

MONTPELLIER SUPAGRO
CENTRE INTERNATIONAL D'ÉTUDES SUPÉRIEURES EN
SCIENCES AGRONOMIQUES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE MONTPELLIER SUPAGRO

Discipline : Génie des procédés

École doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments

Présentée et soutenue publiquement

Par

Mady CISSE

Le 17 décembre 2010

**COUPLAGE DE PROCÉDÉS MEMBRANAIRES POUR LA
PRODUCTION D'EXTRAITS ANTHOCYANIQUES :
APPLICATION À L'*HIBISCUS SABDARIFFA***

JURY

Mme Marie-Laure LAMELOISE	Professeur, AgroParisTech Massy	Rapporteur
M. Pascal DHULSTER	Professeur, Université Lille 1	Rapporteur
M. Marie-Pierre BELLEVILLE	Maître de conférences, Univ. Montpellier II	Examinateur
M. Max REYNES	Chercheur CIRAD, Montpellier	Examinateur
M. manuel DORNIER	Professeur, Montpellier SupAgro	Dir. de thèse

*A Feu El Hadji Mamadou Ady NIASSE,
A mon Père El Hadji Daouda CISSE,
A ma Mère Adja Adama DIOUF CISSE,
A mes Frères et Sœurs CISSE,
A ma chère épouse Astou Mbacké SECK CISSE,
A mes chers enfants Papa Daouda et Mamam Adam,*

VOTRE SERVITEUR VOUS REND HOMMAGE.

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche n'est pas l'apanage d'un seul homme, bien qu'il serve maintenant à n'en couronner qu'un seul. De nombreuses personnes y ont participé apportant leur pierre à ce que je considère comme une œuvre collective. C'est la raison pour laquelle, au bout de trois ans, malgré mes occupations professionnelles, j'ai pu mener à bien, je l'espère, ce travail de recherche dans des conditions plus ou moins favorables selon le lieu de travail.

J'adresse mes chaleureux remerciements et toute ma grande reconnaissance à Monsieur Max Reynes, Directeur de l'UMR Qualisud du CIRAD pour m'avoir accueilli au sein de sa structure. M. Reynes m'a toujours soutenu pour que je puisse mener ce travail de recherche dans les meilleures conditions possibles. Ces remerciements s'adressent également aux Professeurs Abdou Salam Sall, El Hadji Habib Ngom et Mamadou Adj.

J'exprime toute ma reconnaissance à Manuel Dornier, Professeur à Montpellier SUPAGRO pour avoir assuré la direction de cette thèse. Depuis 10 ans il ne cesse de me former pas à pas, de me transmettre tout son savoir. Il m'a conseillé tout au long de ces années de recherche avec beaucoup de rigueur, de responsabilité, et de patience. J'ai pu compter sur ses conseils, son encouragement. Son éternelle disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée ont été mes plus grands atouts. Je lui exprime ma sincère gratitude. Il a supervisé au quotidien ce travail. Ses encouragements fréquents et son engagement toujours enthousiaste ont été une grande source d'inspiration, de motivation et d'enrichissement. M. Dornier sachez que c'est un honneur de travailler avec vous et je suis fier d'être officiellement votre premier Doctorant.

Je tiens à remercier M. Oumar SOCK, Recteur de l'Université de Ziguinchor, pour son encadrement. Il m'a conseillé tout au long de ces années de recherche avec beaucoup de rigueur, de responsabilité, et de patience. Je lui exprime ma sincère gratitude. Ses sincères remerciements s'adressent également aux Professeurs Mama SAKHO et Codou MAR GUEYE. Ces trois constituent le cœur de l'équipe ESP.

Je remercie également M. Fabrice VAILLANT, HDR et chercheur du CIRAD basé au CITA au Costa Rica. Malgré la distance qui nous séparent, j'ai toujours pu compter sur ses conseils pertinents. Sa disponibilité et sa forte implication dans l'exploitation des résultats et la rédaction des publications ont été d'un apport inestimable. Il a été l'un des initiateurs de cette thèse. Ses remerciements s'adressent également à M. Dominique PALLET, Chercheur au CIRAD et à M. Philippe BOHUON, Maître de Conférences à Montpellier SupAgro.

Je tiens à remercier Mme Marie-Laure LAMELOISE et Mr Pascal DHULSTER d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Je remercie également Mme Marie-Pierre BELLEVILLE pour sa participation à son examen.

Mes vifs remerciements à l'endroit du personnel technique de l'UMR en particulier à FEU Daniel Dijoux, Pascaline Alter, Sonia Bouquet, Julien Ricci, Gilles Morel Jean-Paul Fleuriot, Pierre Pruvost et Denis Gounelle pour leur appui technique sans faille. Vous étiez un des maillons essentiels de ce travail.

J'adresse également toute ma reconnaissance aux différentes assistantes de l'UMR Qualisud en particulier Nadine LOPEZ, Jocelyne RENDA, Marie-Pierre OBEDE.

Je remercie vivement toute l'équipe de l'UMR Qualisud du CIRAD pour leur disponibilité, leur assistance technique, pour l'ambiance sympathique qui règne au sein du groupe. Cette équipe donne une image positive de l'entente entre les populations du monde avec ces jeunes chercheurs multinationaux.

Je tiens à remercier tout mes frères, amis et collègues doctorants en particulier Doudjo SORO, Ibrahima CISSE, Mohamed CISSE, Fernando PINTO DE ABREU, Joseph BASSAMA Je garderai d'eux le souvenir de discussions très enrichissantes et amusantes.

Je tiens à remercier le département Génie Chimique et Biologie Appliquée de l'ESP. Chers Professeurs, chers collègues enseignants, chers collègues techniques et administratifs, chers étudiants, je vous dis DIEURE DIEUF.

Je désire également associer à ce travail de recherche, les étudiants stagiaires qui ont largement contribué à sa réalisation. Votre apport a été de qualité et j'ai beaucoup appris avec vous.

Finalement, lors de la réalisation de cette thèse entre la France et le Sénégal j'ai eu l'opportunité de faire la connaissance de nombreuses personnes dont certaines demeurent des amis.

COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS

PUBLICATIONS

Cisse M., Dornier M., Sakho M., Diop C.M., ReyneS M., Sock O (**2009**). La production de bissap (*Hibiscus sabdariffa*) au Sénégal *Fruits*, vol. 64, p. 111–124

Cisse M., Dornier M., Sakho M., Ndiaye A., Reynes M., Sock O(**2009**) Le bissap (*Hibiscus sabdariffa L.*) : composition et principales utilisations *Fruits*, vol. 64, (3) p. 179–193

Cisse M., Vaillant F., Acosta O., Dhuique-Mayer C., and DornieR M (**2009**). Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins from Blood Orange, Blackberry, and Roselle Using the Arrhenius, Eyring, and Ball Models. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 6285–6291

Cisse M., Vaillant F., Kane A.,Ndiaye O., Dornier M., 2012. Impact of the extraction procedure on the kinetics of anthocyanin and colour degradation of roselle extracts during storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **92**, 1214–1221.

Cisse M., Bohuon P. , Kane C., Sakho M. , Sock O., Dornier M. Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling. *Journal of Food Engineering*, **109**, 1, 16-21.

Cisse M., Vaillant F., Soro D., Reynes M., Dornier M. Crossflow microfiltration for the cold stabilization of roselle (*Hibiscus sabdariffa L.*) extract. *Journal of Food Engineering*, **106**, 20-27.

Cisse M., Dornier M., Vaillant F. Selecting Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes to Concentrate Anthocyanins from Roselle Extract (*Hibiscus sabdariffa L.*). *Food Research International*, **44**, 9, 2607-2614.

Cisse M., Vaillant F., Bouquet S. Pallet D., Lutin Florence, Dornier M. Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **12**, 352-360.

CONGRÈS

Cisse M., Sakho M., Ayessou N. Diop C.M., Diawara B., Dornier M. Production d'extrait anthocyanique d'*Hibiscus sabdariffa* par évaporation osmotique. Journées scientifiques du réseau de chercheurs « Génie des Procédés Appliqué à l'Agroalimentaire » 17 / 18 juin 2010, Québec, Canada

Cisse M, Sakho M., Diop C.M., Pallet D., Dornier M., SOCK O. (**2009**). Purification et concentration d'un extrait d'*hibiscus sabdariffa* riche en anthocyanes par des techniques membranaires 12^{èmes} Journées Annuelles du 10 au 15 août **2009** Société Ouest-Africaine de Chimie (SOACHIM) Yamoussoukro, Côte d'Ivoire

Cisse M, Dornier M, Pallet D,, Reynes M. (**2009**) Concentration of roselle (*Hibiscus sabdariffa* l.) extract rich in anthocyanins by nanofiltration EFFoST Conference – New Challenges in Food Preservation 11th – 13th November **2009** Budapest, Hongrie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
SYNTÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1. LA PRODUCTION DU BISSAP (<i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>) AU SÉNÉGAL	4
PUBLICATION N° 1	4
2. LE BISSAP (<i>HIBISCUS SABDARIFFA L.</i>) : COMPOSITION ET PRINCIPALES UTILISATIONS	19
PUBLICATION N°2	19
3. EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE DE MOLÉCULES ACTIVES	35
3.1. <i>Définition</i>	35
3.2. <i>Mécanismes de l'extraction solide-liquide</i>	37
3.3. <i>Cinétiques de l'extraction solide-liquide : cas d'une opération en batch</i>	37
3.4. <i>Facteurs influençant les performances de l'extraction solide-liquide</i>	39
3.5. <i>Performances de l'extraction solide-liquide</i>	41
3.6. <i>Rendement</i>	41
3.7. <i>Sélectivité</i>	42
4. LES PROCÉDÉS BAROMEMBRANAIRES	43
4.1. <i>Généralités sur les procédés baromembranaires</i>	45
4.2. <i>Microfiltration tangentielle des jus de fruits</i>	54
4.3. <i>Ultrafiltration</i>	60
4.4. <i>Nanofiltration</i>	62
5. L'ÉVAPORATION OSMOTIQUE	70
5.1. <i>Principes fondamentaux</i>	70
5.2. <i>Variables du procédé</i>	71
5.3. <i>Intérêts et limites du procédé</i>	77
5.4. <i>Applications</i>	78
MATÉRIEL ET MÉTHODES	82
1. MATÉRIEL VÉGÉTAL ET PRÉPARATION DES EXTRAITS	82
2. CARACTÉRISATION DES CALICES, EXTRAITS ET CONCENTRÉS	82
2.1. <i>Dosage de la vitamine C par chromatographie liquide haute performance (CLHP)</i>	82
2.2. <i>Dosage des polyphénols totaux</i>	84
2.3. <i>Dosage des anthocyanes totaux</i>	84
2.4. <i>Détermination du pouvoir antioxydant par la méthode ORAC</i>	85
2.5. <i>Dosage des acides organiques</i>	86
2.6. <i>Dosage des sucres</i>	86
2.7. <i>Analyses des éléments minéraux des calices d'Hibiscus sabdariffa</i>	86
2.8. <i>Détermination de la teneur en azote total</i>	87
2.9. <i>Détermination du matériel insoluble dans l'alcool</i>	87
2.10. <i>Analyses des composés d'arôme par SPME</i>	87
2.11. <i>Analyses microbiologiques</i>	89
2.12. <i>Analyses sensorielles</i>	90
3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES ANTHOCYANES D' <i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>	91
3.1. <i>Dispositif expérimental</i>	91
3.2. <i>Exploitation des résultats</i>	91
3.3. <i>Modélisation de l'extraction aqueuse des anthocyanes d'Hibiscus sabdariffa</i>	92

4. DÉGRADATION THERMIQUE ET STABILITÉ DES ANTHOCYANES D' <i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>	94
4.1. <i>Dispositif expérimental</i>	94
4.2. <i>Exploitation des résultats</i>	95
5. CONDUITE DES ESSAIS EN MICROFILTRATION TANGENTIELLE.....	97
5.1. <i>Description des équipements</i>	97
5.2. <i>Modes de conduite des essais</i>	99
5.3. <i>Conduite de l'essai réalisé pour l'étude de la stabilité de l'extrait microfiltré</i>	100
6. CONDUITE DES ESSAIS D'ULTRAFAILTRATION ET DE NANOFILTRATION	100
6.1. <i>Description du pilote</i>	100
6.2. <i>Caractéristiques des membranes</i>	102
6.3. <i>Exploitation des résultats</i>	102
7. CONDUITE DE L'ÉVAPORATION OSMOTIQUE	104
7.1. <i>Descriptif du pilote</i>	104
7.2. <i>Mise en régime et conduite du procédé</i>	105
7.3. <i>Mesure et régulation des paramètres du procédé</i>	106
RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	108
1. CARACTÉRISATION DES CALICES D' <i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>	109
2. ÉTUDE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DES ANTHOCYANES D' <i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>	111
PUBLICATION N°3	112
3. ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES ANTHOCYANES D' <i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>	120
PUBLICATION N°4	121
4. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION AQUEUSE DES ANTHOCYANES D' <i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>	130
PUBLICATION N°5	131
5. MICROFILTRATION DE L'EXTRAIT AQUEUX D' <i>HIBISCUS SABDARIFFA</i>	138
PUBLICATION N°6	138
6. PRÉ-CONCENTRATION PAR ULTRAFAILTRATION ET NANOFILTRATION.....	147
PUBLICATION N°7	147
7. CONCENTRATION PAR ÉVAPORATION OSMOTIQUE	156
PUBLICATION N°8.....	156
8. COUPLAGE DES OPÉRATIONS UNITAIRES.....	166
8.1. <i>Les différents couplages</i>	166
8.2. <i>Méthodes d'évaluation des coûts</i>	171
8.3. <i>Résultats</i>	173
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	182
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	185

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Au Sénégal, les fruits, légumes et autres végétaux sont généralement consommés frais. Il en résulte d'énormes pertes essentiellement causées par l'absence de technologies de conservation et de transformation appropriées. Les pertes post-récolte sont alors toujours très importantes et grèvent fortement la rentabilité de la production.

De plus, avec le déclin des cultures traditionnelles comme le mil, le sorgho, le maïs et surtout l'arachide, les paysans sénégalais sont confrontés à d'énormes problèmes financiers. La recherche d'une ou de plusieurs cultures de substitution a amené les paysans à s'orienter de plus en plus vers des solutions alternatives telles la culture de l'*Hibiscus sabdariffa* L. et d'autres.

Introduit à partir du 19^{ème} siècle, *Hibiscus sabdariffa* encore appelé bissap au Sénégal, est aujourd'hui cultivé sur l'ensemble du territoire national, principalement dans le bassin arachidier, au centre du pays, comprenant les régions de Djourbel, Kaolack, Fatick et Thiès. Ainsi, avec des superficies cultivées moyennes comprises entre 5000 et 6500 ha pour une production nationale annuelle de 1200 à 3000 t et une estimation de 30000 à 40000 producteurs, *Hibiscus sabdariffa* occupe actuellement une place importante, au Sénégal. Le bissap fait par ailleurs partie des sept filières inscrites dans la cadre de la Stratégie de Croissance Accélérée (SCA) du gouvernement sénégalais, appuyée par l'USAID à travers le projet *Support for Accelerated Growth and Increased Competitivness* (SAGIC) installé au Sénégal depuis 2006.

Les calices rouges d'*Hibiscus sabdariffa* sont utilisés dans l'alimentation humaine pour la production de confiture, gelée et surtout de boissons rafraîchissantes présentant une couleur rouge attractive et un goût plus ou moins acidulé selon les variétés. La couleur rouge est due à la richesse des calices en anthocyanes qui présenteraient plusieurs intérêts nutritionnels et médicinaux. Ces anthocyanes pourraient être utilisés comme colorant naturel aussi bien dans les industries alimentaires ou dans les industries pharmaco-cosmétiques. D'autant plus que, depuis quelques années, un réel engouement pour les colorants d'origine naturelle est catalysé par les récentes interdictions de colorants artificiels pour des raisons toxicologiques (1). Avec un chiffre d'affaire de 940 million USD, le marché des colorants naturels augmente de 4 à 6 % par an comparé à celui des colorants artificiels (400 millions USD), qui lui n'augmente que de 2 à 3 % par an (1, 2). Le succès commercial des colorants alimentaires naturels répond aux tendances actuelles des consommateurs qui demandent un retour à l'aliment naturel. Les colorants d'origine naturelle répondent à une demande croissante des consommateurs qui craignent l'effet sur leur santé des colorants artificiels.

Pour le bissap, l'accès à ce marché accroîtrait d'une manière significative les revenus des paysans et contribuerait à l'équilibre d'une balance commerciale hautement déficitaire. Cet accès passe nécessairement par la production d'extrait anthocyanique stable au cours du

temps avec une qualité nutritionnelle et organoleptique optimale. La production devra en outre être réalisée grâce à des technologies remplissant plusieurs exigences :

- capacité de production modulaire. Il est rare qu'une zone de production soit complètement développée. Il existe des foyers de production de calices d'*Hibiscus sabdariffa* ayant la capacité de s'étendre en fonction de la demande ;
- technologie économiquement viable à plusieurs échelles de production (petite, moyenne et grande). Le coût de transformation par les technologies classiques est généralement très sensible aux économies d'échelle ;
- investissement en rapport avec la capacité de production. Ce n'est pas le cas pour les technologies classiques ;
- technologie permettant la stabilisation microbiologique du produit et plus respectueuse de la qualité organoleptique et nutritionnelle. Cet aspect devient un argument commercial de plus en plus exigé par le marché ;
- technologies permettant l'élaboration de produit intermédiaire satisfaisant les critères de qualité requis par les industries de seconde transformation.

Les technologies membranaires répondent à la plupart de ces exigences. Ainsi, nous avons choisi de centrer nos investigations sur l'application de la microfiltration tangentielle, de l'ultrafiltration, de la nanofiltration et de l'évaporation osmotique sur l'extrait aqueux d'*Hibiscus sabdariffa*.

La microfiltration tangentielle permet d'obtenir des jus clarifiés à partir de jus pulpeux. Ces jus clarifiés peuvent être utilisés dans différents secteurs tels les boissons rafraîchissantes sans alcools, les cocktails, les liqueurs de fruits, la confiserie, la pâtisserie et les cosmétiques. Elle est utilisée de plus en plus comme un procédé de stabilisation à froid des jus de fruits tout en préservant les qualités nutritionnelle et organoleptique du produit.

L'ultrafiltration (UF) est très utilisée dans l'industrie laitière d'une part, pour concentrer le lait destiné à la fabrication du fromage, d'autre part pour traiter le lactosérum. Cette technologie est également utilisée dans l'industrie des jus de fruits pour la concentration de solutés d'intérêt nutritionnel (polyphénols) à moindre coût énergétique ou l'élimination de composés plus ou moins nocifs (métaux lourds, pesticides, etc.).

La nanofiltration (NF) est une technique membranaire de séparation relativement récente dont le champ d'application se situe entre ceux de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration. La nanofiltration, technologie innovante fait l'objet de nombreuses applications dans presque tous les secteurs d'activités. Cependant, les applications en agroalimentaire sont très limitées et se retrouvent principalement dans le traitement de l'eau (3) et dans l'industrie laitière (4). Les applications sur les jus de fruits sont peu nombreuses malgré la faible consommation énergétique et la simplicité de mise en œuvre du procédé.

Dans l'industrie des jus de fruits, l'opération de concentration revêt une importance particulière. La saisonnalité de la production des fruits et l'éloignement fréquent des zones de production et de consommation imposent de longues périodes de stockage et de transport des produits finis. L'élimination d'une partie de l'eau contenue dans les jus de fruits permet de

diminuer leur volume et ainsi de limiter significativement les coûts liés au stockage et au transport. La concentration des jus de fruits contribue également à améliorer leur stabilité en diminuant notamment l'activité de l'eau (5). Dans ce domaine, les producteurs industriels de jus de fruits sont à la recherche de procédés de transformation qui respectent au mieux les qualités originelles des fruits. Ainsi plusieurs études ont permis de montrer que l'évaporation osmotique permet de concentrer les jus de fruits jusqu'à des teneurs en extrait sec soluble (ESS) de l'ordre de 600 à 700 g.kg⁻¹ tout en préservant les qualités nutritionnelles et organoleptiques du concentré obtenu (6, 7).

Dans ce contexte, notre étude a pour objectif d'intégrer l'ensemble de ces procédés pour développer une stratégie permettant la production d'extraits anthocyaniques à partir des calices d'*Hibiscus sabdariffa*. Le premier chapitre de ce document propose tout d'abord une synthèse bibliographique sur la matière première, *Hibiscus sabdariffa*, en la résitant dans son cadre sénégalais. Il regroupe ensuite les principaux éléments qui caractérisent les opérations unitaires abordées dans ce travail : extraction solide-liquide, micro-, ultra- et nano-filtration et enfin, évaporation osmotique. Le second chapitre sera classiquement consacré aux matériels et aux méthodes. Y seront décrits les différentes variétés d'*Hibiscus sabdariffa* utilisées, les méthodes d'analyses quantitatives mobilisées et les dispositifs expérimentaux mis en œuvre. Enfin, le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus, leur exploitation et leur discussion. La première partie de ce chapitre présente la caractérisation de la matière première et l'étude de la stabilité des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*. Chacune des opérations unitaires choisies est ensuite successivement étudiée. Enfin, la dernière partie propose une réflexion sur l'intégration de l'ensemble de ces opérations unitaires. Elle compare divers itinéraires technologiques en cherchant à dégager la meilleure stratégie de couplage.

La rédaction de ce document s'appuie essentiellement sur les articles scientifiques issus de ce travail. Toutefois, l'article présenté est précédé d'un résumé. Celui-ci reprend quelques éléments du contexte et les principaux résultats obtenus. Il permet également de faire le lien avec les autres parties de la thèse.

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. La production du bissap (*Hibiscus sabdariffa*) au Sénégal

Introduit au XIXe siècle, le bissap (*H. sabdariffa* L.) est cultivé sur l'ensemble du territoire sénégalais et plus particulièrement dans les régions de Kaolack, Djourbel, Thiès, Saint-Louis et Louga. La publication ci-dessous décrit de façon détaillée les pratiques culturelles, les différentes variétés d'*Hibiscus sabdariffa* cultivées au Sénégal, les transformations effectuées à partir des calices et l'économie du bissap.

Publication n° 1

Cisse M., Dornier M., Sakho M., Diop C.M., Reynes M., Sock O., 2009.

