critères de production durable impliquant une minimisation à la fois des consommations et des rejets. Une voie pour atteindre cet objectif serait la réutilisation de ces effluents industriels.

Il s'agit, dans un premier temps, de s'intéresser à l'incidence des rinçages acide faisant partie de la cascade de NEP réalisé à l'échelle industrielle, nous nous interrogerons sur l'effet de ces rinçages sur le dépôt protéique formé pendant l'étape de production et cible du nettoyage ultérieur.

Dans ce chapitre, nous proposerons une alternative à l'utilisation de solutions de nettoyage commerciales classiques en industrie laitière dont la formulation est basée sur des composés d'origine pétrochimique (P 3-Ultrasil 10…). Dans un second temps, nous nous intéresserons à la possibilité de remplacer les produits conventionnels de nettoyage par des effluents laitiers, à la fois biodégradables et d'origine renouvelable, après un traitement approprié. En effet, ces effluents contiennent naturellement des tensioactifs suite à l'hydrolyse alcaline des composés du lait : protéines laitières et matière grasse qui conduisent respectivement à des peptides tensio-actifs et des sels d'acide gras (savons).

Pour répondre à cette question, nous appuierons notre étude sur un article publié dans Journal of Membrane Science de Paugam, *et al.*, qui a porté sur ce paramètre.

I Incidence du nettoyage acide et alcalin sur la nettoyabilité effective de membranes PES d'ultrafiltration de lait écrémé

Les résultats de ce chapitre sont parus dans JMS (Paugam *et al*., 2013). Nous avons étudié le rôle des étapes de NEP acide de membranes PES colmatées par du lait écrémé. Les pilotes et les solutions de nettoyage utilisés ont été détaillés dans le chapitre II.

I.1 Résultats et discussion

I.1.1 Rinçage à l'acide nitrique

Le rinçage à l'acide nitrique est généralement réalisé en seconde étape dans le NEP de membranes colmatées par du lait écrémé. Il est conduit après le NEP alcalin pour éliminer le colmatage minéral. Cependant, le colmatage irréversible, qui subsiste après le rinçage, a été précédemment identifié comme étant formé exclusivement de protéines. Il n'y a donc pas de colmatage minéral. Dans ces circonstances, nous ne pouvons attendre aucune réelle efficacité nettoyante.

I.1.2 Effet de l'acide nitrique sur le dépôt protéique

L'effet de l'acide nitrique sur le dépôt protéique a été dans un premier temps étudié, utilisé seul, puis dans un deuxième temps dans une séquence après la soude.

Le **Tableau V.1** montre les résultats de l'analyse des protéines résiduelles sur des membranes après UF de lait écrémé, rinçage à l'eau et NEP acide. La quantité de protéines irréversibles est de 32 $\mu g.cm^{-2}$ ($\pm$ 1 $\mu g.cm^{-2}$). La quantité de protéines restantes est la même après le NEP acide. Il n'y a donc aucun départ protéique avec ce rinçage acide.

Tableau V.1 Quantification des protéines résiduelles par FTIR-ATR de membranes PES après NEP (protéines résiduelles avant nettoyage = 32 ± 1 µg cm^{-2} sur le module plan

	Protéines résiduelles restantes sur la membrane après nettoyage (µg.cm^{-2})	% de protéines éliminées de la membrane par le nettoyage
HNO_3 pH 1.6	33	0
NaOH pH 11.5	23	28

I.1.3 Effet de l'acide nitrique sur le flux

La **Figure V.1** montre la récupération de flux J/J_0 de la membrane HFK 131 colmatée avec du lait écrémé puis rincée à l'eau ou rincée à l'eau + rinçage à l'acide nitrique.

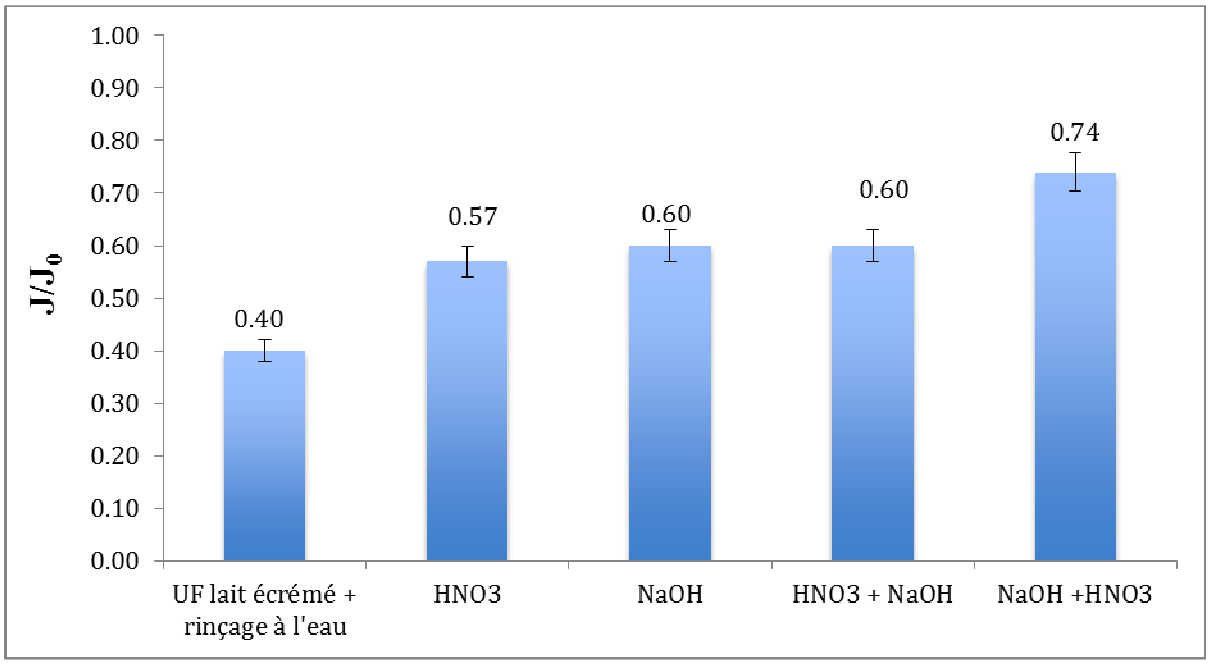


Figure V.1 Récupération de flux après rinçage avec HNO_3 pH 1.6 ou NaOH pH 11.5 seule ou dans une séquence sur le module spiralé.

Il apparaît au premier abord, que la récupération de flux après rinçage à l'acide nitrique (J/J_0 =0.57) est très proche de celle obtenue après un rinçage avec NaOH. La récupération de flux est beaucoup plus importante qu'après un rinçage simple de la membrane (J/J_0 =0.40).

La séquence qui présente une bonne récupération de flux est [NaOH+HNO_3] (J/J_0 = 0.74), ce qui est en accord avec les informations recueillies à l'échelle industrielle. A l'inverse, la séquence [HNO_3 + NaOH] donne une récupération plus faible (J/J_0 = 0.60).

Comment expliquer alors l'augmentation du flux observé ici avec l'acide nitrique seul sans aucun départ protéique?

I.1.4 Effet des nitrates à pH acide sur le flux

La **Figure V.2** donne la récupération de flux après un traitement de la membrane colmatée par de l'acide nitrique à pH 1.6 (J/J_0 = 0.57) comparée à celle de l'acide chlorhydrique au même pH (J/J_0 = 0.43) et au nitrate de sodium à pH 6.5 (J/J_0 = 0.47). Aucune de ces deux dernières solutions ne nous permet d'atteindre le ratio J/J_0 obtenu avec HNO_3. En effet, le rinçage avec HCl n'est pas différent d'un simple rinçage à l'eau (J/J_0 = 0.40) et $NaNO_3$, seule, permet d'atteindre seulement une récupération de flux de 0.47. L'impact de HNO_3 sur les valeurs de flux semble donc résulter d'une synergie entre la présence des ions nitrate et le pH acide.

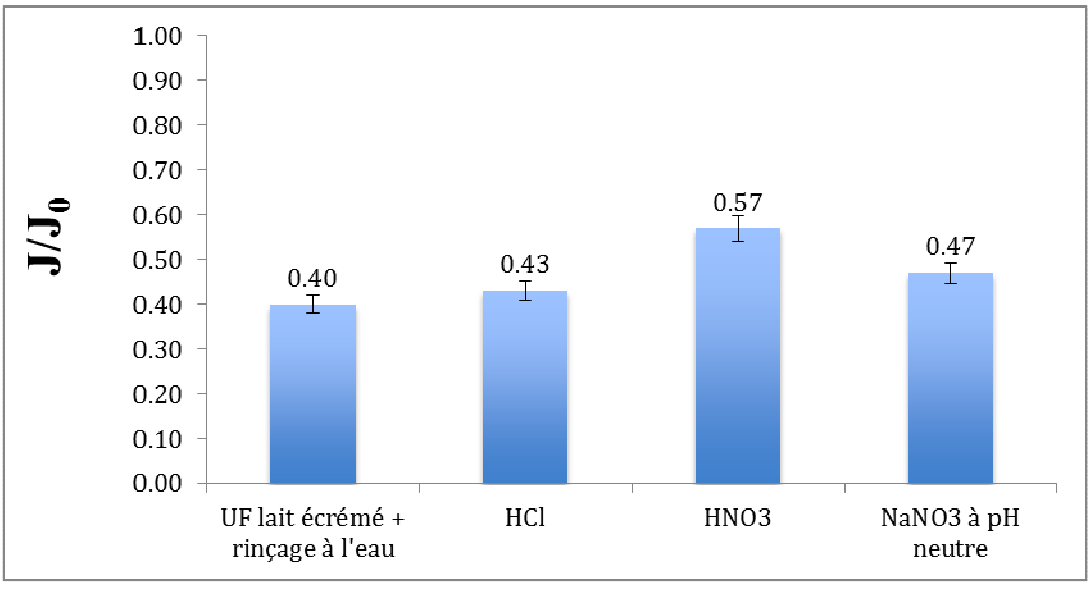


Figure V.2 Récupération de flux J/J_0 après HCl pH 1.6, HNO_3 pH 1.6 et $NaNO_3$ à pH neutre sur le module spiralé.

I.1.5 Effet du pH des nitrates sur la membrane colmatée de protéines

Le flux de la membrane colmatée par des protéines augmente après le rinçage acide (de 30 to 48 L h^{-1} m^{-2}) tandis qu'il reste constant avec la membrane vierge (82 L h^{-1} m^{-2}). Ceci met en évidence une interaction entre HNO_3 et les protéines plutôt qu'entre HNO_3 et le matériau en PES.

De plus, la **Figure V.3** montre la variation du flux induite par le rinçage acide comme une fonction de la quantité de protéines sur la membrane. Il est clairement mis en évidence que la variation de flux dépend de ce paramètre comme il augmente fortement avec la quantité de protéines sur la membrane.

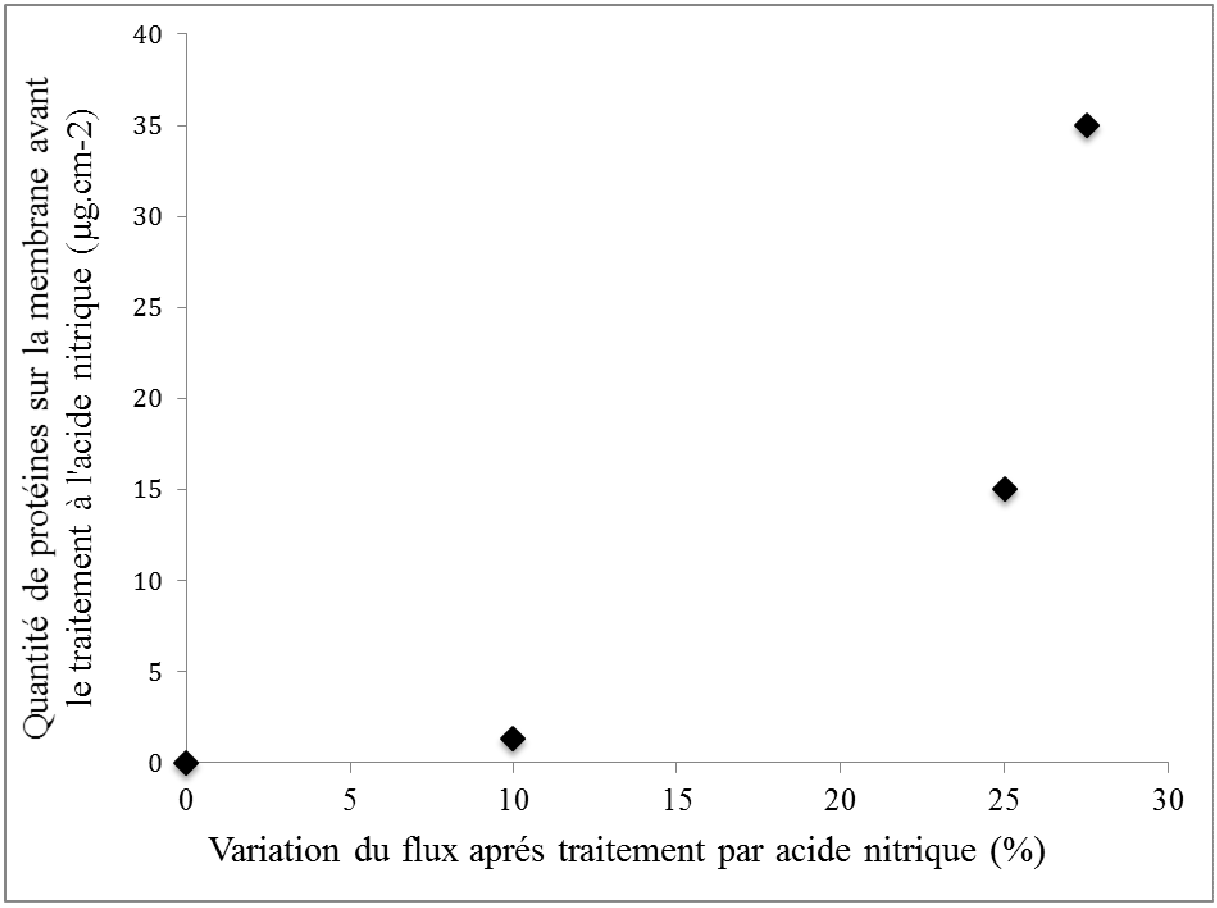


Figure V.3 Effet du rinçage à l'acide nitrique sur le flux comme une fonction de la quantité de protéines sur la membrane (HFK 131, sur le module plan).

I.1.6 L'étape d'acide nitrique pour nettoyer une membrane en PES colmatée par du lait écrémé

Cette diminution de l'hydrophobie pourrait aussi expliquer la différence obtenue sur la récupération globale de flux entre la séquence classique [NaOH + HNO_3] (J/J_0=0.74) et la séquence [HNO_3 + NaOH] (J/J_0=0.60) (**Figure V.1**). En effet, selon les résultats précédents, dans les deux séquences, la forte récupération du flux final est due au départ d'une partie des protéines par NaOH, responsables du colmatage et, dans un deuxième temps, à l'adsorption spécifique des nitrates sur les protéines résiduelles qui changent l'hydrophobie du dépôt. Ici, la dernière étape avec HNO_3 induit en erreur la réelle efficacité de ce nettoyage. Dans la dernière séquence [HNO_3 + NaOH], où HNO_3 est utilisé dans la première étape, le flux à l'eau final est le même que celui obtenu avec NaOH seule. Il souligne l'interaction réversible entre HNO_3 et les protéines.

Donc, l'acide nitrique n'est pas efficace pour éliminer des protéines et son utilisation ne mène pas à une synergie favorable qui augmentera l'efficacité nettoyante de la deuxième étape alcaline. Cette étape de rinçage acide est donc inutile en terme de nettoyage.

I.1.7 Sur la base d'analyse de flux seulement, l'étape d'acide nitrique induit en erreur sur l'efficacité nettoyante réelle

La **Figure V.4** représente l'augmentation du flux à l'eau (%) obtenu sur le module spiralé à chaque étape des différentes séquences de NEP. L'acide nitrique est utilisé, en premier, directement après le rinçage (0% des protéines éliminées à partir du colmatage irréversible), puis dans un deuxième temps, avec une augmentation d'efficacité: acide chlorhydrique (0% de protéines éliminées avec HCl), NaOH (24 % de protéines éliminées) et l'hypochlorite à pH 11.5 (73 % de protéines éliminées avec ClO à ce pH). L'augmentation du flux est due au rinçage avec l'acide nitrique dans chaque cas respectivement de 35, 35, 15 et 2%.

Ces résultats montrent que plus est élevée l'efficacité de la première étape dans cette séquence de nettoyage, faible est l'effet de HNO_3 sur le flux à l'eau. A l'échelle industrielle, plus mauvais est le nettoyage alcalin, plus l'efficacité nettoyante globale est surestimée.

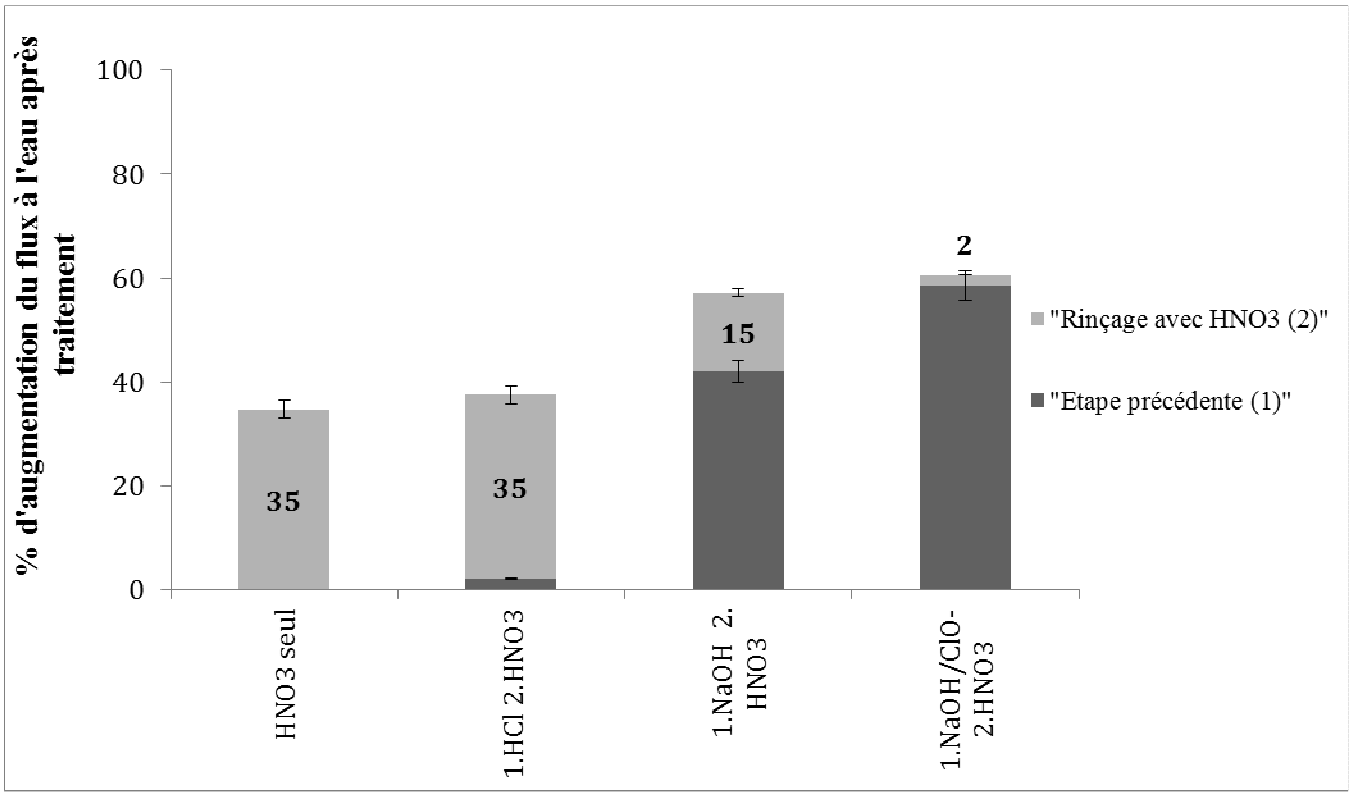


Figure V.4 Augmentation du flux à l'eau (%) après traitement à l'acide nitrique (2) dépendant du prétraitement (1 = rinçage simple, HCl, NaOH ou NOH/Cl) (membrane spirale)

I.1.8 L'acide nitrique induit en erreur sur l'efficacité réelle du nettoyage enzymatique

Lors du nettoyage enzymatique quand l'acide nitrique est utilisé pendant l'étape d'inactivation avant le traitement, la récupération de flux **(Figure V.5)** est 30% plus élevée après inactivation avec HNO_3 qu'après un traitement enzymatique seul ou le NEP enzymatique suivi par une inactivation par HCl. L'augmentation du flux n'est pas corrélée à un départ protéique comme sa quantité reste constante après le rinçage avec HNO_3. Dans ce cas, le rinçage à l'acide nitrique induit en erreur sur la réelle efficacité du nettoyage.

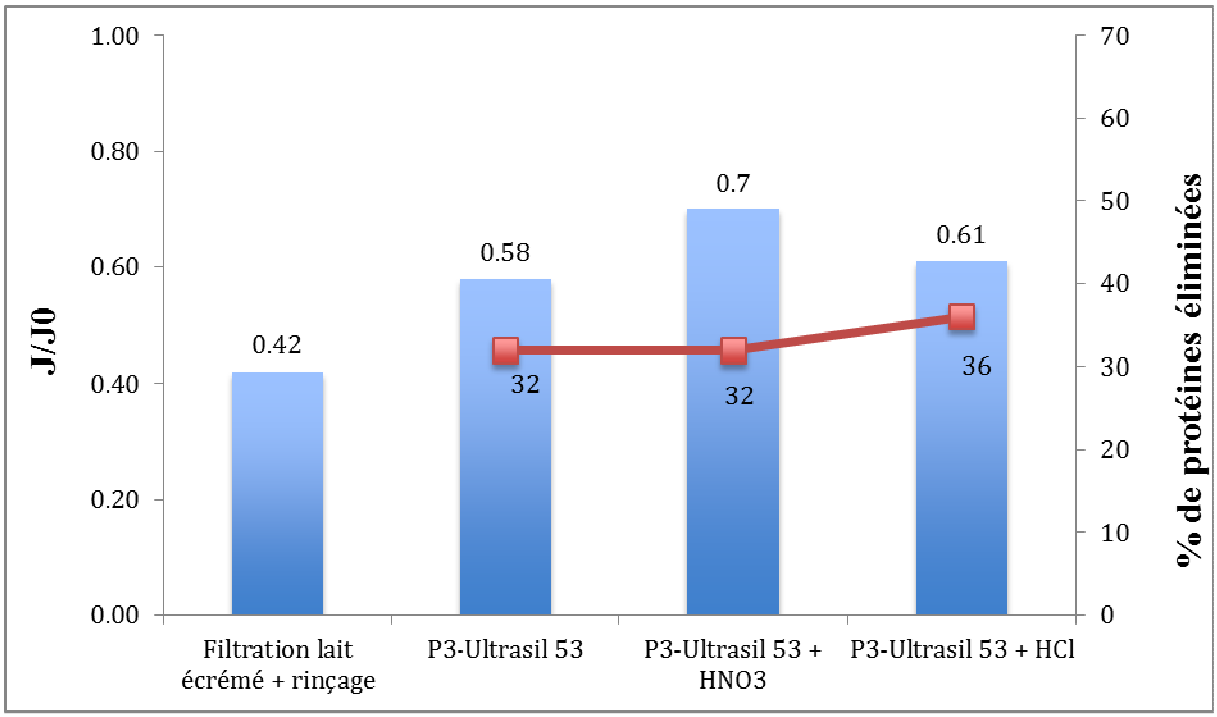


Figure V.5 Effet sur la récupération de flux (J/J_0) et sur la quantité de protéines éliminées (%, simple rinçage utilisé comme référence, carrés noirs) du traitement avec le NEP enzymatique P3-Ultrasil 53 et de l'acide choisi pour inactiver l'enzyme (HNO_3 ou HCl) (pilote plan).

L'élimination de l'étape d'acide nitrique de la séquence de NEP industrielle peut alors être envisagée. Ceci diminuerait fortement la durée du NEP, en limitant de manière conséquente la quantité d'énergie et de produits chimiques utilisés et éliminerait le rejet de nitrates dans les effluents. A cet effet, nous avons réalisé par la suite un calcul d'ACV en éliminant l'étape de NEP acide de notre cascade précédemment présentée, ceci afin d'évaluer l'impact environnemental de ce rinçage acide. Le résultat a été exposé dans le chapitre IV.

I.2 Conclusion sur le rôle de HNO_3

La connaissance donnée par la caractérisation du colmatage résiduel de la membrane nous permet d'optimiser le NEP avec des solutions simples pour une application spécifique: le NEP de membranes PES colmatées par du lait écrémé.

Aucun départ protéique n'a été observé avec le nettoyage avec HNO_3, contrairement à ce que l'augmentation de flux suggérait au premier abord. Ce phénomène n'a pas été observé quand la membrane colmatée par des protéines est nettoyée avec HCl ou $NaNO_3$; il y n'a pas non

plus d'impact de HNO_3 sur la membrane propre. Cette augmentation de flux est donc spécifique d'une interaction entre les nitrates et les protéines à pH acide et son ordre de grandeur dépend de la quantité de protéines sur la membrane. Ceci pourrait être attribué à la diminution de l'hydrophobie globale due à une adsorption spécifique des nitrates sur les protéines.

La mesure du flux peut alors mener à une évaluation fausse de l'efficacité nettoyante s'il n'est pas soutenu par une analyse physicochimique de la surface de la membrane.

L'étape d'acide nitrique est donc fréquemment utilisée dans une séquence de NEP et pourrait être supprimée. Dans une installation membranaire d'environ 2000 m^2 consacrée à l'UF de lait écrémé, avec un nettoyage par jour, l'arrêt de cette étape permettrait d'économiser 8000 L d'eau (aussi bien, sur le nettoyage que l'étape de rinçage à l'eau suivant le NEP). Le gain dans cette application pourrait être réalisé en terme de réelle efficacité et durée de nettoyage, donnant finalement, pour la procédure de NEP elle-même, une réduction des produits chimiques utilisés, d'énergie et du process global à une diminution de rejet polluant (nitrates) et une augmentation du temps de production et plus probablement de la productivité.

II Utilisation des produits de dégradation du lait comme solutions de nettoyage

Aujourd'hui, la production vise à diminuer les consommations globales (eau, énergie, produits chimiques), tout en maintenant une productivité élevée ou croissante et en respectant l'environnement. L'objectif à long terme est le « zéro rejet », même si cela peut paraître un peu utopique. Les procédés à membrane sont de bons candidats pour répondre à cette attente mais l'étape de nettoyage demande à être optimisée et rationnalisée en ce sens. La gestion de l'étape de nettoyage est en effet, généralement établie par les fournisseurs des produits de nettoyage et faite via des protocoles prêts à l'emploi (empirisme) qui conditionnent la garantie des membranes.

Actuellement, la cascade NEP (de l'UF de lait écrémé) inclut un nettoyage alcalin puis acide (**Figure V.6**). Nous avons vu précédemment que cette étape pouvait être évitée. Qu'en est-il de l'étape alcaline ? Pouvons changer les solutions alcalines formulées, à base notamment de tensioactifs, actuellement utilisées en NEP par des solutions biodégradables issues des effluents du process ? Telle est la problématique dans cette deuxième partie de chapitre.