La production du bissap (*Hibiscus sabdariffa* L.) au Sénégal.

Fruits, **64**, 2, 111-124.

2. Le Bissap (*Hibiscus sabdariffa L.*) : composition et principales utilisations

La composition et les principales utilisations de l'*Hibiscus sabdariffa* sont détaillées dans la publication suivante.

Publication n°2

Cisse M., Dornier M., Sakho M., Ndiaye A., Reynes M., Sock O., 2009.
Le bissap (*Hibiscus sabdariffa* L.) : composition et principales utilisations.
Fruits, **64**, 179-193.

3. Extraction solide-liquide de molécules actives

L'extraction solide-liquide constitue la première opération de séparation de plusieurs filières de transformations (extraits de fruits, boissons alcoolisées, sucrerie, etc.). Elle constitue la charnière au niveau de laquelle, les industries alimentaires prennent le relais du domaine agricole.

Cette opération est très ancienne. Elle est largement utilisée en industrie agro-alimentaire pour extraire des plantes des composés alimentaires ou pharmaceutiques, en vue par exemple de la production de boisson ou de médicament.

3.1. Définition

L'extraction solide-liquide, encore appelé extraction par solvant est une opération de transfert de matière destinée à séparer les principes solubles d'un substrat solide par leur diffusion dans un solvant. Son but est d'extraire, de séparer ou de dissoudre par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants mélangés à un solide. La diffusion est réalisée grâce à l'existence d'un gradient de concentration en soluté à extraire entre la phase solide et la phase liquide. A la fin de l'opération, le système tend vers l'équilibre. Il s'agit normalement d'une opération à pression constante.

Dans la plupart des cas, la solution, encore appelée extrait, constitue la phase noble (extrait anthocyanique d'*Hibiscus sabdariffa*) tandis que la phase insoluble constitue le résidu encore appelé raffinat (calices d'*Hibiscus sabdariffa* sans anthocyane). Toutefois, dans certains cas, le résidu solide insoluble est le produit recherché (thé ou café sans caféine) (8).

L'extraction solide-liquide se présente sous plusieurs variantes (percolation, décoction, infusion et macération) avec comme dénominateur commun de faire interagir le solvant sur le matériau solide pour dissoudre ses composés solubles. Le **tableau 1** compare les différentes méthodes d'extraction solide-liquide.

Tableau 1. Comparaison des différentes méthodes d'extraction solide-liquide

Méthodes	Principe	Température/temps	Exemple de produits	Références
Percolation	Écoulement d'un solvant à travers un solide poreux plus ou moins divisé	$\approx 100^{\circ}\text{C}$ / quelques secondes ou minutes	Café, thé	(9, 10)
Décoction	Extraction des principes actifs d'une préparation généralement végétale par dissolution dans l'eau bouillante	$\approx 100^{\circ}\text{C}$ / quelques minutes	Racine, graine, feuille	(11, 12)
Infusion	Extraction de principes actifs ou des arômes d'un végétal par dissolution dans un liquide initialement bouillant que l'on laisse refroidir	25-100 $^{\circ}\text{C}$ / quelques minutes	Tisane, thé Composés pharmaceutiques et parfums	(13-16)
Macération	Trempage d'un solide dans un solvant	Température ambiante / quelques heures à plusieurs mois	Végétaux, viande, poisson	(17, 18)
Élution	Enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par contact avec un solvant	Température ambiante	Polyphénols	(19)

3.2. Mécanismes de l'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est généralement réalisée par contact intime entre le solide et le solvant et séparation mécanique de la solution et du solide. Les mécanismes d'extraction varient selon la nature du produit traité. Schématiquement, l'extraction va se dérouler en quatre grandes phases : la diffusion du solvant dans la matrice solide, le passage du soluté dans le solvant, le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté et la séparation mécanique du solide et de la solution contenant les solutés.

Dans la plupart des végétaux, le transfert du solvant à travers la matrice solide peut être une étape limitante. En effet, la structure des végétaux génère une mauvaise aptitude quant à la diffusion interne des liquides. Le transfert du soluté dans le liquide est l'extraction solide-liquide proprement dit. Il est régi par trois processus élémentaires de l'échange de matière à savoir : la dissolution du soluté au sein des particules par le solvant, la diffusion de la solution vers l'extérieur de la particule et le transfert du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant par convection ou diffusion.

Le passage du soluté de la solution au contact du solide vers le reste de solvant peut être considéré comme une simple opération de mélange. La diffusion du liquide vers la surface extérieure du solide est décrite à travers la théorie des films (couche limite). En effet, c'est la résistance opposée par le film mince entourant le ou les particules solides qui détermine la vitesse de diffusion c'est-à-dire la vitesse de transfert ou vitesse d'extraction. Une relation étroite existe entre la vitesse d'extraction, la couche limite et la structure de la matière. Ainsi pour mieux appréhender ces aspects, nous allons aborder quelques éléments théoriques de l'extraction solide-liquide.

3.3. Cinétiques de l'extraction solide-liquide : cas d'une opération en batch

3.3.1. Hypothèses de calcul

Les hypothèses simplificatrices suivantes sont posées :

- la diffusion du solvant dans la matrice solide étant effective, on se trouve dans la phase de diffusion ;
- le coefficient de partage du soluté entre le solvant et la matrice solide est égale à un ;
- la perte de masse de la phase solide consécutive à la diffusion de soluté est compensée par le gain de poids de la phase solide consécutive à la migration du solvant ;
- la matrice solide est suffisamment divisée pour que l'on puisse négliger les gradients internes de concentration en soluté.

3.3.2. Cinétiques de l'extraction

L'ensemble soluté et solvant (suspension) étant plus ou moins agité, le soluté passe de la couche limite au solvant par convection. La variation de concentration de la phase solide en soluté est proportionnelle à sa variation de masse et peut être exprimée par l'équation 1.

$$\frac{dC}{dt} = -k(C - C') \quad (1)$$

où C est la concentration de phase solide en soluté, C' concentration de la phase liquide en soluté, k coefficient de transfert. Si m est la masse totale de suspension, m' la masse de la phase solide rapportée à la masse totale de la suspension et C_0 la concentration initiale du soluté dans la phase solide, l'équation 2 donne le bilan matière.

$$m'mC_0 = m'mC + (1 - m')mC' \quad (2)$$

En simplifiant l'équation 2, on obtient :

$$C' = \frac{m'(C_0 - C)}{1 - m'} \quad (3)$$

En combinant les équations 1, 2 et 3 on obtient l'équation 4.

$$C = m'C_0(1 - e^{-\frac{k}{1-m'}t}) \quad (4)$$

Souvent vérifiée expérimentalement, l'équation 4 peut être écrite sous une forme condensée (équation 5).

$$C' = C_\infty (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5)$$

où C_∞ est la concentration en soluté dans le solvant à t_∞ . À travers l'équation 5 on peut déduire qu'il y a une influence de la durée d'extraction sur les performances de l'opération d'extraction solide-liquide d'une part. D'autre part, le rendement d'extraction R est donné par la formule suivante :

$$R = \frac{(1 - m')C'}{m'C_0} = (1 - m').(1 - e^{-\frac{k}{1-m'}t}) \quad (6)$$

On constate que R tend vers $1 - m'$ quand t tend vers ∞ . Le fait que le rendement d'extraction théorique admette une limite d'autant plus basse que l'extracteur est plus chargé en phase solide, montre l'un des inconvénients d'une opération en batch. Une augmentation de la masse m' est favorable à l'extraction car une concentration plus élevée de l'extrait se traduit par une augmentation de la quantité de soluté extraite. Cependant, le rendement d'extraction va sensiblement diminuer. Un compromis doit donc être trouvé entre un extrait suffisamment concentré et un rendement d'extraction élevé.

Ce compromis constitue le cœur de l'étude consacrée à l'optimisation de l'extraction aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* au niveau de la publication n° 5 dans la partie résultats et discussion de cette thèse.

3.4. Facteurs influençant les performances de l'extraction solide-liquide

Plusieurs facteurs interviennent de manière plus ou moins significative sur les performances de l'extraction à savoir la vitesse d'extraction, la concentration de l'extrait et le rendement d'extraction. Ces facteurs sont liés par exemple à l'état du solide et du soluté, à la nature du solvant ou encore au degré d'agitation des phases.

3.4.1. Nature et état du solide et du soluté

La nature et l'état physique du solide déterminent le mécanisme de transfert de matière. Les solides à traiter se présentent soit sous forme de particules compactes de diverses tailles soit sous forme de fines particules. En règle générale, il est souhaitable de travailler sur des petites particules. En effet, plus la matière est divisée et plus la surface d'échange est grande. Les échanges osmotiques seront alors plus importants et le parcours moyen du soluté sera plus petit. C'est pourquoi, dans la pratique, pour augmenter les performances de l'extraction, une extraction est généralement précédée d'une opération mécanique telle que le découpage ou le broyage. Ainsi, des rendements d'extraction en composés phénoliques et notamment en anthocyane élevés ont été notés lors de la diminution des tailles de particules dans le cas du marc de raisin (20) et du tournesol (21).

Cependant des particules trop fines risquent de rendre difficile l'opération de séparation solide-liquide qui suit celle de l'extraction. La séparation de l'extrait et du résidu insoluble est d'autant plus difficile, quelle que soit la technique employée, que la taille des particules à séparer est réduite. La teneur en soluté et sa distribution dans le solide constituent aussi des éléments influençant les performances de l'extraction solide-liquide (22). La pureté de l'extrait est aussi importante.

3.4.2. Nature du solvant et pH

Le choix du solvant d'extraction est fonction de ses propriétés physiques, de la nature des solutés à extraire et de son coût. Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une viscosité faible. Il doit être non toxique, ininflammable et non explosif, disponible et peu coûteux.

Pour ces nombreuses raisons, l'eau, l'éthanol et l'hexane sont les solvants les plus utilisés dans les industries agro-alimentaires.

Pour la plupart des solvants, le pH intervient au niveau de la dissolution des composés solubles. Pour l'eau, il peut jouer un rôle dans la solubilisation de la fraction hydrolysable. Il agit également sur les hydrolyses chimiques et enzymatiques. Enfin, le pH peut être mis à profit pour apporter à l'extraction une certaine sélectivité. Dans le cas de l'extraction des

anthocyanes de la carotte noire, une augmentation du pH se traduit par une diminution du coefficient de diffusion efficace de $3,73 \text{ à } 0,18 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ lorsque le pH passe de 2 à 4 à une température d'extraction de 25°C (23).

Depuis quelques années, des fluides à l'état supercritique sont de plus en plus utilisés comme solvant d'extraction. C'est le cas par exemple, lors de l'extraction de phytostérol contenu dans les graines d'*Hibiscus sabdariffa* par extraction au CO₂ supercritique (24).

3.4.3. Température

L'influence de la température sur les performances de l'opération n'est pas facile à évaluer car elle agit sur tous les phénomènes intervenant dans l'extraction. D'une manière générale et de façon simpliste, l'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité de la solution.

Ainsi, plusieurs travaux ont montré l'effet positif d'une augmentation de la température sur les performances de l'extraction solide-liquide des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* (25, 26), des anthocyanes de la carotte noire (23, 27), des composés phénoliques de la fraise et du marc de raisin (28, 29). Cependant l'augmentation de la température d'extraction est limitée par les risques d'extraire des composés indésirables (8, 22), par les risques de dégradation thermique et par les risques de formation de composés nuisibles à la qualité de l'extrait tels que les mélanoïdines par l'intermédiaire des réactions de brunissement non enzymatique, les hydroxyles méthyle furfurals via la dégradation acide des hexoses.

3.4.4. Niveau d'agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant a un effet favorable sur les performances de l'extraction solide-liquide. En effet, une agitation suffisante permet de maintenir en suspension les particules et d'assurer l'homogénéisation du milieu. Elle permet également de réduire la résistance au transfert de solutés au niveau de la couche limite et d'augmenter ainsi le coefficient de transfert. La vitesse d'agitation sera donc fonction de la taille et de la masse du solide contenant les solutés à extraire. Dans le cas de l'extraction des produits végétaux, une agitation continue favorise les chocs entre les différentes particules. Ceci va provoquer l'éclatement de certaines cellules qui vont libérer alors leur contenu cellulaire dans le solvant (22).

3.4.5. Concentration résiduaire en soluté

La vitesse d'extraction est inversement proportionnelle au taux de saturation du solvant (22) τ défini par l'équation 7.

$$\tau = \frac{Y}{Y_s} (1 - \exp \left[-\frac{D\alpha}{\delta V} t \right]) \quad (7)$$

avec, Y concentration en soluté de la solution à l'instant t , Y_s concentration en soluté de la solution saturée au contact des particules, D coefficient de diffusion ou diffusivité du soluté, a

aire interfaciale par unité de volume, δ épaisseur du film à l'interface des particules et V volume total de solution.

3.5. Performances de l'extraction solide-liquide

L'extraction idéale est caractérisée par un débit élevé, un rendement maximum, une sélectivité adaptée à l'objectif visé et une concentration maximale de l'extrait. Cependant certains de ces facteurs peuvent être antagonistes comme par exemple le rendement et la concentration. Un compromis est à définir dans la pratique.

3.5.1. Débit

Le débit d'extraction peut s'exprimer par la masse d'extrait obtenue par unité de temps. Dans le cas de l'extraction continue, le débit de l'extraction est défini à travers le nombre d'unités de transfert (NUT).

$$NUT = \frac{C_1 - C_2}{\Delta C_m} \quad (8)$$

où, C_1 , C_2 représentent les concentrations du soluté dans la phase solide respectivement à l'entrée et à la sortie de l'extracteur, ΔC_m la différence moyenne logarithmique des concentrations entre l'extrait et la phase solide.

3.6. Rendement

Dans la plupart des milieux (fruits, thé, café), le rendement d'extraction est défini comme le rapport entre la masse d'extrait sec obtenue et la masse d'extrait sec soluble initiale de la phase solide. Dans le cas de l'extraction des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*, il représente la masse d'anthocyane obtenue dans l'extrait par rapport à la masse d'anthocyane initialement présente dans les calices. Il peut être obtenu en utilisant l'équation 9.

$$R_a = \frac{m_{a/e}}{m_{a/c}} = \frac{c_{a/e} m_e}{c_{a/c} m_c} \quad (9)$$

où $m_{a/e}$ et $m_{a/c}$ représentent respectivement les masses d'anthocyane dans l'extrait et dans les calices d'*Hibiscus sabdariffa*, $c_{a/e}$ et $c_{a/c}$ sont respectivement les concentrations en anthocyane dans l'extrait et dans les calices d'*Hibiscus sabdariffa* et m_e et m_c correspondent respectivement aux masses d'extraits et de calices.

Dans le cas de procédés d'extraction en continu, le rendement peut être complété par la productivité en rapportant la masse d'extrait obtenue au temps de séjour de la phase solide dans l'extracteur et au volume utile de l'extracteur. Ce critère peut être alors utilisé pour comparer plusieurs modalités d'extraction. Ainsi, des rendements similaires ont été observés

lors de l'extraction en batch ou en continu de pectine à partir de tournesol, mais avec une nette différence de productivité en faveur de l'extraction continue (30).

3.7. Sélectivité

Deux cas de figure peuvent se présenter. Dans le premier cas, l'objectif de sélectivité se réduit à la non extraction des composés indésirables. Dans d'autres cas, on cherchera à extraire sélectivement un seul composé ou une fraction bien définie. La sélectivité de l'extraction est le plus souvent caractérisée par la teneur de l'extrait en composé désiré rapportée à son extrait sec total, ce qui correspond en fait à la pureté de l'extrait.

Par exemple, dans notre cas on cherchera à extraire le maximum de composés polyphénoliques, notamment d'anthocyanes, et en même temps à limiter l'extraction des pectines présentes dans les calices d'*Hibiscus sabdariffa*. Une concentration importante en pectines pourrait avoir pour conséquence une augmentation de la viscosité, voire la gélification des concentrés.

3.5.4. Concentration de l'extrait

L'extrait obtenu après extraction subit généralement d'autres opérations telles que la concentration, le séchage, etc. Il est donc important d'avoir un extrait aussi concentré que possible. En effet, la consommation énergétique des procédés de concentration qui suivent l'étape d'extraction sera d'autant plus importante que l'extrait sera plus dilué.

4. Les procédés baromembranaires

L'utilisation des membranes dans l'industrie agro-alimentaire a pris une expansion considérable depuis une trentaine d'année. Les marchés pour les procédés membranaires sont loin d'être limités et croissent rapidement (31). Leur taux de croissance se situe entre 7 et 10% par an (32).

Les procédés membranaires utilisent la séparation d'un ou plusieurs composés en mélange par passage sélectif (perméation) à travers une membrane. La fraction passant à travers la membrane est appelée perméat et celle retenue par la membrane est appelée rétentat. Trois principaux mécanismes régissent les séparations des espèces dans les procédés membranaires. Il s'agit de l'exclusion stérique ou électrostatique, la diffusion de Knudsen et la solubilisation/diffusion. Dans le cas de l'exclusion stérique, les pores de la membrane ont des tailles telles que certaines espèces peuvent passer à travers et d'autres, non. Le passage sélectif à travers des pores dont le diamètre est proche des tailles moléculaires peut être décrit par la diffusion de Knudsen, phénomène observé dans la séparation de gaz. La dissolution dans la membrane, la migration à travers la membrane sous l'effet de la diffusion moléculaire et la réémergence du côté opposé constituent le troisième type de transfert appelé solubilisation/diffusion.

Microfiltration tangentielle (MFT), ultrafiltration (UF) et nanofiltration (NF) peuvent être définies comme des procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes poreuses perméatives sous l'action d'un gradient de pression. La vitesse de passage du liquide à traiter est parallèle à la membrane (flux tangentiel). Dérivée de la technologie de l'ultrafiltration, la microfiltration tangentielle s'est développée au cours des années 1980 et suscite un regain d'intérêt depuis que l'utilisation des adjuvants de filtration classiques tend à être remis en cause en raison de leur caractère polluant. La MFT se distingue de l'ultrafiltration et de la nanofiltration par la taille plus importante des constituants retenus, une pression de travail généralement plus faible ($\Delta P < 3$ bar) et des flux de filtration souvent plus importants. La nanofiltration est une technique relativement nouvelle. En termes de séparation, elle se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Le **tableau 2** donne quelques éléments caractéristiques de ces trois procédés membranaires

Après quelques généralités sur les techniques membranaires, nous proposons quelques éléments spécifiques qui caractérisent chacun des procédés baromembranaires cités ci-dessus.

Tableau 2. Quelques caractéristiques des procédés baromembranaires

Procédés membranaires	Mécanisme de séparation prépondérant	Taille des pores (nm)	Gamme de pression (bar)	Expressions des densités de flux	Régime de transport
Microfiltration	Exclusion stérique	100 - 5000	0,5 - 3	$K \frac{\Delta P}{\Delta x}$	Poiseuille (convectif)
	Convection en milieu poreux				
Ultrafiltration	Exclusion stérique	2 - 100	1 - 10	$(1 - TR)CJ$	Poiseuille / Diffusionnel
	Convection en milieu poreux				
Nanofiltration	Exclusion stérique	< 2	5 - 30	$K \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi}{\Delta x}$	Poiseuille / Diffusionnel
	Solubilisation / diffusion			$k' \Delta C + (1 - \sigma)CJ$	
	Interaction électrostatiques				

K : coefficient global de transfert, ΔP : pression transmembranaire, Δx : épaisseur du milieu poreux ; σ : coefficient de rejet ; $\Delta \pi$: pression osmotique ; TR : taux de rétention, ΔC : gradient de concentration du soluté à travers la membrane, C : concentration du soluté, k' coefficient de diffusion

4.1. Généralités sur les procédés baromembranaires

4.1.1. Caractéristiques des membranes

Les caractéristiques des membranes découlent de leur utilisation. Elles doivent répondre à trois catégories d'exigences : l'efficacité de séparation, un flux élevé et une bonne résistance. L'efficacité de la séparation est fonction du seuil de coupure de la membrane qui doit être bien défini d'où un diamètre de pores parfaitement connu et homogène. Une diminution des pertes de charge par augmentation de la porosité et diminution de l'épaisseur de la membrane permet d'obtenir un débit de perméation élevé. La membrane doit présenter une résistance mécanique, chimique et thermique élevée. Ceci permettra un nettoyage efficace, économique et simple et même, si nécessaire, d'effectuer une stérilisation à chaud sans altération de la membrane.

De nombreuses membranes présentent une structure asymétrique (31, 33). Elles sont constituées d'une mince couche active (couche filtrante) déposée sur un support. On parle de membranes composites si la couche filtrante n'est pas de même nature que le support.

Les membranes peuvent être caractérisées par leur porosité, l'épaisseur de la couche filtrante et le diamètre moyen de leurs pores. Le diamètre moyen des pores et leur répartition sont des paramètres essentiels au bon fonctionnement de la membrane. En vue de leur utilisation, les membranes sont disposées dans des modules qui constituent les éléments de base des installations de tout procédé membranaire. La nature des modules, leur assemblage et leur mode d'alimentation est évidemment déterminant.

4.1.2. Mise en œuvre des procédés membranaires

4.1.2.1. Géométrie des modules

La mise en œuvre des membranes dans un module doit répondre à un certain nombre d'exigences techniques, parfois contradictoires. Ces exigences sont l'écoulement du fluide, la surface spécifique d'échange, l'investissement et l'entretien.

Des conditions adéquates d'écoulement, notamment le long des interfaces membranaires, doivent permettre de réduire les couches limites à leur minimum. Le rapport aire des membranes sur volume du module ($m^2.m^{-3}$) constitue la surface spécifique d'échange de la membrane. L'investissement minimal comprend le coût de fabrication et la durée de vie des membranes. Enfin, l'entretien de l'installation doit être facile en permettant un nettoyage ou un remplacement des membranes aisément.

L'importance relative de ces quatre impératifs majeurs dépend du procédé et du type de séparation envisagé. Dans la pratique, quatre types de modules sont disponibles : module plan, spiralé, tubulaire et fibres creuses. Le **tableau 3** résume les avantages et les inconvénients de l'ensemble des géométries décrites ci-dessous.

- **Module plan**

Le module plan consiste en la répétition, à un certain nombre d'exemplaires, d'une cellule comprenant, dans une épaisseur de quelques millimètres les quatre éléments suivants : membrane-zone amont-membrane-zone aval. Les membranes rectangulaires ou en disque, sont disposées parallèlement les unes aux autres, et séparées par des joints et des supports, qui font respectivement office de compartiments amont et aval.