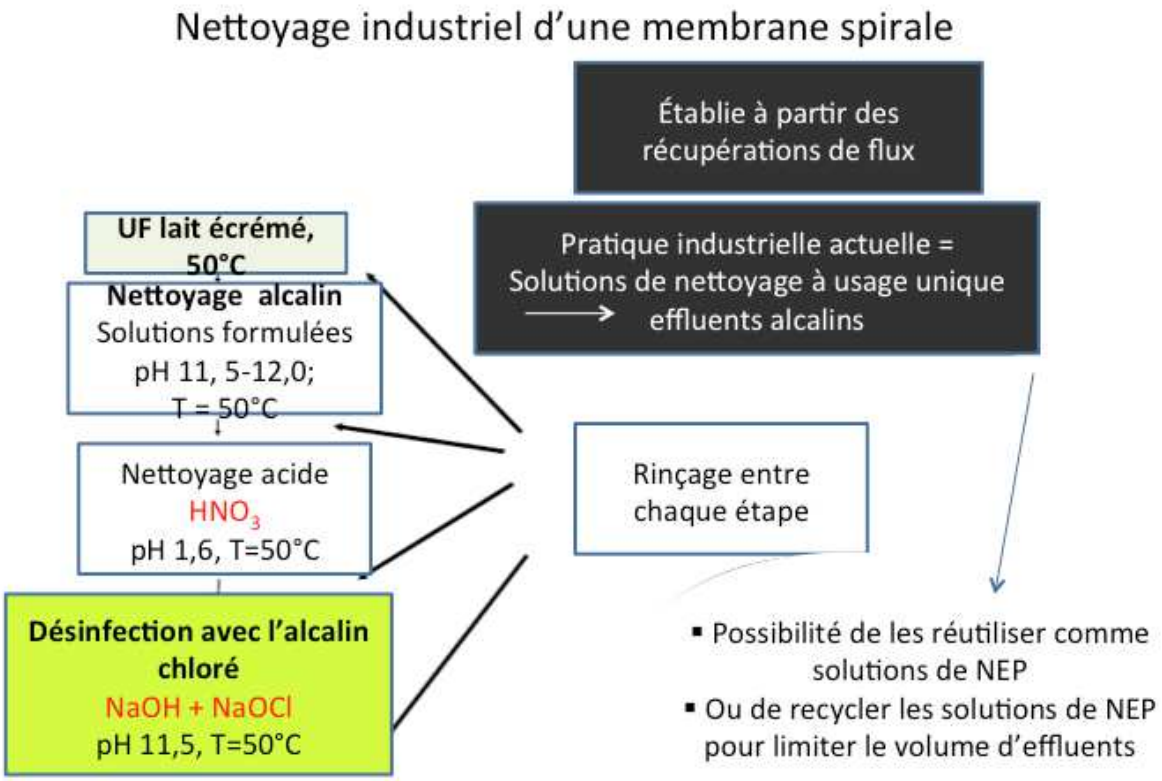


Figure V.6 Cascade des différentes étapes de NEP industriel d'une membrane spirale

Les résultats antérieurs au sein de l'équipe [Delaunay, 2007 ; Belmejdoub, 2011] ont montré qu'il était possible d'obtenir des solutions de nettoyage biodégradables par hydrolyse alcaline (NaOH) des constituants du lait : la matière grasse, source d'acide gras, vont donner des savons et les protéines, source de peptides, des tensioactifs.

Nous nous interrogeons donc sur l'efficacité nettoyante réelle de solutions NEP formulées à partir d'effluents laitiers et le rôle effectif de chaque composé (matière grasse et protéines hydrolysées) comparée à celle des détergents commerciaux formulés. Nous souhaitons également connaître l'impact de ce nettoyage biodégradable sur les étapes de production.

Afin de répondre à ces interrogations soulevées, nous avons modélisé des effluents laitiers globaux (selon la procédure décrite dans le chapitre matériels et méthodes). Une fois, ces effluents obtenus, nous avons cherché à déterminer le mode de filtration (UF, NF…) le plus approprié afin de récupérer le perméat qui sera notre solution de nettoyage. L'efficacité de ce perméat comme solution de NEP fera l'objet d'une étude décrite dans la suite de ce travail.

II.1 Etude des performances de perméat de la NF et de l'UF pour le NEP de membrane spirale d'UF

II.1.1 La solution de NEP

Dans le cadre de l'étude des performances des effluents laitiers comme solutions de nettoyage, des essais ont été menés pour déterminer l'efficacité des effluents laitiers pour le nettoyage des membranes d'ultrafiltration (UF) de lait écrémé.

Pour cela, une solution modèle constituée de 40 L d'hydrolysat avancé (voir chapitre II) de lait entier dilué au dixième ont été nanofiltrés ou ultrafiltrés en mode continu. 25 L de perméat d'UF ou de NF serviront à nettoyer le module d'ultrafiltration spiral préalablement colmaté par du lait écrémé selon la procédure standard.

II.1.2 Colmatage de la membrane spirale HFK-131 par du lait écrémé

Lors de la filtration de lait écrémé (2 bar, 50°C, 60 min, FRV= 1) la perméabilité de la membrane est toujours constante et de l'ordre de 15 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ (la membrane propre à une perméabilité de 50 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$). Après, colmatage du pilote par UF de lait écrémé, la membrane est soigneusement rincée à l'eau déminéralisée avant d'être nettoyée.

II.1.3 Etape de NEP par le perméat de NF et d'UF

Le pilote d'ultrafiltration spiralé a été nettoyé à 50°C, FRV 1, pendant 60 min avec le nanofiltrat ou l'ultrafiltrat d'hydrolysat avancé. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure V.*7.***

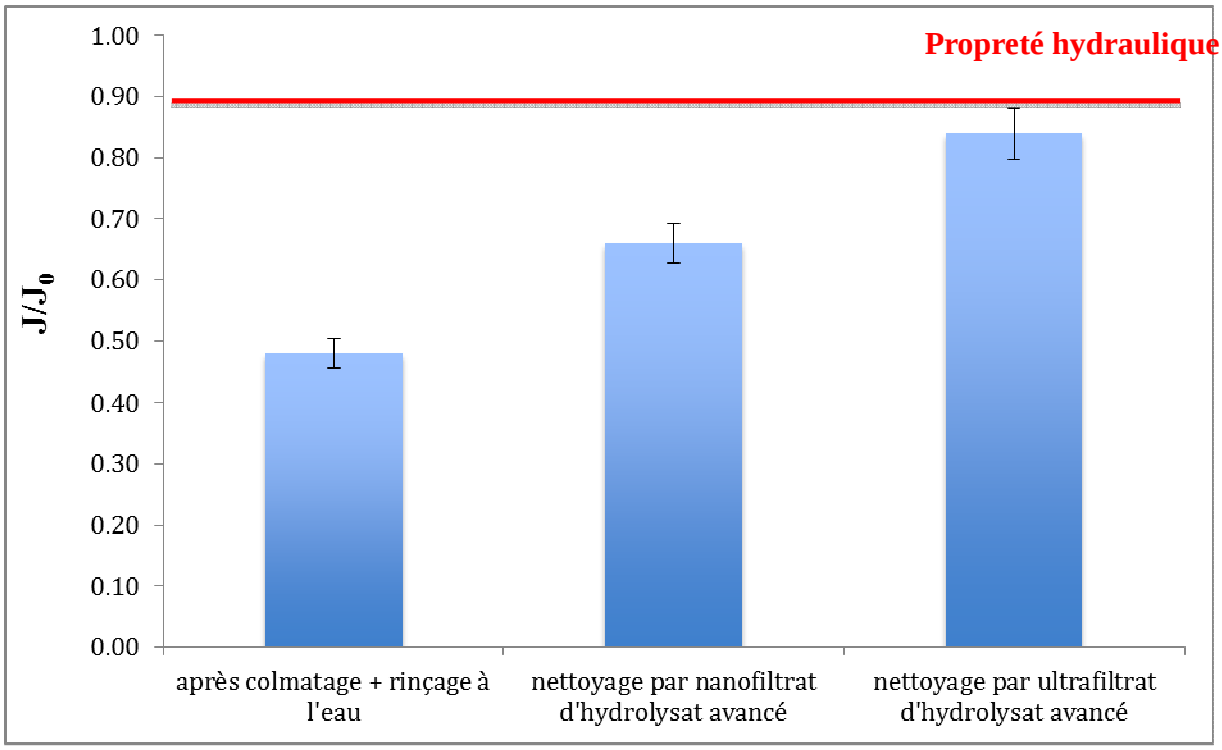


Figure V.7 Récupération de flux (J/J_0) de la membrane spirale d'UF colmatée par du lait écrémé après rinçage et après nettoyage avec du nanofiltrat ou de l'ultrafiltrat d'hydrolysat avancé

Les résultats sont représentés en termes de récupération de flux (J/J_0). J_0 représente le flux à l'eau de la membrane après les étapes d'UF, de rinçage et de nettoyage concernées. Les résultats obtenus avec les différents perméats d'hydrolysat sont présentés avec ceux obtenus après un simple rinçage à l'eau.

La propreté hydraulique qui représente une récupération du flux de l'ordre de 90 % par rapport à celui de la membrane propre n'est pas atteinte, ni avec le nanofiltrat (66 %), ni avec l'ultrafiltrat (84 %) même si avec cette dernière solution, on tend à s'en rapprocher. Néanmoins, l'efficacité des filtrats est supérieure à celle d'un simple rinçage à l'eau après lequel J/J_0 est de l'ordre de 40 %. Dans les mêmes conditions, la soude seule (**Figure V.8**) est encore moins efficace (50 % de récupération) que le nanofiltrat ou l'ultrafiltrat.
Des études précédentes ont montré que la soude à pH 11.5 et à 50 °C ne peut pas hydrolyser les protéines en une heure [Bégoin, 2006]. L'action de la soude sur le dépôt de protéines est expliquée par l'augmentation de la charge des protéines imposée par le changement de pH

[Kim-Sun, 1993 ; Zhu-Nyström, 1998 ; Rabiller-Le Maux, 2002]. Le dépôt gonfle avec l'augmentation de pH et devient moins rigide, ce qui favoriserait le départ partiel de protéines [Bartlett, 1995].

Les pH des filtrats de NF et d'UF étant également fixés à 11.5, il est ici clair qu'il y a un effet nettoyant supplémentaire apporté par ces solutions qui ne peut être attribué uniquement au pH basique.

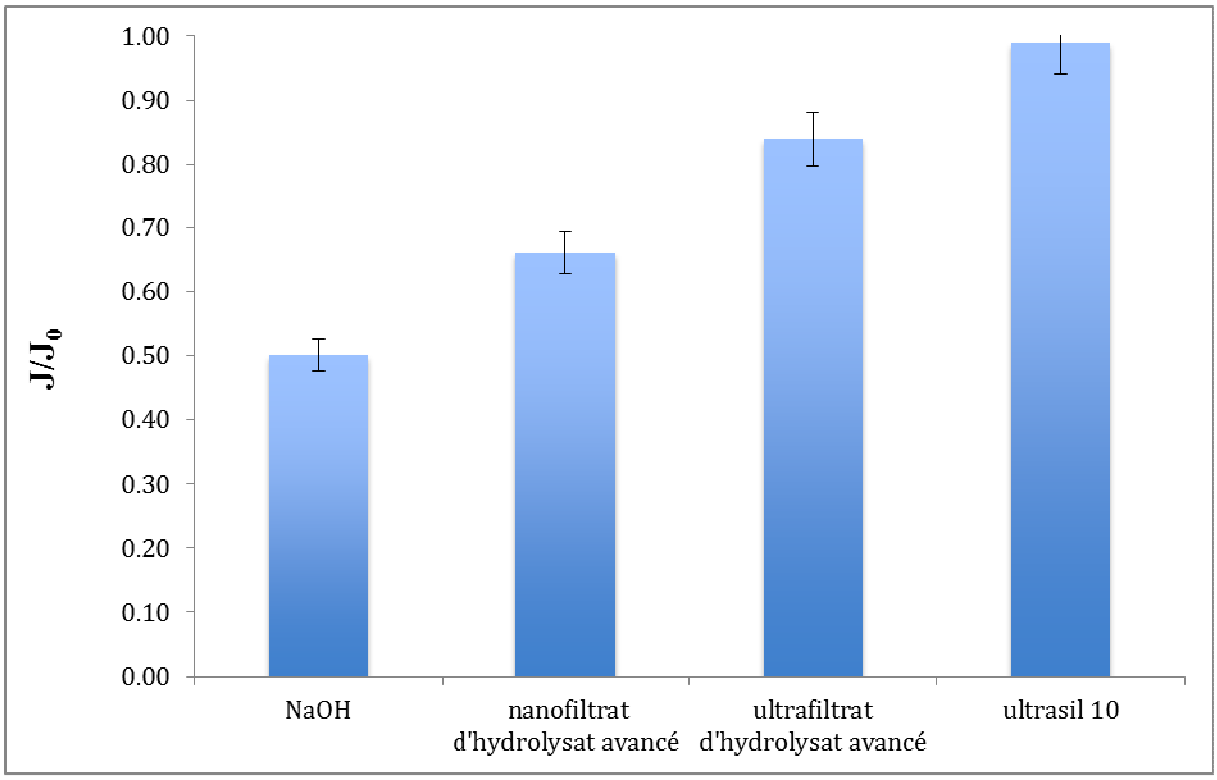


Figure V.8 Récupération de flux de la membrane spirale d'UF colmatée par du lait écrémé après nettoyage avec du nanofiltrat ou de l'ultrafiltrat d'hydrolysat avancé et de l'ultrasil 10.

A priori, il n' y a pas de peptides ni de molécules issues de la dégradation de la matière grasse, potentiellement tensioactives dans le nanofiltrat, car ils sont retenus par l'opération de filtration. Par contre l'UF permet d'en retrouver dans le perméat, ce qui explique vraisemblablement les bonnes performances observées.

Les NEP menés avec l'ultrafiltrat ou le nanofiltrat n'ont pas permis d'atteindre la propreté hydraulique en une seule étape. Cette dernière a donc été suivie d'un nettoyage à l'ultrasil 10

qui a permis dans les deux cas de retrouver le flux initial.

A titre de comparaison, il faut noter que le nettoyage directement par l'ultrasil 10 permet de récupérer 99 % du flux de la membrane.

De ces résultats, il apparaît donc clairement que la NF ne permet pas d'obtenir une qualité intéressante de perméat pour préparer une solution de nettoyage de membrane d'UF colmatée par du lait.

Une des hypothèses émises à ce stade est que la membrane de NF retiendrait trop les tensioactifs formés au cours de l'hydrolyse des composés du lait. C'est pourquoi, nous avons, ensuite, utilisé l'UF qui devrait être moins rétentive vis à vis de ce type de molécules dont l'activité détergente est recherchée pour le recyclage de l'effluent modèle concerné.

II.2 Influence de la teneur en crème initiale sur l'efficacité de l'ultrafiltrat d'hydrolysat

Par la suite, la membrane colmatée dans les même conditions que précédemment a été nettoyée par différents perméats d'hydrolysats obtenus par UF : de lait entier, de lait demi-écrémé et de lait écrémé. L'efficacité du nettoyage par ces hydrolysats a été discutée en fonction des récupérations de flux après l'étape de nettoyage (**Figure V.9**).

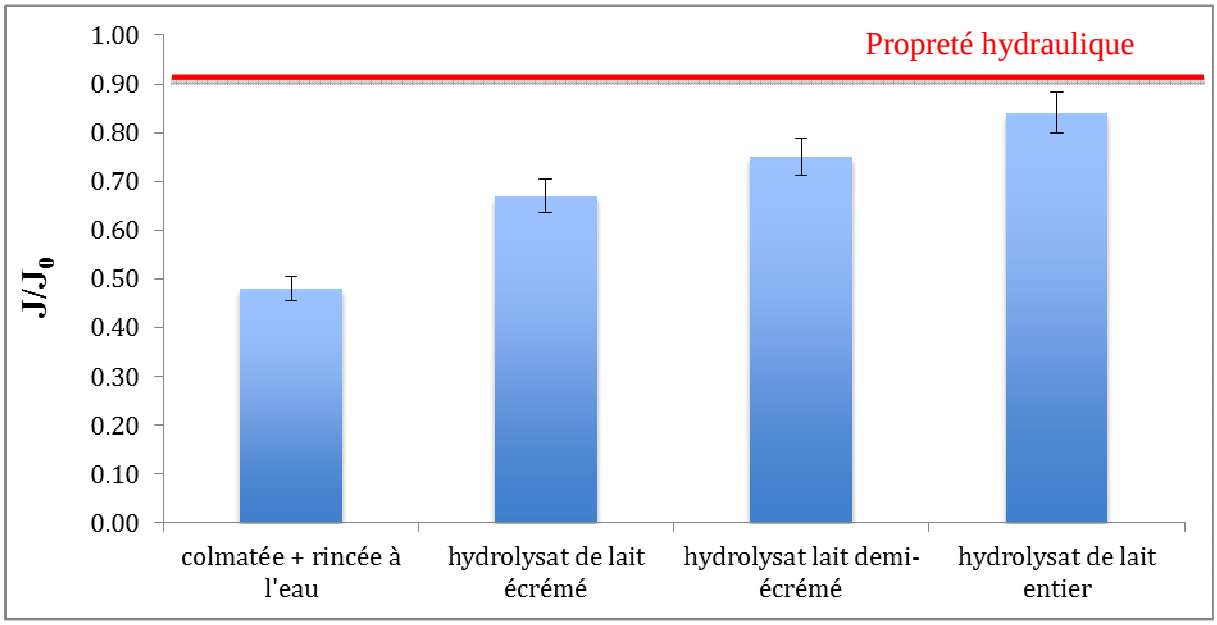


Figure V.9 Récupération de flux de la membrane spirale d'UF colmatée par du lait écrémé

puis nettoyée par des ultrafiltrats d'hydrolysats de lait entier ou demi-écrémé ou écrémé.

La récupération de flux (J/J_0) est bien supérieure (85%) avec l'ultrafiltrat d'hydrolysat de lait entier qu'avec les solutions issues de lait demi-écrémé (75%) ou de lait écrémé (67%). Toutes ces solutions conduisent à un flux à l'eau post-nettoyage bien plus élevé que celui obtenu avec la soude seule (50%), à pH identique.
L'efficacité de la solution serait donc liée à deux paramètres: à un paramètre spécifique au lait que l'on ne retrouve pas dans la soude au même pH et à la teneur de la solution en matière grasse.
Les résultats obtenus en termes de flux sont à corréler avec les résultats de mesure de la tension superficielle (γ_L) des solutions (**Tableau V.2**).

Tableau V.2 Caractéristiques et composition des solutions de nettoyages alcalines, commerciales formulées et issues de la dégradations des protéines laitières

Solution	Composition	γ_L ($mJ.m^{-2}$)
P3-Ultrasil 10	EDTA, phosphate, sodium dodecylbenzene sulfonate	32
Soude	NaOH	73
Hydrolysat de lait écrémé	Lait écrémé, Protéines, + très peu de Matières grasses	36
Hydrolysat de lait demi-écrémé	Lait demi-écrémé + peu de matières grasses	30
Hydrolysat de lait entier	Lait entier + Matières grasses	29
Solution de NEP - Cycle 1	Perméat d'UF d'hydrolysat de lait entier	29
Solution de NEP - Cycle 2	Rétentat d'UF de la solution de NEP-Cycle 1 + Hydrolysat de lait entier	28
Solution de NEP - Cycle 3	Rétentat d'UF de la solution NEP-Cycle 2 + Soude fraîche	31

Solution de NEP - Cycle 4	Rétentat d'UF de la solution de NEP-Cycle 3 + Soude fraîche	37

La tension superficielle des hydrolysats ($\gamma_L \leq 36$ mJ.m^{-2}) est beaucoup plus faible que celle de la soude (γ_L =73 mJ.m^{-2}). Il a été montré [Bégoin 2004] que plus γ_L est faible (de l'ordre de 30 mJ.m^{-2}) et meilleur est le nettoyage lorsqu'il s'agit d'éliminer un dépôt protéique.
Les molécules tensioactives issus de la dégradation des peptides du lait (Dresch *et al.,* 2001) diminuent ce paramètre et expliquent la plus grande efficacité des solutions de NEP biodégradables obtenues avec le lait écrémé (γ_L =36 mJ.m^{-2}) par rapport à celle de la soude.
Les résultats mettent également en évidence un γ_L plus faible pour les solutions obtenues avec l'hydrolysat de lait contenant initialement de la crème (lait entier, lait demi-écrémé). Plus la solution est riche en matière grasse et plus la tension superficielle diminue jusqu'à atteindre 29 mJ.m^{-2} avec l'hydrolysat de lait entier. Les molécules tensioactives obtenues par saponification de la matière grasse (lait entier, lait demi-écrémé) diminuent également la tension superficielle de la solution et augmentent l'efficacité des solutions en termes de récupération de flux.
Néanmoins on peut aussi voir dans ce tableau que la tension superficielle de l'ultrasil 10, 0.4 % est supérieure à celle des hydrolysats de lait entier et demi-écrémé alors que ses performances en termes de récupération de flux sont bien supérieures ; ce produit commercial permet d'atteindre la propreté hydraulique de la membrane (récupération de 98 % du flux initial). Bien qu'étant un critère intéressant, la tension superficielle ne doit donc pas être le seul pris en considération pour envisager l'efficacité de la solution.

Les performances de ces savons d'origine animale sont identiques à celles des savons d'origine végétale (hydrolyse avancée d'huile d'olive, savon de Marseille) décrits dans la thèse Delaunay [Delaunay, 2007] ; ils permettent d'obtenir 85 % de récupération de flux également.

Il apparait enfin que la présence de protéines et de lactose (réaction de Maillard) à l'origine probable du fort brunissement des solutions après la dégradation alcaline ne nuise pas à priori au nettoyage des membranes.

Ces résultats soulignent l'intérêt de la présence de matière grasse dans la composition des

effluents en vue de leur utilisation comme solution de nettoyage.

Enfin, concernant l'usage de ces solutions, il peut être enfin intéressant de noter que si l'Ultrasil 10, 0.4 % permet de récupérer 98% du flux, la réutilisation de cette solution (modélisation en diluant de l'hydrolysat avancé de lait à 10% dans l'ultrasil 10 propre) ne permet de récupérer que 85% du flux de la membrane, ce qui situe au même niveau l'efficacité des détergents commerciaux recyclés et celle d'effluents réutilisés.

II.3 Cycles production / NEP sans retraitements intermédiaires des solutions de NEP

Afin de minimiser les effluents issus du process d'UF de lait écrémé, nous avons réfléchi à l'intérêt de filtrer les effluents de nettoyage après chaque utilisation.

Pour répondre à cette question, nous nous sommes intéressés au recyclage de ces solutions modèles de NEP, fabriqués au laboratoire à partir des hydrolysats avancés de lait entier ultrafiltrés une seule fois. Pour cela, 4 cycles consécutifs colmatage par du lait écrémé/nettoyage par l'ultrafiltrat ont été menés sur la membrane PES.

Les solutions de nettoyage utilisées lors de ces 4 cycles sont décrites ci-dessous. Nous avons initialement obtenu 30 L d'ultrafiltrat d'hydrolysat avancé de lait entier dilué 1/10, dit par la suite solution NEP1, il faut 25 L de solution de NEP à chaque essai. Le rétentat final à l'issue du NEP1 est réutilisé pour le NEP2 et ainsi de suite. Compte tenu des pertes lors des vidanges du pilote, nous avons dû compléter les volumes récupérés (parfois par de la solution NEP1, parfois par de la soude fraîche provoquant une dilution des détergents) (**Figure V.10**).

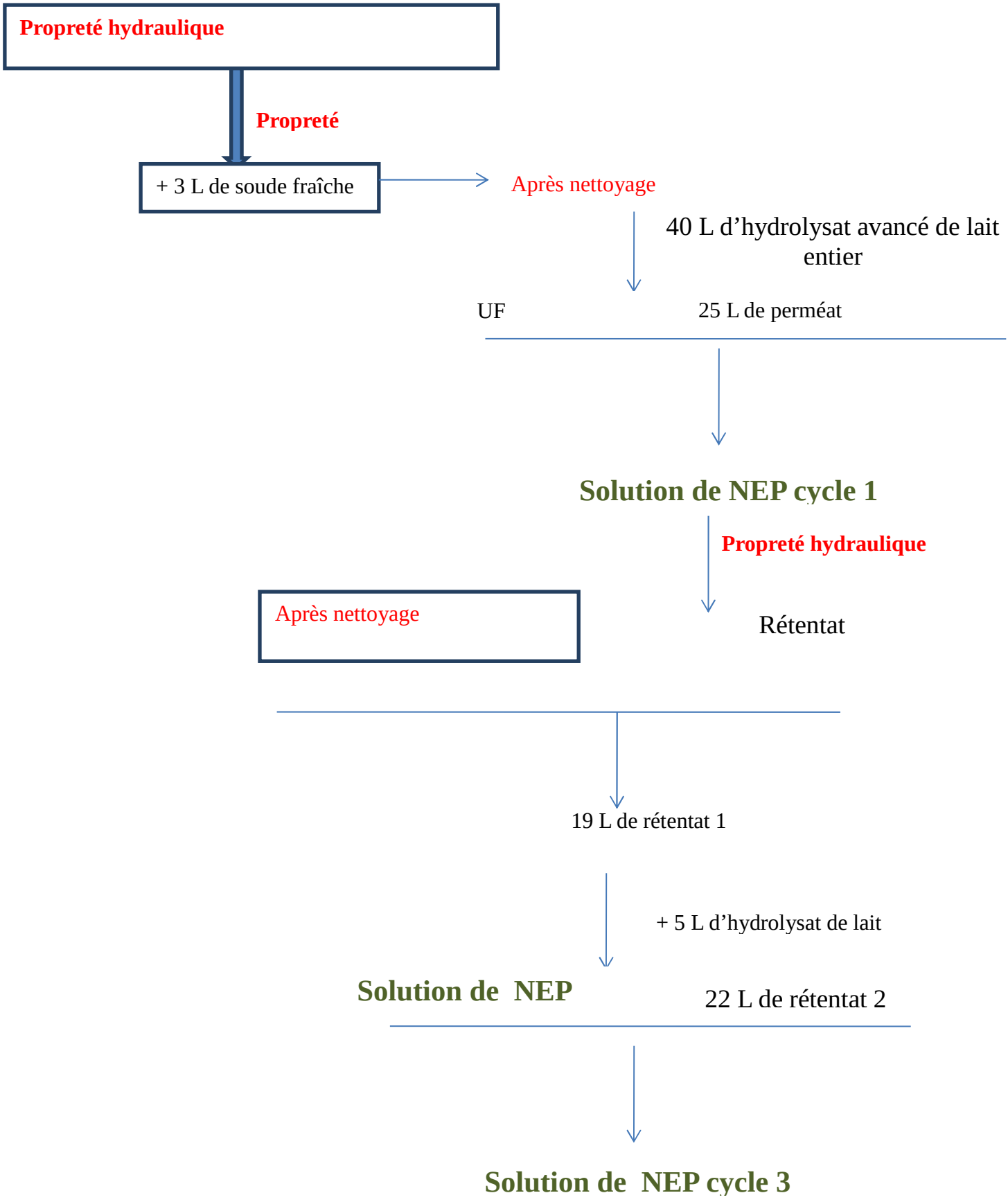


Figure V.10 Schéma de préparation des solutions utilisées pour l'étape de NEP en cascades par le perméat d'UF sans traitements intermédiaires.

La **Figure V.11** montre que la perméabilité lors de l'UF de lait écrémé est constante 15 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ à 50 °C) quelles que soient par ailleurs les performances du nettoyage. Il est à noter cependant qu'entre chaque cycle de nettoyage, aucun détergent formulé industriellement n'a été utilisé, un simple rinçage à l'eau a été opéré après chaque expérimentation. Nous remarquons donc que le recyclage de ces solutions n'a aucune incidence sur la perméabilité des membranes, ni sur l'étape de production non plus.