- **Module spiralé**

Ce type de module se présente comme une cellule unique enroulée en spirale autour d'un axe. Celui-ci est creux, perforé et en contact direct avec l'un des compartiments (généralement l'aval), servant ainsi à la collecte du perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique.

- **Module tubulaire**

Les membranes sont obtenues par dépôt à la surface de tubes poreux de petit diamètre (de l'ordre du cm), ou sont directement incorporées au support. Les tubes sont rassemblés en couches concentriques dans un module. D'un investissement plus élevé, cette géométrie permet de faire circuler le produit à grande vitesse, ou de traiter des solutions visqueuses avec des couches limites minimales.

Les modules tubulaires sont les mieux adaptés aux membranes en céramique ou en carbone. Leur surface d'échange est liée au nombre de tubes disposés en parallèle dans un carter destiné à la réception du perméat.

- **Module à fibres creuses**

Les fibres creuses sont de petits cylindres creux d'un diamètre extérieur compris entre 2 mm et 50 µm et d'un diamètre intérieur correspondant compris entre 800 et 25 µm. Leur structure est généralement asymétrique, avec une membrane active externe ou interne.

Tableau 3. Description, avantages et inconvénients des différentes géométries de membrane.

	Tubulaire	Multi-canaux	Spirale	Plans	Fibres creuses
Description	Membranes sous forme de tube jusqu'à 13 mm de diamètre	Monolith percé de plusieurs canaux	Membranes planes roulées en spirale	Membranes planes	Membrane sous forme de capillaire (tube 50 µm à 2 mm de diamètre)
Matériau	Organique (rares) Minéral (usuelles)	Organique (mon) Minéral (usuelles)	Organique (usuelles) Minéral (non)	Organique (usuelles) Minéral (rare)	Organique (usuelles) Minéral (en développement)
Avantages	Technologie simple Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes Adaptées pour produits visqueux ou chargés Prétraitement simplifié Nettoyage facile Pressions élevées jusqu'à 80 bar	Meilleure compacité que la tubulaire Adaptées pour produits visqueux ou chargés Prétraitement simplifié Nettoyage facile Pressions élevées jusqu'à 80 bar	Capacité de filtration élevée Faible volume mort Remplacement des membranes facilité et peu onéreux Coût moindre Compact (100-1 000 m ² .m ⁻³)	Facile à monter et modulable Visualisation du perméat produit par chaque élément très bien adapté aux applications ne nécessitant pas de forte pression de fonctionnement	Compacté élevée Faible volume mort Faible consommation énergétique Hautes pressions possibles
Inconvénients	Encombrant (10-100 m ² .m ⁻³) Consommation énergétique élevée Volume mort élevé Chères	Coût d'investissement relativement important Réservé aux produits peu visqueux Pertes de charges élevées	Sensible au colmatage Difficultés possibles au nettoyage Réservé aux produits peu visqueux Volume mort important	Encombrant (10-100 m ² .m ⁻³) Prétraitement Investissement élevé Nettoyage difficile Volume mort important	Canaux très fins donc fragile Sensible au colmatage Réservé aux produits peu visqueux Coût de remplacement élevé des membranes

4.1.2.2. Insertion et alimentation des modules dans une installation

Une installation industrielle se limite rarement à l'utilisation d'un seul module. Des combinaisons de modules sont nécessaires pour répondre aux exigences du procédé en termes de volume de liquide à traiter et de qualité du produit final. Deux configurations de base peuvent être envisagées pour réaliser des combinaisons dans une installation à plusieurs étages. Il s'agit de systèmes à simple passage ou à recirculation tels que schématisés sur les **figures 1a et 1b**. Un des modes de fonctionnement utilisé pour des surfaces de membrane de quelques mètres carrés, consiste à travailler à partir d'un système « batch ». La filtration s'y effectue par épuisement d'un réservoir d'alimentation dans lequel le rétentat est recyclé en permanence (**Figure 1c**).

L'étape suivante consiste à disposer en série ou/et en parallèle plusieurs étages de modules afin d'atteindre la surface de membrane requise pour une installation (**Figure 2**). Dans le système à simple passage, la solution d'alimentation passe une seule fois dans chaque module sans recirculation. Ainsi le volume de solution à traiter diminue d'une fraction correspondant au perméat éliminé dans chaque module. Les étages successifs présentent alors des surfaces de membrane de plus en plus faible. Par contre, il se produit une importante chute de pression entre chaque étage.

Une autre façon de disposer les modules consiste à pressuriser et à faire recirculer le fluide au niveau de chaque étage. Dans ce cas, les paramètres hydrodynamiques tels que la pression transmembranaire et la vitesse de circulation peuvent être optimisés sur chaque étage. Cependant, cette configuration implique des coûts d'investissement et de fonctionnement plus importants à cause essentiellement des pompes supplémentaires qui assurent la circulation.

D'autres systèmes plus sophistiqués peuvent être mis en œuvre dans le cas où les deux configurations précédentes ne permettent pas d'obtenir une qualité suffisante de filtration et de séparation des produits à traiter.

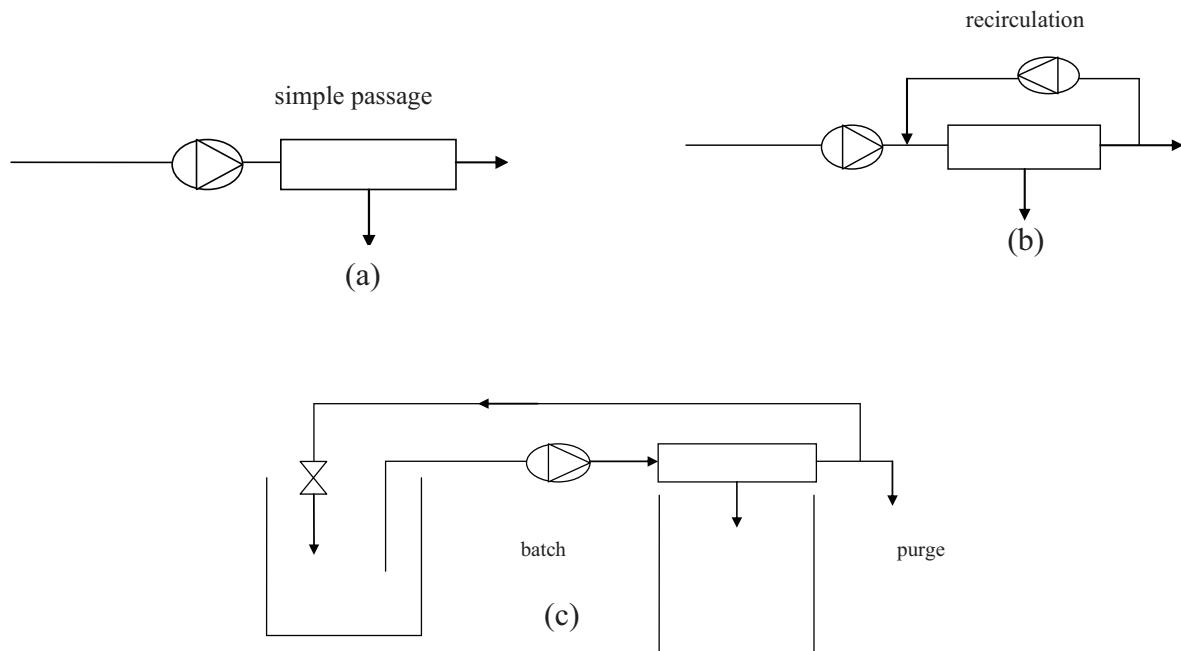


Figure 1. Différentes configurations des modules dans une installation de séparation par membranes.

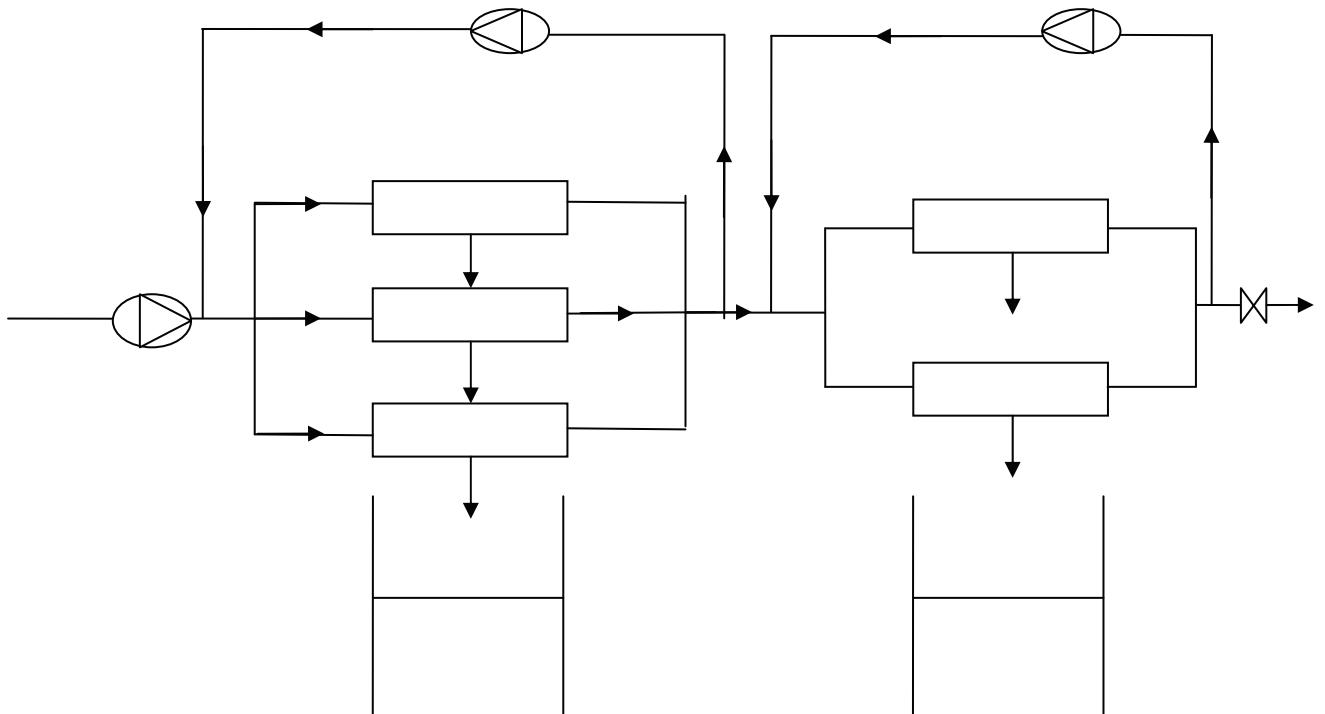


Figure 2. Installation en série ou/et en parallèle de modules membranaires.

4.1.3. Les variables opératoires

L'efficacité du procédé membranaire est fonction de plusieurs caractéristiques pouvant être regroupées en trois composants : la membrane, le produit et les conditions opératoires. Les propriétés de la membrane comprennent sa perméabilité, son seuil de coupure ou/et la distribution de taille des pores et sa géométrie (plane, tubulaire, spiralée). Les propriétés du produit à filtrer sont constituées par la concentration et la taille des solutés, sa viscosité et sa composition chimique. Les variables opératoires sont la pression transmembranaire (P_{tm}) qui correspond à la force motrice du transfert de matière à travers le milieu poreux, la vitesse tangentielle (U), la température (T) et le facteur de réduction volumique (FRV). Le FRV correspond au rapport du volume de jus ayant alimenté l'unité de filtration et du volume total de rétentat obtenu. Il rend compte en fait de la répartition des volumes entre le perméat et le rétentat à un instant donné.

Une augmentation de la P_{tm} influence la densité de flux de manière assez variable et complexe, tandis que l'effet de la vitesse sur les jus de fruits semble toujours être positif sur le flux. La vitesse tangentielle de circulation va modifier les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface. De même une élévation de la température induit une amélioration sensible des performances de filtration compte tenu de la baisse de viscosité. La température va également jouer un rôle dans le phénomène de colmatage des membranes. L'augmentation du FRV a un effet négatif sur le flux de perméat. L'influence d'une augmentation de ces différents paramètres est schématisée sur la **figure 3**.

4.1.4. Identification des composés colmatants et de leurs interactions

Le colmatage peut être défini comme l'ensemble des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane, exceptée la compaction et les modifications chimiques du matériau membranaire (34). Il s'agit de phénomènes physiques, chimiques ou biologiques se produisant à l'interface membrane-solution ou dans le volume poreux. Ces phénomènes conduisent à l'obstruction partielle des pores de la membrane, ce qui entraîne à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité. Le colmatage résulte d'une accumulation de matière à la surface de la membrane (colmatage externe) ou dans la structure poreuse de la membrane (colmatage interne).

Le phénomène de colmatage est sans doute le facteur limitant majeur de la filtration tangentielle sur membrane, car il limite considérablement les performances de la filtration.

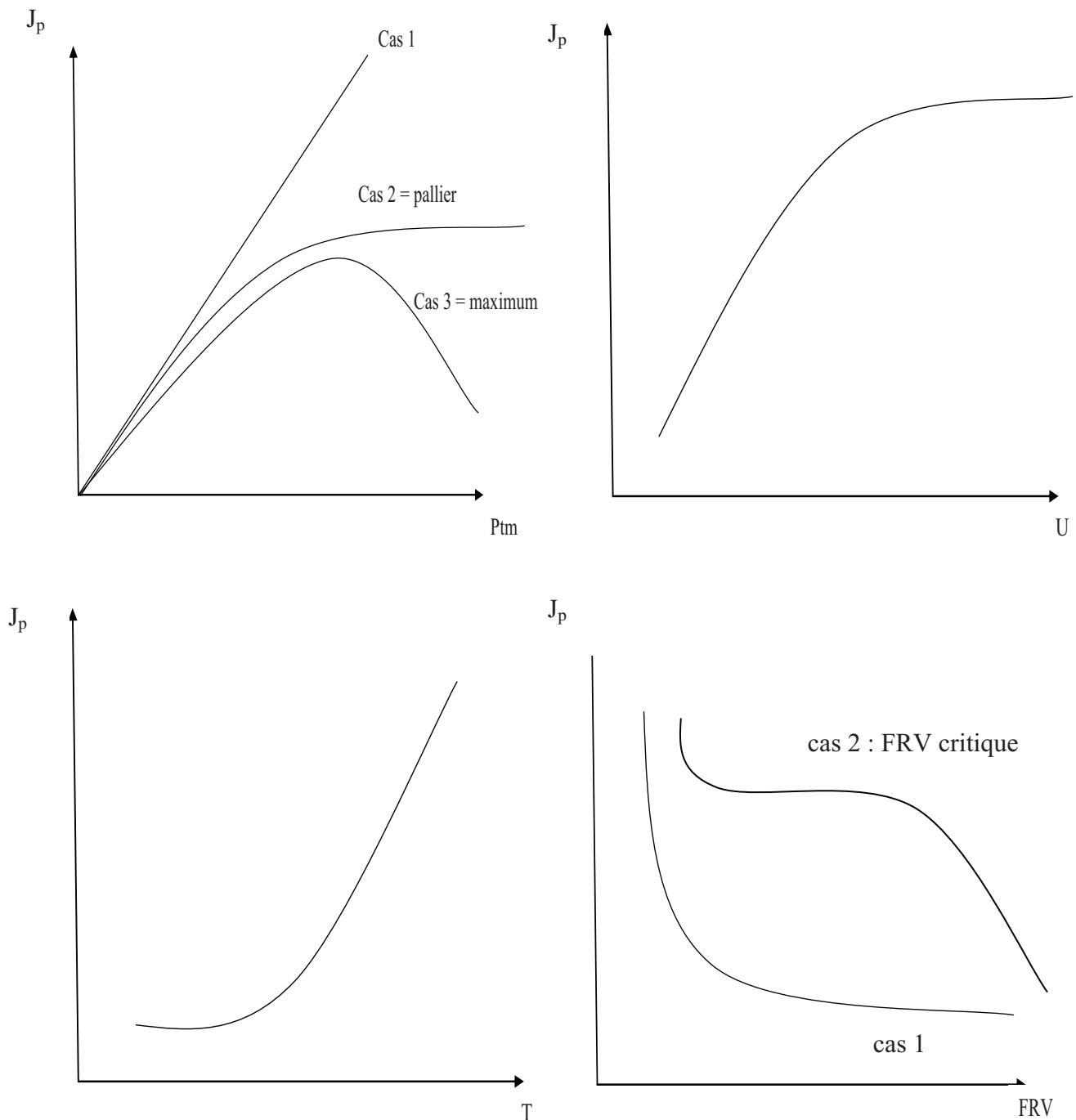


Figure 3. Influence d'une augmentation des paramètres opératoires sur la densité de flux de perméat (J_p) pour la filtration tangentielle de jus pulpeux.

4.1.4.1. Les composés colmatants insolubles

Dans le cas des jus de fruits, les composés insolubles correspondent essentiellement aux fragments des membranes cellulaires des fruits. Leur taille varie selon le fruit et dépendent de la méthode d'extraction du jus choisie. Aussi, au cours du procédé, ces fragments peuvent s'agglomérer et former de gros agrégats (35, 36). D'une façon générale, la présence de particules en suspension retenues par la membrane augmente la résistance et diminue les performances de la filtration (37, 38).

4.1.4.2. Les composés colmatants solubles

Les substances qui colmatent les membranes ne sont pas uniquement celles dont le diamètre est supérieur au diamètre des pores. Il existe en plus des solides insolubles en suspension d'autres composés colmatants dont les plus pertinents pour les jus de fruits sont reportés dans le **Tableau 4**. Les composés solubles colmatants correspondent principalement aux macromolécules solubilisées à partir de la lamelle moyenne lors de l'extraction du jus. Les principaux représentants sont les pectines, qui possèdent un fort pouvoir colmatant dû à leur propriété de gélification lorsque les conditions de concentration et de pH sont favorables.

4.1.5. Évaluation des performances

Les critères de performance peuvent être différents selon l'application recherchée et la valeur ajoutée du produit. D'une manière générale, on peut distinguer trois principaux critères : le flux de perméat, la sélectivité et la consommation énergétique.

Le flux de perméat conditionne la surface de membrane et le nombre de modules à installer et donc le coût d'investissement du procédé. Dans le cas de la microfiltration ou de l'ultrafiltration, il peut être défini par l'équation (10).

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_c)} \quad (10)$$

où J_p est la densité de flux de perméat, ΔP est la pression transmembranaire, μ est la viscosité dynamique du produit à traiter et R_m et R_c respectivement la résistance de la membrane propre et la résistance additionnelle liée au colmatage.

Tableau 4. Composés solubles potentiellement colmatants présents dans les jus de fruits et leur contribution au colmatage.

Composés colmatants	Contribution au colmatage			Références
	Interaction physique avec la membrane	Interaction chimique avec la membrane	Interaction chimique entre composés	
Sucres	-	-	Indirecte en présence de pectine	(39)
Composés pectiques	Importante à cause de la texture gel	Non	Gel en présence de sucre et acide	(40, 41)
Cellulose ou hemicellulose	Importante	Non	Non	(42, 43)
Protéine	Non	Importante	En présence de tanins	(44, 45)
Tannin, polyphénols	Non	Non	En présence de protéines	(46)
Colloïdes	Importante	Non	Non	(37, 47)
Minéraux	Non	Non	Indirecte, gel pectique (ions bivalents)	(41, 48)

La pression transmembranaire ΔP est calculée à partir de la pression d'entrée (P_e), de la pression de sortie (P_s) du rétentat et de la pression dans le perméat (P_p) obtenue grâce à l'équation 11. La résistance membranaire R_m est déterminée à partir de la perméabilité à l'eau de la membrane.

$$\Delta P = \frac{P_s + P_e}{2} - P_p \quad (11)$$

La sélectivité garantit la qualité du produit recherché (concentrat et/ou perméat). Elle s'obtient souvent au détriment du flux de perméat et peut être reliée au taux de rétention observé (R_{obs}) des espèces à séparer. Le taux de rétention est calculé à partir de la concentration initiale (C_a) de chaque espèce dans la solution d'alimentation et la concentration finale (C_p) de la même espèce dans le perméat.

$$R_{obs} = \left(\frac{C_a - C_p}{C_a} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

Exprimé en pourcentage, le taux de rétention pour une substance donnée dépend des conditions opératoires et du milieu.

La consommation énergétique de l'installation représente une partie non négligeable du coût de fonctionnement du procédé. Cette consommation est due d'une part à la mise sous pression des modules et d'autre part à la recirculation du fluide. Elle dépend du type de module utilisé et de la configuration des modules entre eux. Les performances des modules peuvent évoluer au cours du temps, notamment à cause de la mise en place des phénomènes de polarisation ou du colmatage des membranes.

Pour une solution donnée à filtrer, l'influence des paramètres opératoires sur les performances du procédé membranaire est différente selon le type de membrane utilisé, et selon la géométrie et l'hydraulique du module. Le choix de la membrane et du type de module dans une installation est un premier élément important de réponse aux critères technico-économiques.

4.1.6. Application des procédés baromembranaires

Les procédés baromembranaires sont utilisés dans plusieurs opérations unitaires : clarification, standardisation, dépollution, purification, concentration, adoucissement, séparation et déminéralisation. Elles sont utilisées dans presque tous les secteurs d'activités (**Tableau 5**). Les grands marchés sont actuellement l'industrie agro-alimentaire, la pharmacie, les biotechnologies et le traitement de l'eau. Le traitement des effluents et des eaux usées, en particulier par bioréacteur à membrane est en pleine expansion. La chimie et les industries de traitement de surface sont également utilisateurs de ces techniques.

En agroalimentaire, l'utilisation des procédés baromembranaires est relativement récente mais se développe de plus en plus (**Tableau 6**) Les applications de la microfiltration tangentielle et de l'ultrafiltration sont beaucoup plus anciennes et nombreuses que celles de la nanofiltration

4.2. Microfiltration tangentielle des jus de fruits

La microfiltration tangentielle (MFT) des jus pulpeux présente un intérêt croissant depuis quelques années du fait de l'amélioration des performances et de la diminution des coûts d'investissement et de remplacement des membranes. Dans le domaine de la transformation des jus de fruit, la MFT peut être utilisée soit pour obtenir des jus clarifiés sans pulpe soit pour produire des jus stabilisés du point de vue microbiologique sans qu'il soit nécessaire de réaliser postérieurement un traitement thermique de pasteurisation du perméat.