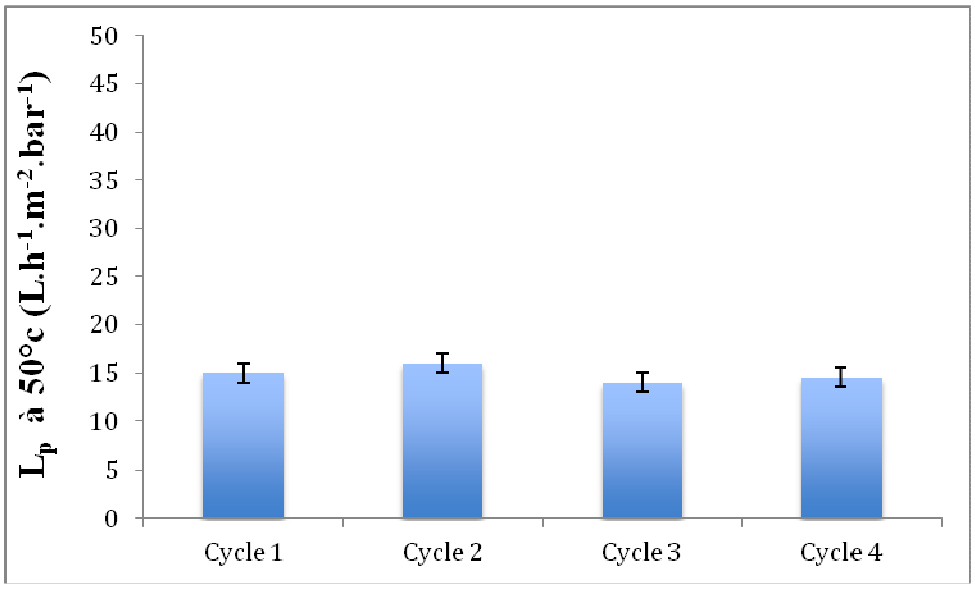


Figure V.11 Perméabilité dans le lait écrémé lors des 4 cycles consécutifs de filtration de lait écrémé / nettoyage par effluents recyclés

Le pourcentage de récupération du flux de la membrane est également constant (**Figure V.12**) pour les deux premiers cycles (85%) du moins. Lors du 3ème cycle, le flux à l'eau diminue et J/J_0 n'atteint plus que 80 % et seulement 70 % du 4 ème cycle.

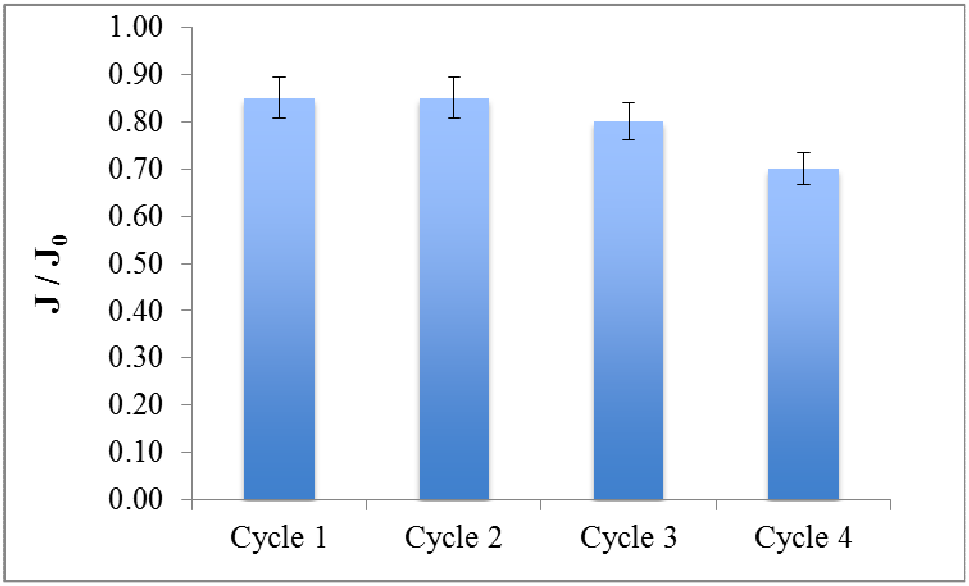


Figure V.12 Récupération des flux à l'eau de la membrane spirale à l'issue du NEP au cours des 4 cycles consécutifs de filtration de lait écrémé / nettoyage par effluents recyclés sans retraitements intermédiaires.

A ce stade, il est difficile de dire si la réutilisation sans retraitement intermédiaire est limitée à 2 cycles ou si la chute de la performance est due à la dilution des détergents avec de la soude. En effet le **Tableau V.2** montre une augmentation de la tension de surface des solutions de nettoyage à partir du 3ème cycle ce qui traduirait une baisse de leur pouvoir nettoyant. Cette diminution d'efficacité pourrait être attribuée au recyclage en tant que tel ou à la dilution de la solution avec la soude (cycles 3 et 4) qui pourrait également avoir un impact négatif et qui doit donc être géré avec soin.

Cette diminution de l'efficacité en terme de flux, observée au fil des cycles de nettoyage pourrait également être expliquée par la formation d'un dépôt cumulatif au niveau de la membrane. Pour vérifier cette hypothèse, l'étude demande à être complétée par une analyse de la quantité de protéines résiduelles par FTIR-ATR notamment.

Une étude préalable réalisée par Delaunay [Delaunay, 2007] où trois cycles de colmatage par du lait écrémé, suivis par des nettoyages au savon de Marseille (modèle de solution de NEP biodégradable, conduisant à des performances semblables à celles obtenues dans cette étude

utilisant des effluents retraités, solution fraîche à chaque utilisation) ou à l'ultrasil 10, à 2 bar pendant 60 min ont déjà été effectués. Cette étude a montré que la récupération de flux était identique pour les deux premiers cycles mais qu'en revanche, une diminution sensible de la perméabilité était observée à partir du 3ème cycle.

L'analyse de la récupération de flux est un indicateur des performances de nettoyage qui doit être corrélé à des mesures de tension superficielles et de DCO des solutions et à une analyse de la nature et de la quantité de dépôt.
Si une diminution de la récupération du flux (cycle 4) n'a visiblement pas d'impact sur le flux produit, il faut néanmoins se méfier d'un dépôt trop important sur la membrane qui pourrait réduire l'efficacité de la désinfection menée, à l'échelle industrielle, après le nettoyage.

II.4 Conclusion sur l'étude des performances d'hydrolysats de lait comme solution de nettoyage

La maîtrise du nettoyage selon une approche éco-efficace passe par la recherche de détergents efficaces plus respectueux de l'environnement tout en minimisant les effluents rejetés. Outre des détergents chimiques commerciaux comme P3-Ultrasil 10 (Ecolab, pH 11.5-12.0 contenant des tensioactifs et des complexants) largement utilisés, nous avons ainsi envisagé la formulation de solutions à partir d'effluents de laiterie, ce qui est totalement innovant dans le secteur (produits laitiers dilués dans des solutions alcalines de nettoyage plus ou moins vieillies) qui est une piste de travaux antérieurs [Delaunay, 2007 ; Belmejdoub, 2010]. Pour la formulation de nouvelles solutions de nettoyage, nous avons accordé une part importante au recyclage des effluents pour en faire des solutions de nettoyage.
Nous avons, ainsi, validé le concept de réutilisation de solutions alcalines (pH 11.5) très chargées en composés laitiers dégradés [*On the use of degradation products of milk and vegetal oils for bio-cleaning of PES membrane fouled by milk proteins*, Rabiller-Baudry M. *et al*., *Proceeding of the fouling and cleaning in food processing*, 2010, *Conference , March 22-24, Cambridge, UK, 279-286*].

Ainsi différents fluides laitiers (lait entier, lait demi-écrémé, lait écrémé) ont subi des dégradations alcalines (pH 13.5) à long terme à 80 °C pour modéliser des effluents vieillis à long terme. Après étape d'UF ou de NF, les différents perméats recueillis ont servi de

solutions de NEP. Nous avons ainsi montré que la nanofiltration semblait moins adaptée au traitement des effluents modèles concentrés pour faire des solutions de nettoyage, les composés laitiers (acides gras, protéines) sont trop fortement retenus par la membrane de NF. Les résultats obtenus en termes de récupération de flux sont proches de ceux obtenus dans la thèse Delaunay [Delaunay, 2007] avec des savons d'origine végétale et peuvent également être corrélés étroitement à la tension superficielle de la solution (**Figure V.13**).

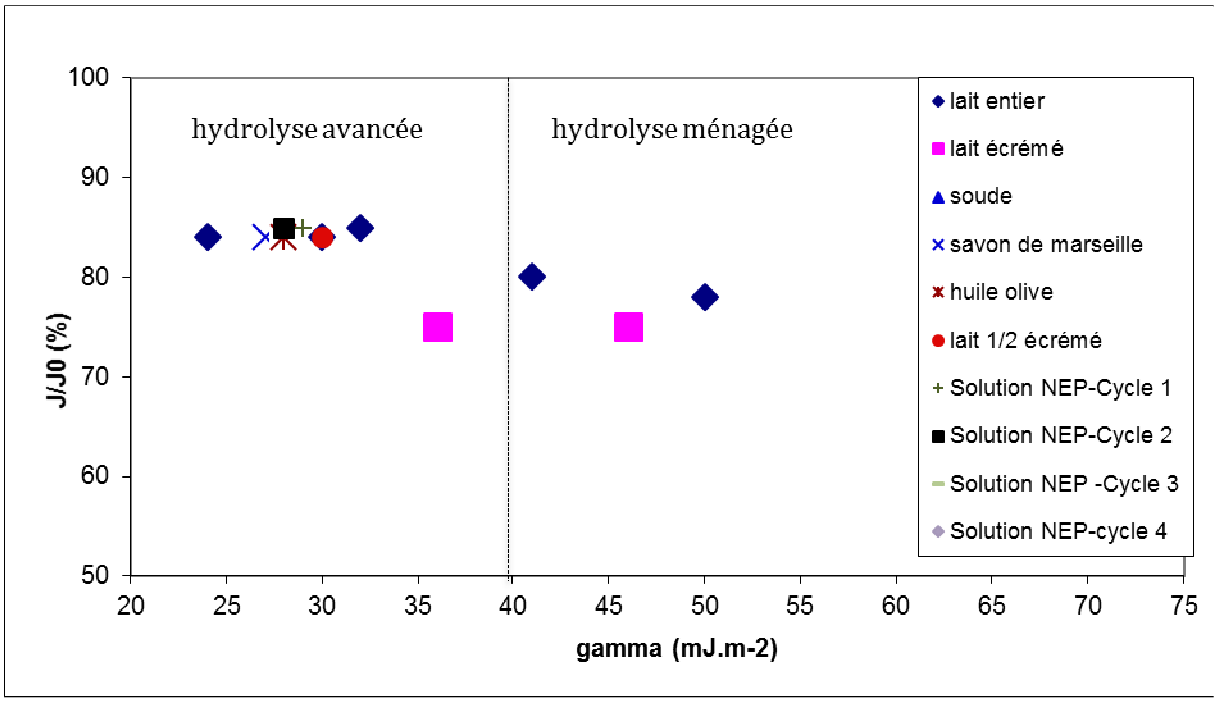


Figure V.13 Récupérations de flux de différentes solutions de nettoyage en fonction de leurs tensions superficielles.

Les NEP hydrolysées (hydrolyse avancée pH 13.7) ont de faibles tensions superficielles attribuables à la présence de molécules tensioactives issues des protéines (peptides) et de la matière grasse (savons). L'addition des effets de ces deux types de molécules permet d'atteindre une récupération de flux de l'ordre de 84 % (Ultrafiltrat d'hydrolysat de lait entier) qui est plus faible que celle d'un produit commercial formulé (Ultrasil 10, J/Jo = 98%) mais comparable à la valeur obtenue lors de la réutilisation de ce produit commercial. L'ultrafiltrat de lait écrémé, lorsqu'il est réutilisé sur 4 cycles de nettoyage, n'induit aucune modification du flux produit mais néanmoins une baisse de la récupération de flux (flux à l'eau) qui s'amorce sur le dernier cycle étudié ici (4) et pour lequel on observe une diminution à 70 % de ce paramètre. Ceci pourrait mettre en évidence un effet cumulatif de la matière sur le

dépôt. Néanmoins les conditions opératoires choisies pour l'expérience (addition de soude fraiche à la solution pour suppléer la perte de solution au cours des cycles et donc augmentation de la tension superficielle) pourraient introduire un biais à ces résultats. Ce point demande donc à être vérifié et confronté à une analyse plus fine de l'évolution du dépôt (quantification des protéines par FTIR-ATR) associé à un travail sur un plus grand nombre de cycle pour confirmer ou pas une diminution de la récupération du flux au-delà de 3 cycles.

III Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre deux voies de modification du nettoyage, tel qu'il est mené actuellement, d'une membrane PES colmatée par du lait écrémé afin de minimiser les effluents rejetés et/ou les réutiliser.

Il a été montré dans la première partie de ce chapitre que le nettoyage acide, utilisant généralement l'acide nitrique à pH 1.6, n'a aucun effet nettoyant.
La nature du dépôt sur des membranes d'UF en PES colmatée par du lait écrémé est exclusivement protéique [Bégoin, 2004]. L'étude menée ici a montré une amélioration des flux à l'eau en présence de cet acide mais sans aucun départ de protéines du dépôt. Une synergie entre la présence de protéines et de nitrates en milieu acide a été mise en évidence. Une adsorption spécifique des nitrates sur les protéines qui modifierait ainsi la balance polaire/apolaire du dépôt peut être envisagée. L'utilisation d'acide nitrique n'apporte aucun bénéfice en termes de nettoyage (à modérer en fonction de la qualité de l'eau utilisée) et biaise les interprétations qui peuvent être faites à partir des mesures de flux uniquement. Nous avons donc envisagé de le supprimer du cycle de nettoyage et voulu évaluer l'intérêt de cette action en utilisant l'outil d'ACV simplifiée décrit dans le chapitre précédent. Les deux scénarii proposés tiennent compte d'une eau déminéralisée ou adoucie. Il ressort globalement de cette étude une diminution de l'impact environnemental sur l'écotoxicité aquatique et les consommations d'énergies non renouvelables. Cette diminution est attribuable au temps de nettoyage/rinçage globalement réduit mais pas à l'élimination de l'acide nitrique spécifiquement.

Dans le but de trouver de nouvelles solutions de NEP plus soucieuses de l'environnement,

nous nous sommes également intéressés au recyclage en solution de nettoyage d'effluents laitiers. Nous avons proposé un modèle pour ces effluents sur la base de lait dilué au dixième. Cette solution a subi une hydrolyse avancée (pH >13.7) avant d'être ultra ou nanofiltrée. De meilleurs résultats en termes de récupération de flux, ont été obtenus en utilisant l'ultrafiltrat d'hydrolysat avancé pour nettoyer la membrane (UF PES colmatée par du lait écrémé FRV1 50°C). Les résultats ont par ailleurs mis en avant une action nettoyante des peptides du lait et de la matière grasse saponifiée. Les résultats obtenus avec l'ultrafiltrat d'hydrolysat de lait entier sont comparables, en termes de récupération de flux, à ceux obtenus avec des savons d'origine végétale étudiés précédemment au laboratoire [Delaunay 2007]. L'efficacité de la solution de nettoyage peut être mise en relation avec la valeur de tension superficielle de la solution. Plus ce paramètre est faible (proche de 30 mJ.m-2) et plus la solution est efficace pour éliminer le dépôt protéique. Il a été montré par ailleurs que le nettoyage avec l'ultrafiltrat de lait écrémé n'avait pas d'incidence sur le flux produit même lorsque cette solution était réutilisée au minimum 4 fois.

Pour une étape de nettoyage d'un procédé durable, il pourrait être envisagé de mélanger des solutions de NEP « vieillies » avec des effluents globaux. La première étape étant de trouver le procédé membranaire efficace pour traiter ces NEP vieillis. Selon nos résultats, l'UF serait un bon candidat, son perméat permettrait de bonnes récupérations de flux. Néanmoins, pour mener à bien cette étape, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution naturelle de la composition avec le nombre de réutilisations de ces solutions de NEP. Nous savons que pour la matière grasse, il n'y a pas d'évolution significative au cours du temps à pH alcalin, en revanche, pour les protéines, il y a une hydrolyse progressive libérant plus ou moins de petits peptides qui pourraient « re-colmater » la membrane durant l'étape de nettoyage.

Chapitre VI :

Relation entre conditions de production et hydrodynamique du colmatage :

Ultrafiltration de fluide alimentaire fortement comatant : flux limite, flux critique/seuil et nettoyabilité d’une membrane polymère

Dans ce chapitre, nous étudierons différentes conditions de production lors d'ultrafiltration de lait écrémé par des membranes PES de seuil de coupure 5-10 kDa.mol^{-1} pour la standardisation de la teneur protéique avant fabrication fromagère. L'objectif recherché est de montrer quelle est l'incidence des conditions de colmatage (critique/seuil, intermédiaire, limite) sur la nettoyabilité de la membrane PES colmatée par du lait écrémé. Afin de mettre en place une démonstration de concept, nous avons choisi d'utiliser des solutions de nettoyage

(i) peu efficace, comme la soude seule à pH 11.5

(ii) très efficace, comme un détergent physico-chimique formulé (P3-Ultrasil 10, Ecolab) largement utilisé à l'échelle industrielle et sur lequel nous avons un recul d'utilisation de plusieurs années au sein du laboratoire

(iii) enzymatique (P3-Ultrasil 53, Ecolab) sur lequel nous n'avons pas de recul antérieur au sein du laboratoire

Ce chapitre a fait l'objet d'un article paru dans le Journal of Membrane science en 2012 et est reproduit ici intégralement. Il exposera ainsi la relation entre conditions de production et nettoyabilité effective d'une membrane en PES. Ces résultats s'appuieront sur des recupérations de flux et des quantifications protéiques pour rendre compte respectivement de la propreté hydraulique et chimique de nos membranes colmatées à différentes pressions et nettoyées par différentes solutions de NEP.

Publication N° 1

Journal of Membrane Science, 425 (2012) 40-47

ON THE ACTUAL CLEANABILITY OF POLYETHERSULFONE MEMBRANE FOULED BY PROTEINS AT CRITICAL OR LIMITING FLUX

Ndéye Wemsy DIAGNE, Murielle RABILLER-BAUDRY *, Lydie PAUGAM
Université Rennes 1, UMR-CNRS « Institut des Sciences Chimiques de Rennes »,
263 avenue du Général Leclerc, CS 74205, case 1011, 35042 Rennes cedex, France
corresponding author : murielle.rabiller-baudry@univ-rennes1.fr

KEYWORDS:
Ultrafiltration, critical flux, threshold flux, fouling, cleaning, proteins, PES membrane

I Introduction

Ultrafiltration (UF) is widely used in dairy industry, particularly for the standardization of the protein content issued from skim milk. UF is classically performed with spiral polyethersulfone (PES) membranes of low molecular weight cut-off; typically MWCO is equal to 5-10 $kg.mol^{-1}$. The bottleneck of skim milk UF is the fouling during the production step and the sub-consequent cleaning/disinfecting step. The cleaning step originates at least one third of the environmental negative impacts of the overall process [Omont *et al.*, 2010]. Consequently, to match with requirements of a sustainable production, a better control of the cleaning step is a real need.

The recent concept of the "critical flux" firstly introduced by Field et al. **[**Field et al., 1995] in

1995 and modified by Field et al. [Field et al., 2011] in 2011 proposes a theoretical base for the fouling control during filtration. Practical conditions can be found aiming at minimizing the irreversible part of fouling. They depend on the judicious choice of the permeate flux (J) during the production step and its correlated transmembrane pressure (TMP).

In a system made of a given membrane and a given fluid to be filtered at a constant cross-flow velocity (v), two particular fluxes, namely the limiting flux ($J_{limiting}$) and the critical flux ($J_{critical}$), are defined. The limiting flux is the maximum flux that can be reached when increasing the TMP [Michaels, 1968, Porter; 1972]. The limiting TMP is thus defined as the lower pressure for which this flux can be reached. An increase in TMP above this limiting value does not increase the flux anymore. It is quite well- known that in UF of skim milk the fouling at limiting flux is strongly irreversible. Consequently a following cleaning step is needed to restore the membrane performances. Nevertheless, it is nowadays the most common filtration condition applied at industrial scale. Besides this industrial practice, a critical ($TM_{critical}$, $J_{critical}$) point exists for which the critical TMP and flux are lower than the limiting TMP and flux, respectively. The critical point delimits two fouling behaviors of the membrane [Wu et al., 1999; Youravong et al., 2003]: below the critical point the fouling is fully reversible whereas above the critical value the fouling turns to irreversibility. Regardless of the filtered fluid, for a permeate flux lower than the critical one, the J *vs.* TMP relationship is always linear. Nevertheless, different experimental curves of J *vs.* TMP are observed, depending on the filtered fluid, and two forms of the critical flux have been initially proposed. They mainly differ by their relative slope at low pressures, when compared to the pure water filtration. For the "strong form", the flux is the same as the water flux and consequently no concentration polarisation phenomenon decreases the flux. For the "weak form", the flux is decreased when compared to the water flux, because of the establishment of a layer due to concentration polarisation. As these two initial definitions recently appear to be un-sufficient, especially when dealing with complex mixtures as food fluids for instance, a complementary case has been recently added; it is called the "threshold flux" [Field et al., 2011]. In this last case, at a first glance the J *vs.* TMP curve looks like that of the "weak form", but at a second sight, it can be seen that the flux decrease is not only due to concentration polarisation but also to little irreversible adsorption of fouling species on the membrane.

The critical flux concept has been shown to be relevant for skim milk filtration, regardless of the filtration type (microfiltration, UF, nanofiltration, reverse osmosis) and extended to filtration of pH-modified skim milks (pH range from 3.7 to 11.5) [Gésan-guiziou et al., 1999; Bouzid et al., 2008; Rabiller-Baudry et al., 2009].

Nowadays, even if the fouling of PES membrane of skim milk UF is not fully understood, we can affirm that it is a multi-layer fouling. Moving from the bulk to the membrane wall, an attempt of description corresponds to (i) a reversible deposit among which is a gel part fully reversible [Delaunay et al., 2008; Rabiller-Baudry et al., 2008], then (ii) a cohesive fouling layer strongly adherent to the membrane, made of proteins among which β-lactoglobulin, the main soluble protein of milk, could be the single or at least the main component [Delaunay et al., 2008; Rabiller-Baudry et al., 2008 a; Rabiller-Baudry et al., 2008 b]. This strongly attached layer is probably not a mono-layer of proteins adsorbed on the membrane and is the main target of the chemical or enzymatic cleaning. Moreover, depending on the membrane ageing, a soluble protein, namely α-lactalbumin, is able to cross the membrane toward the permeate side and slightly fouled the membrane pores.

According to our knowledge, no systematic study has been achieved to correlate the use of critical conditions during the production step (fouling) and the membrane ability to be cleaned. Only a recent paper [Wei et al., 2011] has been published dealing with a long term operation of pilot-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. As expected, the authors showed that operating at critical flux prevents rapid fouling caused by cake layer formation; moreover the cleaning of the fouled membrane by sodium hypochlorite was shown to be efficient to fully remove the gel layer mainly made of organic compounds.

In this paper the clean-ability of an ultrafiltration PES membrane is systematically investigated for different fouling conditions during UF of skim milk.

II Experimental

The solutions and membranes used are the same described in the Chapter "Matériels et

méthodes".

II.1 Analytical tools

The FTIR-ATR quantification of residual proteins directly on PES membranes is giver in Chapter II.

The Characterization of membrane surface is performed by contact angle measurements as described in Chapter II.
The contact angle (θ) between a dried surface and a liquid is commonly measured at room temperature in the air by the sessile drop technique. Contact angle can also be determined on a wet surface by the suspended bubble technique.
Aiming at understanding the membrane behavior during UF, it can be, of course, guessed, that the characterization of the wet surface would be more informative than that of the dried one. Unfortunately, our own measurements performed by the suspended bubble technique do not allowed making a distinction between the PES membranes, either virgin or proteins fouled. That is why the characterization of the membrane state given here is performed on dried membranes even if it is less pertinent than characterization of wet ones.

Prior θ measurement, the membranes (either pristine, fouled, or cleaned forms) are carefully dried in a ventilated oven at 100 °C during 48 h followed by 24 h in a desiccator to avoid water re-adsorption. Notice that 100°C is lower than the glass transition temperature of PES that can be considered as stable during this thermal treatment. Moreover it has been checked that similar contact angles are obtained with this procedure and by another one based on a very long drying step in dynamic vacuum for both the virgin and fouled membranes.

III Results and discussion

As a preliminary objective, the exact type of the critical flux obtained in skim milk UF will be studied taking into account the new "threshold flux" concept. Then UF of skim milk will be

performed at different pressures, including critical and limiting ones, in order to establish the TMP impact not only on the overall fouling but also on its irreversible part, and finally on the cleaning efficiency.

III.1.The critical flux is of threshold form:

Up to now, the critical fluxes in UF of natural or modified skim milks performed by 5-10 kg.mol^{-1} PES membrane have been considered as belonging to the "weak form" [**9**] mainly because the "threshold flux" concept was not introduced at the time of this paper publication. Nevertheless it does not strictly correspond to the weak form because the flux decrease observed at low TMP is known to be due to several phenomenon, among which is concentration polarisation. But a protein gel is also formed, that can be easily observed when UF is performed in a plate and frame transparent module. The presence of retentate spacers inserted in the liquid vein decreases the gel layer thickness as it can be seen with eyes but the gel remains. This gel is always easy to remove by a simple water rinsing [Delaunay et al., 2008; Rabiller-Baudry et al., 2008 a]. This allows drawing that it is fully reversible.

Figure VI.1 allows the determination of both critical and limiting points by step by step increase of TMP (procedure 1). Remember that UF is performed during 45 min at each plateau value. The critical pressure is 1.5 bar whereas the limiting one is 3.5 bar, respectively.

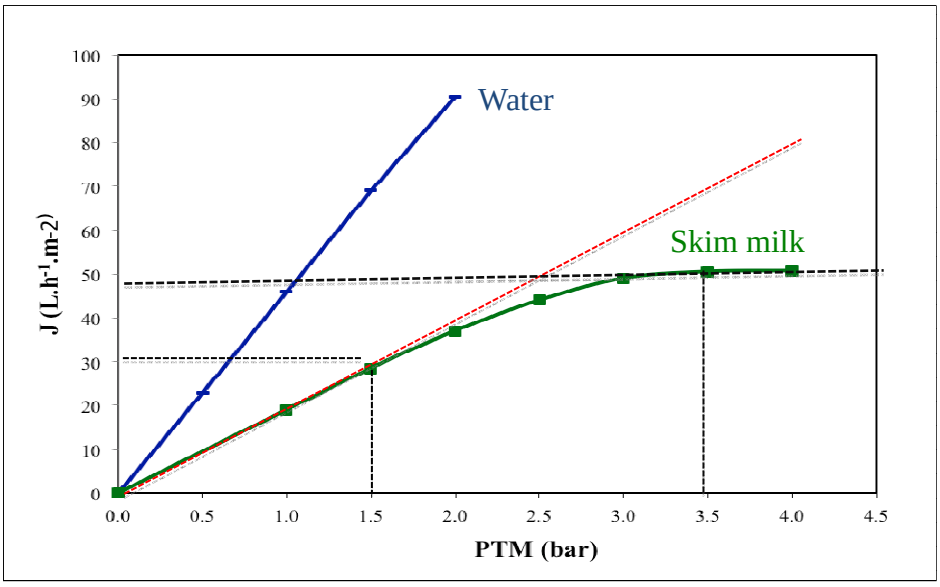


Figure VI.1. Typical evolution of flux with TMP during UF of skim milk at 46 °C, VRR = 1, 0.3m.s^{-1} with step-by-step increase of TMP.

Table VI.1 shows the critical and limiting fluxes deduced from this procedure.

Table VI.1 Permeate fluxes (J_{UF}, L.h^{-1}.m^{-2}, accuracy 5 %) during UF according to the followed procedure, either step by step increase of TMP or direct application of a given TMP. UF conditions: UHT skim milk, 46 °C, 0.3 m.s^{-1}, VRR= 1.