4.2.1. Définition et principe

La microfiltration tangentielle est un procédé baromembranaire de séparation solide-liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 100 et 5000 nm (34). Dans le cas des jus de fruits, ce procédé permet donc la rétention des particules en suspension et des bactéries.

Tableau 5. Utilisations industrielles représentatives des procédés membranaires.

Procédé	Industries alimentaires	Autres industries
Microfiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Clarification des boissons - Stérilisation de liquide - Industrie laitière et fromagère 	<ul style="list-style-type: none"> - Récupération des particules microniques à partir de divers liquides - Etape de prétraitement pour l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la nanofiltration - Stérilisation de solutions diverses dans l'industrie pharmaceutique - Purification des fluides dans l'industrie des semi-conducteurs
Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Séparation des émulsions huile-eau - Clarification de liquides - Etape de prétraitement pour l'osmose inverse et la nanofiltration - Concentration de protéines - Industrie fromagère 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration de particules de latex dans l'eau et récupération de particules de latex à partir d'effluents aqueux - Déshydratation partielle des boues argileuses - Récupération de polymères à partir d'effluents aqueux - Séparation de composés cireux à partir d'hydrocarbures de faible masse molaire
Nanofiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Production d'eau potable à partir d'eau de mer et d'eau saumâtre - Concentration du lait et du petit lait pour la fabrication de fromages - Récupération des sucres dans les étapes de procédés alimentaires - Déminéralisation du lactosérum 	<ul style="list-style-type: none"> - Récupération des colorants dans les effluents aqueux - Régénération des effluents des bains d'électrodéposition - Prétraitement de l'eau d'alimentation des chaudières - Diminution de la demande chimique en oxygène dans des effluents aqueux - Récupération d'ions divers à partir d'effluents aqueux - Concentration des lessives épuisées de sulfites à partir des effluents de l'industrie du papier

Tableau 6. Exemples d'applications industrielles en agroalimentaire de la microfiltration tangentielle (MFT) de l'ultrafiltration (UF) et de la nanofiltration (NF).

Secteur	Produit	But de la séparation	MFT	UF	NF
Lait et dérivés	Lactosérum	Concentration		X	X
	Lait	Concentration Stabilisation	X	X	
Boissons	Eau	Recyclage		X	
	Jus de fruits	Clarification	X	X	
Boissons alcoolisées	Bière	Clarification	X		
	Vin	Clarification Stabilisation	X X		
		Clarification	X		
Vinaigre					
Alimentation animale	Plasma	Extraction	X	X	

La séparation est effectuée sous l'effet d'un gradient de pression. Le fluide traité circule tangentially à la membrane pour limiter l'accumulation de matière occasionnée par le flux de matière transversal généré par le gradient de pression au travers de la membrane.

4.2.2. Intérêts de la microfiltration tangentielle

La séparation à partir d'un jus de fruit pulpeux, des solides insolubles en suspension et du serum peut s'effectuer à l'aide de différentes techniques dont les procédés physiques comme la centrifugation, la décantation, la filtration frontale puis les traitements enzymatiques, généralement en combinaison avec les procédés physiques. Néanmoins, pour les fluides chargés, les techniques en flux tangentiel sur membrane se sont imposées ces dernières années dans l'industrie des jus de fruit pour clarifier, stabiliser les jus de fruits ou produire de nouveaux produits avec diverses applications. Le **tableau 7** donne des exemples d'application de la microfiltration tangentielle dans le domaine des jus de fruits.

La microfiltration tangentielle a été utilisée pour clarifier les jus de fruits notamment les jus de pomme (49) de raisin (50), d'ananas, de mandarine, de mûre de Castille, de jus de fruit de la passion (51), de poire et d'agrumes (52), de jus d'orange (6) etc. Elle est également utilisée pour la clarification de nectars et boissons alcoolisées ou non produits à partir de fruits et céréales. C'est le cas par exemple, du tamarin (53), du nectar du fruit du baobab (54), du nectar de mangue (51), du sirop de maïs (44), du vin de riz (38), de la bière sans alcool (36).

Depuis quelques années, la microfiltration tangentielle est utilisée pour stabiliser à froid les produits thermosensibles ou contenant des molécules actives. Elle est ainsi mise en œuvre pour stabiliser les jus de raisin en protégeant les composés phénoliques, (55), les jus d'ananas

en préservant les composés aromatiques (56, 57), le jus d'acérola très riche en vitamine C (58). Les jus clarifiés obtenus pourront être utilisés en tant que tels ou dans différents produits tels les cocktails de jus clarifiés, les liqueurs alcoolisés, les boissons gazeuses, les eaux minérales aromatisées (43). La clarification peut également faciliter les procédés qui interviennent plus en aval telles la concentration, la désacidification par électrodialyse ou l'extraction de micronutriments (6, 7, 59).

La microfiltration tangentielle, alternative intéressante à la décantation avec adjuvants de filtration, permet de raccourcir considérablement la durée des opérations et de limiter les temps de séjour en cuve, grâce à un fonctionnement en continu ou semi-continu. Pour un effet de clarification équivalent, la durée est de 2 à 3 h en MFT contre 25 h en moyenne pour le procédé par décantation (60). A ces avantages économiques (économie d'adjuvant de filtration, d'énergie, de matériel, de main d'œuvre) s'ajoutent des améliorations au niveau organoleptique, nutritionnel et microbiologique du produit (6, 7, 56).

En microfiltration tangentielle, s'offre la possibilité de mieux maîtriser la taille des composés retenus en fonction du diamètre de pore utilisé (**Tableau 8**). Ainsi, la microfiltration, méthode de clarification, permet de retenir partiellement ou totalement, selon la taille des pores, les microorganismes, les agrégats protéiques, certains composés aromatiques liés à la fraction insoluble, etc. présents dans les fluides traités.

4.2.3. Les membranes en microfiltration

Le flux et la qualité du jus clarifié sont deux aspects essentiels pour le choix de la membrane à utiliser. Un flux élevé est nécessaire pour des raisons pratiques et économiques et la qualité du produit final doit au moins être égale à celle obtenue avec les procédés conventionnels de clarification. Les facteurs à considérer dans la sélection de la membrane sont : sa géométrie, son matériau et le diamètre des pores.

4.2.3.1. Géométrie et matériaux utilisés

Pour le traitement des jus de fruits pulpeux, pratiquement tous les types de membranes ont été utilisés : organiques et minérales, planes, tubulaires et fibres creuses (**Tableau 7 et 8**). La seule restriction est que, pour éviter de boucher l'espace inter-membranaire avec la pulpe, celui-ci doit être suffisamment important et être au moins supérieur à environ dix fois la taille des particules en suspension. Après un prétraitement intensif (tamisage, enzymage, centrifugation) qui permet de réduire la taille des particules solides insolubles en suspension, pratiquement toutes les configurations de membranes sont alors possibles.

Tableau 7. Exemples d'application de la microfiltration tangentielle pour le traitement de jus de fruits et diverses boissons.

Produits	Caractéristiques de la membrane Matériau/géométrie/surface (m^2)	Diamètre de pore (μm)	Pression (kPa)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse tangentielle (m.s^{-1})	FRV	Flux ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Référence
Jus de raisin								
	Céramique/fibres creuses/0,75	0,2	200	35	1,16 2,33 3,49	1,0	27 30 33	(50)
Jus de fruit de la passion	Céramique/tubulaire multicanaux/0,48	0,2	150	36	7,0	1,0	40	(43)
Jus de mûre	Céramique/tubulaire multicanaux/0,22	0,2	150	25	5,0	8,0	70	(61)
Jus d'acérola	Polyéthersulfone/tubulaire/0,05	0,3	100 93	30 35	6,0 4,0	2,8 2,2	26 48	(58) (62)
Jus d'umbu	Polypropylène/tubulaire/0,038	0,2	194	35	4,0	2,2	66	
Jus de melon	Céramique/tubulaire/0,22	0,2	150	35	7,0	3,0	75	(7)
Jus d'orange	Céramique/tubulaire/0,22	0,2	400	20	7,0	3,5	62	(6)
Jus de mangue	Céramique/tubulaire/0,48	0,2	150	30	7,0	1,3	60	(51)
Jus de tamarin	Polypropylène/tubulaire/0,038	0,2	50 110	35	4,0	2,0	87	(53)
Bière sans alcool	Alumine/tubulaire/0,03	0,45	50 150	7 7	2,0 2,0	1,0 1,0	10 26	(36)
Vin de riz	Céramique/tubulaire/0,003	0,2	100	15	2,0	1,0	54	(38)

Tableau 8. Exemple de rétention de composés dans les jus de fruits clarifiés par microfiltration tangentielle.

Jus de fruits	Caractéristiques de la membrane Matériau/géométrie/surface (m^2)	Diamètre de pore (μm)	Composés	% Rétention	Références
Orange	Céramique/tubulaire multicanaux/0,22	0,2	Pulpe Terpènes (Limonène, valencène)	100 44 - 100	(6)
Ananas	Polyéthersulfone/tubulaire/0,05	0,1 à 0,2	Solides insolubles en suspension, micorganismes	100	(56, 57)
Bière	Alumine/tubulaire/0,03	0,45	Solides insolubles en suspension, levures	100	(36)
Sirop de maïs	Céramique/tubulaire/0,005	0,1 à 0,2	Solides insolubles en suspension Protéine	99 80	(44)
Nectar de baobab	Céramique/tubulaire multicanaux/0,22	0,2	Solides insolubles en suspension Vitamine C	100 5	(54)
Melon	Céramique/tubulaire multicanaux/0,22	0,2	Microorganismes β -carotène	100 100	(7)

Au plan industriel, les membranes minérales sont les plus appropriées pour le traitement des jus pulpeux. En effet, grâce à leur résistance physico-chimique, elles supportent des cycles de nettoyage intensifs (pH extrêmes et températures élevées). De plus, leur robustesse les rend également compatibles avec les systèmes de décolmatage à contre-courant. Bien que plus coûteuses par rapport aux membranes organiques, leur durée de vie qui est de plusieurs années en utilisation continue ce qui conduit aussi à des coûts d'entretien et de remplacement relativement faibles.

4.2.3.2. Choix du diamètre des pores

La sélection du diamètre de pore a un impact aussi bien sur le flux que sur la qualité des jus clarifiés sur membrane (**Tableau 7 et 8**). En l'absence de traitement enzymatique, une couche de colmatage à porosité très fine, qui serait constituée principalement par des substances pectiques, peut se former à la surface de la membrane. Celle-ci peut alors devenir une membrane d'ultrafiltration avec un pouvoir de rétention sans commune mesure avec la taille réelle des pores (34). Les flux induits sont alors relativement faibles et complètement indépendants du seuil de coupure ou du diamètre de pore de la membrane. Ce phénomène a été observé lors de l'application au jus d'orange traité tel quel (63).

La situation semble différente lorsque le jus est traité enzymatiquement avant la filtration. Dans ce cas, les débits de perméat semblent augmenter en fonction du diamètre de pore. C'est le cas par exemple, pour le jus d'ananas (56), le jus de mosambi (64, 65). Dans certains cas, un diamètre de pore plus faible induit de meilleures performances, même pour des jus préalablement enzymés. Par exemple, sur le jus de pomme, une membrane de 0,02 µm donne de meilleurs résultats qu'une membrane de 0,2 µm (66). Ce phénomène peut être du à une moindre incidence du colmatage interne par des particules de diamètre du même ordre de grandeur que les pores de la membrane.

Le choix du diamètre de pore est donc complexe. En effet, différents phénomènes antagonistes interviennent à ce niveau et il est quasiment impossible de prévoir les résultats sans réaliser des expériences sur installation pilote.

4.3. Ultrafiltration

4.3.1. Définition et principe

L'ultrafiltration est un tamisage moléculaire obéissant aux lois de la filtration mais qui n'exclut pas qu'interviennent des interactions physico-chimiques entre les espèces et la membrane (31, 34).

L'ultrafiltration est utilisée pour la concentration à moindre coût énergétique de solutions macromoléculaires (enzymes, protéines, virus, polyosides, polyphénols condensés etc.) ; la rétention de solutés plus ou moins nocifs (bactéries, métaux lourds, pesticides, etc.) ; le fractionnement par élimination des petits solutés comme par exemple la récupération de

protéines à partir du lactosérum, de l'alcool polyvinyle dans les eaux mères de l'industrie textile, de pigments présents dans les bains d'électrophorèse, etc. (67-71).

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 2 et 100 nm (34). Par filtration, de telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse moléculaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) sous l'effet d'une différence de pression entre les deux compartiments. L'ultrafiltration est un procédé pouvant fonctionner en régime discontinu, continu, en mode frontal ou avec une circulation tangentielle. Le mode tangentiel est le plus largement répandu.

4.3.3. Caractéristiques des membranes d'ultrafiltration

Deux paramètres caractérisent une membrane d'ultrafiltration en plus des caractéristiques structurales. Il s'agit de la perméabilité et du seuil de coupure (cut-off). Le seuil de coupure indique la taille à partir de laquelle les molécules seront entièrement retenues. Le **tableau 9** donne quelques caractéristiques de quelques membranes d'ultrafiltration. L'ensemble de ces caractéristiques ainsi que les conditions opératoires peuvent avoir des effets sur le flux de perméat comme l'illustre le **tableau 10**.

Tableau 9. Caractéristiques de quelques membranes d'ultrafiltration.

Fabricant	Designation	Type de membrane	Seuil de coupure (kDa)	Perméabilité à l'eau* ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$)
GE Osmonics	GH	Polyamide	1	6 (0,4) ^a
	GK		2	10 (0,7) ^a
	GE		1	6 (0,1) ^a
Microdyn-Nadir	UP005	Polyéthersulfone	5	26 (1) ^b
	UP020		20	116 (3) ^b
	UH030		30	119 (3) ^b
	UH050		50	237 (3) ^c
	UP150		150	243 (5) ^c

* mesurée à 35 °C, valeurs moyenne (écart-type) n = 3

^a Perméabilité à l'eau mesurée à 20 bar

^b Perméabilité à l'eau mesurée à 5 bar

^c Perméabilité à l'eau mesurée à 3 bar

4.3.4. Exemples d'applications en agroalimentaire

L'ultrafiltration est très utilisée dans l'industrie laitière d'une part, pour concentrer le lait destiné à la fabrication du fromage, d'autre part pour traiter le lactosérum. Elle est également utilisée dans l'industrie des jus de fruits. En plus du tableau 10, le **tableau 11** donne d'autres exemples de l'utilisation de l'ultrafiltration dans le domaine des jus de fruits.

4.4. Nanofiltration

4.4.1. Définition et principe

La nanofiltration (NF) est une technique baromembranaire de séparation relativement récente. Elle a été décrite pour la première fois dans les années quatre vingt (72, 73). Le champ d'application de la nanofiltration se situe entre ceux de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration. Actuellement, elle se différencie radicalement des techniques d'osmose inverse et d'ultrafiltration grâce aux nouvelles membranes mise en œuvre. Ces dernières possèdent leurs propres caractéristiques, présentant une structure microporeuse avec des pores de diamètre inférieur à 2 nm et un matériau membranaire qui, dans la plupart des cas, porte des charges ioniques superficielles.

La nanofiltration est systématiquement utilisée en configuration tangentielle. Elle met en œuvre des pressions transmembranaires comprises entre 5 et 30 bar. Le transfert de matière repose sur plusieurs mécanismes de séparation concurrents de nature chimique, électrique et physique (74).

Ce sont à la fois les dimensions des pores et la charge des groupements ionisés ou ionisables (75, 76) qui limitent le passage des substances sous l'action de la force motrice de transfert (gradient de pression, essentiellement hydrostatique). Ainsi, les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200-300 g.mol⁻¹ ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents tels que le calcium, magnésium, aluminium, sulfates, etc. et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 200-300 g.mol⁻¹ sont, par contre fortement retenus. De manière générale, il est admis que les problèmes de colmatage sont moins sensibles en nanofiltration qu'en ultrafiltration.

Tableau 10. Effet des conditions opératoires sur le flux de perméat au cours de l'ultrafiltration de quelques jus de fruits.

Produits	Caractéristiques de la membrane	Seuil de coupure (kDa)	Pression (kPa)	Température (°C)	Vitesse tangentielle (m.s ⁻¹)	Flux (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Référence
Jus de pomme	PES/plane/1,0	140	50	140	1,5	87	(77)
		140	50	140	2,5	140	
		200	50	200	2	140	
		50	200	50	3	170	
		200	35	200	2,5	135	
		200	40	200	2,5	145	
		200	45	200	2,5	158	
PvDF/tubulaire/0,116	18	250	50	2,3	74	78)	
Jus de mandarine	PEEKWC/fibres creuses/0,037	30	25	2,96	38	(79)	
clémentine	PSU/fibres creuses/0,032	2	30	25	2,96	33	

Tableau 11. Autres exemples d'applications de l'ultrafiltration dans le domaine des jus de fruits.

Produits	Caractéristiques de la membrane	Seuil de coupure (kDa)	Pression (kPa)	Température (°C)	Vitesse (m.s ⁻¹)	Flux (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Référence
Jus d'orange sanguine	PVDF/ tubulaire/0,23	15	80	0-55	3,4	20	(80)
Jus de kiwi	PVDF/tubulaire/0,23 PEEKWC/fibres creuses/0,002	85 2	15 75	15 25	3,4 3,5	17 25	(81) (82)
Jus d'ananas	Céramique/tubulaire//0,01	-	200	40	1,19	124	(83)
	PS/fibres creuses//0,01	100	200	40	4,17	46	
	PS/fibres creuses/0,01	30	200	20	1,2	8,9	(84)
		100	200	20	1,2	18,7	
Jus de cactus	PVDF/plane/ 0,011	200	220	25	1,1	41,8	(85)
Infusion de thé noir	Céramique/tubulaire/0,15	40	70	50	0,49	20	(71)
		120	50	0,82	32		
		170	50	1,06	35		

4.4.2. Les membranes de nanofiltration

Une membrane de nanofiltration est composée de trois structures avec des rôles bien distincts : un support macroporeux offrant une bonne résistance mécanique et autorisant des flux de perméat élevés ; une ou plusieurs couches intermédiaires, mésoporeuses ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) ou macroporeuses ($d > 50 \text{ nm}$), qui assurent la liaison entre le support et la couche active ; une couche active dans laquelle se produit la séparation par nanofiltration et dont les deux caractéristiques principales sont une faible épaisseur ($< 3 \mu\text{m}$) et des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre.

Les membranes de nanofiltration possèdent des caractéristiques physiques, chimiques et électriques spécifiques liées à leur nature. Les membranes les plus courantes sont des membranes anisotropes formées d'un matériau organique ou minéral.

4.4.2.1. Les membranes organiques

Les membranes de nanofiltration organiques présentent une structure composite (**Figure 4**). Une couche macroporeuse et anisotrope de polymère de 40 à 100 μm est d'abord déposée sur une matrice tissée ou non. Ensuite, une couche active de faible épaisseur, comprise entre 0,3 et 3 μm est ensuite déposée ou directement formée par polymérisation. C'est cette couche active qui confère à la membrane ses propriétés de transport et de sélectivité. En fonction de la nature du matériau des couches, les membranes organiques sont susceptibles d'être utilisées dans un domaine de pH compris entre 2 et 11 et ne supportent pas des températures supérieures à 90°C. Plusieurs polymères (72) tels que les polyéther sulfones sulfonés, des polymères réticulés à base de pipérazine, des polyamides aromatiques carboxylés réticulés et des polysulfones carboxylés entrent dans la composition des membranes organiques de nanofiltration. Ces membranes sont sensibles aux oxydants, aux solvants et aux tensioactifs. L'acétate de cellulose est utilisé dans la fabrication de membrane composite. Il va conférer à la membrane les propriétés mécaniques du support en acétate de cellulose. En effet, l'acétate de cellulose possède une résistance physique élevée. Les membranes en acétate de cellulose peuvent être utilisées jusqu'à 180° C et peuvent être stérilisées par toutes les méthodes de stérilisation (86).

4.4.2.2. Les membranes minérales

Les membranes de nanofiltration minérales ou céramiques ont une structure de base similaire à celle des membranes minérales de microfiltration ou d'ultrafiltration. Elles sont caractérisées par une couche active dont la structure microporeuse se caractérise par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm.

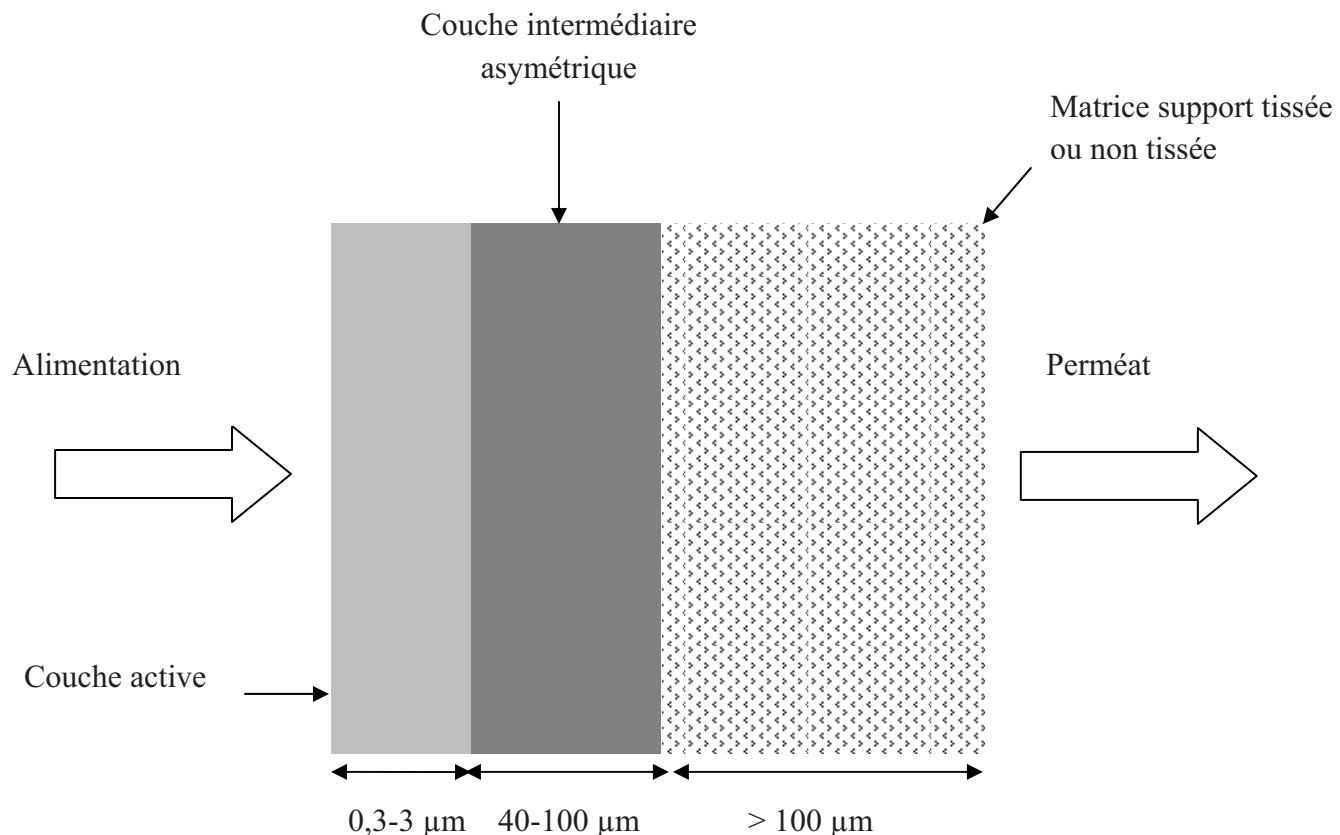


Figure 4. Représentation schématique de la structure multicouche d'une membrane de nanofiltration.