	TMP of fouling (bar)			
	1.5	2.0	3.5	4.0
Direct application of TMP - procedure 2	17	28	37	37
Step by step increase of TMP - procedure 1	26	34	45	45

Four pressures will be then chosen in the following: 1.5 bar and 3.5 bar but also an intermediate value of 2.0 bar and an over limiting one set at 4.0 bar. The 2 bar TMP corresponds more or less to the average TMP used at industrial scale for the skim milk standardization. UF of skim milk is performed again at each one of these 4 TMP, but during 3 h instead of 45 min in the previous procedure. Moreover in this second procedure (procedure 2) the target TMP is directly reached. Looking at the flux variation with time for UF performed with procedure 2, generally the plateau value is reached in only few minutes and generally less than 30 min. Nevertheless, **Table VI.2** shows that fluxes reached with this second procedure are significantly lower than those obtained by the step-by-step procedure. The different flux levels obtained with the two procedures suggest that the overall fouling evolves with UF time in a way that can be sometimes imperceptible from only flux measurements based on procedure 1.

Table VI.2 Recovery of water fluxes (J/J_0) after water rinsing ($J = J_{irrev,initial}$) and after CIP + water rinsing ($J = J_{irrev,final}$) for different cleaning solutions and quantification by FTIR-ATR of protein amount remaining on membrane at the end of each treatment (average of 9 samples per membrane). CIP is performed in standard conditions: 2 bar, 0.3 $m.s^{-1}$, VRR= 1, 46°C, 60 min. J_0 is the water flux of the pristine membranes.

TMP during fouling (bar)	CIP solution (+ water rinsing)	J/J_0	Amount of proteins ($\mu g.cm^{-2}$)
1.5 (critical)	Water	0.50	13 ± 2
	P3-Ultrasil 53 + HNO_3	0.85	9 ± 2
	P3-Ultrasil 53 + HCl	0.78	10 ± 3
	P3-Ultrasil 10	0.98	2 ± 1
	NaOH	0.63	7 ± 3
2.0 (intermediate)	Water	0.42	22 ± 2
	P3-Ultrasil 53 + HNO_3	0.70	15 ± 2
	P3-Ultrasil 53 + HCl	0.61	14 ± 4
	P3-Ultrasil 10	0.87	8 ± 1
	NaOH	0.60	12 ± 3
3.5 (limiting)	Water	0.48	23 ± 2
	P3-Ultrasil 53 + HNO_3	0.63	16 ± 3
	Ultrasil 53 + HCl	0.57	17 ± 3
	P3-Ultrasil 10	0.61	14 ± 1
	NaOH	0.59	18 ± 3
4.0 (over-limiting)	Water	0.50	26 ± 3
	P3-Ultrasil 53 + HNO_3	0.60	19 ± 2
	Ultrasil 53 + HCl	0.53	20 ± 3
	P3-Ultrasil 10	0.58	16 ± 3
	NaOH	0.55	19 ± 1

For TMP lower or equal to 3.5 bar the overall flux reduction at plateau value of flux (J_{UF}) is constant: $J_{UF}/J_0 = 0.33 \pm 0.01$ (with J_0 the water flux of the pristine membrane). Similarly, after water rinsing, the remaining flux reduction is $J_{irrev,initial}/J_0 = 0.45 \pm 0.05$ (with $J_{irrev,initial}$ the

water flux after rinsing, **Table VI.2**). In all fouling conditions, the fouling is partly irreversible.

For fouling at $TMP_{critical}$ = 1.5 bar the amount of proteins remaining on the membrane is 13 ± 2 µg.cm^{-2} (**Table VI.2**). This value matches exactly with the amount of adsorbed proteins (15 ± 1 µg.cm^{-2}) measured on a membrane immerged in skim milk during 3 h without any applied pressure. This last result is in accordance with a critical flux of threshold type, as it is shown that irreversible fouling is exactly the same as those corresponding to adsorption. Nevertheless a slight difference exists because the flux reduction at 1.5 bar is also due to reversible phenomenon among which concentration polarization is not the single one. Remember that a gel made of proteins also exists, that is of course a consequence of concentration polarization, but not strictly the same phenomenon. It is very important to underline the reversible character of this gel because often it is guessed that gel formation is synonymous of irreversibility. Of course the gel itself can appear as irreversible because it remains in this physical cohesive form during the rinsing step (as observed through transparency plate and frame module) but on a cleaning point of view, this gel is reversible because removed by the rinsing step. Of course, in the case of most membrane modules, it is very difficult to experimentally distinguish the reversible phenomenon of different origins because visualization is not possible as with a transparent module. Nevertheless, this slight difference with the initial "critical/threshold flux" definition seems not really important. A more accurate definition could be that at threshold flux, the flux reduction is due to irreversible adsorption and reversible phenomenon, including concentration polarization and its consequences in the case of these last ones lead to a fully reversible deposit removed during the rinsing step.

Even if the flux reduction due to the initial irreversible fouling ($J_{irrev,initial}/J_0$) appears constant, in fact the amounts of proteins remaining on the membrane depend on the TMP used during the fouling step (**Table VI.2**). Once again it is shown that flux measurements are not sufficient to highlight fine behavior of fouling. At critical/threshold TMP the irreversible fouling is close to be half of that remaining for all others TMPs. These proteins are the target of the following CIP step.

III.2. Efficiency of standard cleaning in place depends on the TMP of the fouling step

As evidences in the previous paragraph, the amount of proteins to be removed by the CIP step strongly depends on the TMP used during the fouling step (**Table VI.2**). But, at first sight, thanks to the protein amount, only two cases appears: fouling at critical/threshold TMP (1.5 bar) for which the residual amount of proteins is 13 $\mu g.cm^{-2}$ and fouling at TMP higher than $TMP_{critical/threshold}$ for which the protein amount is close to 24 $\mu g.cm^{-2}$.

III.2.1 Hydraulic cleanliness

The hydraulic cleanliness of a membrane corresponds to a water flux recovery at least equal to 90 % ($J_{irrev, final}/J_0 > 90\%$).

Even if flux measurements are not sufficient to deal in an accurate way with fouling, one has to remember that it is often the single on-line procedure available at industrial scale. So comments about the reliability of fluxes are needed to appreciate the reality.

The recovery of water flux after CIP depends both on the TMP during the fouling step and on the cleaning solution (**Table VI.2, Figure VI.2**). Regardless of the CIP solution, the best recovery of the membrane flux is generally obtained for the membranes fouled at critical/threshold TMP (1.5 bar).

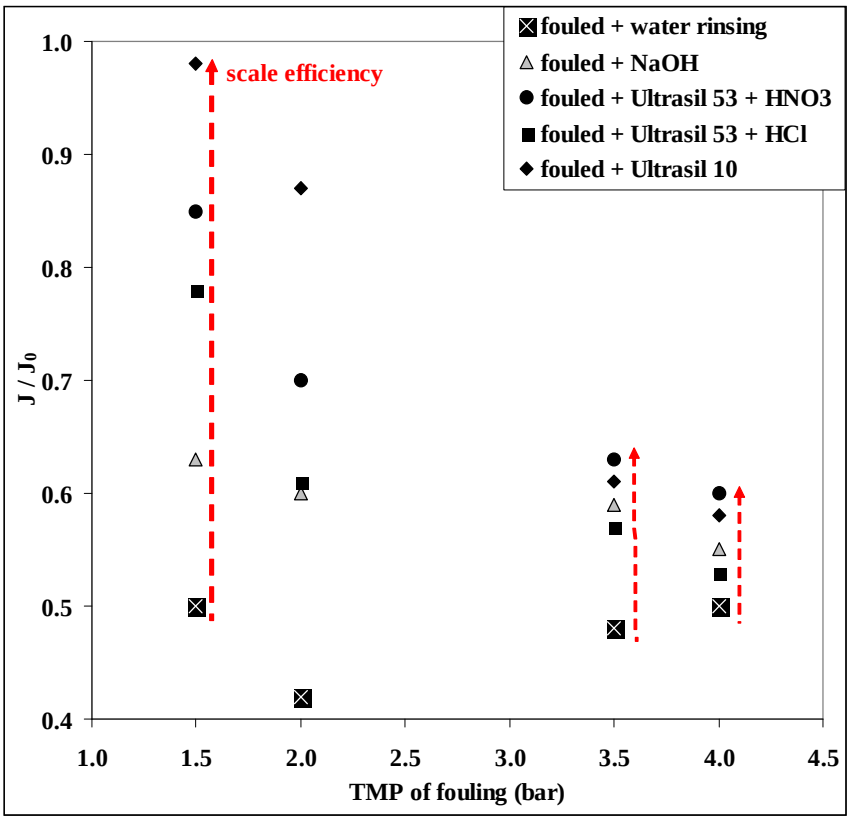


Figure VI.2. Flux recovery (J / J_0) in water versus pressure applied during the fouling step and suggesting a scale of "intrinsic efficiency" of CIP solutions.

For fouling performs at $TMP_{critical/threshold}$ = 1.5 bar the hydraulic cleanliness is reached with P3-ultrasil 10. Moreover, from an hydraulic point of view, a scale of cleaning efficiency is evidenced. The flux recovery is the lowest with cleaning by NaOH, whereas the most efficient solution appears to be P3-Ultrasil 10 (the formulated detergent containing surfactants). In between is P3-Ultrasil 53, the enzymatic cleaning solution, for which the choice of the acid used for the inactivation step seems important; inactivation by HCl leads to lower flux recovery than inactivation by HNO_3. This scale of cleaning efficiency can be summarized as follows, ranging from the less efficient to the most one:

NaOH < P3-Ultrasil 53 + HCl < P3-Ultrasil 53 + HNO_3 < P3-Ultrasil 10

Can this scale be considered as an absolute scale of the "intrinsic efficiency" of the CIP

solutions? The above classification is obtained in given conditions; remembering that the enzymatic cleanings are performed without any pH regulation it could perhaps be more efficient if achieved in other conditions (out of the scope of this paper). So the most important conclusion is that a scale of cleaning efficiency exists, but considering formulated commercial detergents it cannot be drawn from this set of experiments if the relative efficiency is absolute or not without any systematic study of the impact of slight variations of some physico-chemical parameters (pH, concentration, ionic strength due to water treatment...).

Contrary to fouling at critical/threshold TMP, the "intrinsic efficiency" of the CIP solutions is not evidenced for membranes fouled at $TMP_{limiting}$ = 3.5 bar and 4.0 bar (**Figure VI.2**). These results evidence that the TMP during fouling has a dramatic impact on the further cleaning step; the "intrinsic efficiency" of the CIP solution cannot be considered as the single parameter to take into account to reach a final "clean" state of the membrane.

III.2.2 Chemical cleanliness

The chemical cleanliness of a membrane corresponds to the absence of any chemical components on the cleaned membrane. These compounds can be either proteins, issued from milk and belonging to the irreversible fouling, or chemicals belonging to the CIP solutions and adsorbed on the membrane (surfactants for instance). This goal is probably not reachable at all.

Table VI.2 gives the residual amount of proteins after all kind of CIP. From a physico-chemical point of view, and similarly to the approach proposed above for the hydraulic point of view, a scale of "chemical intrinsic efficiency" is evidenced on **Figure VI.3.** In this case the criterion is not the flux recovery but the amount of remaining proteins after cleaning. Once again the NaOH CIP appears the less efficient whereas the P3-Ultrasil 10 solution seems the most efficient one. In between is the enzymatic solution, for which the choice of the acid used during the inactivation step seems not significant. This scale of chemical cleaning efficiency can be summarized as follows, ranging from the less efficient to the most one:

NaOH ≈ P3-Ultrasil 53 + HCl ≈ P3-Ultrasil 53 + HNO_3 < P3-Ultrasil 10.

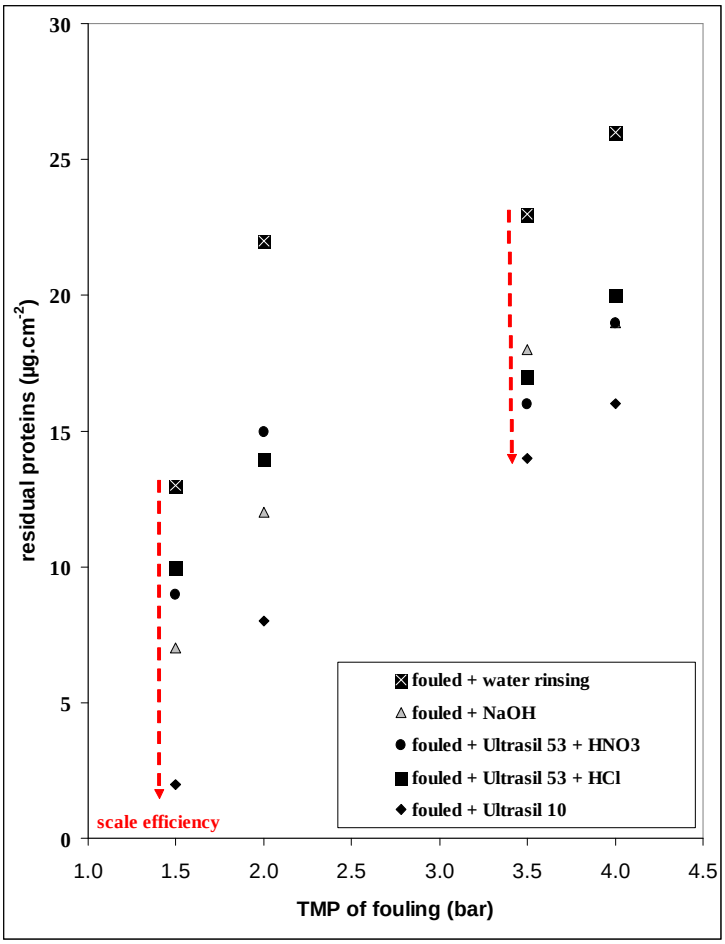


Figure VI.3. Residual protein amount after water rinsing and CIP with different solutions versus pressure applied during the fouling step and suggesting a scale of "chemical intrinsic efficiency" of CIP solutions.

This scale is more realistic but slightly different from that of **Figure VI.2** established from an hydraulic point of view. But the remark written above, about the absolute signification of this scale, especially concerning commercial detergents remains valid.

Figure VI.4 shows the percentage of proteins removed by the different CIP solutions. On one hand the initial amount of proteins is half at 1.5 bar than at all others TMPs. On the other

hand, the percentage of the proteins removed during the CIP step performed in standard conditions varies with the TMP of the fouling step. Skim milk UF in critical/threshold conditions lead to about twice less irreversible fouling but also to a deposit that is easier to remove. For instance, with the most efficient CIP solution (P3-Ultrasil 10) the amount of proteins remaining on the membrane fouled at 3.5 bar and 4.0 bar is about seven times the amount of remaining proteins after cleaning of the membrane fouled at critical/threshold TMP (**Table VI.3**). Consequently, it can be drawn that with an efficient CIP solution the clean-ability of the membrane is increased when the fouling is performed in the critical/threshold conditions compared to fouling achieved in all other conditions.

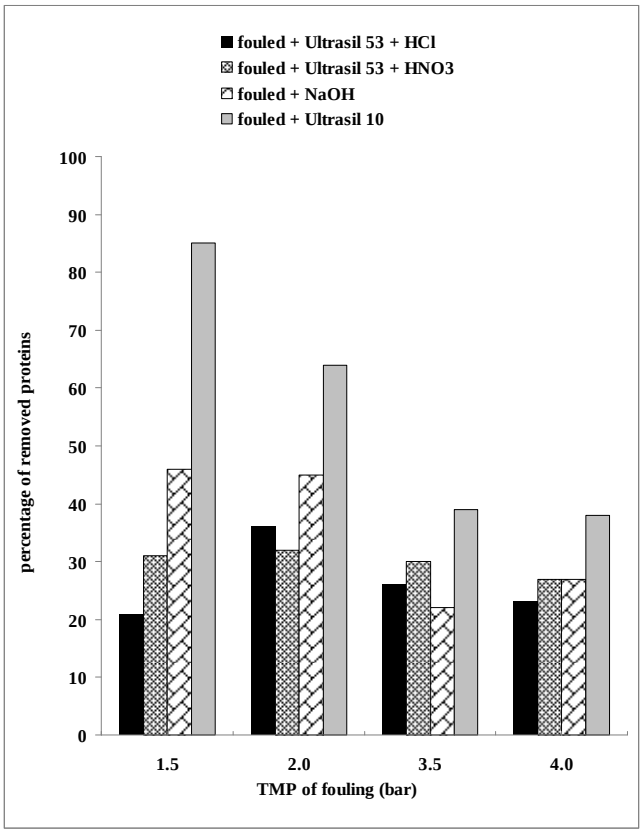


Figure VI.4. Percentage of removed proteins by CIP with different solutions applied on membranes fouled by skim milk at various TMP. CIP is performed in standard conditions: 2 bar, 0.3 $m.s^{-1}$, VRR= 1, 46°C, 60 min.

Table VI.3 Surface tensions ($mJ.m^{-2}$) of PES membranes in various forms: pristine, fouled and cleaned with the different CIP solutions and inferred from contact angles shown in **Table VI.4**, accuracy: ± 0.5 on γ, ± 0.3 on γ^{LW} and on γ^{B}, ± 0.1 on γ^{A}

* after preservative removal

Membranes	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{A}	γ_S^{B}
*pristine HFK-131**	49.2	46.8	0.1	12.9
membrane fouled at 1.5 bar	-	-	-	-
+ water rinsing	49.6	46.8	0.1	12.5
+ NaOH	48.4	46.5	0.1	11.9
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	49.5	46.9	0.1	12.7
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	48.0	46.5	0.0	14.1
+ P3-Ultrasil 10	51.6	44.6	0.7	17.9
membrane fouled at 2.0 bar	-	-	-	-
+ water rinsing	49.3	47.2	0.1	13.0
+ NaOH	48.4	46.8	0.0	12.9
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	49.0	46.5	0.1	12.9
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	47.3	46.1	0.0	14.6
+ P3-Ultrasil 10	51.8	45.0	0.6	17.9
membrane fouled at 3.5 bar	-	-	-	-
+ water rinsing	50.1	47.2	0.2	13.1
+ NaOH	49.2	46.8	0.1	12.9
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	50.0	47.5	0.2	12.6
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	47.8	46.1	0.1	14.0
+ P3-Ultrasil 10	52.4	44.6	0.8	17.0
membrane fouled at 4.0 bar	-	-	-	-
+ water rinsing	50.0	46.1	0.3	12.5
+ NaOH	50.2	47.2	0.2	12.0
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	49.2	46.8	0.1	12.9
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	48.3	47.2	0.0	14.1
+ P3-Ultrasil 10	52.9	44.2	0.8	17.4

VI.3.2.3. Apparent discordances between flux and protein quantification

As said just before a slight difference appears dealing with the relative intrinsic efficiency of the CIP solutions when considering the hydraulic cleanliness (**Figure VI.2**) or the chemical one (**Figure VI.3**). This is particularly true for the enzymatic cleaning with P3-Ultrail 53 followed by an acid step using either HCl or HNO_3.

For the enzymatic cleaning followed by the nitric acid inactivation step, and regardless of the TMP applied during the fouling step, the water flux increases whereas it is not significantly modified by the hydrochloric acid inactivation step. Moreover no protein departure is associated with this flux increase,; it is checked that the overall removal of proteins is due to the enzymatic cleaning step. In the case of a last step with HNO_3, the flux recovery is finally evidenced to be not relevant when dealing with the CIP efficiency. This result is in good agreement with the well-known fact that an acid has no efficiency to remove organics from a membrane. It is also in good agreement with our previous work evidencing a 30 % increase of the water flux of a PES membrane fouled by proteins and cleaned with HNO_3 without any other intermediate cleaning [Delaunay, 2007].

The reason of the flux increase could be linked to a decrease of the hydrophobic character of the membrane surface obtained by specific interactions between nitric acid/nitrate and proteins. To verify this assumption, the surface tension of pristine, fouled, water rinsed and cleaned membranes are determined from contact angle measurements (**Table VI.3, Table VI.4).**

On the pristine PES membrane, γ_s^B origin is mainly due to the oxygen electron doublets. When proteins are adsorbed on the membrane surface, their oxygen and nitrogen atoms also contribute to the Lewis base (γ_s^B) and to the apolar character (γ_s^{LW}). Contact angle

measurements show that the surface characteristic is only slightly modified by the protein fouling layer, the thickness of which is always lower than 1 µm. Consequently at this step contact angles appear not able to highlight unambiguously the proteins presence.

Table VI.4 Contact angles used for surface tension determination, with water, formamide and di-iodomethane of the PES membrane in various forms: pristine, fouled by skim milk UF and after cleaning with the different CIP solutions. Accuracy ± 3°

Membranes	**θ_{WATER}(°)**	**$\theta_{FORMAMIDE}$ (°)**	**$\theta_{DI\ IODOMETHANE}$ (°)**
*Pristine HFK-131 membrane**	65	43	23
Membrane fouled at 1.5 bar	-	-	-
+ water rinsing	65	42	23
+ NaOH	67	45	24
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	65	42	23
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	65	45	24
+ P3-Ultrasil 10	56	33	29
Membrane fouled at 2.0 bar	-	-	-
+ water rinsing	65 ± 3	43 ± 3	22 ± 3
+ NaOH	66 ± 2	45 ± 3	23 ± 3
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	65 ± 1	43 ± 2	24 ± 2
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	65 ± 3	46 ± 3	25 ± 3
+ P3-Ultrasil 10	56 ± 2	33 ± 3	28 ± 2
Membrane fouled at 3.5 bar	-	-	-
+ water rinsing	64 ± 2	41 ± 2	22 ± 3
+ NaOH	65 ± 3	43 ± 3	23 ± 3
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	64 ± 2	40 ± 2	21± 3
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	65 ± 3	45 ± 2	26 ± 1
+ P3-Ultrasil 10	56 ± 3	31 ± 2	29 ± 3
Membrane fouled at 4.0 bar	-	-	-
+ water rinsing	64 ± 3	40 ± 3	25 ± 3
+ NaOH	65 ± 2	41 ± 2	22 ± 3
+ P3-Ultrasil 53 + HCl	65 ± 1	43 ± 2	23 ± 3
+ P3-Ultrasil 53 + HNO_3	65 ± 1	45 ± 3	22 ± 3
+ P3-Ultrasil 10	56 ± 2	32 ± 3	30 ± 2

Figure VI.5 shows the plot of γ_S^B against the protein amount on membrane (as determined from FTIR-ATR): an increase in γ_S^B suggests an increase of the membrane polarity. Because γ_s^B and γ_s^{LW} varied simultaneously, the γ_s^B to γ_s ratio is calculated in order to highlight in a more convincing way the increase of the hydrophilic character of the membrane surface (**Figure VI.6).**

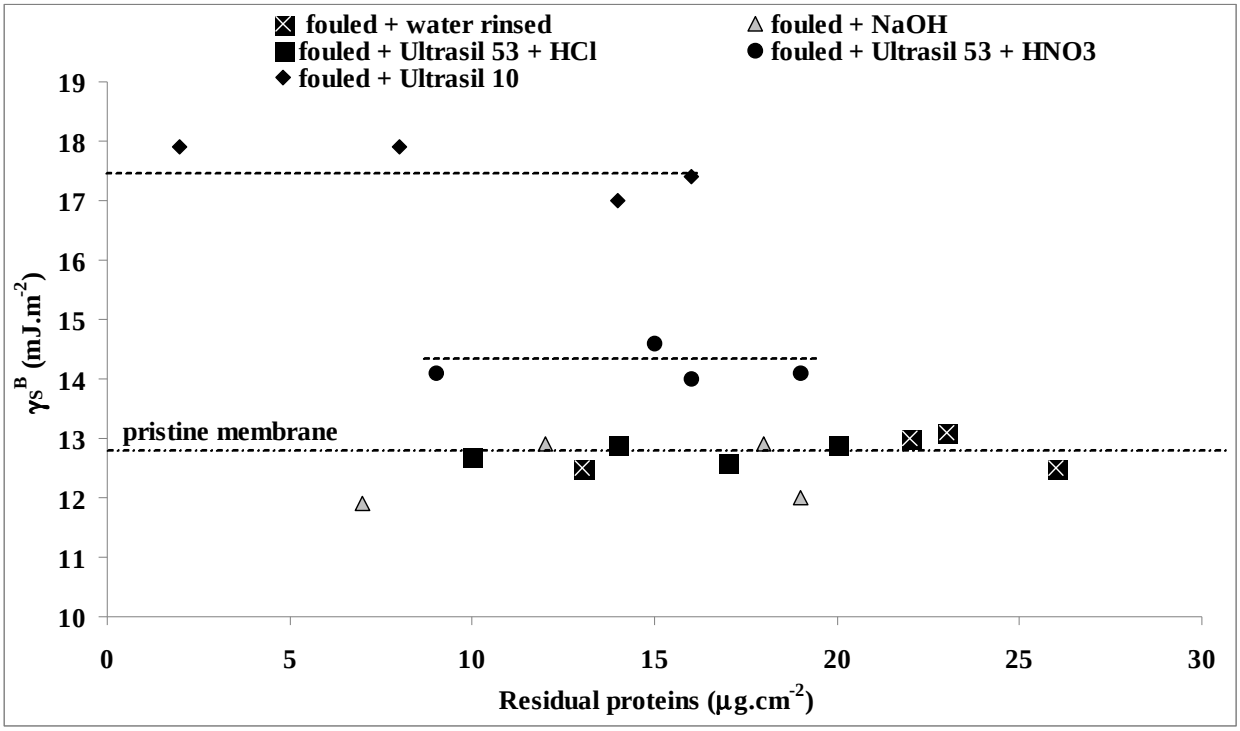


Figure VI.5. γ_S^B of membranes versus the residual amount of proteins. The set of data includes UF experiments at the 4 different TMP of fouling (1.5, 2.0, 3.5 and 4.0 bar), the water rinsed membranes, the membranes cleaned by the different CIP solutions.

No difference is evidenced between the pristine and fouled membranes, as well as after enzymatic cleaning followed by HCl rinsing. As a consequence, with these cleaning solutions the direct comparison of water flux is able to reveal a variation of the deposit amount on the

membrane.

Cleaning by P3-Ultrasil 10 and P3-Ultrasil 53 + HNO_3 lead to more basic surfaces than the pristine and protein fouled membranes. Consequently it can be drawn that some polar components provided by these two last cleaning solutions remain on the membranes and control their hydrophilic character, regardless of the remaining amount of proteins.

The fouled/cleaned membrane is consequently more permeable to water than the more hydrophobic pristine membrane. In these last two cases, the water flux increase can be due to an increase of the membrane polarity without any protein removal (P3-Ultrasil 53 + HNO_3) or to a combination of protein removal and polarity increase (P3-Ultrasil 10).

In the case of the final nitric acid inactivation step, the flux increase is a total illusion when dealing with any cleaning efficiency. It is only a partial illusion with P3-Ultrasil 10, a formulated detergent containing anionic surfactants that are able to adsorb both on the organic membrane and on the proteins.

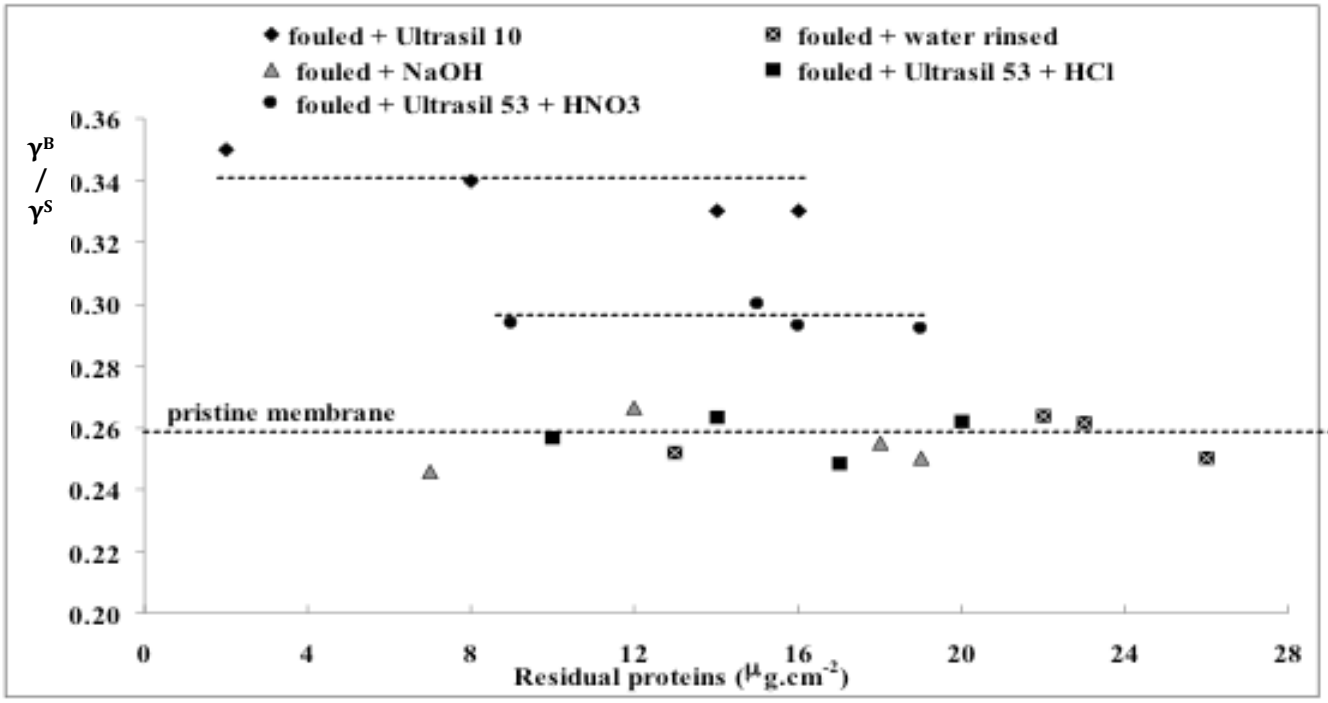


Figure VI.6. γ^B/γ^S ratio versus the residual amount of proteins on membranes. The set of data includes UF experiments at the 4 different TMP of fouling (1.5, 2.0, 3.5 and 4.0 bar), the water rinsed membranes, the membranes cleaned by the different CIP solutions.

IV Conclusion

In this study UF of skim milk (UHT) at 46°C with a PES membrane the MWCO of which is 5-10 $kg.mol^{-1}$ is performed with a plate and frame module at a cross-flow velocity of 0.3 $m.s^{-1}$ with spacers (F type, 2mm) inserted in the liquid vein. In such hydrodynamic conditions the critical pressure is 1.5 bar whereas the limiting one 3.5 bar. The critical flux is shown to belong to the "threshold type" according to the recent definition proposed by Field et al. [3]. Nevertheless the flux reached at a given TMP depends on the applied protocol; at least the way to reach the TMP and the UF duration must be taken into account suggesting a subtle evolution of the fouling not easily evidenced from flux measurements if only a given protocol is used.

As expected the filtration at critical/threshold pressure appears efficient to lower the irreversible fouling that is the target of the cleaning. By applying directly $TMP_{critical/threshold}$ = 1.5 bar, a constant flux $J_{critical/threshold}$ = 17 $L.h^{-1}.m^{-2}$ is reached. At this TMP the overall membrane fouling is a superimposition of at least (1) a reversible layer partly made of a gel of proteins and (2) a layer made of proteins (15 $\mu g.cm^{-2}$) adsorbed on the membrane and constituting the total irreversible fouling. Filtering skim milk at TMP higher than 1.5 and up to 4.0 bar leads to a more important irreversible protein deposit (about 24 $\mu g.cm^{-2}$, which is twice that obtained at 1.5 bar).

The cleaning of fouled membranes by different solutions, either chemical or enzymatic, is achieved in standard hydrodynamic conditions. The reliability of membrane flux recovery is questioned, especially when components of CIP solutions are able to modify its polar/apolar balance by adsorption on the membrane and/or on the residual fouling.

The efficiency of the CIP step varies with the TMP of fouling, regardless of the cleaning solution. As a general trend, UF at critical/threshold TMP both lowers the fouling amount to

remove but also increases its clean-ability.

Following this study is in progress. The next objective is to take into account impacts of fouling conditions not only on the final cleaning efficiency but also on the cleaning kinetic. A spiral membrane is used for sake of using a realistic geometry with the aim of further industrial transposition. Of course, the environmental impact of cleaning solutions/effluents must also be considered.

Finally, these results open a track for new practices for production including the step of cleaning in the overall approach of the process for a better sustainability of production. The economic evaluation must also be attempted as filtration at lower pressure leads to lower net flux and impacts the productivity; an increase of the membrane area will certainly be necessary to maintain the whole productivity.

Acknowledgements

This study is financially supported by the "Region Bretagne" (Brittany) program DURAMEM for the PhD grant of NWD, France.

Chapitre VII :

Effet de l'hydrodynamique lors de l'étape de production sur la nettoyabilité effective des membranes PES sur un module spiralé d'ultrafiltration

Le chapitre VII est présenté sous la forme d'un projet d'article en anglais. Il fait apparaître en particulier des résultats d'autopsie d'une membrane spirale colmatée. Ces analyses FTIR-ATR (336 spectres) ont été réalisées par Dorian Lebordais, pendant son stage pour l'obtention d'un DUT Chimie [Lebordais, 2012].

How the experimental knowledge of the irreversible fouling distribution can contribute to understand the fluid circulation in a spiral ultrafiltration membrane

Murielle RABILLER-BAUDRY *, Ndéye Wemsy DIAGNE, Dorian LEBORDAIS

Université Rennes 1, UMR 6226 « Institut des Sciences Chimiques de Rennes » CNRS, 263 avenue du Général Leclerc, CS 74205, case 1011, 35042 Rennes cedex, France

corresponding author : murielle.rabiller-baudry@univ-rennes1.fr

KEYWORDS:

Ultrafiltration, spiral membrane, flat membrane, hydrodynamic, critical flux, limiting flux, fouling, cleaning, proteins, membrane autopsy.

I INTRODUCTION

Fouling systematically occurs during ultrafiltration (UF) of skim milk as well as of all dairy fluids by polyethersulfone (PES) membranes. Part of this fouling is irreversible (not removed by a simple water rinsing) and is known to be only made of proteins in the particular case of skim milk UF. This part represents the target of the cleaning operation that is a well-known bottleneck of membrane processes in food industry. Except the physico-chemical interactions between the fluid to be filtered and the membrane material having a crucial role on the membrane fouling, the membrane geometry impacting the overall hydrodynamic is also an important criterion. Thus, spiral membrane is a quite complicated geometry in which the fluid circulation, partly originated the fouling deposit, is still not well understood. Among the possible origins of variation in fouling deposit and at least in the efficiency of the subsequent step of cleaning, is the important pressure drop existing along the spiral element and leading to a transmembrane pressure (TMP) gradient. On the other hand, if an average cross- flow velocity can be estimated from the retentate flow rate and the thickness of the liquid channel assumed to be that of the retentate spacers inserted between two membrane sheets, the local velocity distribution due to the occurrence of retentate spacers is far from being well understood. It is quite well known that the insertion of spacers is a real need to provoke turbulences and lower the overall fouling [Delaunay et al., 2008; Rabiller-Baudry, 2008].

Even if the impact of these two parameters (pressure drop and disturbance due to spacers) on the local fouling/cleaning is guessed, it remains particularly difficult to experimentally investigate. After fouling by a fluid containing proteins and a careful membrane rinsing by water, and accepting to destroy the membrane for autopsy, the distribution of the irreversible fouling can be quantitatively determined by the mean of FTIR-ATR analyses on the autopsied membrane.

On an other hand, is the knowledge of the fouling distribution an important criterion to deal with the kinetic and efficiency of the cleaning step? At industrial scale, in the case of skim milk UF, the cleaning/disinfecting step is generally twice daily performed. This step originates at least one third of the environmental negative impacts of the whole process [Omont et al., 2010]. Consequently, to match with requirements of a sustainable production, a better control of the cleaning step is a real need. The efficiency of the cleaning of PES membrane fouled by skim milk depends on the operating conditions, such as the TMP used during the fouling step [Diagne et al., 2012] and probably also on the cross-flow velocity *(v)*. For instance we have shown in a previous study that the irreversible fouling (target of the cleaning) obtained by UF at critical TMP is half that obtained at higher TMP (including TMP slightly higher than the limiting one) [Diagne et al., 2012]. Moreover, the cleanability of this deposit is shown to be higher and finally the remaining proteins on the PES membrane can be in a one to seven ratio depending only on the TMP of fouling (all others parameters were constant in the study). In this study, the concept of critical flux firstly introduced by Field et al. [Field et al., 1995] in 1995 and modified in 2011 [Field et al., 2011], was used. Remember that it proposes a theoretical base for the fouling mastering during filtration by the minimization of its irreversible part according to the adequate choice of the TMP and its corresponding permeate flux (J) that must be lower than a critical value ($J_{critical}$). Diagne et al. [Diagne et al., 2012] have evidenced the threshold type of the critical flux in the case of skim milk UF at 50°C with a 5-10 $kg.mol^{-1}$ PES membrane, either in spiral and flat configuration. At an average estimated cross-flow velocity of 0.3 $m.s^{-1}$, the critical TMP was evidenced to be 1.5 bar whereas the limiting one was shown to be 3.5 bar. This means that for $J < J_{critical}$, the flux lowering (when compared to the water flux) is due to the superimposition of the concentration polarisation (fully reversible) and of irreversible fouling due to adsorption (in the same amount as without any applied pressure). For $J > J_{critical}$, the irreversible part of the fouling severely increases. At an average cross-flow velocity estimated to be 0.3 $m.s^{-1}$, using a

4333 spiral membrane (4.3” diameter and 33” length), when the membrane works at an average TMP of 2.6 bar, in fact because of the pressure drop along the membrane element, the TMP range covered is in the 3.7- 1.5 bar range. In this particular case, the main part of the membrane filters at flux higher than the limiting flux (the limiting TMP ($TMP_{limiting}$) is shown to be 3.5 bar) but a little area is submitted to conditions leading to filtration at critical flux (the critical TMP ($TMP_{critical}$) is shown to be 1.5 bar).

Because of all of these unanswered questions, this paper aims firstly at evidencing how the knowledge of the fouling distribution can help to go ahead in the understanding of the fluid circulation in a spiral membrane and secondly discusses if this knowledge can help to go ahead in the understanding of the cleaning of a spiral membrane.

II Experimental

II.1 Solutions

Solutions and membranes used are described in chapter II: “matériels et méthodes”.

II.2. Membrane and ultrafiltration loops

The spiral membrane used for UF of skim milk is installed on the UF pilot of our lab since december 2003. It is regularly checked that the membrane permeability to water at 50°C remains constant at 50 ± 5 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ and that the permeability in skim milk remains constant at 15 ± 1 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ at 50°C. This membrane has been regularly cleaned, mainly with alkaline detergents at pH 11.5-12.0. During the 9 years of its service life, the cleaning time by alkaline bleach at 200 ppm in active chlorine has been negligible. Between each UF, the membrane has been stocked in sodium metabisulfite (5 $g.L^{-1}$) to avoid micro-organisms’ growth. All cleaning results shown in this paper are obtained with this membrane. At the end of the study, even if the permeability to water remains always correct, we have autopsied the membrane, to understand its fouling behavior for sake of comparison with behavior observed with the flat membranes.

Flat membranes of 127 cm^2 filtering area and spacers (V type, 1 mm thickness) are sampled

in a second virgin spiral membrane of the same reference. It can be noticed (see below) that according to the date of acquisition these spiral membranes were made of 3 sheets of membranes (old version, buy in 2003, 1 mm thickness spacers, membrane reference KM8243083017V) then of 4 sheets of membrane (new version buy after 2006, without any information about the change of membrane sheet number). A new flat membrane is used for each experiment in the plate and frame carter, requiring firstly a rinsing step with warm water to remove the preservative and secondly a procedure of compaction to reach a stable water flux. The compaction step consists in UF of deionized water during 6 h at 50°C applying an increasing TMP from 1 to 4 bar. The permeability to water is measured on all the flat membranes. We have observed that the water flux of the flat membrane peaces depends on the location of the piece in the spiral membrane. **Figure VII.1** highlights this phenomenon, evidencing that the flux is greater in the sheet center and can be very low on the sides (especially near the glue, our hypothesis is that this difference in the heterogeneousness of the membrane permeability could be attributed to the diffusion of the glue on the edges of the membrane). This allows establishing cartography of the permeability distribution in a virgin spiral membrane. A similar procedure was punctually applied to a second virgin spiral membrane allowing confirming the general trends in the description of the permeability distribution. As shown on **Figure VII.1a** and **Figure VII.1b** the variation on the membrane permeability can be 10 % or 20 % depending on the sheet in the same spiral membrane.

	permeate	tube	
	110	113	95
	107	109	93
	114	115	97
97	111	112	99
101	127	123	102
104	120	118	101
97	119	120	97
99	113	114	94
	108	109	99
	94	97	94
	87	88	96

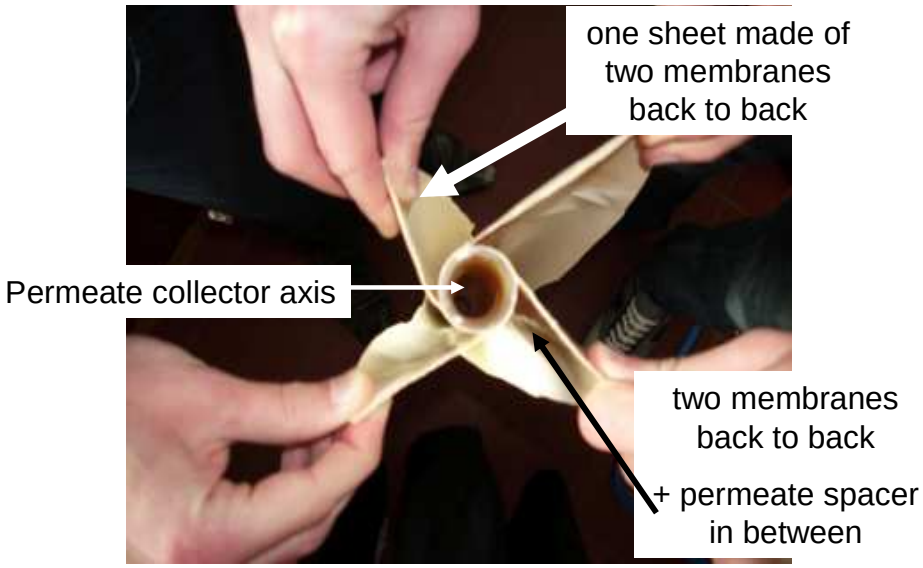
average	105
standard deviation	10
RSD (%)	10

(a) one sheet (F1C2)

	permeate	tube	
128	179	180	133
	178	173	
125	164	176	
121	184	200	
	186	241	
	199	221	
	201	202	
	231	270	
	212	218	

average	187
standard deviation	38
RSD (%)	21

(b) another sheet (F2 C1)



(c) Position of the 4 sheets of the spiral membrane (at the end of autopsy).
Each sheet is made of two membranes back to back

***Figure VII.1**: Evidencing of the distribution of the permeability to water at 50° on two sheets (a end b) of a same virgin 4333 spiral membrane (this behavior is representative of all sheets for which we have performed such measurements in different spiral membranes having 4 sheet as shown on (c)). Flux measurements are performed on flat membranes of 127 cm^2 filtering area sampled in the different sheets.*

II.3 UF with the spiral membrane

The spiral membrane is installed on a pilot provided by TIA (TIA 3093, Bollène, France). It needs two pumps as shown on **Figure VII.2**. The first one delivers a low flow rate of about 1.5 $m^3.h^{-1}$ and feeds the recirculation loop. The second pump imposes the cross-flow velocity in the recirculation loop thanks to the 10.5 $m^3.h^{-1}$ flow rate. The cross-flow velocity is estimated from the 2 mm thickness of the retentate spacers in the spiral membrane that is assimilated to the liquid channel thickness ($v \approx 0.3$ $m.s^{-1}$). The average TMP is considered to be equal to the mean value of the TMP at the membrane inlet and the TMP at the membrane outlet, respectively. Nevertheless, it can be kept in mind that the pressure drop along the membrane element is close to 2 bar (see below).

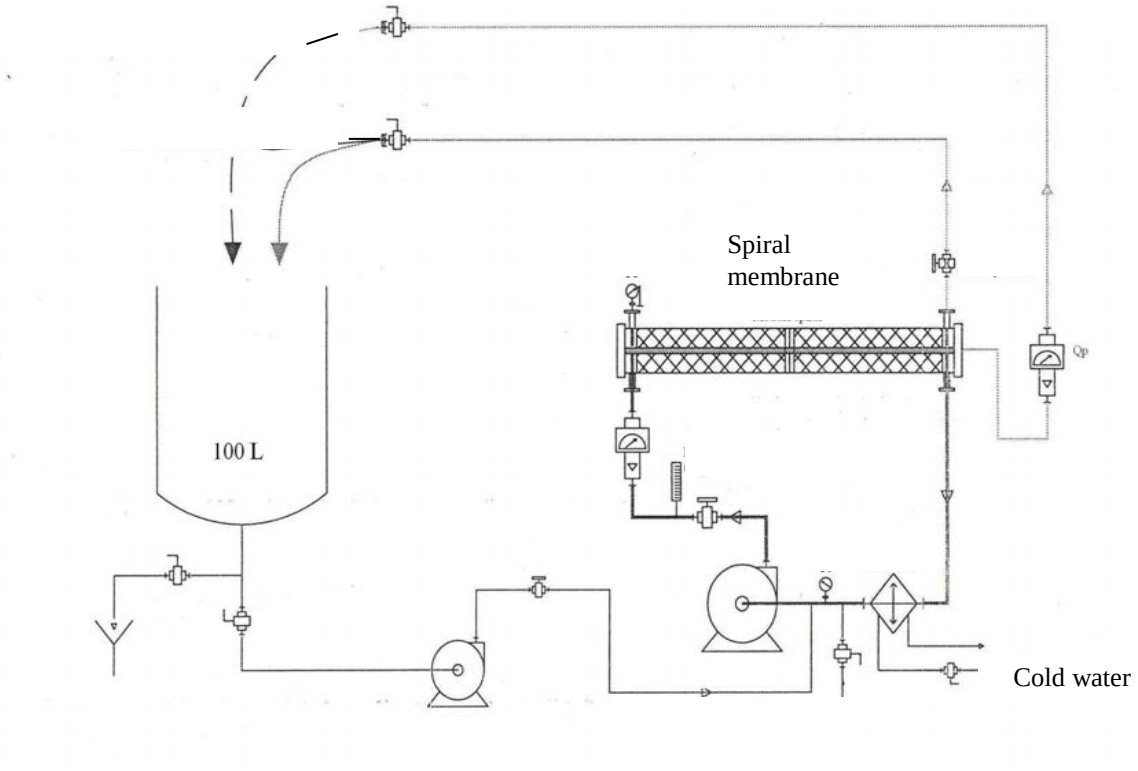


Figure VII.2. *Scheme of the UF pilot equipped with the 4333 spiral membrane and using two pumps*

Fouling of the PES membrane is achieved by UF of skim milk during 3 h at 50°C in batch

mode, meaning here that both the retentate and the permeate are fully recycled in the feed tank. This corresponds to a volume reduction ratio (VRR) of 1. Because of the dead volume of the pilot, 24 L is the minimum volume to be processed to allow filtration without any vortex in the feed tank and some sampling. Several TMPs ranging from 1 to 4 bar can be applied (see results). The membrane flux (J_{UF}) is followed all over the skim milk UF. The irreversible part of the fouling is evaluated from the water flux measurement ($J_{irrev,initial}$) after a careful water rinsing.

The CIP is achieved with 25 L of the appropriate cleaning solution that can vary (see results), but is always performed in the same hydrodynamic conditions: TMP = 2 bar, v ≈ 0.3 $m.s^{-1}$, VRR = 1, further called “standard conditions”. The cleaning efficiency is evaluated through the water flux recovery ($J_{irrev, final}$) that is compared to the initial water flux (J_0).
Regardless of the efficiency of the CIP solution used, a final CIP with P3-Ultrasil 10 is systematically achieved to recondition the membrane surface in the same initial state before a new skim milk UF.

II.4 UF with the flat membranes

The plate and frame module (Ray-Flow X100, Novasep-Process, France) allows using two membranes in series. Two new membranes (2 x 127 cm^2) are used for each experiment. After the compaction procedure, the water flux (J_0) is further used as reference for the pristine membrane.

Fouling of two PES membranes is simultaneously achieved by UF of skim milk during 3 h at 46°C ± 1°C in batch mode. Because of the dead volume of the pilot, the skim milk volume used is the minimum one, equal to 4 L. The average cross flow velocity is v= 0.3 $m.s^{-1}$ and spacers are added in the liquid channel, in order to be, as close as possible, in the same hydrodynamic conditions as with the spiral membrane. Various TMPs ranging from 1 to 4 bar are applied (see results) and the membrane flux (J_{UF}) is followed all over the skim milk filtration.

Then membranes are carefully rinsed with deionized water and the final water flux ($J_{irrev, initial}$) is determined for both membranes. At this step, one membrane is demounted and analyzed

whereas the other is cleaned with 5 L of the appropriate CIP solution in standard hydrodynamic conditions: TMP = 2 bar, v = 0.3 $m.s^{-1}$, VRR = 1. During CIP, the flux increase from $J_{irrev, initial}$ to $J_{irrev, t}$ at t. After final water rinsing step, the water flux is $J_{irrev, final}$.

II.5 Determination of the limiting and critical/threshold fluxes

The protocol used has been already described in Chapter II.

II.6. Cleaning in place procedures and evaluation of their efficiencies

The same procedure is used either for the flat and spiral membranes.

II.6.1. CIP procedures

Cleaning is performed at 50°C in the standard hydrodynamic conditions regardless of the CIP solution. Only the total duration can vary:

- The duration of the CIP step is 60 min with the alkaline CIP solutions, namely NaOH and P3-Ultrasil 10.
- Regardless of the pH, either neutral or alkaline, the duration is 20 min with P3-Ultrasil 53 enzymatic solution. Then after a water rinsing step performed during an uncontrolled time, the acid inactivation step is achieved during 20 min.
- For the Realco enzymatic CIP, the protocol starts with a pre-wash with the wetting solution A_1 performed during 20 min. Then it is immediately (without water inter-rinsing) followed by a second step achieved with the mixture of Z_2 and A_1 during 30 min. Finally, after a water rinsing step, a disinfection step with the sodium hypochlorite solution is achieved during 20 min.

II.6.2 Flux recovery and hydraulic cleanliness

The procedures of flux recovery and the hydraulic cleanliness are described in Chapter II, also.

II.6.3 Kinetic of the hydraulic cleanliness recovery

For the kinetic study of the cleaning, we have chosen a model previously successfully used by Alvarez *et al.* [Alvarez et al., 2007] for the evaluation of the cleaning efficiency of an inorganic membrane fouled by a whey protein concentrate; notice that for this application the final water flux recovery was 70 % maximum. This model has been established from the evolution of the hydraulic resistance due to the irreversible fouling during the cleaning operation, decreasing from $R_{irrev,\ initial}$ to $R_{irrev,t}$ at t time of cleaning.

The evolution of the irreversible part of the fouling can be the result of several simultaneous effects that are (i) the membrane cleaning and (ii) the membrane re-fouling by compounds that are either initially present in the cleaning solution or which appeared in the course of the cleaning process, for instance because of the degradation by the alkaline CIP solution of the fouling species removed from the membrane. It must be underlined that in this study, only flux increase is observed during the 60 min of the CIP operation and no re-fouling of the membrane is observed, regardless of the solution used. Consequently $R_{irrev,t}$ always decreases during about 45 min of cleaning then reaches a constant value. The cleaning kinetic is then modeled as an apparent reaction of the second order leading to a linear variation given in **equation VII.1**.

$$1 / R_{irrev,t} = k \times t + c \qquad \text{(Eq. VII.1)}$$

with:

k: kinetic constant, ($m.h^{-1}$). It can be underlined that this constant allows the comparison of the apparent efficiency of the different cleaning solutions according to the hydraulic cleanliness definition, but give no in-depth understanding of the cleaning mechanism.

c: constant

II.6.4 Quantification of residual proteins and chemical cleanliness

The amount of residual proteins is quantified by FTIR-ATR by a procedure which is described in Chapter “matériels et methodes”.

- specific procedure for the flat membranes

To take into account possible variations of the fouling amount due to small variations of the velocity profile in the plate and frame module [Rabiller-Baudry et al., 2012] an average value is calculated from the quantification of the fouling deposit of nine equivalent pieces cut in the membrane. Generally the difference does not exceed 3 $\mu g.cm^{-2}$ between the 9 samples of a 127 cm^2 membrane. As two flat membranes are simultaneously fouled on the plate and frame module, it has been preliminary checked that the average amount of proteins are similar for the two membranes in series (not shown).

- specific procedure for the spiral membrane

The spiral membrane after fouling by skim milk and rinsing by deionized water can also be analyzed. This procedure has only been once applied at the end of the overall study; the limitation is only due to economic considerations and not because of technical aspects. The overall spiral membrane (6.5 m^2) is cut in 336 pieces of 127 cm^2 area. Only the center of each sample is analyzed by FTIR-ATR for quantification purpose (of course each sample could be divided in 9 smaller pieces as for the flat membranes, but the variations were not very different and a single result seems quite acceptable for the followed purpose). This autopsy allows establishing cartography of the irreversible fouling that would be compared to the fouling amount obtained for the flat membranes at various TMPs (see results).

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1. Fouling

III.1.1 Hydraulic characterization

The limiting and critical points are determined either with the flat and spiral membranes. It has been checked that in both cases the critical TMP is 1.5 bar whereas the limiting TMP is 3.5 bar.

Then UF has been performed at constant TMP values including $TMP_{critical}$ and $TMP_{limiting}$, but also an intermediate value of 2.0 bar. A fourth value greater than $TMP_{limiting}$ is also tested,

namely 4.0 bar. **Table VII.1** summarizes the resistances due to the overall fouling for the set of experiments. R_f can be considered as roughly constant from 1.5 bar to 4.0 bar, regardless of the membrane geometry.

For a given TMP of fouling and after water rinsing, $R_{irrev,initial}$ is roughly the same for both flat and spiral membranes, even if it seems to slightly increase with the TMP increase in this last case. More or less, 35 % of the fouling is irreversible in the 1.5-4.0 bar TMP range.

Finally, on a global hydraulic point of view, fouling obtained with the two membranes geometries can be considered as similar.

Table VII.1 *Resistances of overall (R_f) and irreversible ($R_{irrev,initial}$) fouling due to skim milk UF at 46 – 50 °C at several constant TMP(*) for the spiral and flat membranes*

TMP (bar)	1.5		2.0		3.5		4.0	
Resistance (10^{12} m^{-1})	Spiral	Flat	Spiral	Flat	Spiral	Flat	Spiral	Flat
R_f	40 ± 5	44 ± 2	41 ± 1	45 ± 2	47 ± 5	49 ± 1	46 ± 3	50 ± 1
$R_{irrev., initial}$	11 ± 2	15 ± 3	13 ± 3	17 ± 2	17 ± 3	19 ± 3	16 ± 3	20 ± 3

** TMP in spiral configuration is the average value calculated from TMP at inlet and outlet in presence of a 2 bar pressure drop. The pressure drop in the plate and frame module is negligible (less than 100 mbar).*

III.1.2 Physico-chemical characterization

Table VII.2 shows the residual amount of proteins after fouling of flat membranes obtained at constant TMP ranging from 1.5 to 4.0 bar and after water rinsing. Contrary to hydraulic characterisation, this quantification highlights differences according to the TMP. The protein amount at 1.5 bar (critical TMP) is about half that obtained for higher TMPs.