Les couches actives sont obtenues selon plusieurs techniques (hydrolyse, précipitation, sol-gel, etc.) et sont préparées généralement à base d'oxydes métalliques. Les membranes minérales de nanofiltration ont une charge électrique positive quand le pH du milieu est inférieur au point isoélectrique (PIE) du matériau qui les constitue et une charge négative quand le pH du milieu est supérieur à ce PIE (73). Elles vont alors se comporter soit comme des membranes échangeuses d'anions, soit comme des membranes échangeuses de cations avec une bonne tenue en pH et en température (**Tableau 12**).

Tableau 12. Point isoélectrique et mode de préparation de quelques oxydes utilisés dans la préparation des membranes minérales (72, 73).

Oxyde métallique	Point isoélectrique (PIE)	Mode de préparation
$\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	8-9	Méthode sol-gel
$\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$	7-9	Traité > 1000 °C
SiO_2	2-3	Précipitation
TiO_2	5-6	Hydrolyse de TiCl_4
ZrO_2	6-7	Méthode sol-gel

Le **tableau 13** présente les caractéristiques de quelques membranes de nanofiltration provenant de plusieurs fabricants. Le taux de rétention, une des caractéristiques, est donné par le fabricant de la membrane à des conditions précises (température, concentration) et souvent pour des ions monovalents ou divalents (NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4).

4.4.3. Applications de la nanofiltration en agroalimentaire

La nanofiltration, technologie innovante, fait l'objet de nombreuses applications. Les principaux domaines actuels sont la séparation de petites molécules dans la pharmacie, les biotechnologies, la chimie, la cosmétique, l'électronique, l'énergie, l'hémodialyse, la mécanique, les mines, le textile, les traitements de surface et surtout le secteur de l'eau et de l'environnement (72, 74, 87-91). Les applications en agroalimentaire sont très limitées et se retrouvent principalement dans le traitement de l'eau (92-97) et dans l'industrie laitière (4, 98-100). Dans cette dernière, la nanofiltration est utilisée essentiellement pour le traitement des eaux résiduaires ou la concentration de composés ou de sous-produits tels que le lactosérum, les protéines, les matières grasses, etc. Récemment des applications sur les jus de fruits sont mises en œuvre. Elles sont peu nombreuses et sont axées principalement sur l'élimination de composés tels que les polyphénols ou des composés colorés indésirables dans les jus de fruits. Quelques rares essais de concentration sont mentionnés. Le **tableau 14** donne quelques exemples d'applications de la nanofiltration dans le domaine des jus de fruits. L'analyse du tableau montre que les conditions opératoires telles que la nature de la membrane, la pression transmembranaire, la température, le débit du jus de fruit à traiter et par conséquent sa vitesse tangentielle de circulation ont des effets sur le flux de perméat et la capacité de rétention des membranes. On peut remarquer à ce niveau que les densités de flux de perméat obtenus sont faibles ($< 10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

La mise en œuvre de la filtration sur membranes impose des essais expérimentaux tant la complexité des choix des prétraitements (conditionnement ou pré-séparation) et des conditions de filtration, est grande. L'étude de la faisabilité et de l'optimisation de ces procédés peut être menée à l'échelle du laboratoire ou sur pilote semi-industriel en utilisant des volumes réduits de produit. Ce travail expérimental doit permettre de choisir la membrane capable d'assurer la sélectivité voulue et les meilleures conditions hydrodynamiques pour préserver la productivité sans entraîner un colmatage trop important. L'extrapolation à une unité industrielle sans risque important de dérives peut ensuite être envisagée.

Pour notre étude, nous avons choisi d'adopter cette démarche afin d'étudier les potentialités de l'ultrafiltration et de la nanofiltration pour produire un extrait anthocyanique à partir des calices d'*Hibiscus sabdariffa* après une extraction aqueuse.

Tableau 13. Propriétés et caractéristiques de quelques membranes de nanofiltration (3, 4, 73, 75, 101, 102).

Fabricants	Référence	Matériau	Seuil de coupe (Da)	Température maximale (°C)	Gamme de pH admissible	Densité de flux à l'eau (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Taux de rétention (%)
Danske Separation System As (DSS AS)	NF 45	Polyétheramine (PEA), film mince composite sur polypropylène	-	45	2 - 10	-	40 - 50
Hoechst (NADIR)	NF 10 NF 30	Polyéthersulfone (PES) Acétate de cellulose (AC)	- -	110 35	1 - 14 2 - 9	200 - 400 ^a 200 - 250 ^a	10 - 20 ^b 70 - 80 ^b
Koch Membrane System	MPT 10 MPS 34	- -	200 300	60 70	2 - 11 0 - 14	- -	-
GE Osmonics	SX DK, DL	Acétate de cellulose Acétate de cellulose	400 - 500 150 - 300	50 50	2 - 8 2 - 8	- -	50 - 70 ^c
PCI Membrane System	CDA 40	Acétate de cellulose	-	30	2,0 - 7,3	-	60 ^d
Stork friesland B.V.	B 45	-	-	45	2 - 11	-	90 ^e

^a mesurée en cellule agitée à 30 °C à 40 bar ; ^b pour le lactose ; ^c pour NaCl en solution à 0,2 % en masse à 25 °C sous 13,8 bar ; ^d pour une solution de saccharose ; ^e solution contenant 0,2 % MgSO₄ en masse

Tableau 14. Quelques applications de la nanofiltration dans le domaine des jus de fruits.

Produits	Caractéristiques de la membrane Référence	Pression (MPa)	Température (°C)	ESS initial (g.kg ⁻¹)	ESS final (g.kg ⁻¹)	Densité de flux de perméat (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Taux de rétention (%)	Référence
Jus de pomme	AFC 80 Polyamide/tubulaire/0,226 MPT-34 Polyamide/tubulaire/0,226	1,2 1,2	30 30	100 100	107 106	5,9 1,8	59 (ESS) 92 (ESS)	(75)
Jus de poire	AFC 80 Polyamide/tubulaire/0,226 MPT-34 Polyamide/tubulaire/0,226	1,2 1,2	30 30	100 100	105 103	5,6 1,4	54 (ESS) 74 (ESS)	
Jus d'argousier	Polyamide/plane/0,036	3,0	30	40	150	8,0	-	(103)
Jus de raisin	DS -/spirale/0,08 DK -/spirale/0,08	3,2 3,2	15 15	- -	-	5,4 3,6	83 90	(104) (polyphénols)
Jus de fruits d'aronia	BQ01 -/plan/0,0012	2	25	-	-	-	99	(105) (anthocyane)

5. L'évaporation osmotique

L'évaporation osmotique a été brevetée pour la première fois par une équipe australienne en 1986 (106). C'est donc un procédé membranaire récent développé principalement pour la concentration des liquides thermosensibles (106-108).

5.1. Principes fondamentaux

L'évaporation osmotique est un procédé de séparation membranaire dans lequel une membrane microporeuse hydrophobe sépare deux solutions aqueuses d'activités d'eau différentes. Le caractère hydrophobe de la membrane empêche les liquides de pénétrer dans ses pores qui restent donc remplis d'air. La membrane fonctionne comme un fin film stagnant d'air ou de vapeur, piégé entre les deux solutions et dans lequel les composés volatils sont libres de migrer par convection ou diffusion (109-111). Le principe du procédé est schématisé sur la **Figure 5**

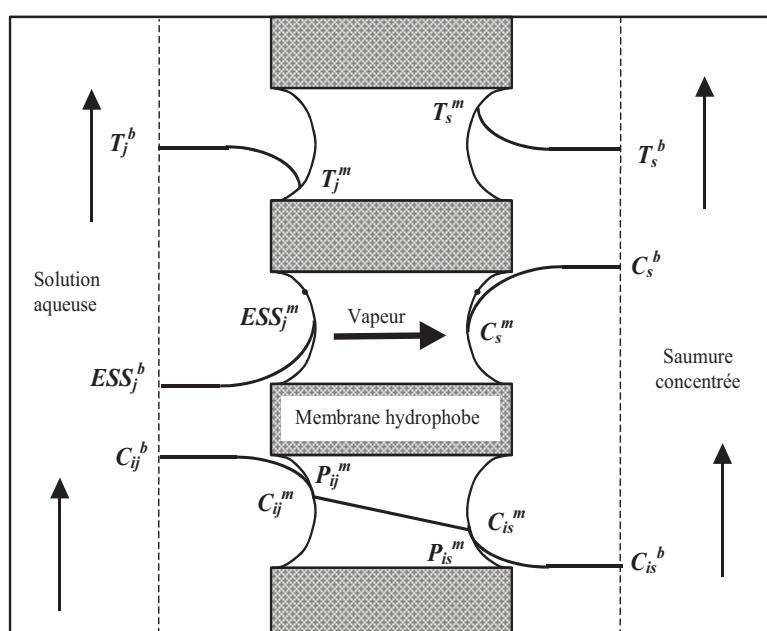


Figure 5. Représentation schématique des transferts à travers la membrane microporeuse hydrophobe en évaporation osmotique.

L'activité de l'eau de la solution aqueuse est beaucoup plus élevée que celle de la solution saline. La force motrice de ce transfert de matière est le gradient de pression partielle de vapeur d'eau entre les interfaces liquide-vapeur.

L'eau s'évapore à l'interface où la pression partielle est élevée sous forme de vapeur d'eau et est transportée par diffusion dans le gaz immobile contenu dans les pores de la membrane pour se condenser à l'interface où la pression partielle d'eau est faible.

L'eau est donc extraite de la solution diluée vers la saumure. La densité de flux ou flux évaporatoire (J_w) exprimée en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ est proportionnelle à un coefficient de transfert de

matière (K_m) dit également perméabilité membranaire (Equation 12) qui reflète la résistance de la membrane au transfert:

$$J_w = K_m \cdot \Delta P_w \quad (12)$$

où K_m est le coefficient de transfert de matière en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, ΔP_w est la différence de pression partielle de vapeur d'eau aux interfaces liquide/vapeur (Pa).

5.2. Variables du procédé

Les travaux antérieurs montrent que le procédé d'évaporation osmotique dépend de plusieurs variables (112-115). Tout comme les autres procédés membranaires, les caractéristiques de la membrane sont déterminantes, même si elle est assimilée à une simple barrière physique séparant les deux phases. Le type de solution réceptrice est également un autre paramètre essentiel du procédé. Enfin, les variables thermodynamiques et hydrodynamiques régissent les transferts de matière au travers de la membrane.

5.2.1. La membrane

En évaporation osmotique, les membranes doivent être le siège de transport de matière en phase gazeuse tout en étant en contact direct avec des solutions aqueuses. Ceci implique l'utilisation de membranes poreuses et forcément non mouillables, c'est à dire hydrophobes. En outre, elles doivent être capables d'assurer une densité de flux en eau satisfaisante, être chimiquement inertes vis-à-vis des solutions avec lesquelles elles sont en contact, et doivent également garantir l'intégrité de la phase gazeuse occluse dans les pores (116).

Afin d'assurer un flux évaporatoire important, la membrane doit présenter une résistance au transfert de matière la plus faible possible. Cette résistance dépend des caractéristiques structurelles de la membrane, à savoir, l'épaisseur, le diamètre des pores, la porosité, ainsi que d'autres paramètres plus difficiles à quantifier comme la tortuosité.

5.2.1.1. *Hydrophobicité et mouillabilité de la membrane*

En évaporation osmotique, la membrane est utilisée comme un contacteur. Son rôle consiste donc essentiellement à séparer deux solutions d'activité d'eau différente par l'intermédiaire d'une phase gazeuse (117, 118). La qualité de fonctionnement d'une membrane d'évaporation osmotique est donc liée à sa capacité à assurer une bonne séparation des deux phases liquides et à permettre d'obtenir des flux d'extraction élevés. Ces propriétés dépendent de la nature du polymère qui la constitue et des paramètres structurels du solide poreux (119).

- Angle de contact

Ce paramètre permet d'évaluer l'aptitude du liquide à s'étaler sur la surface considérée, et dépend des interactions entre le liquide et le solide, et des propriétés intrinsèques à la fois du solide et du liquide. Si la surface du solide est hydrophobe et l'affinité avec le liquide faible, l'angle de contact est obtus. L'angle de contact diminue lorsque l'affinité entre le liquide et le

solide augmente jusqu'au point de mouillage. Lorsque $\theta = 0^\circ$, la surface est parfaitement mouillée. (**Figure 6**).

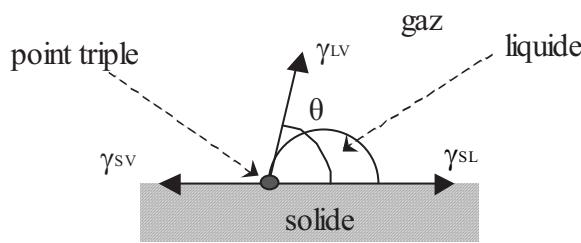


Figure 6. Angle de contact d'un liquide sur une surface lisse.

avec γ_{LV} tension superficielle du liquide, γ_{SV} énergie de surface du polymère, et γ_{SL} tension interfaciale entre le solide et le liquide.

- Mouillabilité et pression d'intrusion

Dans le cas de l'évaporation osmotique, l'intégrité de la séparation gazeuse entre les deux compartiments liquides dépend, non seulement des interactions solides/liquide, mais également de la pression transmembranaire (120-123). En effet, au delà d'une valeur critique appelée pression d'intrusion, $\Delta P_{int.}$, le liquide pénètre à l'intérieur des pores. La pression d'intrusion est généralement évaluée à partir de l'équation de Laplace (Equation 13).

$$\Delta P_{int.} = P_{liquide} - P_{vapeur} = - \frac{2B\gamma_{LV} \cos \theta}{r_{max}} \quad (13)$$

où γ_{LV} est la tension superficielle du liquide, r_{max} le rayon du pore le plus grand et B est un facteur qui dépend de la géométrie du pore. Pour des pores cylindriques, B prend la valeur de 1, tandis que pour des formes plus tronquées ou plus ou moins elliptiques, $B < 1$ (116). Le **Tableau 14** regroupe quelques exemples de pressions d'intrusion de l'eau pure pour différentes membranes.

Tableau 14. Pressions d'intrusion ($\Delta P_{int.}$) et diamètre de pores (Dp) de différents types de membranes hydrophobes (124).

Membrane	Dp (μm)	($\Delta P_{int.}$) (k Pa)
TF1000 Gelman	1,00	48
TF450 Gelman	0,45	136
TF200 Gelman	0,20	272
FHLP Millipore	0,50	124
FGLP Millipore	0,20	280
GVHP Millipore	0,20	85

Durant l'opération de concentration par évaporation osmotique, la membrane est soumise aux pressions qui règnent au niveau de ses deux faces en contact avec les liquides en circulation. Au delà d'une pression critique, l'un de ces liquides peut s'infiltrer dans la membrane et constituer des ponts aqueux capables de provoquer des fuites. Par conséquent, selon le gradient de pression, la contamination du produit à concentrer est envisageable.

5.2.1.2. Paramètres structurels de la membrane

- ***La porosité***

La porosité volumique d'une membrane est définie comme le rapport du volume des pores sur le volume total de la membrane (119). Elle a un impact considérable sur les densités de flux de matière à travers la membrane. Plusieurs auteurs ont montré expérimentalement que le flux d'eau est directement corrélé à la porosité (125, 126). La porosité des membranes varie de 35% à 80% (108, 120, 125).

- ***Le diamètre des pores***

Le choix du diamètre des pores doit respecter un compromis essentiel. D'une part, il doit être assez large pour faciliter le transfert de vapeur, et d'autre part, il ne doit pas dépasser un certain seuil pour éviter le mouillage de la membrane (116). Les diamètres de pore des membranes utilisées en évaporation osmotique varient entre 0,01 et 2 µm.

- ***L'épaisseur***

Les épaisseurs des membranes utilisées en évaporation osmotique se situent dans une gamme de 10 à 800 µm. Plusieurs auteurs ont bien vérifié que la densité de flux d'eau (Équation 14) est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane (125, 127).

$$J_w = k_m \frac{r^b \varepsilon}{\tau^\delta} \Delta P_{i,m} \quad (14)$$

où J_w est la densité de flux du composé i en ($kg.h^{-1}.m^{-2}$), k_m une constante de proportionnalité ($kg.h^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$), r le rayon moyen des pores (m), ε la porosité, τ la tortuosité, r l'épaisseur de la membrane (m), $\Delta P_{i,m}$ le gradient de pression partielle du composé i aux interfaces de la membrane (Pa), et b exposant dont la valeur dépend du type de mécanisme de transfert gazeux considéré (0, 1 ou 2).

5.2.1.3. Membranes utilisées

Le choix de la membrane fait intervenir différents critères (120, 128, 129). Tout d'abord, elle doit présenter une bonne stabilité chimique et thermique, une résistance mécanique satisfaisante, un coût modéré, et doit être compatible avec les produits alimentaires. Ensuite, ses caractéristiques doivent garantir l'intégrité de la phase gazeuse occluse dans les pores et permettre d'obtenir des flux d'eau élevés.

Diverses membranes adaptées à l'opération sont commercialement disponibles (**Tableau 15**). Elles sont en général constituées de polymères organiques apolaires de faible énergie de surface, comme les polyoléfines, en particulier le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), ou les perfluorocarbones, essentiellement le polytétrafluororoéthylène (PTFE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

5.2.2. La solution osmotique ou extractante

La densité du flux obtenue en évaporation osmotique dépend en partie de la nature de la solution extractante (130). Toutefois, très peu d'auteurs ont étudié l'impact des différentes solutions envisageables sur l'importance du flux évaporatoire. De plus, le nombre de solutions proposées reste très limité et le nombre de solutions réellement testées est encore plus restreint.

Les solutions extractantes les plus utilisées (**Tableau 16**) présentent des solubilités élevées et correspondent le plus souvent aux solutions de chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux (131). Les sels les plus fréquemment cités dans la littérature sont le chlorure de sodium, de calcium et de potassium. Ceci est dû à leur caractère non toxique et à leur faible coût. On rencontre également parfois le chlorure de lithium et le sulfate de magnésium (132). Le chlorure de sodium a une solubilité dans l'eau relativement faible, ce qui limite l'activité de l'eau qu'il est possible d'atteindre ($a_w = 0,75$ à saturation à 25°C). Par contre, le chlorure de calcium a une solubilité élevée, ce qui permet d'atteindre une activité d'eau de 0,33 à saturation à 25°C. Néanmoins, il tend à précipiter en présence de dioxyde de carbone (131, 133). Le CaCl₂ est la solution extractante la plus utilisée. Elle est aussi la plus efficace parmi les solutions utilisées. Le pyrophosphate de potassium est parfois mentionné. Ce sel a une solubilité très élevée, ce qui limite les risques de cristallisation lors des procédures de régénération (121).

Tableau 15. Principales caractéristiques des membranes utilisées en évaporation osmotique.

Non commercial	Matériaux	Géométrie	Taille des pores (μm)	δ (μm)	ϵ (%)	Référence
TF 200	PTFE	Plane	0,2	165	60	(134)
TF 450	PTFE	Plane	0,45	178	60	
Celgard	PP	Plane	0,19 – 0,27	25	-	(135)
Accurel	PP	Plane	0,48 – 0,54	90 – 150	-	
Goretex L31189	PP	Plane	1,08	50	-	
Durapel	PVDF	Plane	0,6 – 0,81	120	-	
Sumitomo	PTFE	Plane	1,1 – 1,29	50	-	
Accurel PP Q3/2	PP	Fibres creuses	0,2	400	70	
Accurel PP S6/2	PP	Fibres creuses	0,2	800	70	(136)
Tarflen	PTFE	Plane	0,2	60	80	
TF 1000	PTFE	Plane	1,0	115	60	
Accurel	PP	Fibres creuses	0,5	150	66	
GVHP	PVDF	Plane	0,22	80	75	
FHLP	PTFE	Plane	0,45	130	70	
Enka	PP	Plane	0,1 – 0,2	100 – 170	75	(116)
Celgard	PP	Plane	0,02	25	38	
Durapore	PVDF	Plane	0,22 – 0,45	110 – 140	75	
Celgard	PP/PE	Plane	0,05	28	45	
GVSP	PVDF	Plane	0,2	108	80	
UPVP	UHMWPE	Plane	0,2	90	80	
Metricel	PP	Plane	100	90000	55	(140)
Cogia	PP	Fibres creuses	0,2	800	75	
Liqui-Cel	PP	Fibres creuses	0,03	30	40	
TF 200	PTFE	Plane	0,2	60	80	
Celgard Liquicel	PP	Fibres creuses	0,3	25	40	(146)

Tableau 16. Différentes solutions extractantes utilisées en évaporation osmotique et conditions d'utilisation.

Solution extractante	Conditions opératoires	Densité de flux ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Produit traité	Membrane	Référence
NaCl	T = 25 °C ; 1 à 5 mol/L ; $\omega = 400 \text{ tpm}$	0,1 à 0,72	Eau	Metricel (PP)	(130)
	T = 25 °C	0,5	Jus d'orange (50 % ESS)	Accurel PP Q3/2 (PP) $\delta = 200 \mu\text{m}$;	(136)
	T = 25 °C ; $x_{se}=25 \%$ (m/m)	0,75	Eau	Accurel PP Q3/2 (PP) (Module LM 2P 06)	
NaCl / Glycerol	T = 25 °C ; NaCl/Glycérol = 0,34 $x_{se}=35$ à 50 % (m _{glycérol} /m _{eau}) ; ($u \approx 0,82 \text{ m.s}^{-1}$)	0,65 à 1,5	Eau	Accurel PP Q3/2 (PP) (Module LM 2P 06)	(147)
	T = 25 °C ; C _{se} : 3 à 5,5 mol/L ; $\omega = 400 \text{ tpm}$	0,2 à 0,58	Eau	Metricel (PP)	(130)
Glycérol	T = 25 °C ; $x_{se}=30$ à 60 % (m/m) ; ($u \approx 0,58 \text{ m.s}^{-1}$)	0,4 à 1,2	Eau	Accurel PP Q3/2 (PP) (Module LM 2P 06)	(147)
	T = 25 °C ; $x_{se}=41$ à 75 % (m/m) ; ($u \approx 0,58 \text{ m.s}^{-1}$)	0,68 à 1,3	Eau	Accurel PP Q3/2 (PP) $\delta = 200 \mu\text{m}$; Accurel PP Q3/2 (PP) (Module LM 2P 06)	(136, 147)
Propylène glycol	T = 25 °C ; $x_{se}=35$ à 75 % (m/m) ; ($u \approx 0,58 \text{ m.s}^{-1}$)	0,6 à 1,6	Eau	Accurel PP Q3/2 (PP) (Module MD 020 CP 2N)	(136)
MgCl ₂	T = 35 °C ; $x_{se}=30 \%$ (m/m)	1,6	Eau	Cogia PP	(6, 142)
CaCl ₂	T = 25 °C ; $x_{se}=60 \%$ (m/m)	0,4 à 1,5	Jus d'orange		

D'autres solutions extractantes organiques notamment, le glycérol, l'éthylène glycol (EG), le propylène glycol (PG) et le tri-éthylène glycol (TEG) sont susceptibles d'être utilisées. L'utilisation de l'EG est écartée pour les aliments à cause de sa toxicité. Celere et Gostoli, (2004) (147) ont testé expérimentalement le PG et le glycérol sur une membrane tubulaire de type Accurel PP Q3/2. A saturation, et dans les mêmes conditions de débit de circulation (40 L/h) et à 25 °C, ils ont obtenu comme densité de flux évaporatoire $1,75 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour le CaCl₂, $1,2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour le PG et $1,05 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour le glycérol. Ainsi, toutes autres conditions égales par ailleurs, le CaCl₂ reste la solution extractante la plus efficace parmi les solutions utilisées.

La concentration du sel a beaucoup d'influence sur les flux d'eau car elle est directement corrélée à l'activité de l'eau (a_w), à la viscosité de la solution (108). Pour une activité d'eau identique, la nature même du sel peut ou non avoir une influence sur les flux d'eau selon les conditions opératoires utilisées (128, 148).

5.3. Intérêts et limites du procédé

La concentration par évaporation osmotique présente de nombreux atouts par rapport aux techniques conventionnelles (110, 120, 149). Par exemple, elle permet le rejet de 100% des ions, des macromolécules, des colloïdes, des cellules et des autres solutés non volatils. Elle fonctionne dans des conditions modérées de température et de pression, inférieures à celles des procédés conventionnels. Les produits ne subissent pas de dégradations thermiques. Cela permet la préservation totale de la structure et de l'activité des molécules biologiques ou des micro-organismes. Ces propriétés permettent d'envisager des applications spécifiques notamment dans les domaines agroalimentaire, chimique, cosmétique et pharmaceutique.

Le caractère hydrophobe de la membrane réduit les interactions entre cette dernière et les solutions traitées. Le gradient de pression appliqué est quasiment nul, ce qui fait qu'il y a peu de problèmes de tenue mécanique des membranes.

De par son principe, les composés volatils existant dans la solution aqueuse diluée comme les composés d'arôme sont également susceptibles de diffuser à travers les pores. Cependant, ces composés se trouvent dans le produit à des concentrations très faibles, ce qui implique des pressions partielles de vapeur faibles également.

L'évaporation osmotique est un procédé qui permet d'extraire l'eau d'une solution aqueuse diluée, de manière préférentielle par rapport aux autres molécules volatiles (121). Cette caractéristique rend le procédé d'évaporation osmotique particulièrement intéressant pour la concentration des jus de fruits tropicaux caractérisés à la fois par leur richesse en composés aromatiques et par leur fragilité lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées ou même modérées.

Cependant le procédé d'évaporation osmotique ne peut être utilisé que pour traiter des solutions aqueuses suffisamment diluées (tension superficielle élevée) pour empêcher le mouillage de la membrane hydrophobe (120, 134). Les faibles densités de flux évaporatoire obtenus et la gestion des solutions extractantes sont les deux principaux freins au développement industriel de procédé.

5.4. Applications

La première application du procédé d'évaporation osmotique concernait la concentration de jus de raisin destiné à la production de vin (121). Beaucoup d'études ont été réalisées pour optimiser les conditions opératoires du procédé en vue d'applications industrielles (109, 110, 128, 150, 151). Bien que moins développées dans la littérature, d'autres types d'applications de l'évaporation osmotique sont mentionnées par divers auteurs. Elle a ainsi été proposée pour pré-concentrer des solutions biologiques thermosensibles avant séchage. Cette configuration permet en effet de réduire la consommation énergétique lors de l'étape de séchage tout en préservant la qualité du produit. Les produits traités selon ce schéma se réfèrent principalement à des applications pharmaco-cosmétiques et alimentaires : lait, café, concentrés protéiques, préparations enzymatiques, pigments naturels, vitamines, etc. (110, 121, 149). L'évaporation osmotique a été également utilisée pour la désalcoolisation du vin (121, 152).

Jusqu'à présent, les travaux les plus aboutis sur le procédé concernent principalement la concentration de quelques jus de fruits sur des pilotes de laboratoire. Les jus de fruit sont généralement concentrés après avoir été clarifiés par filtration. Ainsi, le **tableau 17** propose un inventaire de l'ensemble des applications du procédé d'évaporation osmotique sur les jus de fruits.

L'analyse du tableau 17 montre que les modules équipés de membranes fibres creuses en polypropylène sont les plus utilisés pour concentrer les jus de fruits notamment tropicaux. Le chlorure de calcium à des concentrations de 4,5 à 6,0 mol.L⁻¹ est la solution extractante la plus employée. Quelques rares applications ont été effectuées sur des pilotes semi-industriels dotés d'une surface membranaire de 10 m² (6, 7). Les applications sur des extraits végétaux sont quasi inexistantes malgré les potentialités de cette technique pour conserver les molécules actives telles que les composés anthocyaniques et autres polyphénols contenus dans ces extraits.

Tableau 17. Exemples d'application de l'évaporation osmotique aux jus de fruit.

Produits	Caractéristiques membrane	Conditions opératoires	$\text{ESS}_f/\text{ESS}_r$ (g.100g ⁻¹)	Flux évaporatoire (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Références
Jus d'orange					
	Polypropylène, fibres creuses Diamètre pore : 0,2 µm ; épaisseur : 800 µm Porosité : 75 % Surface : 10,3 m ²	$T_j = 29,4^\circ\text{C}$ [CaCl ₂] = 4,6 M $T_s = 30,7^\circ\text{C}$ [CaCl ₂] = 4,6 M	10,3/41,5	0,43	(153)
		$T_j = 26^\circ\text{C} ; T_s = 30-33^\circ\text{C}$ [CaCl ₂] = 5,5 M $U_s = 0,02 \text{ m.s}^{-1}$, $U_j = 0,20 \text{ m.s}^{-1}$	11,5/45 45/62	0,70/0,67 0,67/0,59	(6)
	Polyéthylène, fibres creuses Diamètre pore : 0,03 µm Porosité : 40 % Surface : 1,4 m ²	$T = 26^\circ\text{C}$ [CaCl ₂] = 4,1-4,5 M $\Delta P = 13 \text{ kPa}$ $Q_s = 69 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_j = 28 \text{ L.h}^{-1}$	10,0/60,0	1,40/0,48	(154)
Jus de fruit de la passion	Polypropylène, fibres creuses Diamètre pore : 0,2 µm ; épaisseur : 800 µm Porosité : 75 % Surface : 10,3 m ²	$T_j = 30,4^\circ\text{C}$ [CaCl ₂] = 4,6 M $T_j = 28^\circ\text{C} ; T_s = 28^\circ\text{C}$ [CaCl ₂] = 5,3 M $U_s = 0,002 \text{ m.s}^{-1}$, $U_j = 0,24 \text{ m.s}^{-1}$	14,0/65,5	0,43	(153)
Jus de kiwi	Polypropylène, fibres creuses Surface : 1,4 m ²	$T_j = 25^\circ\text{C}$ [CaCl ₂] = 4,1 M $\Delta P = 28 \text{ kPa}$ $Q_s = 30 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_j = 28 \text{ L.h}^{-1}$	9,4/61,4 25/63,4	1,00/ 0,73 / 0,47 1,16/0,35 12,4/5,8	(155) (144)

T_j et T_s respectivement température du jus et de la saumure ; Q_j et Q_s débits respectifs de jus et saumure ; U_j et U_s débits de jus et saumure

Tableau 17 (Suite 1). Exemples d'application de l'évaporation osmotique.

Produits	Caractéristiques membrane	Conditions opératoires	ESS_f/ESS_r (g.100g ⁻¹)	Flux évaporatoire (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Références
Jus de citron	Polyéthylène, fibres creuses Diamètre pore : 0,03 µm Porosité : 40 % Surface : 1,4 m ²	T = 26 °C [CaCl ₂] = 4,1-4,5 M ΔP = 13 kPa Q _s = 69 L.h ⁻¹ , Q _j = 28 L.h ⁻¹	13,6/63,0	1,60/0,20	(154)
Jus de melon	Polypropylène, fibres creuses Diamètre pore : 0,2 µm ; épaisseur : 800 µm Porosité : 75 % Surface : 10,3 m ²	T _j = 26 °C ; T _s = 31 °C [CaCl ₂] = 5,3-5,6 M U _s = 0,02 m.s ⁻¹ , U _j = 0,2 m.s ⁻¹	7,0/55,0	0,70/0,63/0,57	(7)
Jus de camu-camu	PTFE, plane Diamètre pore : 0,2 µm ; épaisseur : 60 µm Porosité : 80 % Surface : 0,003 m ²	T _j = 35 °C ; T _s = 20 °C [CaCl ₂] = 5,2 M U _s = 2 m.s ⁻¹ , U _j = 1,25 m.s ⁻¹	6,6/24,7 25/63,4	13,3/11,1 12,4/5,8	(156)
Jus d'ananas	PTFE, plane asymétrique, épaisseur 60 µm Diamètre pore : 0,2 µm Porosité : 80 % Surface : 0,004 m ²	T _j = 35 °C ; T _s = 20 °C [CaCl ₂] = 5,5-6,0 M U _s = 2 m.s ⁻¹ U _j = 1,25 m.s ⁻¹	10,6/27,8 30,2/55,5	10 7	(145)
Jus de pomme	Polypropylène, tubulaire, épaisseur 1500 µm Diamètre pore : 0,2 µm Porosité : 70 % Surface : 0,036 m ²	T _j = 35-45 °C ; T _s = 25 °C [CaCl ₂] = 3,5-6,0 M	-/62	0,30	(157)

T_j et T_s respectivement température du jus et de la saumure ; Q_j et Q_s débits respectifs de jus et saumure ; U_j et U_s débits de jus et saumure

Tableau 17 (Suite 2). Exemples d'application de l'évaporation osmotique.

Produits	Caractéristiques membrane	Conditions opératoires	$\text{ESS}_f/\text{ESS}_r$ (g.100g ⁻¹)	Flux évaporatoire (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Références
Jus de carotte	Polyéthylène, fibres creuses Diamètre pore : 0,03 µm Porosité : 40 % Surface : 1,4 m ²	T = 26 °C [CaCl ₂] = 4,1-4,5 M ΔP = 13 kPa Q _s = 69 L.h ⁻¹ , Q _j = 28 L.h ⁻¹	13,6/63,0	1,40/0,10	(154)
Jus de lime doux	Polypropylène, plane, Diamètre pore : 0,2 µm Surface : 0,012 m ²	T _j = 25 °C ; T _s = 25 °C [CaCl ₂] = 10 M U _s = 0,94-3,75 x10 ⁻³ m.s ⁻¹ U _j = 0,12-4,50 x10 ⁻² m.s ⁻¹	5/55	2,23/1,26	(158)
Jus de noni (<i>Morinda citrifolia</i>)	Polypropylène, fibres creuses Diamètre pore : 0,3 µm Porosité : 40 % Surface : 0,58 m ²	T _j = 30 °C ; T _s = 30 °C [CaCl ₂] = 2,0-6,0 M U _s = 6-60 L.h ⁻¹ U _j = 6-60 L.h ⁻¹	8/32	0,09/0,41	(146)
Extrait de colorant phycocyanine	Polypropylène, plane, Diamètre pore : 0,2 µm Surface : 0,012 m ²	T _j = 25 °C ; T _s = 25 °C [CaCl ₂] = 10 M U _s = 0,94-3,75 x10 ⁻³ m.s ⁻¹ U _j = 0,12-4,50 x10 ⁻² m.s ⁻¹	0,5-1,5 mg.L ⁻¹	2,25/1,80	(158)
Purée de tomate	PTFE, plane asymétrique, épaisseur 8,5 µm Diamètre pore : 0,2 µm Porosité : 78 % Surface : 0,002 m ²	T _j = 20-24 °C ; T _s = 20-24 °C [NaCl] = 4,8 M U _s = 30 L.h ⁻¹ U _j = 30 L.h ⁻¹	6,0/21,8	1,25/0,70	(159)

T_j et T_s respectivement température du jus et de la saumure ; Q_j et Q_s débits respectifs de jus et saumure ; U_j et U_s débits de jus et saumure

MATÉRIEL ET MÉTHODES

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. Matériel végétal et préparation des extraits

Deux variétés d'*Hibiscus sabdariffa* cultivées dans le village de Thiaré situé dans la région de Kaolack au centre du Sénégal et dans la région de Louga au nord, ont été utilisées au cours de ces travaux. Il s'agit des variétés THAI et VIMTO récoltées entre 2007 et 2010. Après récoltes, les calices ont été manuellement décortiqués et séchés au soleil sur des claies en hauteur pendant 5 à 10 jours. Après séchage, les calices sont conditionnés en ballots de 50 kg dans des sacs en propylène et acheminés vers Dakar par la route.

Les extraits d'*Hibiscus sabdariffa* ont été préparés en utilisant de l'eau déminéralisée selon un ratio calice/eau (kg/kg) déterminé. Un broyage manuel à l'aide d'un mortier est effectué dans certains cas. Le broyage est suivi d'un tamisage pour standardiser la taille. L'extraction est réalisée à une température et pendant une durée déterminée. En fonction de la durée d'extraction (10 min à 10 h), une agitation manuelle est effectuée toutes les 5, 10, 15, 30 et 60 min.

2. Caractérisation des calices, extraits et concentrés

Les méthodes d'analyses physico-chimiques classiques utilisées pour caractériser les calices, extraits et les différents produits obtenus sont résumées dans le **tableau 1**. Seules les méthodes analytiques spécifiques sont décrites en détail ci-dessous.

2.1. Dosage de la vitamine C par chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Le principe de la méthode de dosage de la vitamine C est basé sur la réduction de l'acide déhydroascorbique en acide ascorbique par le DL-dithiothréitol (DDT) en tant qu'agent réducteur (160). Une quantité de 2 mL d'extrait de bissap est homogénéisée avec 8 mL de solution d'extraction (acide métaphosphorique à 4,5 % dans de l'eau distillée). L'ensemble est centrifugé puis le surnageant prélevé est filtré sur filtre Millipore 0,45 µm. Un mL de surnageant est ajouté à 0,2 mL d'une solution de DTT à 20 mg·mL⁻¹ pendant 2 h et 20 µL est injecté en CLHP. Les analyses CLHP ont été réalisées avec un système Agilent 1100 équipé d'un détecteur à barrette de diodes. La séparation est effectuée sur une colonne RP18e Licrospher 100 (250 mm x 4,6 mm, 5 µm, Merck KgaA). La phase mobile est constituée d'une solution d'acide sulfurique à 0,01 % à un pH de 2,5 (système d'élution isocratique). Le début de la phase mobile est réglé à 1 mL·min⁻¹ et les échantillons sont injectés via une vanne Rhéodyne, équipée d'une boucle de 20 µL. La longueur d'onde de détection est fixée à 245 nm. Un étalonnage externe comportant 5 concentrations d'acide ascorbique (20 à 100 mg·L⁻¹) a été réalisé et utilisée pour la quantification.

Tableau 1. Analyses physico-chimiques classiques effectuées sur les calices et extraits d'*Hibiscus sabdariffa*, jus de raisin et jus de pomme

Analyses	Notation	Unité	Méthode	Matériel	Precision
pH	pH	Unité pH	pH métrie	pH mètre (ORION modèle 601 A) avec correction de température	0,05 unité pH
Acidité titrable	AT	meq.l ⁻¹	Tritimétrie (NF V05-101)	NaOH 0,1N avec phénophthaleïne comme indicateur coloré	
Extrait sec soluble	ESS	g.100g ⁻¹	Réfractométrie (NF V05-109)	Réfractomètre type Abbe ATAGO avec lecteur digital et correction de température	0,2 g.100g ⁻¹
Activité en eau	Aw		Aw-mètre Aw-mètre	Aw-mètre AGUA LAB CX-2 et Aqualab 4TE calibre sur eau pure et solution NaCl saturée à 35 °C	0,005
Densité	ρ	Kg.m ⁻³	Pesée de 25 ml de jus (moyenne sur 3 mesures)	Fiole jaugé de 25 ml, balance de précision METTLER AE 200	3 kg.m ⁻³
Conductivité	S	mS.cm ⁻¹	Conductimétrie à 25 °C	Conductimètre HANNA INSTRUMENTS HI 18733 calibré sur solutions standard à 1413 et 17880 µS.cm ⁻¹	0,5
Couleur	Lab	Unités Lab	Colorimètre Colorimètre	Colorimètre Hunter Lab DP 9600 calibré avec couleur noire puis blanche	
Viscosité	μ	mPa.s	Viscosimètre	Viscosimètre capillaire OSTWALD et viscosimètre SEARLE Haake VT 550 dans bain thermostaté à 35 °C	0,2 mPa.s
Solides insolubles en suspension	SIS	g.100g ⁻¹	Centrifugeuse SYGMA 2-15	Centrifugation à 3000 g pendant 15 min, puis pesée du culot après égouttage	1 g.100g ⁻¹
Matière grasse	MG	g.100g ⁻¹	Méthode SOXTEC, CIRAD	Extraction à l'éther de pétrole puis pesée de la quantité de matière grasse extraite	0,05 g.100g ⁻¹

2.2. Dosage des polyphénols totaux

Un demi-gramme de poudre de calices d'*Hibiscus sabdariffa* ou 3 g de jus ou d'extrait sont utilisés selon le cas pour effectuer le dosage des polyphénols totaux. L'échantillon est extrait par 10 ml d'un mélange acétone/eau/acide formique (70/28/2 : v/v/v) durant 10 minutes. L'opération est répétée deux fois. Les deux fractions sont rassemblées et filtrées sur papier filtre. Le dosage est effectué à l'aide du réactif de Folin-Ciocalteu selon la méthode mise au point par Georgé *et al.* (161). Cinq (05) µL de filtrat sont complétés à 500 µL avec du méthanol puis dosés avec le réactif de Folin-Ciocalteu. Parallèlement, 500 µL de filtrat sont additionnés à 3500 µL d'eau et 2 mL de ce mélange sont déposés sur une cartouche OASIS puis lavés avec deux fois 2 ml d'eau. Le volume de la fraction éluée est mesuré et 500 µL de cette fraction sont ensuite dosés. Les absorbances sont mesurées à 760 nm par un spectrophotomètre UV 7200 (CECIL INSTRUMENTS, Royaume Uni). Les résultats sont exprimés en mg d'équivalents acide gallique pour 100 g de matière sèche et sont la moyenne de trois essais.

2.3. Dosage des anthocyanes totaux

Le principe est basé sur la modification de la coloration des anthocyanes en fonction du pH (méthode pH-différentielle) (162). Jimenez *et al.*, (163) ont montré que cette méthode simple et rapide de dosage des anthocyanes totaux est parfaitement corrélée à la méthode de dosage par CLHP. Après dilution de l'extrait de bissap dans deux solutions tampon à pH 1,0 et pH 4,5, l'absorbance est mesurée à 500 et à 700 nm. Les valeurs lues aux deux longueurs d'ondes pour chaque dilution permettent de calculer la concentration en anthocyanine par l'équation 1.

$$C_a = \frac{(M * A * F_d * 1000)}{\varepsilon} \quad (1)$$

où, C_a est la concentration en anthocyanes en mg.L^{-1} , M la masse molaire de l'anthocyanine majoritaire le sambubioside de delphinidine (597 g.mol^{-1}) dans les calices de bissap, F_d le facteur de dilution de l'échantillon, ε coefficient d'extinction moléculaire égal à $26\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et A absorbance calculée grâce à l'équation 2.

$$A = (A_1 - A_2) - (A_3 - A_4) \quad (2)$$

avec A_1 absorbance mesurée à pH 1 à 510 nm, A_2 absorbance mesurée à pH 1 à 700 nm A_3 absorbance mesurée à pH 4,5 à 510 nm et A_4 absorbance mesurée à pH 4,5 à 700 nm.

2.4. Détermination du pouvoir antioxydant par la méthode ORAC

La mesure du pouvoir antioxydant par la méthode ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) est basée sur la détection de la chute de fluorescence de la fluorescéine (FL), due à sa réaction avec le radical peroxyde ROO•, dans une matrice alimentaire contenant des composés antioxydants. Plus l'activité antioxydante est élevée, plus lente sera la chute de fluorescence. L'effet protecteur des antioxydants est évalué en mesurant l'aire sous la courbe de décroissance de la concentration de la fluorescéine.