Similar quantifications are performed on the spiral membrane fouled at an average TMP of 2.6 bar (3.7 bar inlet and 1.5 bar outlet). This spiral membrane is made of 3 sheets of membrane corresponding to 6 different flat membranes assembled by two, back to back (**Figure VII.3, Figure VII.4).**

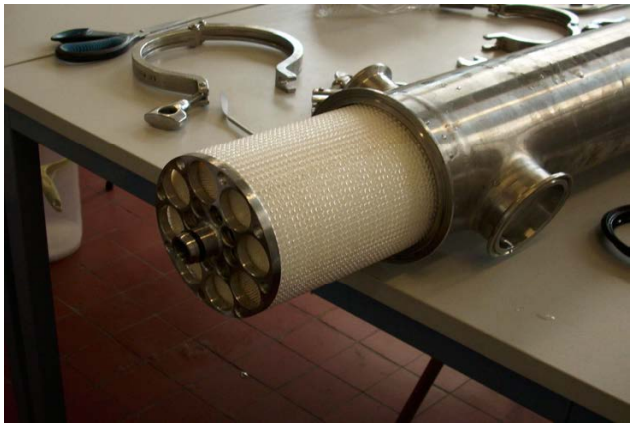
Table VII.2 *Protein amount (from FTIR-ATR) in the initial irreversible fouling due to skim milk UF at different TMP for the flat membranes (*) and the spiral one (**).*

TMP (bar)	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
[Protein] ($\mu g.cm^{-2}$) flat membrane	13 ± 2	22 ± 2	-	-	23 ± 2	26 ± 3
[Protein] ($\mu g.cm^{-2}$) spiral membrane		38 ± 4	35 ± 5	37 ± 5	37 ± 5	

** TMP in flat configuration is the average value calculated from TMP at inlet and outlet, the pressure drop in the plate and frame module is negligible (less than 100 mbar). each value is the average of 9 analyses.*
*** TMP in the spiral configuration is the local value calculated from TMP at inlet and outlet and assuming a linear decrease of the pressure drop of 2.2 bar along the spiral membrane element. In this case the average TMP is 2.6 bar and the TMP at inlet is 3.7 bar. Each value is the average of 84 analyses.*



(a)



(b)

Figure VII.3 *Pictures of the spiral membrane of this study - (a) inserted in the stainless steel carter on the pilot – (b) evidencing the distribution system at outlet of the spiral membrane.*

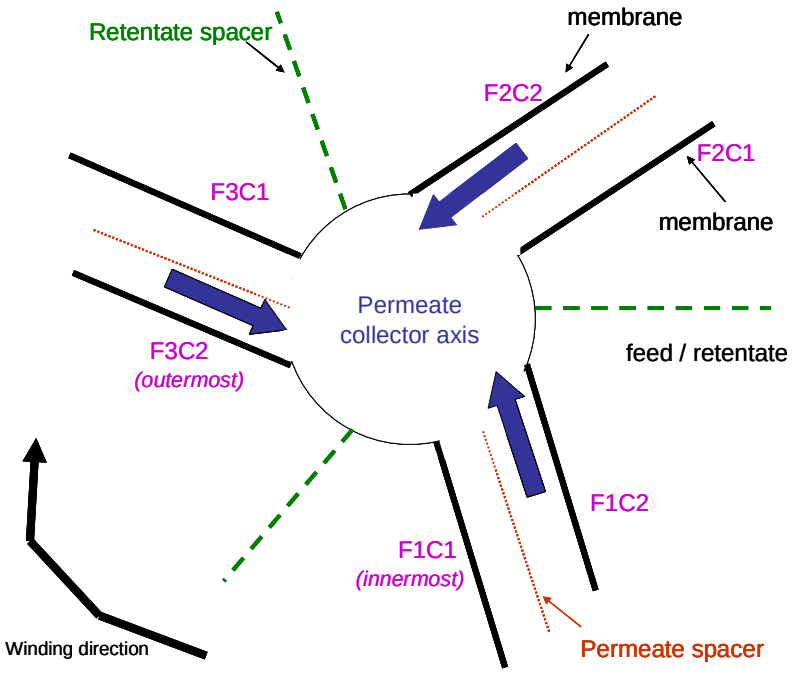


Figure VII.4 S*cheme of the spiral membrane with 3 double sheets highlighting the different channels in which are inserted retentate or permeate spacer, respectively. Each membrane is labeled according to the same nomenclature as those used for the quantification of protein amount for the autopsied membrane. F1C1 is the innermost membrane whereas F3C2 is the outermost one.*

Figure VII.5 shows the distribution of the residual protein amount according to the location on the six membranes issued from the autopsied fouled spiral membrane. At first sight, regardless of the membrane, the zone in close vicinity to the permeate collector axis is always the most fouled one. The other parts of the membranes are heterogeneously fouled.

In a first attempt of simplification, an average value is calculated representing 85 % of the membrane area (except values in close vicinity to the collector axis), that corresponds to 40 ± 20 µg.cm^{-2} and (**Figure VII.5**).

F1C1

Inlet			Outlet
TMP(bar) 3.5	3.0	2.5	2.0
permeate axis			
62	51	46	26
31	27	29	29
25	38	40	41
29	nd	33	37
28	28	38	39
32	26	41	31
40	39	30	36
30	30	41	30
37	21	30	37
34	36	50	34
35	35	42	nd
41	nd	30	25
41	47	32	37
27	18	25	24

F1C2

Inlet			Outlet
TMP(bar) 3.5	3.0	2.5	2.0
permeate axis			
124	125	131	113
60	47	53	53
47	50	34	42
45	42	29	40
38	45	55	49
nd	45	41	55
50	24	41	41
39	31	33	40
30	35	39	37
31	35	33	33
33	29	43	41
34	39	37	36
31	33	24	36
5	13	13	21

F2C1

Inlet			Outlet
TMP(bar) 3.5	3.0	2.5	2.0
permeate axis			
42	40	28	28
39	30	37	31
36	31	41	32
29	26	24	27
32	28	23	34
22	24	30	27
23	25	27	22
20	20	36	35
29	24	26	29
34	nd	35	24
25	27	23	28
30	24	28	25
29	33	27	37
30	31	18	37

F2C2

Inlet			Outlet
TMP(bar) 3.5	3.0	2.5	2.0
permeate axis			
26	22	16	43
29	16	27	52
40	15	33	35
29	34	31	17
32	17	24	25
23	19	30	31
23	21	13	21
4	33	31	26
23	16	14	23
27	19	27	27
27	30	9	29
18	25	30	25
23	27	28	28
9	11	15	10

F3C1

Inlet			Outlet
TMP(bar) 3.5	3.0	2.5	2.0
permeate axis			
57	35	67	nd
66	30	27	22
62	64	42	41
47	53	53	31
33	64	24	48
29	59	64	52
53	nd	22	35
41	42	66	35
35	21	35	48
48	60	22	34
43	27	35	33
47	55	55	66
50	61	54	36
41	37	32	47

F3C2

Inlet			Outlet
TMP(bar) 3.5	3.0	2.5	2.0
permeate axis			
57	64	53	37
68	66	39	43
50	49	29	nd
51	46	29	26
30	42	41	40
50	41	31	42
56	47	29	58
52	34	53	38
28	22	49	23
62	31	43	57
21	41	41	60
16	21	35	38
17	17	16	31
13	5	4	18

Figure VII.5 *Mapping of the protein irreversible deposit in the spiral membrane determined from FTIR-ATR quantification (protein amount in µg.cm^{-2}) according to the location in the spiral membrane. The local TMP is calculated from the assumption of a linear pressure drop decrease. The membrane labels are defined on* ***Figure VII.4*** *(nd = not determined)*

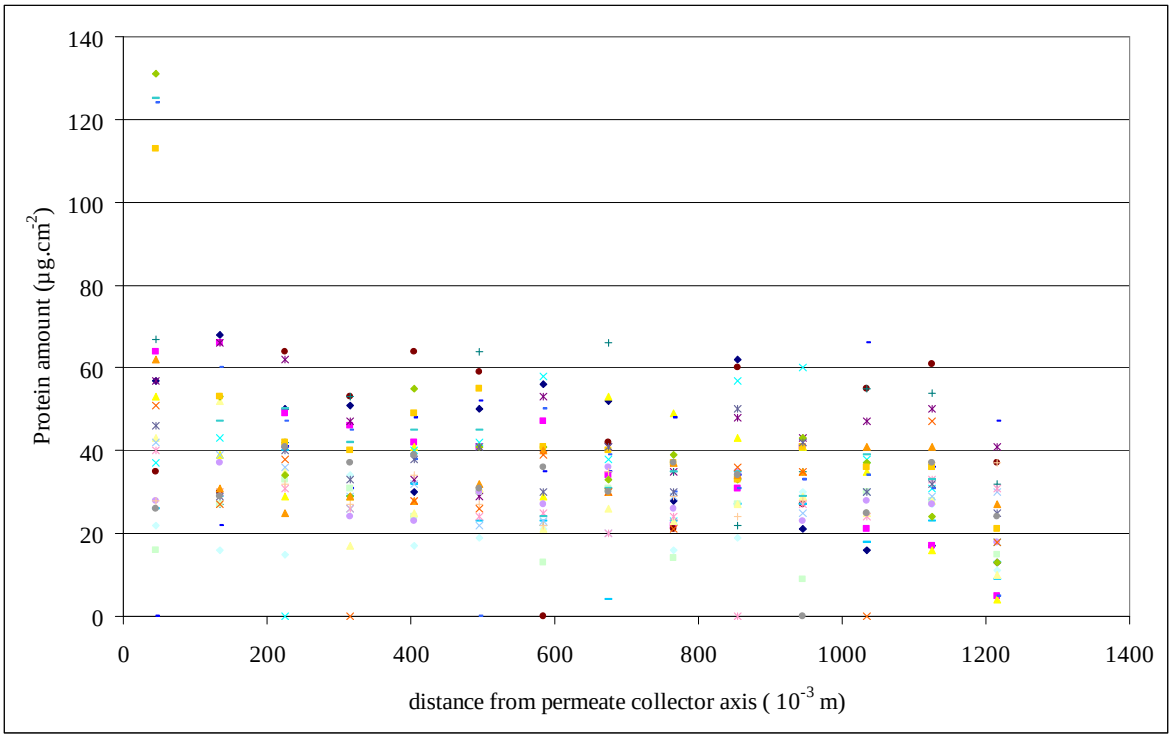


Figure VII.6 *Irreversible amount of proteins on the spiral membrane versus the distance from the permeate collector axis (at a given distance each point correspond to a local TMP for the 6 membrane sheets). The estimation of the local average TMP is calculated from TMP at inlet and outlet and assuming a linear decrease of the pressure drop of 2.0 bar along the spiral membrane element.*

The fouling can also be discussed with more accuracy. For instance, considering an average TMP of 2.6 bar, the expected amount of the residual fouling calculated from the flat membrane experiments would be close to 22 µg.cm^{-2} (**Table VII.2**) that is half of the average value calculated above. **Figure VII.5** and **Figure VII.6** show clearly that some zones of the spiral membrane are fouled with this protein amount but some others are much more fouled.

In order to propose a more accurate analysis of the irreversible fouling distribution in the spiral membrane, attempt of correlation with the local TMP would be interesting. As no local measurement can be available, an attempt of calculation is made. On an experimental point of view the pressure drop is measured at 2.2 bar. It can be reasonably assumed that the pressure drop is linear along the membrane. As permeate side is opened to air (and then set at atmospheric pressure), the variation of the permeate pressure with the location on membrane can be neglected at first sight. This hypothesis leads to the assumption that firstly TMP mainly depends on the position along the collector axis (feed flow direction) and then decreases from

the inlet to the outlet. Secondly, it is considered that for a given distance from the membrane inlet (feed flow direction along the permeate axis) the TMP variation with the distance (d, **Figure VII.6**) from the permeate axis is negligible. It is then inferred that the spiral membrane can be divided in four main zones of TMP, defined by reference to the 127 cm^2 samples that will be cut in the membrane for autopsy purpose and corresponding to "local" TMP values (at sample centre) of 3.5, 3.0, 2.5 and 2.0 bar, respectively (**Figure VII.5**). An average of protein amount is then determined for each "local" TMP (**Table VII.2**). In the spiral module the same protein average amount is obtained for TMP in the range 2.0 to 3.5 bar that is in good agreement with experiments on flat membrane. But, it is also evidenced that the level of the irreversible fouling is significantly higher in the spiral membrane than with the flat one for the same TMP range.

Looking carefully at the quantification of the protein amount in the spiral membrane, a fouling distribution can be evidenced for a given average local TMP on a single membrane sheet (**Figure VII.5**). All membrane sheet evidence different fouling amount. The possible origins of this fouling distribution are discussed below.

III.1.3. Discussion on the possible origin of fouling distribution

Different hypotheses can be made to explain these differences either based on the initial membrane material heterogeneity and on the variable local hydrodynamic conditions.

III.1.3.1. Heterogeneity of the virgin membrane permeability

The heterogeneity of the membrane material is evidenced from water permeability measurements performed on several membrane pieces that are sampled in a spiral virgin membrane (**Figure VII.1).** Similar trends are observed for all sheets of this spiral membrane and on all sheets of a second spiral membrane (not shown here). In our laboratory we performed such measurements systematically from more than six years now, and finally, the permeability is generally higher in the spiral membrane center, in other words far from the edges where is applied the glue between two membranes of a same double sheet.

It can be noticed that FTIR-ATR spectrum of membrane (active layer side) allows to evidence the presence of glue at membrane edges (superimposition of FTIR spectra of PES and

additives containing C=O bound that could correspond to polyurethane glue type). We guess that the membrane permeability is probably decreased by the diffusion of the glue from the edges toward the center, but we have failed to evidence its presence on the active layer side when going away from the center. Another explanation could be the heterogeneity of the active layer thanks to the process achieved to obtain polymer large sheets.

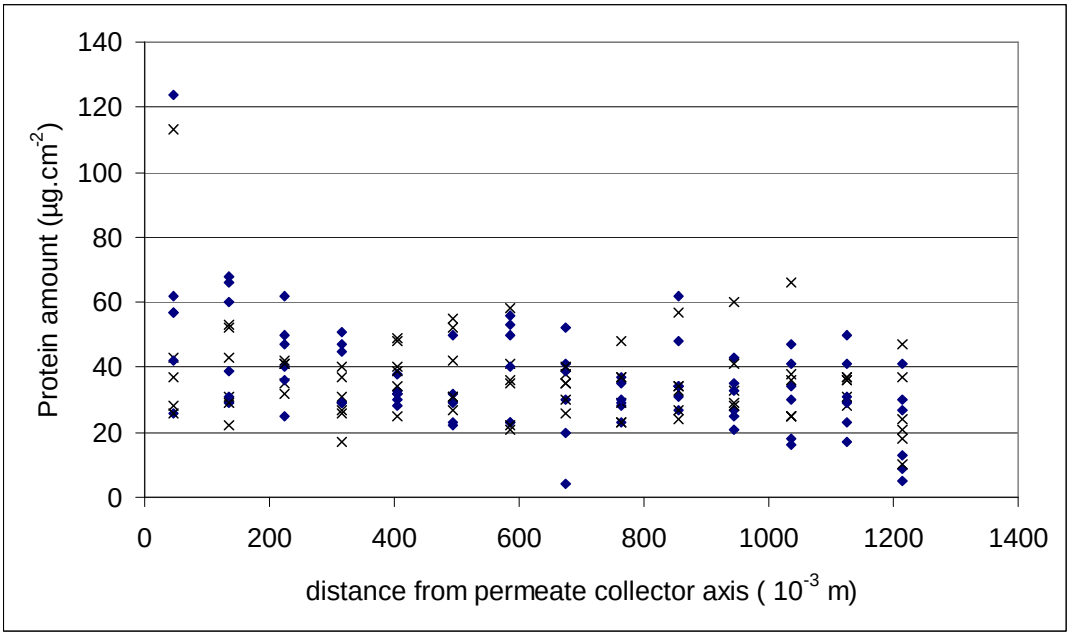
Nevertheless, permeability in skim milk is always the same regardless of the initial water permeability of the membrane coupon. So in the following we suggest to forget this assumption as a possible main origin of fouling variation.

III.1.3.2 TMP gradient in the spiral membrane

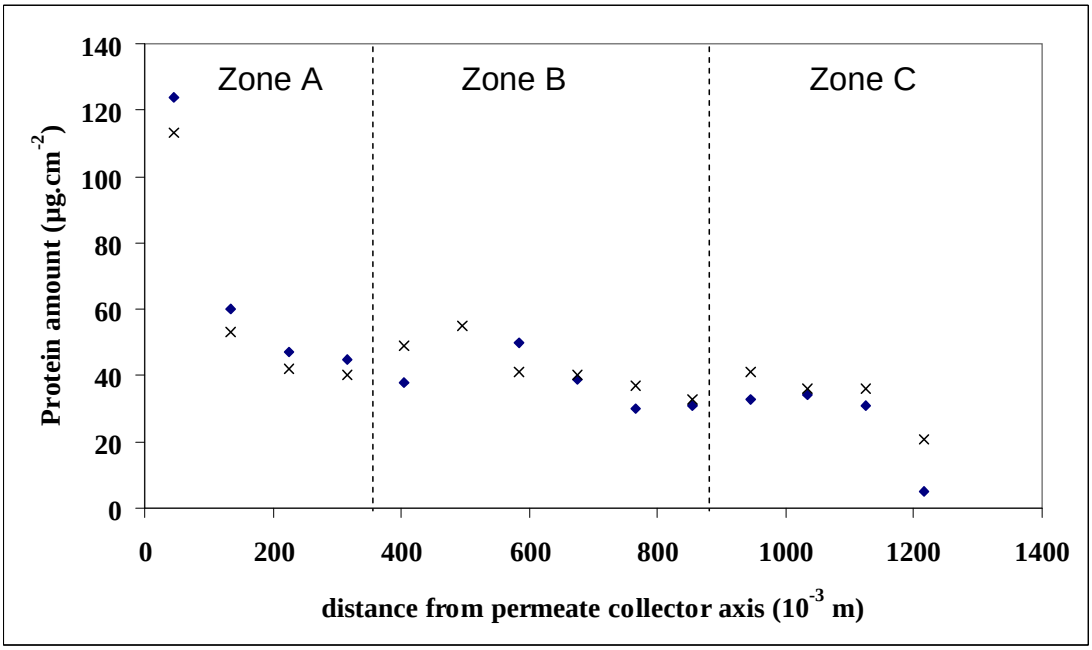
The second hypothesis to explain the heterogeneity of the irreversible protein amount on the spiral membrane is linked to the TMP variation as discussed in the following.

Generalising results obtained with the flat membranes at various TMPs (**Table VII.2**), we can consider that all TMPs higher than the critical TMP might lead to the same fouling amount. Because of the pressure drop, the center of all pieces sampled in the spiral membrane (location of the protein quantification) are in the 2.0 – 3.5 bar range, corresponding to a TMP range higher than the critical TMP (1.5 bar). Nevertheless a small part of the membrane outlet is at the critical TMP and is probably fouled in a lower extend but this phenomenon can be considered as negligible for this particular membrane.

Consequently the variation of the fouling amount from the inlet to the outlet at a given distance from the permeate collector axis (**Figure VII.7**) cannot be attributed to the TMP variation and the main origin must be found elsewhere.



(a)



(b)

Figure VII.7*: Amount of protein irreversible deposit on the spiral membrane versus the distance from the permeate collector axis for inlet (♦, local TMP = 3.5 bar) and outlet (×, local TMP = 2.0 bar) samples . (a) All membranes – (b) F1C2 membrane (see* ***Figure VII.4*** *for definition).*
The estimation of the local average TMP is calculated from TMP at inlet and outlet and assuming a linear decrease of the pressure drop along the spiral membrane element.

III.1.3.3. Gradient of velocity/turbulences in the spiral membrane

The third hypothesis to explain the heterogeneity of the irreversible protein amount on the spiral membrane is linked to the fluid distribution and fluid velocity/turbulences in this quite complex geometry. Of course, as the filtered fluid is Newtonian, it is not compressible. So in absence of local turbulences, the fluid velocity must remain constant along the membrane length. But to avoid a very important fouling, lowering the process productivity, retentate spacers are added in the liquid channel provoking local turbulences. The result would be the creation of a local field of velocity/turbulences.

It can be underlined that up to now computational fluid dynamic (CFD) is not able to propose theoretical approach of the fluid velocity profile in a whole spiral membrane and calculations are mainly achieved in close vicinity of a single cross of the retentate spacers, as seen above. Even though, the validation of theoretical proposal will always be a need. The mapping of fouling has been shown to be an experimental way to study the velocity field in the case of a flat membrane inserted in a plate and frame module, by comparing the fouling amount and the velocity gradient calculated from CFD [Delaunay et al., 2008]. This methodology has also been validated to discuss the shear stress in dynamic filtration with circular membrane inserted on a V-Sep vibrating module [Delaunay et al., 2008]. These experimental results are in good accordance with some NMR observations achieved on a whole spiral membrane fouled by micro-organisms leading to a biofilm (in this case the fouling layer was very thick contrary to the thickness of the irreversible deposit of proteins of the present study) [Graf von der Schulenburg et al., 2008; Creber et al., 2009].

The discussion proposes here is in the continuity of the experimental approach described in [Delaunay et al., 2008]. Considering a given distance from the permate axis (d), the fouling varies from the inlet to the outlet but it is not in a continuous trends **(Figure VII.7a)**. Generally in a first section (further called zone A) the fouling at inlet is greater than the fouling at outlet, then the fouling is roughly the same at inlet and outlet of the membrane (Zone B), finally the fouling is systematically higher at outlet than at inlet (Zone C) (**Figure VII.7b**).

From one membrane to another the size of each three zones varies as shown in **Table VII.3**.

Table VII.3: *Size (according to the distance toward the permeate collector axis, d in 10^{-3} m) of zones A, B, C (defined on **Figure VII.8b**) for each membranes. (nd = not evidenced)*

membrane	*Zone A*	*Zone B*	*Zone C*
F1C1	*0-200*	*200-1200*	*nd*
F1C2	*0-350*	*400- 900*	*950-1200*
F2C1	*0-250*	*300-1050*	*1100-1200*
F2C2	*nd*	*200-900*	*950-1200*
F3C1	*0-350*	*400-1100*	*1100-1200*
F3C2	*0-350*	*400-900*	*950-1200*

Nevertheless as first attempt we can considered that zone A corresponds to the first 300 x 10^{-3} m, zone B to the 300 x 10^{-3} - 1000 x 10^{-3} m range and zone C to the last part of the unwounded membrane in the 1000 x 10^{-3} - 1200 x 10^{-3} m range. The 3 zones (A, B, C) are schematically shown **Figure VII.8**.

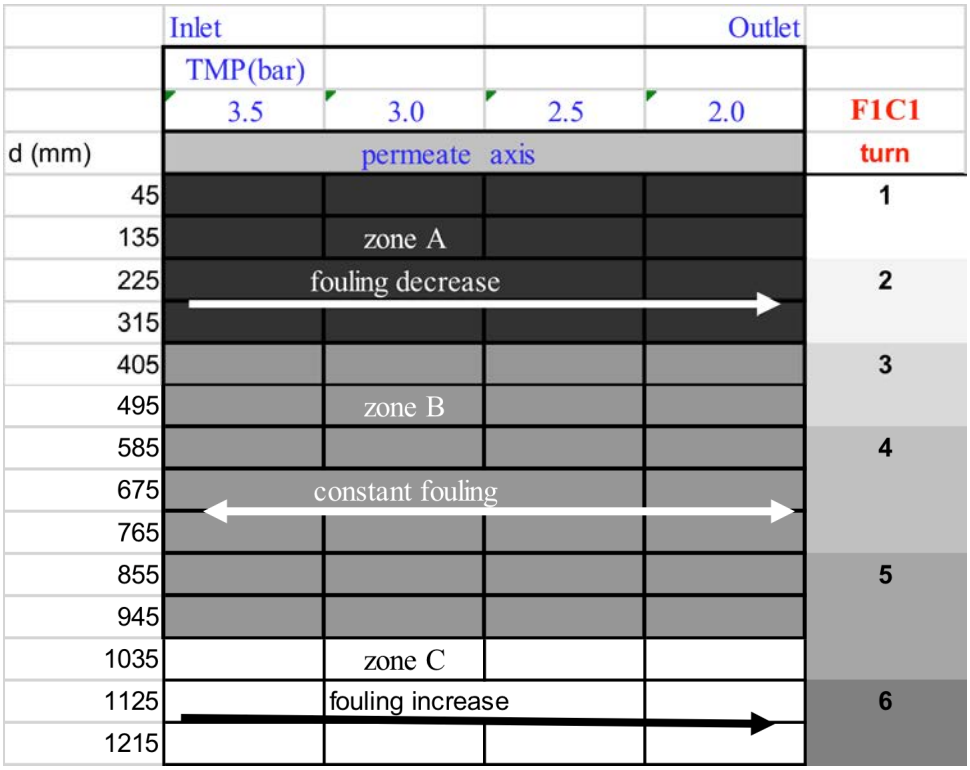


Figure VII.8: *The 3 zones A, B, C (defined Table VII.3) on a membrane sheet and variation of fouling from which is deduced variation of velocity/turbulences*

For the most inner membrane sheet (F1C1), zone A corresponds more or less to the two first turns of the membrane in the wound, zone B to the 3 and 4 turns plus part of turn number 5, whereas zone C corresponds to the last part of turn 5 and to turn 6. Similar drawn can be established for the other membrane sheets and clearly the three zone are not correlated to the upper or lower positions in the carter toward fluid arrival.

Considering that the lower the fouling is the higher velocity/turbulences are, it can be drawn that (i) in zone A, velocity/turbulences increase from inlet to outlet, (ii) in zone B, there is no significant variation of velocity/turbulences from inlet to outlet, (iii) in zone C, velocity/turbulences decrease from inlet to outlet.

III.2. Cleaning at 2 bar and 0.3 m.s^{-1}

III.2.1 Hydraulic characterization

III.2.1.1 Cleaning in place of the flat membrane

The fluxes recoveries after fouling and CIP step on the plate and frame module at critical and limiting pressures are given in **Table VII.1**.
Those recoveries of the water flux after CIP depended both on the TMP during the skim milk ultrafiltration and on the cleaning solution (**Table VII.1**).

Regardless of the cleaning efficiency of the CIP solution, the best recovery of the membrane flux is obtained for the membranes fouled at critical/threshold TMP (1.5 bar). However the hydraulic cleanliness ($J/J_0 > 90\%$) is reached only with P3-ultrasil 10. Moreover, a scale of cleaning efficiency is evidenced as NaOH is always the less efficient and P3-Ultrasil 10 the most efficient for this application.
Regardless of the efficiency scale evidenced for cleaned membranes that are fouled at 1.5 bar, the cleaning efficiency is quite similar for membranes fouled at limiting pressure. This table shows that for each given TMP and CIP solution we have the same recoveries whatever fouling is performed on the flat and spiral module.

III.2.1.2 Cleaning in place of the spiral membrane

Table VII.4 shows that the water flux recovery after cleaning with different CIP solutions is in good agreement with results on the flat membrane; the relative efficiency of the CIP solutions is evidenced for cleaning performed on the membrane fouled at critical/threshold pressure.

Table VII.4 *Evolution of the recovery of water fluxes (J/J_0) after water rinsing ($J = J_{irrev, initial}$) and after CIP ($J = J_{irrev}$) for different cleaning solutions on plate and frame module and spiral module*

TMP during fouling (bar)	CIP solution (+ water rinsing)	J/J_0 Flat membrane	J/J_0 spiral membrane
1.5 (critical)	P3-Ultrasil 53 + HCl (neutral pH)	0.78	0.83
	P3-Ultrasil 10	0.98	0.94
	NaOH	0.63	0.63
2.0 (intermediate)	P3-Ultrasil 53 + HCl	0.61	0.61
	P3-Ultrasil 53 + HNO_3 (pH 9)	-	0.80
	Realco cocktail	-	0.75
	P3-Ultrasil 10	0.87	0.84
	NaOH	0.60	0.55
3.5 (limiting)	P3-Ultrasil 53 + HCl (neutral pH)	0.57	0.62
	P3-Ultrasil 10	0.61	0.62
	NaOH	0.59	0.57
4.0 (over-limiting)	Ultrasil 53 + HCl (neutral pH)	0.53	0.59
	P3-Ultrasil 10	0.58	0.59
	NaOH	0.55	0.53

We observe that for every given TMP of fouling, we have the same fluxes recoveries for a given CIP as the experiment is realized on plate and frame module or spiral module. According to the hydraulic cleanliness, we have a good transposition of the flat geometry in the spiral one.