Les essais ont été réalisés selon la méthode développée par Ou et al. (2001) (164), et utilisée par Gancel et al. (2008) (165), à l'aide d'un spectrofluorimètre à plaques (Infinite 2000, TECAN, Salzbourg, Autriche). Toutes les solutions ont été préparées dans du tampon phosphate 75 mM (pH = 7,4). Chaque puits a été rempli avec 160 µL de solution de fluorescéine (FL) 78,75 nM et 20 µL de tampon pour la solution témoin, de solution standard de Trolox pour la réalisation de la courbe d'étalonnage (gamme 0-40 µM) ou d'échantillon. La plaque est incubée à 37 °C durant 15 min avant d'introduire 20 µL d'une solution de 2-2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochlorure (AAPH) 178 mM (WAKO Chemicals, Richmond, USA). Les solutions de fluorescéine et de Trolox sont préparées conservées à 4°C dans l'obscurité. La solution d'AAPH est également préparée le jour même. Après addition de l'AAPH, la fluorescence est mesurée chaque minute durant une heure. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement de 485 ± 9 nm et 520 ± 20 nm.

Les valeurs ORAC sont calculées en utilisant une équation de régression entre la concentration de Trolox et l'aire nette sous la courbe de décroissance de la fluorescence. L'aire sous la courbe (AUC) et l'aire nette (AUC net) sont déterminées en utilisant les deux équations (3,4):

$$AUC = 0,5 + \frac{1}{f_0} \sum_{t=1}^{59 \text{ min}} f_t \quad (3)$$

Dans laquelle f_0 et f_t représentent respectivement la fluorescence initiale et celle lue au temps t .

$$AUC \text{ net (extrait)} = AUC \text{ (extrait)} - AUC \text{ (blanc)} \quad (4)$$

La valeur relative ORAC, exprimée en micromoles équivalents Trolox par gramme de matière fraîche (µM TE/g MF) est calculée à partir de l'équation (5):

$$ORAC = \frac{[AUC \text{ (trolox)} - AUC \text{ (blanc)}]}{[AUC \text{ (extrait)} - AUC \text{ (blanc)}]} \quad (5)$$

où $[AUC \text{ (trolox)} - AUC \text{ (blanc)}]$ représente la concentration de l'échantillon et $[AUC \text{ (extrait)} - AUC \text{ (blanc)}]$ la concentration en Trolox. Les valeurs ORAC sont exprimées en micromoles équivalents Trolox par gramme de matière fraîche.

2.5. Dosage des acides organiques

Les acides organiques sont extraits en milieux aqueux par une solution d'acide sulfurique à 0,005 M. Les calices d'*Hibiscus sabdariffa* sont préalablement broyés mécaniquement. 150 mg de poudre sont ensuite mis en contact avec 1,5 ml d'acide sulfurique à 0,005 M dans un tube Eppendorf bouché hermétiquement. Le tube est ensuite agité vigoureusement et placé sous agitation sur une couronne tournante pendant 30 min à température ambiante. A l'issue des 30 min, une centrifugation à 4140 g durant 5 min à 20 °C est effectuée.

La séparation est effectuée par CLHP sur une colonne Aminex H+ Biorad (300 mm x 7,8 mm). La détection est réalisée par couplage d'un détecteur UV (210 nm) et réfractométrique. L'élution est effectuée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 0,005 mol.L⁻¹ à un débit de 1 mL.min⁻¹. Le volume d'injection est de 20 µL.

2.6. Dosage des sucres

Les sucres en milieu fortement basique (pH > 12) se comportent comme des acides faibles (pKa entre 12 et 14). Les extraits d'*Hibiscus sabdariffa* ont été dilués, filtrés à 0,45 µm puis injectés dans un appareil de chromatographie liquide haute performance DX600 (DIONEX Corp., Sunnyvale, USA) équipé d'une colonne Carbopac MA-1 et d'un détecteur à ampérométrie pulsée ED40. L'éluant est de la soude 600 mM ou 800 mM à un débit de 0,4 mL.min⁻¹. Le programme d'élution comprend 10 min de soude 800mM suivi d'un gradient de 800 à 600 mM pendant 10 min, puis retour à 800 mM pendant 10 min, enfin un pallier de 10 min à 800 mM. La teneur en sucres est exprimée en g pour 100g de matière fraîche ou sèche. Dans le cas des calices, une étape d'extraction des sucres par l'éthanol à 80 % pendant 30 min à une température de 80°C, est préalablement réalisée.

2.7. Analyses des éléments minéraux des calices d'*Hibiscus sabdariffa*

La détermination des éléments minéraux présents dans les calices d'*Hibiscus sabdariffa* a été effectuée par le laboratoire d'analyse US49 du CIRAD. La méthode comprend trois étapes à savoir la mise en solution par minéralisation, le dosage des éléments minéraux et la détermination de la teneur en azote total.

En éliminant la matière organique et la silice des échantillons, la minéralisation permet de mettre en solution, en vue de leur dosage, un grand nombre d'éléments minéraux. Pour ce faire, 500 mg de matériel végétal préalablement séché sont introduits dans une capsule en platine. La capsule est placée dans un four dont la température est progressivement augmentée jusqu'à 500°C puis maintenue ainsi pendant 2 heures. Un pallier est effectué aux alentours de 200°C jusqu'à la fin du dégagement de fumées. Après refroidissement, les cendres sont humectées avec quelques gouttes d'eau puis 2 ml de HCl 6 N sont ajoutés. Après évaporation à sec, 2 ml de HCl 6 N sont rajoutés à nouveau. L'ensemble est laissé en contact 10 minutes puis filtré dans une fiole jaugée de 50 ml. Le filtre contenant le résidu est alors calciné à 500°C. 1 à 2 ml d'acide fluorhydrique sont alors ajoutés sur les cendres puis évaporés sur plaque chauffante. La silice contenue dans les cendres est ainsi volatilisée sous forme de SiF₆.

Le résidu est repris par 1 ml de HCl 6 N puis filtré dans la même fiole de 50 ml. Après avoir ajusté avec de l'eau au trait de jauge, la solution est homogénéisée par agitation.

Le dosage des éléments minéraux est ensuite réalisé par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP). La solution précédente est analysée par un spectromètre VARIAN VISTA (Victoria, Australie), équipé d'un détecteur CCD (Coupled Charged Device) permettant la détermination simultanée, à plusieurs longueurs d'onde, de tous les éléments de la classification périodique des éléments à l'exception des corps gazeux. Les dosages sont effectués en réalisant un étalonnage respectant les conditions du milieu analysé : matrice, acidité. La validation des résultats repose sur l'analyse d'échantillons références dont la teneur en éléments minéraux est connue. Ces témoins suivent rigoureusement le même cheminement analytique que les échantillons et sont introduits à raison de un témoin minimum pour 20 échantillons.

2.8. Détermination de la teneur en azote total

La méthode de DUMAS est utilisée. Une prise d'essai de chaque échantillon préalablement broyé puis homogénéisé (de 50 à 150 mg selon le type d'échantillon) est pesée sur une feuille d'étain puis introduite dans un four à environ 850°C dans un flux d'oxygène. Les gaz de combustion subissent une série de piégeages afin d'éliminer les poussières, les halogènes, les oxydes de carbone ainsi que la vapeur d'eau. Une réduction sur colonne de cuivre à 730°C permet ensuite de réduire les oxydes d'azote en gaz N₂. La teneur en azote est déterminée par une cellule thermoélectrique (catharométrie), préalablement calibrée avec des substances de composition en azote connue (acide éthylène diamine tétraacétique, glycine).

2.9. Détermination du matériel insoluble dans l'alcool

La méthode de préparation est basée sur l'insolubilité des constituants polyosidiques pariétaux dans l'éthanol à 80 % (v/v) (166). Cent (100) g d'extrait d'*Hibiscus sabdariffa* sont mélangés dans 400 mL d'éthanol bouillant durant 30 min sous agitation. Le mélange est filtré sous vide et successivement lavé avec 500 mL d'un mélange éthanol/eau (80/20 : v/v), 200 mL d'éthanol, 200 mL d'acétone puis 100 mL d'éther. Quand l'éther s'est évaporé, le résidu est séché à température ambiante pendant 2 à 3 h. Le résidu est ensuite placé à l'étuve sous vide à une température de 70 °C pendant 24 h.

2.10. Analyses des composés d'arôme par SPME

La micro-extraction sur phase solide (SPME) est une méthode d'analyse des composés volatils, qui n'utilise pas de solvant organique et ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon. Elle se décompose en deux étapes. La première étape, d'extraction, consiste en un équilibre de partage entre une phase solide (fibre recouverte d'un revêtement polymère) et une phase gazeuse ou liquide. Une fois les solutés adsorbés, ils sont alors désorbés thermiquement, directement dans l'injecteur du chromatographe. Ce système permet une analyse à la fois qualitative et quantitative. L'analyse des composés d'arôme des extraits

d'*Hibiscus sabdariffa* et des jus fruits étudiés est réalisée en utilisant la technique de micro-extraction en phase solide par espace de tête (HS-SPME).

2.10.1. Préparation des échantillons et extraction

Dans un tube de 10 mL, nous introduisons 5 mL d'extrait ou de jus de fruits. Afin de réaliser une quantification des composés extraits, nous rajoutons 5 µL de 4-méthyl 1 pentanol (Sigma, Steinheim, Germany) dilué à 1/1000 comme étalon interne. La fibre utilisée est une fibre SPME en polydiméthylsiloxane-divinylbenzène (PDMS-DVB, 65 µm). Avant la première utilisation, la fibre est pré-conditionnée à la température de 250°C pendant 30 min afin de relarguer les éventuelles impuretés qui auraient pu s'y adsorber. Les différents paramètres d'analyse tels que le temps et la température d'extraction et de désorption, la vitesse d'agitation ont été préalablement optimisés.

Une fois le paramétrage effectué, l'échantillon est introduit dans un four sous agitation à 250 tours.min⁻¹ pendant une durée de 30 min avant que la fibre ne vienne percer le septum et adsorber les composés présents dans l'espace de tête. Une fois l'extraction terminée, les composés sont désorbés de la fibre dans un injecteur chauffé à haute température et analysés par GC-MS.

2.10.2- Analyse GC-MS

L'analyse des composés d'arômes contenus dans les extraits d'*Hibiscus sabdariffa* et les jus de fruits a été réalisée à l'aide d'un chromatographe de type Agilent 6890N en mode injection automatique sur une colonne polaire capillaire DBWAX J&W 122-7032 de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre interne et de 0,25 µm d'épaisseur de film (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à un débit de 1 mL.min⁻¹. La température de l'injecteur est de 250°C. Deux µL de chaque échantillon ont été injectés avec la programmation suivante : une augmentation de la température de 3°C.min⁻¹ de 40 à 170 °C suivi d'une de 10 °C.min⁻¹ de 170 à 240 °C. Le chromatographe est couplé à un spectromètre de masse Agilent 5973 Network fonctionnant en mode impact électronique avec source d'ionisation interne de 70 eV. L'analyseur est de type quadripôle ($T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$), et la température de la source est de 230 °C. L'analyse des fragments a été réalisée en mode scan de 40 à 400 uma à raison de 4,58 umas⁻¹ et ne débute que 5 min après l'injection de notre échantillon.

2.10.3. Identifications des composés volatils

Les composés ont été identifiés par comparaison avec les bases de données des spectres de composés connus Wiley275 ou NIST (version 2002). De plus, l'identité des composés a été confirmée par le calcul des indices de rétention linéaire ou indices de Kovats (IK) et leur comparaison avec ceux trouvés dans la littérature. Ces indices de rétention linéaire ont été calculés (Équation 6) après analyse, dans les mêmes conditions de chromatographie, de la série des n-alcanes C8-C20 (Supelco, Bellefonte, USA).

$$IK = (100 \times n) + 100 \times \frac{(T_{r_i} - T_{r_n})}{(T_{r_{n-1}} - T_{r_n})} \quad (6)$$

avec, T_{r_i} , temps de rétention du composé d'arôme i, T_{r_n} temps de rétention de l'alcane à n carbones, $T_{r_{n-1}}$, temps de rétention de l'alcane suivant.

2.10.4. Quantification des composés volatils

Pour comparer l'effet des différents procédés de concentration (évaporation osmotique, évaporation sous vide) sur les composés d'arôme extraits présents dans les extraits d'*Hibiscus sabdariffa* et dans les jus de fruits (pomme et raisin), nous allons utiliser la méthode de l'étoile interne. En connaissant la quantité d'étoile interne rajoutée à nos échantillons et sachant l'aire que cette masse représente, il est possible à partir des aires des pics des composés, d'accéder à leur masse dans l'échantillon par l'équation (7).

$$\frac{m_i}{m_e} = \frac{C_i}{C_e} = \frac{A_i}{A_e} \times \frac{K_i}{K_e} \quad (7)$$

Avec, m_i et m_e respectivement les masses du constituants i et de l'étoile interne, C_i et C_e les concentrations du constituant i et de l'étoile interne, A_i et A_e les aires de pic du constituant i et de l'étoile interne et K_i et K_e les coefficients de réponse du composé d'arôme i et de l'étoile interne.

Pour mieux évaluer l'effet du processus de concentration sur le produit initial, nous avons déterminé la distance aromatique (DA) entre le produit final et le produit initial dans un espace aromatique à n dimensions en utilisant l'équation (8).

$$DA = \sqrt{\sum_{i=1}^n (A_1 - A_2)^2} \quad (8)$$

avec A_1 et A_2 aire du composé d'arôme i respectivement avant et après concentration.

2.11. Analyses microbiologiques

Une étude quantitative des germes présents dans les calices d'*Hibiscus sabdariffa* et dans les extraits a été réalisée. Elle permet d'évaluer la qualité hygiénique des calices venant directement des producteurs d'une part et d'autre part d'appréhender l'effet des différents processus sur la qualité des extraits. La numération a porté sur quelques indicateurs à savoir la flore mésophile aérobie totale, les coliformes totaux et la flore fongique (levures et moisissures).

2.11.1. Principe de dénombrement

La flore mésophile aérobie totale représente le nombre de bactéries banales ou pathogènes qui se développent bien aux températures moyennes. Elle donne une indication intéressante sur l'hygiène des conditions de récolte, de séchage et de stockage des calices d'*Hibiscus*

sabdariffa. Le principe repose sur un ensemencement en profondeur du milieu de culture PCA (plate count agar) des échantillons, et de leurs dilutions décimales sur des paires de boîtes de Pétri qui seront incubées en aérobiose à 30 °C, pendant 72 h.

Les coliformes sont des bactéries d'origine fécale, *a priori* non dangereuses. Leur présence révèle cependant un risque de trouver des microbes pathogènes et révèle un manque d'hygiène en cours de fabrication. La numération des coliformes est effectuée par ensemencement en profondeur du milieu de culture sélectif VRBL (gélose lactosée biliées au cristal violet et au rouge neutre) des échantillons et de leurs dilutions décimales sur paires de boîtes de Pétri. Les boîtes sont incubées en aérobiose à 37 °C pendant 24 h.

Les levures et moisissures sont rarement responsables d'intoxications mais peuvent poser des problèmes de conservation des aliments. Le principe de dénombrement est basé sur l'ensemencement en surface d'un milieu sélectif (Sabouraud chloramphénicol) des échantillons et de leurs dilutions décimales choisies. L'incubation en aérobiose est faite à 25°C pendant 3, 4, voire 5 jours.

2.11.2. Technique opératoire et méthode de calcul

Les extraits purs de calices rouges de bissap sont d'abord dilués à l'eau peptonée à 10⁻¹, et 10⁻². Les extraits purs et leurs différentes dilutions (1 mL) sont ensemencés sur paire de boîte de Pétri. Le temps qui s'écoule entre la fin de la préparation et le moment où le milieu est coulé ne doit pas dépasser 15 min. L'inoculum et le milieu sont mélangés soigneusement puis refroidis. Les boîtes sont ensuite placées à l'étuve. Pour le milieu Sabouraud on fait un ensemencement en surface, en versant 0,1 mL de l'échantillon que l'on va étaler sur le milieu à l'aide d'un racleur.

Le calcul du nombre de microorganismes (Flore mésophile aérobiose totale, coliformes, levures et moisissures) par millilitre d'échantillon à partir du nombre de colonies obtenues dans les boîtes de Pétri choisies est réalisé par l'équation (9) :

$$N = \frac{\sum C_i}{(N_1 + 0,1N_2) \times d} \quad (9)$$

où, $\sum C_i$: la somme des colonies caractéristiques comptées sur toutes les boîtes retenues, N_1 le nombre de boîtes retenues à la première dilution, N_2 le nombre de boîtes retenues à la seconde dilution et d : est le taux de dilution correspondant à la première dilution. Les valeurs sont exprimées en UFC.mL⁻¹.

2.12. Analyses sensorielles

Les tests d'analyses sensorielles ont été réalisés avec un jury d'analyse sensoriel composé de 25 personnes. Le jury est non entraîné pour les jus de fruits mais tous les membres sont des consommateurs réguliers de boissons et de produits divers à base de calices d'*Hibiscus sabdariffa*.

Un test triangulaire a été utilisé pour déceler des différences entre les produits. Deux descripteurs à savoir la couleur et l'odeur ont été choisis. Premièrement, pour évaluer l'effet du processus de microfiltration sur la qualité sensorielle, l'extrait obtenu après microfiltration a été comparé avec l'extrait original. En second lieu, pour évaluer l'effet de la température de stockage sur la qualité sensorielle, les extraits conservés à 4, 20 et 37 °C pendant 90 jours ont été comparés entre eux et avec l'extrait original. L'analyse des résultats permet de définir s'il existe des différences entre les échantillons avec un niveau de confiance de 95 %.

3. Optimisation de l'extraction des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*

3.1. Dispositif expérimental

L'extraction standard des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* a été effectuée selon la procédure décrite sur la **figure 1**. Toutefois des modifications ont été apportées dans certains cas. Ainsi pour l'étude des cinétiques d'extraction de 25 à 90 °C le mélange calices/eau est réalisé dans des flacons ambrés de 250 ml et placé dans un bain-marie réglé à une température supérieure de 2°C à celle de la consigne. Un flacon scellé et muni d'un thermomètre est utilisé comme témoin de la température. Les flacons sont régulièrement agités en fonction de la durée d'extraction. À intervalles de temps réguliers, les flacons sont sortis du bain-Marie et immédiatement refroidis avec de l'eau froide jusqu'à 25 °C. Ils sont ensuite filtrés et l'extrait est immédiatement stocké à basse température jusqu'aux analyses. Dans le cas où l'extraction est effectuée à partir des calices broyés, le broyage est réalisé manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

3.2. Exploitation des résultats

Au niveau de chaque extrait, le pH, l'acidité titrable, l'extrait sec soluble et la teneur en anthocyanine ont été déterminés. Le rendement d'extraction en anthocyanine (R_a) a été considéré comme le critère essentiel pour suivre et comparer les différentes cinétiques d'extraction. Il a été déterminé à partir de l'équation 10

$$R_a = \frac{m_{a/e}}{m_{a/c}} = \frac{C_{a/e} \cdot m_e}{C_{a/c} \cdot m_c} \quad (10)$$

où $m_{a/e}$ et $m_{a/c}$ représentent respectivement les masses d'anthocyanine dans l'extrait et dans les calices d'*Hibiscus sabdariffa*, $C_{a/e}$ et $C_{a/c}$ représentent respectivement les concentrations en anthocyanine dans l'extrait et dans les calices d'*Hibiscus sabdariffa* déterminées en utilisant la méthode du pH-différentiel, m_e et m_c correspondent respectivement aux masses d'extrait et de calices.

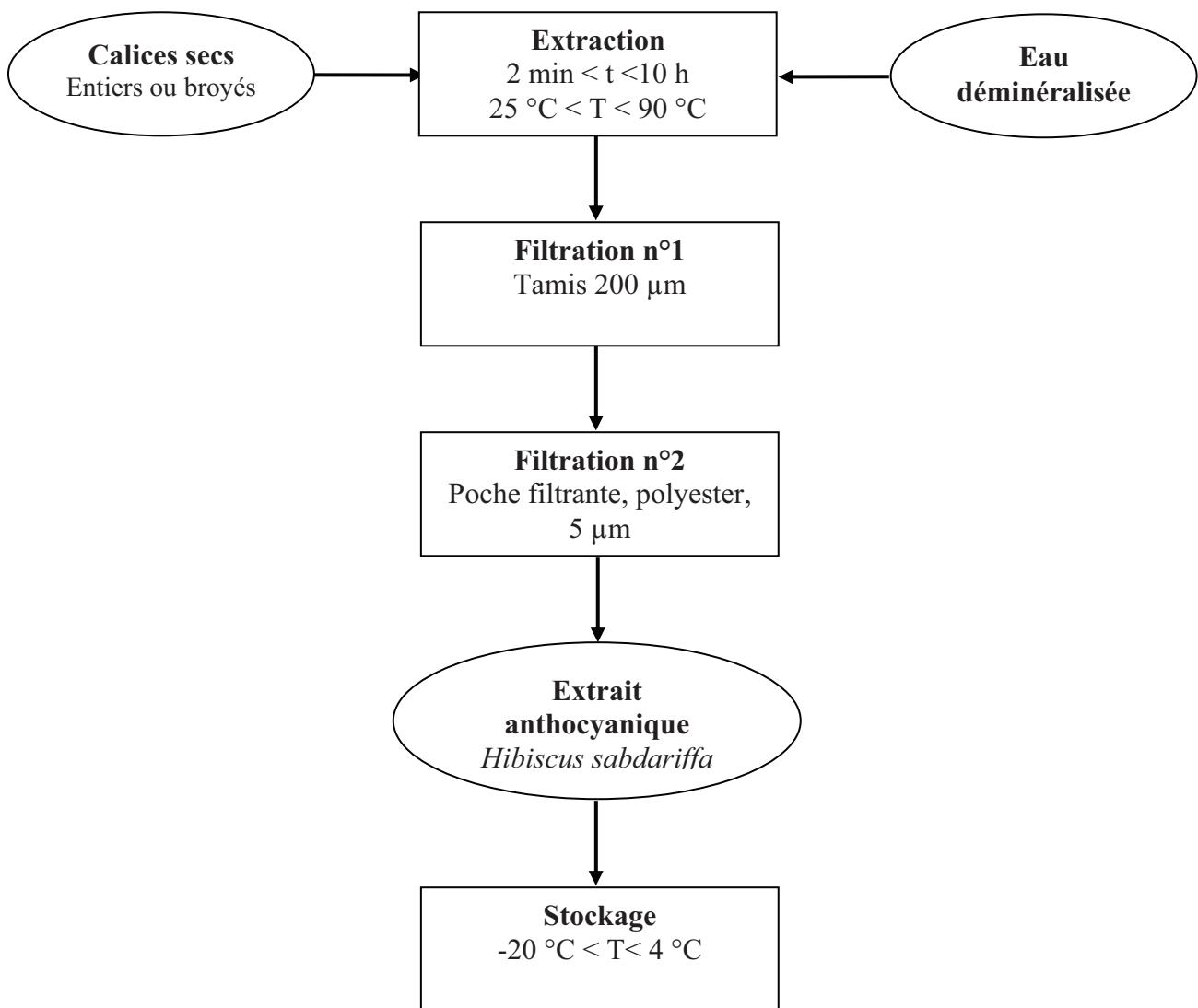


Figure 1. Processus d'obtention des extraits bruts d'*Hibiscus sabdariffa*.