The hydraulic resistance of the pristine spiral membrane is $R_m = (15 \pm 2)\ 10^{12}\ m^{-1}$ and for the pristine flat membrane $R_m = (19 \pm 2)\ 10^{12}\ m^{-1}$. Membrane fouling by the skim milk is performed during 3 h at constant TMP: 1.5, 2.0 and 3.5 bar.

Regardless of the TMP (1.5, 2.0, 3.5 bar) the global fouling on the plate and frame module measured during skim milk UF is roughly the same on an hydraulic point of view as the J_{UF} to J_0 ratio is constant at 0.33 ± 0.01. Similarly, after water rinsing, the initial irreversible fouling led to a J_{rinsed} to J_0 ratio of 0.45 ± 0.05, whatever the TMP during the fouling step. The global fouling on the spiral module is slightly the same whatever is the TMP of fouling. However for each giver TMP, the value of R_f in the plate and frame module is higher than the one in the spiral module.

The initial irreversible resistance is the same when fouling is realized at critical TMP (1.5 bar) or intermediate TMP (2.0 bar), but increase when fouling is performed at limiting and over-limiting TMP. However the values of initial irreversible fouling are always higher on the plate and frame than on the spiral module. The initial irreversible resistance is the same when fouling is performed at critical TM. However the $R_{irrversible,\ initial}$ obtained are always higher on the plate and frame module than on the spiral module.

III.2.1.3 In what extend experiments with the flat membrane can be a good model for studying spiral membrane cleaning:

Whatever the membrane geometry, flat or spiral, the flux recovery is similar after the CIP step. These results are obtained as specific conditions are chosen for the flat membrane inserted in the plate and frame module, far from the high cross-flow velocity commonly used in such geometry (few $m.s^{-1}$). By both lowering the cross-flow velocity down to the average value estimated in the spiral membrane (0.3 $m.s^{-1}$) and by adding promoters of turbulence (retentate spacers) in the liquid channel of the plate and frame module suitable conditions of transposition between both geometries are proposed and checked.

Regardless the CIP solution used, the recovery of the water flux of the spiral membrane is compared to that of the flat membrane (**Figure VII.9).** The relationship is clearly proportional with a good correlation ($y = 0.99\ x$, $r^2 = 0.93$) highlighting that the flat membrane experiments are a quite good model to predict the spiral membrane behavior.

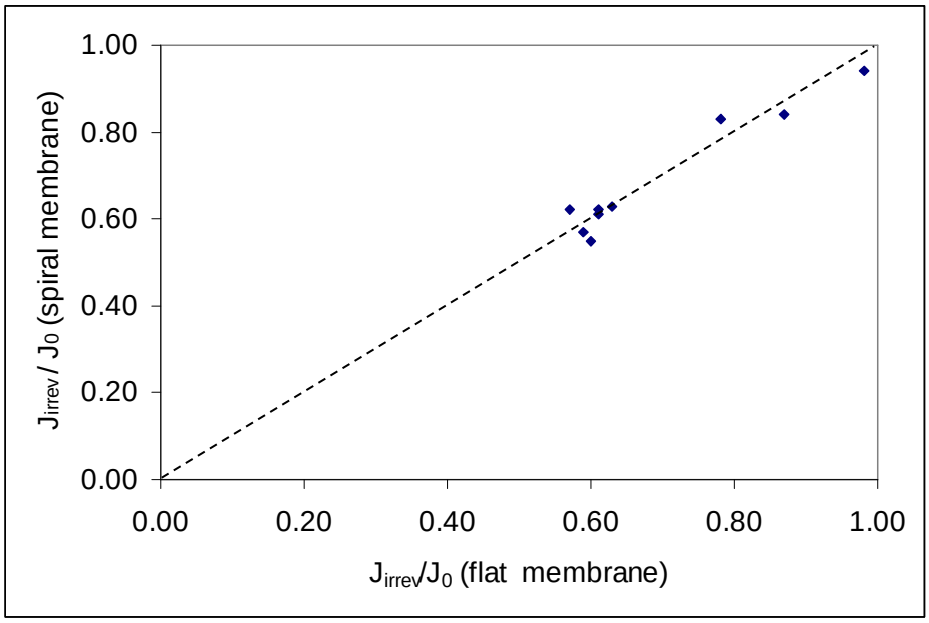


Figure VII.9 Comparison of water flux recovery with the flat and spiral membranes regardless the CIP performed.

III.2.1.4 In what extend experiments with the flat membrane can be a good model for studying spiral membrane fouling

The plate and frame module allows using two membranes on series, one in the presence of retentate and permeate spacers (**Figure VI.1 in chapter VI**) et the other one without any spacer. To be able to bring to a successful conclusion the experiments, it is necessary to proceed in advance to a conditioning of these membranes to obtain a reference for the water flux.

This conditioning consists in a cycle of compaction. After removing of preservative by rinsing in warm water, the membranes were previously conditioned by UF in deionized water during 6 h increasing gradually the TMP from 1 to 4 bar. The obtained plateau value of permeability at 50°C was further used as reference for the flux.

The absence of retentate spacer in the liquid channel entails a very fast fouling of the membrane from the first minutes of filtration; we can thus consider that we achieve almost immediately a limiting flux, which is beside very weak ($J = 23\ L.h^{-1}.m^{-2}$).

Their presence is thus a *sine qua none* condition to have a high flux and permeability and that the measure on a module plan is in agreement with that realized on a spiral module. This remark is in good agreement with the reasons of their insertion in spiral module because the velocity there is very weak: 0,3 m s^{-1}, and does not insure enough cutting at the surface of the membrane; it is them which generate the necessary turbulences to limit the fouling.

So by adding promoters of turbulences, and by decreasing the velocity of the module plan so as to be in the range of what is usually made on the module spiral, we manage to get closer to the configuration in spiral module. This allows a good transposition of what takes place on the module plan on the spiral module.

The position near the collector axis is a particular localization where the fouling is very heterogeneous from 4 to 131 µg.cm^{-2}, or on average: 37 ± 17 µg.cm^{-2} for the irreversible fouling on spiral module (**Figure VII.5).** This irreversible fouling is higher tan the one obtained on a plate and frame module, with retentate and permate spacers, for a cross flow velocity of 0.3 m.s^{-1} and a TMP varying from 1.5 to 4.0 bar, which is 21 ± 6 µg.cm^{-2} [Santos et al., 2007].

III.2.2 Kinetic of cleaning

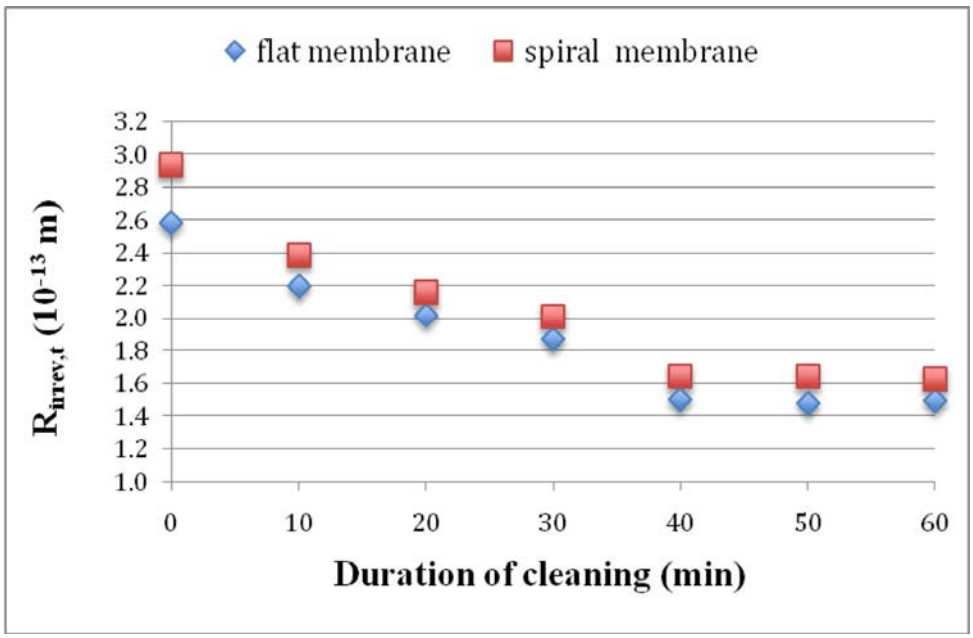
The study of the kinetics of cleaning step allows us to determine the $R_{irrev,t}$ according to the duration of cleaning. The representation of $1/R_{irrev,t}$ ration shows a curve a part of which is linear before reaching a limiting value corresponding to the maximum recovery of flux during this cleaning step (**Figure VII.10**).

Figure VII.11 shows the representation of $1/R_{irrev,\ initial}$ according to the duration of cleaning of a spiral **(Figure VII.11 a**) and flat (**Figure VII.11 b**) membrane fouled at 1.5 bar then cleaned by alkaline CIP (NaOH or Ultrasil 10) and an enzymatic CIP (Ultrasil 53 at neutral

pH). This representation shows significant differences of kinetics of cleaning observed as well on the flat membrane as on the spiral membrane (**Figure VII.11**, **Table VII.5**). The curve $1/R_{irrev,\ initial}$ is the same that the experiment is realized on the plate and frame module or on the spiral module of ultrafiltration. The hydraulic resistance of fouling decreases strongly whatever is the detergent solution.

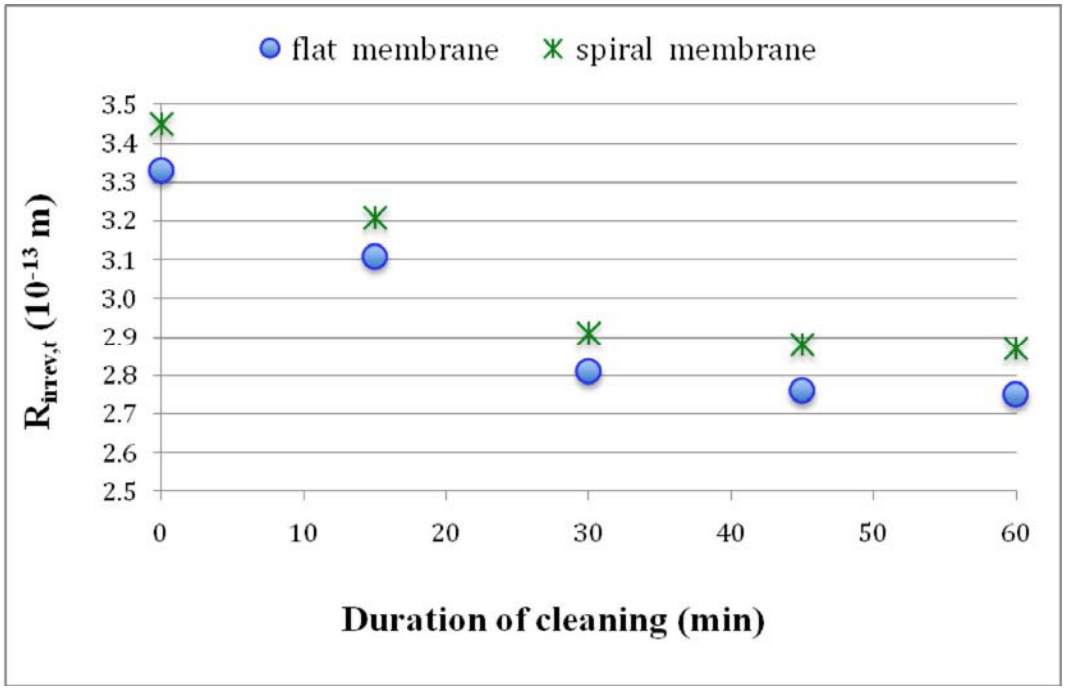
The constants of kinetic velocity are different according to solutions tested during the experiment and also depend on the pressure of fouling. Ultrasil 10, which is the most efficient CIP presents the highest constants whereas the soda being least efficient presents the most weakest values of k. Also the kinetics constants k of membranes, so flat as spiral fouled in critical pressure (1.5 bar) are higher than those of the membranes fouled in limiting pressures (**Table VII.3**). The constant k thus depends on the efficiency of the solution of cleaning as well as on the pressure to which the membrane was fouled but rests the same that the experiment was realized on the flat or on the spiral membrane.

The fluxes recoveries of membranes fouled at 1.5 (critical TMP), then cleaned by different CIP solution show that the cleaning with Ultrasil 10 is better than the others CIP solutions because the evolution curve of the global resistance of the cleaning step by ultrasil 10 shows a slope more higher than for the cleaning step by Ultrasil 53 or NaOH.

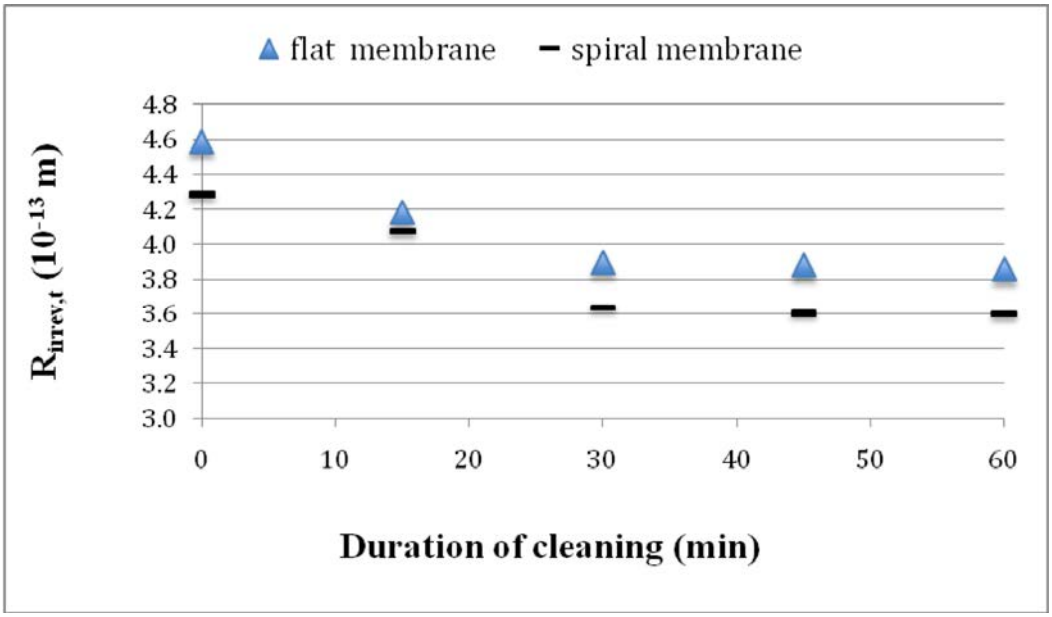


(a)

Figure VII.10 Evolution of the irreversible fouling according to the duration of cleaning by different CIP: a) Ultrasil 10 pH 12

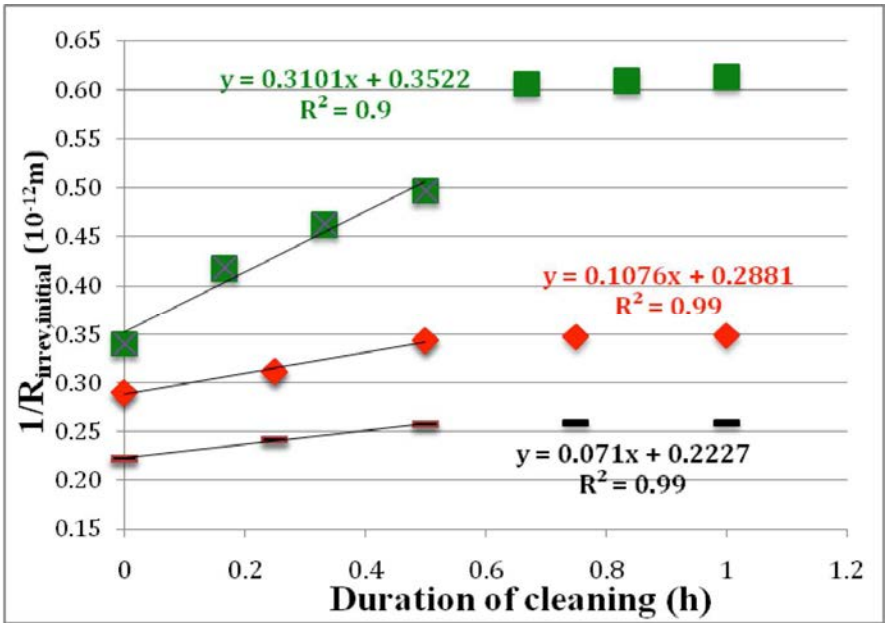


(b)

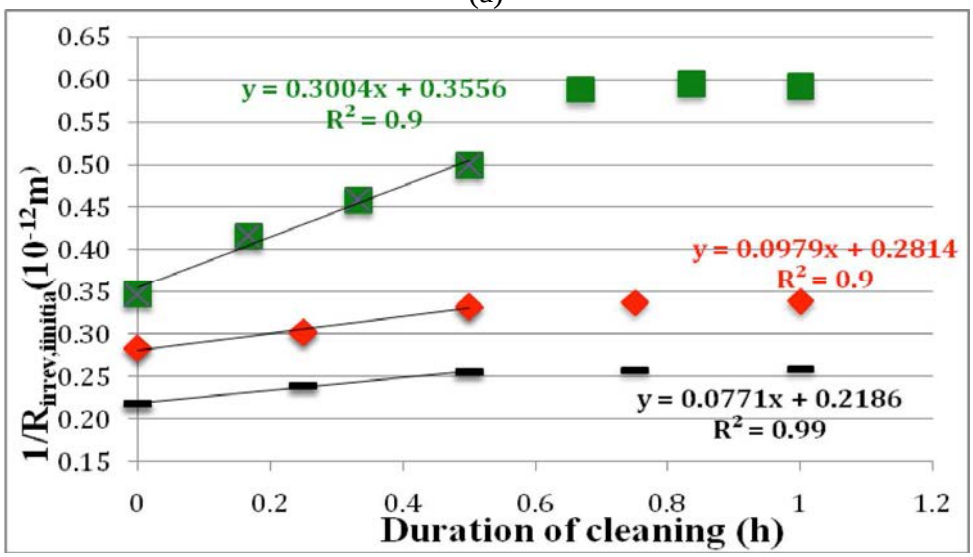


(c)

Figure VII.10 Evolution of the irreversible fouling according to the duration of cleaning by different CIP: b) Ultrasil 53 pH 7; c) NaOH pH 11.5 of the flat and spiral membrane.



(a)



(b)

Figure VII.11 *Evaluation of $1/R_{irrev,\ initial}$ ($R_{irrev,\ initial}$: hydraulic resistance of irreversible fouling due to skim milk) of a spiral (a) and flat membrane (b) fouled at 1.5 bar then cleaned by: Ultrasil 10 (■), P3-Ultrasil 53 pH 7 (◆) and NaOH (-) at 2 bar, 50°.*

Table VII.5 *Values of the constant of kinetic k according to the CIP solutions used for the cleaning of flat and spiral membranes fouled at different TMPs.*

TMP (bar)	1.5		2.0		3.5		4.0	
k (10^{-12} $m.h^{-1}$)	Spiral	Flat	Spiral	Flat	Spiral	Flat	Spiral	Flat
P3-Ultrasil 10	3.1	3.0	2.6	2.5	0.7	0.8	0.7	0.6
P3-Ultrasil 53 pH 7	1.3	1.5	0.9	1.0	0.6	0.5	0.7	0.6
P3-Utrasil 53 pH 9	-	-	1.9	-	-	-	-	-
NaOH	0.4	0.6	0.6	0.4	0.5	0.4	0.6	0.6
Realco Cocktail	-	-	2.0	-	-	-	-	-

We also observe that the maximal recovery is reached at the end of 30 min of cleaning (**Figure VII.11**). Whatever is the cleaning solution, either the pressure of fouling or the membrane (flat or spiral), a plateau is reached at the end of 30 min of cleaning showing as well as the cleaning is ended.

We could thus re-think the conditions of the cleaning step for better manage it by decreasing for example the duration of the cleaning. We could thus intend to change the conditions of cleaning by shortening the duration of the cleaning step.

IV CONCLUSION

The purpose of this work is to bring elements of answer when in the hydrodynamics in the plan module and the spiral module, to determine if this last one is good to model what crosses on the spiral pilot and to contribute so to determine the possible effects which have the various factors which act on the distribution fouling in a spiral geometry, for which there is no precise description in the bibliography.

The transposition of studies in plan module to a spiral module is not obvious considering the difference of the geometries.
However by adding promoters of turbulence in the liquid channel of the module plan and by reducing the crow flow velocity in the range of what is usual in spiral UF, we find suitable conditions of transposition between both geometries.

The flux recoveries in spiral and flat module are the same while the permeabilities of departure are very different enter the flat where they vary according to the tested sheets and the spiral membrane where they are always of the order 45 ± 5 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$.
The overall fouling and the initial irreversible fouling led to a Jrinsed to J_0 ratio measured during skim milk UF on a plate and frame module were roughly the same on an hydraulic point of view whatever the TMP during the fouling step. Whereas the initial irreversible fouling increased slightly with the TMP which was different of that we observed on the plate and frame module. The fouling is thus the result of a compromise between physico-chemistry and hydrodynamic.

These results already give some elements of answer even if it does not say to us clearly how is the circulation of the fluid in the spiral geometry. But it allows us to see that in the plate and frame module, the hydrodynamic is simplified while in the spiral module, various factors to take into account.
The autopsies of the spiral module allow entering the discussion of the origin of these differences between the plan module and the spiral module.
It so resorts that the fluid, during an ultrafiltration, circulates in a way at the moment very risky.

The quality of the fouling, which ensues from it, depends on several known factor: the compulsory pressure and the velocity of circulation of the fluid to be filtered.
However, this velocity depends on the same pressure but also on the localization in the membrane and on the permeability. The fouling thus remains rather unpredictable in term of distribution in spite of certain recurring profiles: homogeneity on the protein distribution and the gradation of concentration from the collector axis both are observed during this manipulation, and hypotheses from the effects of the pressure and the speed are discussed.

A factor remains nevertheless still unsettled: the permeability. It acts on the velocity of circulation of the fluid but could also have effects on the fouling

Acknowledgements

This study was financially supported by the “Region Bretagne” (Brittany) program DURAMEM for the PhD grant of NWD, France.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'ultrafiltration avec des membranes en PES est utilisée dans l'industrie laitière depuis 40 ans. Elle permet soit la standardisation des laits, la concentration des protéines totales du lait ou la concentration des protéines du lactosérum. Le colmatage des membranes est systématique. Pour restaurer les performances de la filtration (flux, sélectivité) et assurer la sécurité sanitaire des installations et des produits traités en IAA, il est indispensable de procéder à au moins une étape de nettoyage/désinfection quotidienne. Cette étape, représente jusqu'à 30% du temps de fonctionnement, pendant lequel l'installation est improductive, coûteuse (eau, produits chimiques, énergie, ...) et polluante. A l'heure actuelle, le nettoyage industriel est géré via des stations de nettoyage en place (NEP) qui fonctionnent sur des bases empiriques et non optimisées et est donc pressenti comme un frein pour l'utilisation massive des procédés à membranes.

Notre étude concerne l'ultrafiltration de lait écrémé par des membranes spirales en polyéthersulfone (PES) de seuil de coupure 5-10 kg mol^{-1} utilisées pour la standardisation du lait écrémé avant la fabrication fromagère. La maîtrise du nettoyage contribuera à renforcer l'installation des membranes dans des procédés de production durable, puisqu'avec la maîtrise du colmatage, elle constitue le principal verrou scientifique et technique.

L'optimisation du nettoyage nécessite la compréhension des mécanismes physico-chimiques fondamentaux qui le régissent, ainsi que la maîtrise de l'hydrodynamique de la conduite du procédé lors du nettoyage et lors de l'ultrafiltration du lait écrémé, étape à l'origine du colmatage.

Dans cette optique, nous avons réalisé une étude dynamique sur la relation entre conditions de production (pression notamment) et cohésion du dépôt colmatant. Deux conditions particulières de filtration ont donc été étudiées correspondant à des conditions dites limite ou critique/seuil, cette dernière étant considérée au plan théorique comme se rapprochant des conditions durables car minimisant le colmatage irréversible à éliminer par nettoyage chimique ou enzymatique. Nous avons ainsi montré et pour la première fois à notre connaissance, les corrélations entre conditions de production (pression, flux…) pendant l'étape de production et nettoyabilité effective de la membrane colmatée.
Nous avons montré que le colmatage global (flux relatif, J_{UF}/J_0 en cours de production) ne

dépend que très peu de la pression transmembranaire de colmatage. Dans ces conditions, à première vue, la productivité apparait meilleure si on filtre à PTM plus élevée.
Par contre, le colmatage irréversible varie avec la pression de colmatage et augmente significativement avec celle-ci ; filtrer en conditions critique/seuil permet de limiter le colmatage irréversible, cible ultérieure du nettoyage. La nettoyabilité de membranes colmatées au flux critique/seuil est meilleure que celle des membranes colmatées au flux limite et même à flux intermédiaire entre flux critique/seuil et flux limite. Ces résultats ouvrent ainsi une piste pour de nouvelles pratiques de production incluant l'étape de nettoyage dans l'approche globale du procédé.
Une transposition de ces résultats de la géométrie plane vers la géométrie spirale a été envisagée par la suite. Cette dernière même si elle n'est pas évidente compte tenu de la différence des géométries a été réalisée avec succès. En ajoutant des promoteurs de turbulence (espaceurs) dans la veine liquide du module plan et en réduisant les vitesses moyennes de recirculation dans la gamme de ce qui est usuel en UF spirale, nous trouvons des conditions de transposition convenables entre les deux géométries, et donc une ouverture vers une possible validation à l'échelle industrielle.

Une étude a été conduite par la suite afin de montrer justement comment cette transposition du module plan vers le module spiral pouvait être réalisée avec justesse. Les essais conduits ont montré finalement que le colmatage et l'efficacité du NEP résulte d'un compromis entre la physico-chimie et l'hydrodynamique. Les comparaisons d'autopsie de module spiral et plan ont permis d'étayer cette constatation mais tout en mettant en lumière des problèmes liés à l'hydrodynamique et l'hétérogénéité du matériau membranaire qui influe sur l'étape de NEP ultérieure. De cette étude, nous déduisons que la circulation du fluide en ultrafiltration reste hasardeuse, et la qualité du colmatage qui en découle dépend de plusieurs facteurs connus : pression imposée et vitesse de circulation du fluide à filtrer. Cependant cette vitesse même si elle dépend de cette même pression, dépend également de la localisation dans la membrane et de la perméabilité. Les cartographies de membranes colmatées réalisées ont montré une différence de répartition du colmatage : homogénéité sur certains profils récurrents et une certaine hétérogénéité de concentration protéique à partir de l'axe collecteur, due au fait de la vitesse de circulation qui est relativement très faible à cet endroit.
Néanmoins un facteur est encore en suspens et reste à envisager : la perméabilité. Elle agit sur la vitesse de circulation du fluide mais pourrait aussi avoir des effets sur le colmatage qui se

met en place par la suite.
La comparaison de l'hydrodynamique du plan et du spiral durant l'UF de lait écrémé réalisée à des pressions critiques et limites moyennes a montré que la nettoyabilité était meilleure lorsqu'on filtrait au flux critique, assimilé au flux seuil. Les études de colmatage ont permis de déterminer les dépôts réversibles et irréversibles quantifiés par FTIR-ATR et la nettoyabilité de ces derniers selon les conditions de production. Filtrer à flux critique réduit donc le colmatage irréversible et permet de mieux nettoyer la membrane colmatée par la suite. Ces résultats ouvrent donc une voie pour repenser les conditions de production.

Les expérimentations de NEP de membrane spirale (6.5 m^2) concernant l'utilisation de solutions de nettoyage obtenues à partir d'effluents laitiers fortement dégradés, ont été satisfaisantes et ouvrent ainsi une piste pour l'utilisation de détergents biodégradables et plus soucieux de l'environnement tout en limitant les rejets industriels.
Nous avons montré que l'UF semblait bien adaptée au traitement des effluents modèles concentrés réutilisables comme solutions alcalines de NEP de membranes spirales d'UF et que la NF semblait moins bien adaptée au traitement de ces effluents modèles concentrés car probablement trop rétentive.
Les effluents modèles ultrafiltrés (éventuellement abondés par de la soude fraîche au même pH = 11.5) ont été utilisés pour une série de 4 cycles consécutifs colmatage/nettoyage de membrane sans retraitement intermédiaire. Les résultats obtenus par ultrafiltration montrent une récupération entre 84 et 65 % du flux ce qui situe entre les meilleurs performances de NEP au même niveau que toutes les solutions biodégradables déjà testées au laboratoire et au même niveau qu'un nettoyage enzymatique à l'ultrasil 53. Ces résultats sont moins bons que ceux obtenus avec une solution fraîche d''ultrasil 10 (détergent industriel formulé, 98/99 % de récupération du flux) mais identique à celui obtenu avec une solution recyclée de ce même détergent. Dans tous les cas, les solutions proposées sont plus efficaces que NaOH seule (65% de récupération du flux). Une utilisation des produits de dégradation des NEP transposable à l'échelle industrielle pourrait être envisagée dans le but de minimiser les effluents générés et s'inscrire dans une démarche d'éco-conception de procédé.

L'étude menée dans le cadre du programme ANR - ECOPROM qui aborde dans cette partie la gestion de l'eau et du nettoyage lors d'un procédé d'obtention d'α-lactalbumine et la β-lactoglobuline à partir de lait et avec une cascade complexe d'opérations unitaires devrait

permettre de transposer les nettoyages améliorés proposés pour l'UF de lait écrémé au nettoyage de membranes d'UF similaires utilisés sur un autre fluide laitier (lactosérum concentré en protéines et acidifié par l'acide citrique). Nous avons montré qu'il était possible de rationnaliser l'étape de nettoyage des matériaux membranaires. La réflexion sur l'éco-conception a donc permis de préconiser des nouvelles pratiques de nettoyage. Nous avons démontré que l'étape à l'acide nitrique utilisée dans la séquence classique industrielle alcalin/ acide/ désinfection et qui est génératrice de nitrate, n'a aucune efficacité sur cette application pour laquelle il y a une absence de colmatage minéral. Nous avons également fait part de propositions de réutilisation des effluents qui attendent une validation industrielle.

Pour essayer d'inclure l'étape de NEP dans un procédé d'éco-conception, nous avons réalisé une étude simplifiée de l'ACV de cette étape en faisant intervenir divers scénarii.
De manière générale, le bilan réalisé sous-estime globalement les impacts faute d'une base de données suffisante sur les produits détergents (ce problème est d'ordre général et est également rencontré avec des logiciels plus sophistiqués). Il souligne qu'un axe primordial de réflexion pour la diminution de l'impact environnemental du NEP est lié non seulement à la quantité mais aussi à la qualité de l'eau utilisée.

Nous avons donc réalisé par la suite une étude paramétrique sur la qualité de l'eau. IL apparaît que lorsque nous changeons la qualité de l'eau, l'impact environnemental de l'étape de NEP diminue de manière significative. Ainsi des études systématiques sur le rôle de la qualité de l'eau sont donc nécessaires pour définir des critères précis : l'inflation de traitement conduisant, de fait, à une augmentation des impacts environnementaux. Les stratégies de réutilisation d'eau en interne au sein des usines, souvent justifiées sur des critères de coût semblent une démarche en bon accord avec les calculs simplifiés que nous avons réalisés. Bien entendu les réflexions sur la formulation des détergents sont à continuer, mais les outils disponibles actuellement ne permettent pas de quantifier les gains attendus au plan environnemental même si intuitivement, ils ne font aucun doute.

Au terme de cette première approche simplifiée, nous retenons que l'ACV apparaît donc comme une démarche pratique pour réfléchir à l'amélioration du NEP. Bien sûr, il est nécessaire pour cela d'avoir les données indispensables sur tous les entrants et sortants du système. Dans notre cas, nous avons été confrontés au manque de données notamment sur les

produits détergents mais nous avons quand même pu réaliser une ébauche de calcul simplifié qui souligne un axe de réflexion pour la diminution de l'impact environnemental du NEP.

Au terme de ces études, il apparaît que les conditions de productions influent sur la nettoyabilité ultérieure des membranes. Une piste de réflexion pour la continuité de ce travail serait d'étudier l'évolution des conditions de production, pression notamment (pression critique/limite) de membranes vieillies. Il est à noter que le NEP industriel se termine par une étape de désinfection en milieu alcalin (pH 11.5) utilisant de l'hypochlorite de sodium (NaOCl à 200 ppm en chlore total). Cette étape de désinfection a surtout pour but de terminer le NEP et est à l'origine du vieillissement des membranes en PES, véritable problématique en filtration membranaire. On pourrait donc se poser la question à savoir si les conditions de production (pression, flux) seraient les même pour une membrane colmatée. L'étude avancée du vieillissement membranaire et son incidence sur les conditions de production permettraient d'apporter des éléments de réponse sur la nettoyabilité des membranes vieillies ainsi que leur comportement en production.

Références Bibliographiques

-A-

Alvarez N. 2003, Rationalisation du nettoyage en place en industrie laitière : durée, pertes de matières, effluents *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes*, France.

Alvarez N., Gésan-Guiziou G., Daufin G., 2007, The role of surface tension of re-used caustic soda on the cleaning efficiency in dairy plants, *Int. Dairy J.* 17, 403-411.

André P., Delisle C.E., Revéret J-P., 2003, L'évaluation des impacts sur l'environnement, deuxième édition. Processus, Acteurs et Pratique pour un développement durable, *Editions Presses Internationales Polytechnique*, Québec.

-B-

Bacchin P., Si-Hassen D., Starov V., Clifton M.J., Aimar P., 2002, A unifying model for concentration polarisation gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 77-91.

Bacchin P., 2004, A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane, *J. Membr. Sci.*, 228, 237-241.

Bacchin P., Aimar P., Field R.W., 2006, Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, *J. Membr. Sci.*, 281, 42-69.

Bégoin L., 2004, Analyse de modules spiralés industriels d'ultrafiltration de fluides laitiers. Physicochimie du nettoyage de membranes en polyéthersulfone d'ultrafiltration de lait écrémé. *Thèse de l'université de Rennes 1*, France.

Bégoin L., Rabiller-Baudry M., Chaufer B., Hautbois M-C., Doneva T., 2006, Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration. *Desalination*, 192, 25-39.

Belmejdoub J., 2010, Sur l'intégrité des proteins et la valorisation des effluents pour une production durable par membrane d'ultrafiltration. Application à l'industrie laitière. *Thèse de l'Université de Rennes 1*. France.

Beril Gonder Z., Kaya Y., Vergili I., Barlas H., 2010, Optimization of filtration conditions for CIP wastewater treatment by Nanofiltration process using Taguchi approach. *Sep. Purif. Techn*. 70, 265-273.

Bilan Produit : http://www.ademe.fr/internet/bilan_produit/recup_pass.asp

Blanpain-Avet P, Maingonnat J.F., 2001, Le nettoyage et la désinfection des membranes de filtration tangentielle dans l'industrie alimentaire. *Entropie*, 242, 169-188.

Bouzid H., 2008, Rôle de la physico-chimie sur les flux limite et critiques en ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Application à des effluents laitiers modèles. Thèse *de l'Université de Rennes 1*, France.

Bouzid H., Rabiller-Baudry M., Paugam L., Rousseau F., Derriche Z., Bettahar N.E., 2008 Impact of zeta potentiel and sizes of caseins as precursors of fouling deposit on limiting and critical fluxes in spiral ultrafiltration of modified skim milk. *J. Membr. Sci*., 314, 67-75.

-C-

Causserand C., Rouaix S., Lafaille J-P., Aimar P., 2006, Degradation of polysulfone membranes due to contact with bleaching solution. *Desalination*, 199, 70-72.

Chaufer B., Delaunay D., Rabiller-Baudry M., Lutin F., 2004, Anion exchange electrodialysis membrane fouled by wine: characterization by FTIR-ATR and contact angle. Poster Euromembrane Hamburg Germany.

CMED., 1988, Notre avenir à tous, Rapport de la Commission Mondiale sur l'environnement et le développement, Québec. *Editions du Fleuve et les publications du Québec*.

Condat-Ouillon C., 1995, Etude du comportement des constituants laitiers en milieu fortement sodique et leurs interactions en filtration sur membrane : application à la régénération par filtration tangentielle des solutions alcalines de NEP de l'industrie laitière *Thèse de l' Institut National Polytechnique de Toulouse*, France.

Creber S.A., Pintelon T.R.R., Johns M.L., 2009, Quantification of the velocity acceleration factor for colloidal transport in porous media using NMR, J. Colloid Interface Sci., 339, 168–174.

Creber S.A., Pintelon, T.R.R., Graf von der Schulenburg D.A.W., Vrouwenvelder J.S., van Loosdrecht M.C.M., Johns M.L., 2010, Magnetic resonance imaging and 3D simulation studies of biofilm accumulation and cleaning on reverse osmosis membranes, Food Bioproducts Process., 88, 401–408.

-D-

Danis P., 2003, Dessalement de l'eau de mer, *Techniques de l'Ingénieur,* J2700, 15 pages.

Daufin G., Aimar P., 1998, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. *Collection Sciences et Techniques Agro-alimentaires*, Ed. Technique et Documentation – Lavoisier, Paris, France.

Degrémont L., 1994, Le réacteur à membrane, *Industrie Alimentaire Agriculture*. 620-625.

Delaunay D., 2007, Nettoyage éco-efficace de membranes planes et spirales d'ultrafiltratin de lait écrémé. Approches physico-chimiques et hydrodynamiques concertées. *Thèse de l'Université de Rennes 1*, France.

Delaunay D., Rabiller-Baudry M., Gozalvez-Zafrilla J.M., Balannec B., Frappart M., Paugam L., 2008, Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation. *Chem. Eng. Process*., 47,1106-1117.

Diagne N.W., Rabiller-Baudry M., Paugam L., 2012, On the actual cleanability of polyethersulfone membrane fouled by proteins at critical or limiting, J. Membr. Sci., 425, 40-47.

Doulia D., Gekas V., Trägardh G., 1992, Interaction behaviour in ultrafiltration of non-ionic surfactants. Part 1. Flux behaviour, *J. Membr. Sci.*, 69, 251-258.

Dresch M. 1998, Procédés à membrane de régénération des solutions de nettoyage de l'industrie laitière. *Thèse de l'*Ecole Nationale d'Agronomie de Rennes, France.

Dresch M., Daufin G., Chaufer B., 1999, Membrane processes for the recovery of dairy cleaning-in-place solutions. *Lait*, 79, 245-259.

Dresch M., Daufin G., Chaufer B., 2001, Integrated membrane regeneration process for dairy cleaning-in-place. *Sep. Purif. Techn.*, (22-23) (181-191).

-E-

Engasser J.M., 2012, Analyse de Cycle de vie – Applications aux bioproduits. Cours de master 2 recherche BANT de l'Institut National Polytechnique de Lorraine – Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (INPL-ENSAIAI), France. http://tice.inpl-nancy.fr/modules/unit/acv-bioproduits/co/ACV BIOPRODUITS_web.html

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

Ettori A., 2011, Vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse. Thèse de l'Université de Toulouse III-Paul Sabatier, France.

-F-

Fernandez P., Riera F.A., Alvarez R., Alvarez S., 2010, Nanofiltration regeneration of contaminated single-phase detergents used in the dairy industry. *J. Food Eng.,* 97, 319-328.

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

Field R.W., Pearce G.K., 2011, critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications, Adv. Colloïd Interface Sci., 64, 31-42.

FIL-IDF, 2009, Environmental/Ecological Impact of the dairy sectors: literature review on dairy products for an inventory of key issues list of environmental initiatives and influences on the dairy sector, Bulletin of the international dairy federation, 436, 1.

-G-

Gavach M., 2010, Détoxification de condensats de distillerie par osmose inverse, échange d'ions et leur combinaison. Application au recyclage en fermentation alcoolique. *Thèse de l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement* (AgroParis Tech), France.

Gaudichet-Maurin E., 2005, Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau. *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*, Paris, France.

Gaudichet-Maurin E., Thominette F., 2006, Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. *J. Membr. Sci*., 282, 198–204.

Gésan-Guiziou G., Boyaval E., Daufin G., 1999, Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition. *J. Membr. Sci*., 158, 211–222.

Gésan-Guiziou G., Boyaval E., Daufin G., 2002, Nanofiltration for the recovery of caustic cleaning in place solutions: robustness towards large variations of composition. J. of Dairy Res., 69, 633-643.

Gésan-Guiziou G., Alvarez N., Jacob D., Daufin G., 2007, Cleaning-in-place coupled with membrane regeneration for re-using caustic soda solutions, *Sep. and Purif. Technol.*, 54, 329-339.

Graf von der Schulenburg, D.A., Vrouwenvelder J.S., Creber S.A., van Loosdrecht M.S.N., Johns, M.L., 2008, Nuclear magnetic resonance microscopy studies of membrane biofouling, J. Membr. Sci., 323, 37–44.

Gu Y., Li D., Cheng P., 1997, A novel contact angle measurement technique by analysis of capillary rise profile around a cylinder (ACRPAC). *Colloids and Surfaces A*dv., 122, 135-149.

-H-

Henck M.A., 1993, Recycling of caustic cleaning solutions used cross-flow filtration in the dairy industry. *Thèse de doctorat de l'université de Zurich*, Suisse.

-I-

International Dairy Federation., 1993, Corrosion prevention; Environmental influence of

chemical. Bulletin No 288, 17-31.

-J-

Jolliet O., Margni M., Charles R., Humbert S., Payet J., Rebitzer G., Rosenbaum R., 2003, IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology, *Int. J. LCA*, 10 (6), 324-330.

Jung B., Yoon J.K., Kim B., Rhee H.W., 2004, Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes. *J. Membr. Sci*., 243, 45–57.

-K-

Kaplan M.C., Jégou A., Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Michalsky M.C., 2002, Adsorption of lysozyme on membrane material and cleaning with non-ionic surfactant characterized through contact angle measurements. *Desalination*., 146, 149-154.

Kaya Y., Barlas H., Arayici S., 2009, Nanofiltration of cleaning-in-place (CIP) wastewater in a detergent plant: effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behaviour. *Sep. Purif. Technol.*, 65, 117-129.

Kuyuncu I., Turan M., Topacik D., 2000, Ates A. Application of low pressure nanofiltration membranes for the recovery and reuse of dairy industry effluents. *Water Sci. Techn*. 40, 213-241.

-L-

Lebordais D., 2012, Cartographies des dépôts protéiques par analyse infrarouge du colmatage d’une membrane spirale en PES après ultrafiltration de lait écrémé UHT. Rapport de stage de DUT, CIP-ISCR, IUT de Rennes, France.

Le-Clech P., Chen V., Fane T., 2006, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J. Membr. Sci.*, 284, 17–53.

Lepéroux C., Rabiller-Baudry M., 2012, Coupling UF and micro-waves to accelerate ageing of PES membrane by sodium hypochlorite: A lab scale methodology allowing preparation of aged membrane similar to long term aged membrane obtained at industrial scale. Poster Euromembrane, September 23-27, 2012, London, UK.

Lerouge L., 2006, Détermination du caractère hydrophile/hydrophobe de films et membranes par la mesure de l'angle de contact. Stage Master2, Chimie du solide et des matériaux, CIP-ISCR, *Université Rennes1*, France.

Lv C., Su Y., Wang Y., Ma X., Sun Q., Jiang Z., 2007, Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127. *J. Membr. Sci*. 294, 68–74.

-M-

Ma X., Su Y., Sun Q., Wang Y., Jiang Z., 2007, Enhancing the antifouling property of polyéthersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly (vinyl alcohol). *J. Membr. Sci*., 300, 71-78.

Madaeni S.S., Fane A.G., Wiley D.E., 1999, Factors influencing critical flux in membrane filtration of activated sludge. *J. Chem. Techn. and Biotechn*., 74, 198–204.

Manttari M., Nyström M., 2000, Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from paper industry. *J. Membr. Sci*., 170, 257-273.

Maubois L., Mocquet G., Vassal L., 1969, Procédé de traitement du lait et des sous-produits laitiers, Brevet français n°2052121.

Mawson A.J., 1997, Regeneration of cleaning and processing solutions using membranes

technologies. *Food Sci. Technol.*, 8, 7-13.

Michaels A.S., 1968, New separation technique for the process industries, *Chem. Eng. Process.* 64, 31-43.

Milman N, Yoon JK, Hickey AJ, Burgess DJ., 1993, Comparison of contact angle measurements by three methods. *Colloids and Surfaces B.*, 5, 315-321.

-N-

Norme ISO 14062, 2002, Management environnemental – Intégration des aspects environnementaux dans la conception et le développement de produit.

Norme ISO 14040, 2006, Management environnemental – Analyse de cycle de vie – principes et cadre.

Nyström M., Zhu H., 1997, Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods. J. Membr. Sci. 131, 195-205.

-O-

Omont S., Froelich D., Osset P., Thueux F., Rabiller-Baudry M., Beudon D., Tregret L., Buson C., Auffret D., Gesan-Guiziou G., 2010, Eco-design of cascade membrane processes for the preparation of milk protein fractions: Approach and LCA results, Proceeding of Life Cycle Analysis Food Conference 2010, (8 pages), September 22-24, Bari, Italy.

Omont S. Froelich D., 2011, Analyse de Cycle de Vie de procédés de séparation des constituants du lait par filtration membranaire, rapport intermédiaire du programme ANR-PNRA-ECOPROM, (01/2007 - 01/2010).

Omont S. Froelich D., Gésan-Guiziou G., Rabiller-Baudry M., Thueux F., Beudon D., Tregret

L., Buson C., Auffret D., 2012, Comparison of ilk protein separation processes by Life Cycle Analysis: chromatography vs filtration, Poster at Euromembrane 2012, 23-27 September, London, UK.

-P-

Palacio L., Calvo J.I., Pradanos P., Hernandez A., Väisaänen P., Nyström M., 1999, Contact angles and external protein adsorption onto UF membranes. *J. Membr. Sci*., 152, 189-201.

Paugam L., Delaunay D., Rabiller-Baudry M., 2012, Skim Milk Ultrafiltration with a PES Membrane: Effect of Milk Thermal Pretreatment and Concentration on the Irreversible Fouling, Procedia Eng., (Euromembrane Conference 2012), 44, 2038 – 2040.

Paugam L., Delaunay D., Diagne N.W., Rabiller-Baudry M., 2013, Cleaning of skim milk PES ultrafiltration: On the real effect of nitric acid step. J. Membr. Sci., 428, 275-280.

Pihlajamäki A., Väisänen P., Nyström M., 1998, Characterization of clean and fouled polymeric ultrafiltration membranes by Fourier transform IR spectroscopy–attenuated total reflection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*., 138, 323–333.

Porter M.C., 1972, Concentration Polarisation with Membrane Ultrafiltration. Ind. Eng. Chem. Res., 11, 234-245.

-R-

Rabiller-Baudry M., Le Maux M., Chaufer B., Bégoin L., 2002, Characterization of cleaned and fouled membrane by ATR--FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane. *Desalination*. 146, 123-128.

Rabiller-Baudry M., Gésan-Guiziou G., Roldan-Calbo D., Beaulieu S., Michel F., 2005, Limiting flux in skimmed milk ultrafiltration: impact of electrostatic repulsion due to casein micelles, *Desalination*, 175, 49-59.

Rabiller-Baudry M., Bégoin L., Delaunay D., Paugam L., Chaufer B., 2008 a, A dual approach of membrane cleaning based on physico-chemistry and hydrodynamics. Application to PES membrane of dairy industry. *Chem. Eng. Process*., 47, 267-275.

Rabiller-Baudry M., Delaunay D., Paugam L., Pihlajamäki A., Nyström M., 2008 b, Chapter "Complementary characterizations by streaming potential and FTIR-ATR of surface of virgin and fouled PES ultrafiltration membrane: What kind of information on fouling occurrence?", in: Szymczyk A. (Ed.), Surface Electrical Phenomena in Membranes and Microchannels ; Transworld Research Network Editions, Kerala, India..

Rabiller-Baudry M., Bouzid H., Chaufer B., Paugam L., Delaunay D., Mekmene O., Ahmad S., Gaucheron F., 2009, On the origin of flux dependence in pH-modified skim milk filtration. Dairy Sci. Technol., 89, 363-385.

Rabiller-Baudry M., Delaunay D., Le Cam A., Belmejdoub J., Diagne N.W., Paugam L., 2010, On the use of degradation products of milk and vegetal oils for bio-cleaning of PES membrane fouled by milk proteins. Proceeding of the Fouling and Cleaning in food processing, Conference, March 22-24, Cambridge, UK, 279-286.

Rabiller-Baudry M., 2011 « Introduction aux procédés à membranes : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse», Cours de Master 2 de Chimie et Microbiologie de l'Eau de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR).

Rabiller-Baudry M., 2012, « Introduction à l'ACV et à l'éco-conception de procédés», Cours de Licence professionnelle Production Industrielle, IUT de Rennes -

Rabiller-Baudry M., Gouttefangeas F., Le Lannic J. and Rabiller P., 2012 a, « Coupling of SEM_EDX and FTIR-ATR to (quantitatively) investigate organic on porous organic composite membranes » in A current microscopy contributions to advances in science and technology, Ed. A-Méedez-Vilas, Formatex, Badajoz, Spain.

Rabiller-Baudry M., Gésan-Guiziou G., Causserand C., éditrices, 2012 b, « Le nettoyage des équipements à membrane : une étape clef dans la production durable. Applications : Fluides alimentaires, eau potables, eaux usées» dans Cahiers du Club Français des Membranes n°5. Aix en Provence, France.

Rabiller-Baudry, C. Leperoux, D. Delaunay, H. Diallo, L. Paquin, 2014, On the use of microwaves to accelerate ageing of an ultrafiltration PES membrane by sodium hypochlorite to obtain similar ageing state to that obtained for membranes working at industrial scale, *Filtration* 14(1), 38-48.

Rahimi M, Madaeni S.S., Abolhasani M., Alsairafi A.A., 2009, CFD and experimental studies of fouling of a microfiltration membrane, Chem. Eng. Process., 48, 1405–1413.

Rouaix S., 2005, Caractérisation et étude du vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration. *Thèse de l'université Paul Sabatier,* Toulouse, France.

Rouaix S., Causserand C., Aimar P., 2006, Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties. *J. Membr. Sci*., 277, 137-147.

-S-

Sage M., 2005, Valorisation des composants des eaux de procédés de l'industrie laitière en méthanisation et dénitrification. *Thèse de doctorat ENSAR,* Rennes, France.

Santos J.L.C., Geraldes V., Velizarov S., Crespo J.G., 2007, Investigation of flow patterns and mass transfer in membrane module channels filled with flow-aligned spacers using computational fluid dynamics (CFD), *J. Membr. Sci.*, 305, 103–117.

Schwing J., Wiley D.E., Fletcher D.F., 2002, A CFD study of unsteady flow in narrow spacer-filled channels for spiral-wound membrane modules, Desalination, 146, 195-201.

Sionkowska A., Wisniewski M., Skopinska J., Vicini S., Marsano E., 2005, The influence of UV irradiation on the mechanical properties of chitosan/poly (vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 261-267.

D'Souza N.M., Mawson A.J., 2005, Membrane cleaning in the dairy industry: a review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 45, 125-134.

-T-

Tondeur D., 1993, Science des séparations : Progrès, enjeux, obstacles, Génie des procédés, *Ed. Technique et Documentation – Lavoisier*, Paris, France.

-V-

Väisänen P., Bird M.R., Nyström M., 2002, Treatment of UF membranes with simple and formulated cleaning agents, *Trans. IChemE*, 80, 98-108.

Van Oss CJ., 1996, Forces Interfaciales en Milieux Aqueux *Masson*.

Vourch M., 2004, Traitement d'eaux de procédés de laiterie : production d'eau réutilisable par opérations à membranes. *Thèse de l'université de Rennes 1*, France.

Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G., 2005, Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. Desalination, 172, 245-256.

Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G., 2008, Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmoses for water reuse. *Desalination*, 219, 190-202.

Vrouwenvelder J.S., Graf von der Schulenburg D.A., Kruithof J.C., Johns M.L., van Loosdrecht M.C.M., 2009, Biofouling of spiral wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: a feed spacer problem, Water Research, 43, 583–594.

Vrouwenvelder J.S., Picioreanub C., Kruithofa J.C., van Loosdrechtb M.C.M., 2010,

Biofouling in spiral wound membrane systems: Three-dimensional CFD model based evaluation of experimental data, J. Membr. Sci., 346, 71–85.

-W-

Wei C.H., Huang X. Ben Aim R., Yamamoto K., Amy G., 2011, Critical flux and chemical cleaning-in-place during long-term operation of a pilot-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Water Res.*, 45, 863-871.

Wu D., Howell J.A., Field R.W., 1999, Critical flux measurement for model colloids. J. Membr. Sci., 152, 89-98.

-Y-

Yadav K., Morison K.R., 2010, Effects of hypochlorite exposure on flux through polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Food and Bioproducts Process*, 88, 419 - 424.

Youravong W., Grandison A.S., Lewis M.J., 2002, The effect of physico-chemical changes on critical flux of skimmed milk ultrafiltration. *Songklanakarin J. Sci. Techn., 81*, 303-308

Youravong W., Grandison A.S., Lewis M.J., 2003, The effect of hydrodynamic and physico-chemical change on critical flux of skimmed milk ultrafiltration, *Songklanakarin J. Sci. Techno.*, 24, 929-93.

-Z-

Zhu M., Nyström M., 1998, Cleaned results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects., 138,309-321

Résumé

Le nettoyage en place des membranes en industrie agro-alimentaire est une opération cruciale qui, outre les exigences de sécurité sanitaire des installations et des produits traités doit permettre de restaurer les performances de la filtration (flux, sélectivité) en éliminant le colmatage formé pendant l'étape de production. Malheureusement, cette étape repose encore sur des bases empiriques et non optimisées. A cause d'un manque de notions fondamentales, elle est encore pressentie comme un frein à l'utilisation massive des procédés membranaires. Une démarche originale a été menée dans le cadre de cette thèse incluant la réflexion sur l'incidence des paramètres hydrodynamiques des conditions de production sur la cohésion du dépôt colmatant et plus particulièrement de sa fraction irréversible dont la nettoyabilité est étudiée. Pour fonder cette démarche, une étude comparée du colmatage et du nettoyage au flux limite et au flux critique a été réalisée en intégrant le rôle de la physico-chimie et de l'hydrodynamique pendant la phase de production. Cette étude s'inscrit dans un cadre d'éco-conception de procédé, avec une analyse de cycle de vie réalisée afin d'estimer l'impact environnement de l'étape de nettoyage via divers scénarios simplifiés.

Mots-clés : membranes PES, ultrafiltration, lait écrémé, colmatage, protéines, flux limite, flux critique, physico-chimie, nettoyage, vieillissement matériau membranaire, hydrodynamique, éco-conception, Analyse de cycle de vie, FTIR-ATR, angle de contact

Abstract

Cleaning in food industry is a crucial operation which, besides the requirements of sanitary safety of the installations and the treated products allows to restore the performances of the filtration (flux, selectivity) by eliminating the irreversible fouling formed during the production step. Unfortunately, this cleaning step still rests on empirical and not optimized bases. Because of a lack of fundamental notions, it is still anticipated as a brake in the massive use of the membrane processes. An original approach is led within the framework of this thesis including the reflexion on the incidence of the hydrodynamics parameters of the conditions of production on the cohesion of the fouling deposit and more particularly its irreversible fraction wich this cleanability is studied. To establish this approach, a study compared by the fouling and by the cleaning with the limiting flux and with the critical flux is realized by integrating the role of the physico-chemistry and the hydrodynamics during the production step. This study joins in a frame of eco-design of process, with an analysis of life cycle realized to estimate the environnemental impact of the cleaning step by diverse scenarios.

Mots-clés : PES membranes, ultrafiltration, skim milk, fouling, proteins, limiting flux, critical flux, physico-chemistry, cleaning, membrane ageing, hydrodynamic, eco-design, Life Cycle , vie, FTIR-ATR, contact angle.