3.3. Modélisation de l'extraction aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*

3.3.1. Hypothèses du modèle

- La particule solide d'*Hibiscus sabdariffa* est une forme sphérique avec une concentration en anthocyanine uniforme C_S^0 .
- La concentration en anthocyanine à l'intérieur du solide ne dépend que de sa position et du temps ($C_S(r, t)$).
- Le solvant est parfaitement agité et la résistance au transfert entre les phases solide et liquide est supposée négligeable. Ainsi, la concentration en anthocyanine dans le solvant ne dépend que du temps ($C_L(t)$).
- La concentration en anthocyanine à l'interface liquide-solide est égale à la concentration en anthocyanine à l'interface solide-liquide

- L'effet cumulatif du temps et de la température sur la dégradation des anthocyanes a été décrit suivant une équation d'ordre 1
- Le transport des anthocyanes a été décrit suivant un mécanisme diffusionnel caractérisé par un coefficient de diffusion (D_{eff}).

3.3.2. Équation générale

Selon les hypothèses de base, le modèle de diffusion de l'extraction solide-liquide a été utilisé en y incluant l'effet de la température sur la dégradation des anthocyanes (équation 11).

$$\frac{\partial C_S(t,r)}{\partial t} + D_{eff} \Delta C_S(t,r) = -k C_S(t,r) \quad (11)$$

Où k est la constante de vitesse (s^{-1}) et déterminée en utilisant la loi d'Arrhenius (équation 12).

$$k = k_{ref} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (12)$$

k_{ref} , E_a et R sont respectivement la constante de vitesse (s^{-1}) à la température de référence (T_{ref}), l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$) et la constante des gaz parfaits ($8,312 J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Le bilan massique pour le solvant est :

$$V_L \frac{dc(t)}{dt} = J(t) - k C_L(t) \quad (13)$$

avec V_L le volume du solvant et $J(t)$ le flux d'anthocyanine pénétrant le liquide qui est égal au flux d'anthocyanine sortant des calices.

3.3.3. Conditions initiales et aux limites

3.3.3.1. Conditions initiales

Pour la phase solide à $t=0$:

$$C_S(r, 0) = C_S^0 \quad 0 \leq \forall r \leq \frac{e}{2} \quad (14)$$

Pour les conditions initiales à $t = 0$, pour la phase continue $C_a = 0$ (concentration en anthocyanine dans l'eau), pour les calices $C_1 = C_a = 1,5 mg.g^{-1}$ et e épaisseur des calices d'*Hibiscus sabdariffa*

Pour le solvant :

$$C_L(0) = 0 \quad (15)$$

3.3.3.2. Conditions aux limites

Au centre du solide ($r = 0$)

$$\left. \frac{\partial C_S(t,r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \forall t \quad (16)$$

A l'interface de la particule ($r = \frac{e}{2}$) le flux sortant d'anthocyane est :

$$J(t) = -D_{eff}A \left. \frac{\partial C_{r,t}}{\partial r} \right|_{r=e/2} \quad (17)$$

avec A la surface de la particule.

3.3.4. Paramètres d'entrée

Le coefficient de diffusion effective (D_{eff}) a été déterminé en utilisant une corrélation empirique (167).

$$D_{eff} = \frac{9,96 \cdot 10^{-16}}{\mu M_i^{1/3}} T \quad (18)$$

avec T (K) la température d'extraction, M_i la masse molaire du composé extrait (delphinidine de sambubioside) et μ (Pa s) viscosité du solvant à la température d'extraction

3.3.5. Résolution numérique

La résolution numérique a été effectuée en utilisant le logiciel Comsol Multiphysics™ (version 3.1, Comsol Inc., Stockholm, Suède).

4. Dégradation thermique et stabilité des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*

4.1. Dispositif expérimental

4.1.1. Cas de la dégradation thermique

Le traitement thermique des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* a été étudié à des températures de 25 à 90 °C. Des tubes en pyrex munis de bouchon à vis d'une longueur de 10 cm, d'un diamètre intérieur de 16 mm et d'une épaisseur de 2 mm ont été utilisés. Remplis entièrement avec un extrait d'*Hibiscus sabdariffa* préparé à partir du ratio calice/eau 1/15 (kg.kg⁻¹), les tubes sont immergés dans un bain-marie ou un bain d'huile thermostaté (AM 3001 K, Fischer Bioblock Scientific, Illkirch, France). Une sonde de température reliée au bain est scellée dans un des tubes pour contrôler la température durant le traitement thermique avec une précision de ± 1°C. Les temps nécessaires pour atteindre les températures de consigne et pour refroidir le produit à 25°C après traitement thermique sont compris entre 20 et

120 secondes. Ces temps très faibles nous permettent de considérer que les différents traitements thermiques sont quasiment isothermes. Au cours du traitement thermique d'une durée de 3 à 5 h, les tubes sont prélevés toutes les 30 min et refroidis immédiatement dans un bain de glace fondante à 0 °C. Pour chaque couple temps/température, 3 tubes ont été analysés. La concentration en oxygène dissous et la teneur en anthocyane exprimées en mg.L⁻¹ ont été déterminées immédiatement après refroidissement.

4.1.2. Cas de l'étude sur la stabilité des anthocyanes

Pour préparer les extraits anthocyaniques d'*Hibiscus sabdariffa*, les calices séchés en provenance du Sénégal de la variété thaïlandaise ont été mélangés à froid ou à chaud avec de l'eau déminéralisée suivant un ratio massique calice/eau de 1/15 (kg.kg⁻¹). L'extrait obtenu est additionné de sorbate de potassium et de benzoate de sodium à des concentrations respectives de 0,09 et 0,07 % dans un but de prévenir le développement microbien au cours du stockage. Dans certains cas, l'extrait subit une étape de traitement thermique (**Tableau 2**) à une température de 90°C pendant 5 min dans un bain-marie thermostaté sans agitation (Memmert, Schwabach, Allemagne). Les différents extraits sont ensuite stockés à 4, 20, 30, 37 et 45°C. Les échantillons sont analysés par rapport au pH, à l'extrait sec soluble, à l'acidité titrable, à la teneur en anthocyane, à la densité de couleur, à l'intensité colorante et à l'indice brun tous les 14 jours pendant 6 mois. Tous les échantillons et mesures ont été effectués en triple.

Tableau 2. Caractéristiques des différents extraits d'*Hibiscus sabdariffa*

Extraits	Paramètre d'extraction (Température : T _e / temps : t _e)		Traitement thermique (Température : T _p /temps : t _p)	
	T _e (°C)	t _e (min)	t _p (°C)	t _p (min)
E 30	30	240	0	0
E 30-P	30	240	90	5
E 100	100	30	0	0
E 100-P	100	30	90	5

4.2. Exploitation des résultats

Ces études cinétiques sur la dégradation thermique et la stabilité des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* sont réalisées pour proposer des modèles capables de prédire l'évolution de la concentration des anthocyanes responsables de la coloration rouge vif des produits préparés à partir des calices d'*Hibiscus sabdariffa*. La vitesse de réaction étant proportionnelle à la concentration, la dégradation des anthocyanes peut être assimilée à une réaction du premier ordre. Trois modèles ont été utilisés. Le premier modèle (modèle d'Arrhenius) est basé sur l'approche classique où l'effet de la température sur la constante de vitesse est décrit par la loi d'Arrhenius. L'équation d'Eyring qui est une construction théorique, basé sur le modèle d'état de transition et utilisé en thermodynamique chimique, constitue le deuxième modèle. Le troisième modèle est décrit par les paramètres de résistance thermique D et z utilisés en alimentaire. Le **tableau 3** résume les équations utilisées lors des calculs pour les trois modèles étudiés.

Tableau 3. Equations utilisées pour modéliser la dégradation et la stabilité des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* (C exprimé en mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹, C₀ = concentration au temps 0, et le temps t exprimé en s.

Fonction du temps (réaction du 1 ^{er} ordre)	Modèle d'Arrhenius	Modèle d'Eyring	Modèle de Ball/Bijelow
	$\frac{dC}{dt} = -kC \Rightarrow C = C_0 e^{-kt}$ k = constante de réaction (s ⁻¹)	$C = C_0 10^{-\frac{t}{D}}$ D = temps de réduction décimal (s) D = (Ln10)/k	$C = C_0 10^{-\frac{t}{D}}$
Effet de la température	$k = k_\infty e^{-\frac{Ea}{RT}}$ T exprimée en K k _∞ = facteur pré-exponentiel valeur de k à T = ∞ (s ⁻¹) Ea = énergie d'activation (J.mol ⁻¹) R = constant des gaz parfaits = 8.31 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$k = \frac{k_B}{h} T \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \frac{k_B}{h} T \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ T exprimée en K ΔG^* = enthalpie d'activation libre (J.mol ⁻¹) $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ ΔH^* = enthalpie d'activation (J.mol ⁻¹) ΔS^* = entropie d'activation (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) k _B = constante de Boltzmann = 1.381·10 ⁻²³ J.K ⁻¹ h = constante de Planck = 6.626·10 ³⁴ J.s R = constant gaz = 8.31 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$D = D_0 10^{-\frac{T}{z}}$ T exprimée en °C D ₀ = valeur de D à T = 0 °C (s) z (°C)
Paramètres du modèle	$\ln k = \ln k_\infty - \frac{E_a}{RT}$	$\frac{\ln k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT}$	$\log_{10} D = \log_{10} D_0 - \frac{T}{z}$ D ₀ , z
	$\frac{C}{C_0} = f(t, T)$	$e^{-k_\infty \int \frac{Ea}{RT} dt}$	$10^{\frac{-1}{D_0} \int 10^z dt}$

5. Conduite des essais en microfiltration tangentielle

5.1. Description des équipements

Deux installations ont été mises en œuvre au cours de cette étude : un pilote semi-industriel IMECA (Clermont-l'Hérault, France) et un pilote de laboratoire de marque TIA (Bollène, France).

Le pilote semi-industriel IMECA (**Figure 2**) est équipé d'une cuve d'alimentation d'une capacité maximale de 20 L. Il est connecté à une pompe d'alimentation. La mise en vitesse du produit au sein de la boucle rétentat est assurée par une pompe de circulation. Un échangeur de chaleur tubulaire est inséré dans le circuit pour compenser les échauffements dus aux frottements et à la température extérieure. Il est alimenté par de l'eau du réseau. La mise sous pression de la boucle rétentat est assurée par une vanne de contre pression à membrane. Le débit de circulation est mesuré par un débitmètre ce qui permet de calculer la vitesse tangentielle de circulation dans les canaux de la membrane.

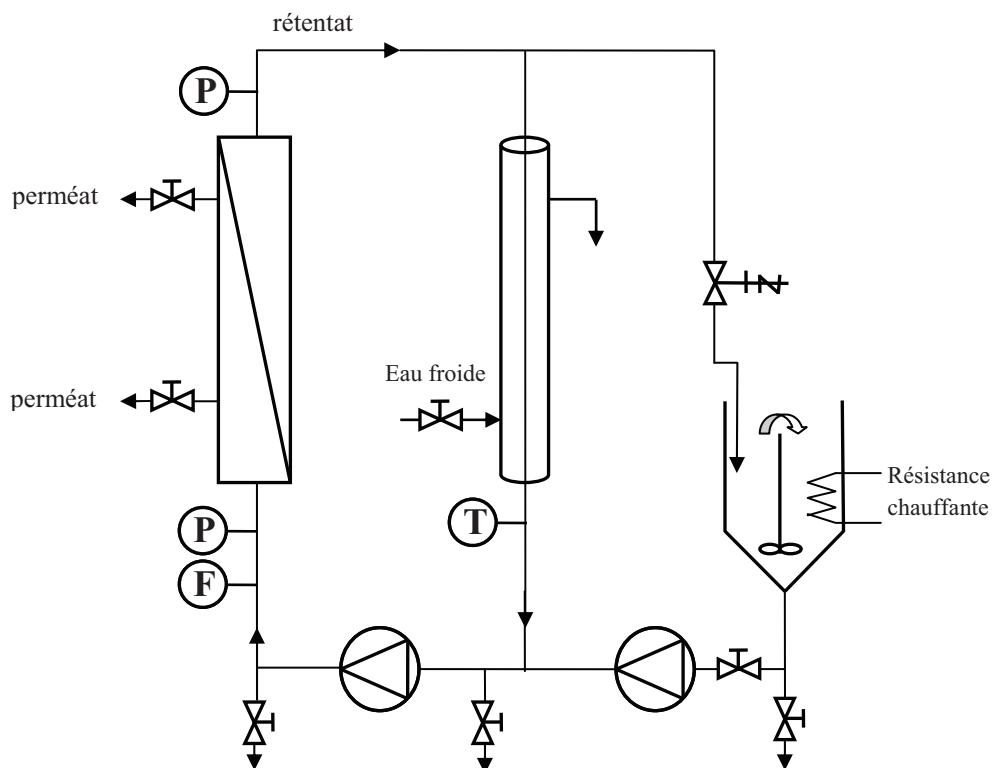


Figure 2. Schéma du pilote semi-industriel de microfiltration tangentielle (IMECA, Clermont- l'Hérault, France)

Le type de membrane installé est une membrane de microfiltration en céramique à profilé multicanal commercialisée sous la dénomination MEMBRALOX 1P19-40 (PALL-EXEKIA, Bazet, France) de diamètre moyen de pores de 0,2 µm et de surface filtrante de 0,24 m². La membrane est constituée par 19 canaux de 4 mm et la longueur du module est de 100 cm.

Le pilote de laboratoire (**Figure 3**) est muni d'une cuve d'alimentation d'une capacité maximale de 3 litres. Il est équipé de quatre 04) membranes mono-tubulaires de 50 cm^2 montées en série (MEMBRALOX, PALL-EXEKIA, Bazet, France). Toutes les membranes utilisées présentent un diamètre moyen de pores de $0,2 \mu\text{m}$. Le pilote est équipé également d'un échangeur de chaleur et d'une pompe qui permet à la fois d'alimenter l'installation et d'assurer la circulation du fluide dans les modules membranaires.

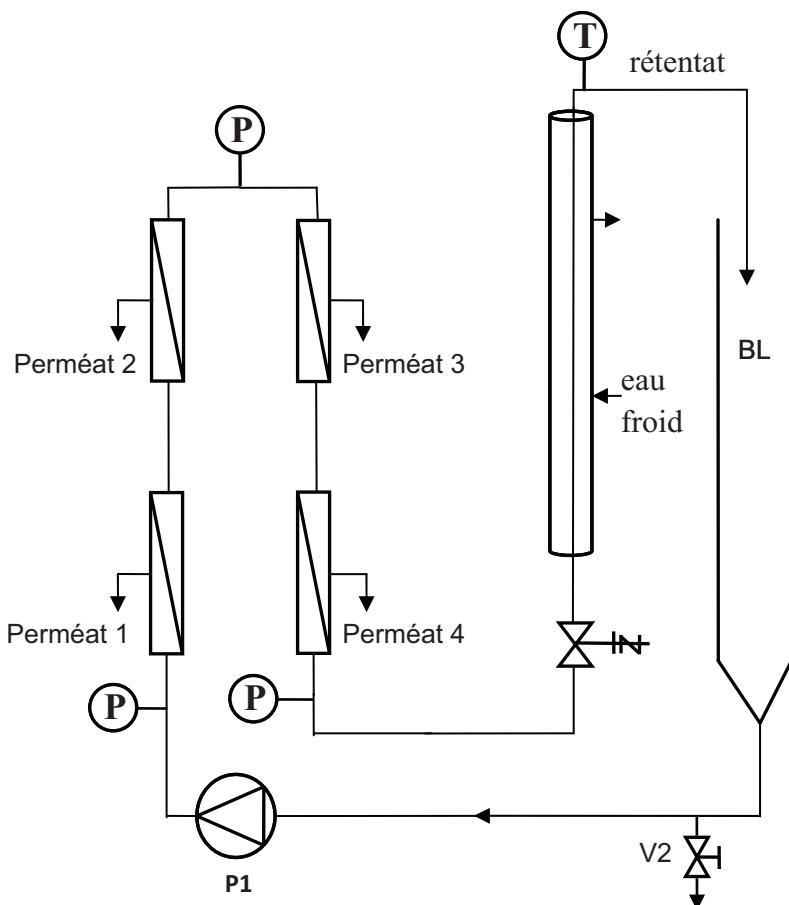


Figure 3. Schéma du pilote de laboratoire de microfiltration tangentielle (TIA)

Chacune de ces installations permet de contrôler les conditions opératoires : vitesse tangentielle ($2,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} < U < 6,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), température ($25^\circ\text{C} < T < 45^\circ\text{C}$) et pression transmembranaire ($1,0 \text{ bar} < Pt < 4,0 \text{ bar}$). Le débit de filtrat est mesuré toutes les 5 ou 10 min à l'aide d'une éprouvette et d'un chronomètre à la sortie de chaque module membranaire.

Des prélèvements réguliers de filtrat et de rétentat permettent de suivre l'évolution de leurs caractéristiques physico-chimiques au cours du temps. La fréquence de l'échantillonnage varie de 45 à 60 min. Le volume prélevé est de 10 à 40 ml pour chaque échantillon.

5.2. Modes de conduite des essais

Les essais ont été réalisés avec extraction continue de perméat (facteur de réduction volumique $FRV > 1$) ou en recyclage total ($FRV = 1$). Le facteur de réduction volumique (FRV) est défini comme le rapport entre le volume total de jus ayant alimenté le circuit (V_a) et le volume total de rétentat (V_r).

$$FRV = \frac{V_a}{V_r} = \frac{V_a}{V_a - V_p} \quad (19)$$

où V_p , est le volume total de perméat.

Avec le pilote semi-industriel les essais ont été effectués à FRV croissant tandis qu'avec le pilote de laboratoire, les essais ont été réalisés selon les deux modes de conduite. La conduite sans concentration (en pilote de laboratoire), c'est-à-dire avec recirculation du permeat est utilisée pour l'optimisation des différents paramètres opératoires tels que la vitesse de circulation, la pression transmembranaire, la température. Le recyclage du perméat est effectué en le récupérant dans un bécher à sa sortie et en le reversant à nouveau dans la cuve d'alimentation. Cette opération a été effectuée régulièrement (environ toutes les 2 min) de façon à maintenir le FRV compris entre 1,0 et 1,1.

La conduite en mode concentration avec extraction continue de perméat et alimentation continue en extrait brut d'*Hibiscus sabdariffa* a été réalisée lors des essais à FRV croissant. Après avoir rempli la cuve avec un volume connu d'extrait d'*Hibiscus sabdariffa*, le perméat est recueilli en continu. A intervalle de temps régulier (toutes les 10 min), un volume d'extrait brut correspondant à la quantité total de perméat recueilli au bout des 10 min est rajouté au niveau de la cuve d'alimentation. Cette opération est répétée jusqu'à la fin de l'essai. A la fin des essais de microfiltration tangentielle, les résistances membranaires et de colmatage ont été déterminées en utilisant la loi de Darcy définie par l'équation 20.

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu J_p} \quad (20)$$

où J_p est le flux de perméat ($m^3.s^{-1}.m^{-2}$), ΔP est la pression transmembranaire appliquée (Pa), μ la viscosité dynamique du perméat (Pa.s) et R_t la résistance totale (m^{-1}) définie par l'équation 21.

$$R_t = R_c + R_m \quad (21)$$

dans lequel R_m représente la résistance intrinsèque de la membrane et R_c la résistance liée au colmatage.

Afin de relier la densité de flux de perméat (J_p) au FRV , un modèle empirique simple permettant de prédire les flux de perméat a été mis en place et validé (Equation 22).

$$J_p = a - b \cdot \ln FRV \quad (22)$$

où a et b sont déterminés graphiquement en traçant la courbe $J_p = f(\ln FRV)$.

5.3. Conduite de l'essai réalisé pour l'étude de la stabilité de l'extrait microfiltré

Afin d'étudier l'aptitude de la microfiltration tangentielle pour stabiliser à froid les extraits aqueux d'*Hibiscus sabdariffa*, un essai spécifique a été réalisé sur le pilote semi-industriel de microfiltration tangentielle. Le pilote a été d'abord nettoyé selon la procédure définie par Vaillant (166). L'installation a été désinfectée avec une solution de chlore à 150 ppm pendant 45 min puis rincée avec de l'eau déminéralisée préalablement bouillie et refroidie jusqu'à 45 °C. Immédiatement après nettoyage, l'essai avec un extrait brut obtenu à partir du ratio 1/15 a été réalisé en mode concentration avec extraction continue de perméat. Pendant l'essai, les échantillons ont été prélevés dans des bouteilles en verre préalablement stérilisées à l'autoclave à une température de 121,1°C pendant 30 min. La sortie de perméat a été désinfectée à l'alcool, et stérilisée par une flamme et le remplissage de la bouteille est effectué également sous une flamme. Les bouteilles ont été ensuite stockées dans une étuve (Memmert, Schwabach, Allemagne) à 37 °C, à 20 °C dans une enceinte ventilée positive (LIEBHERR, Allemagne) à 20 °C et au réfrigérateur (Hoelzle & Chelius HC, Allemagne) à 4 °C. Les échantillons ont été analysés tous les 15 jours pendant 30 jours et puis tous les 30 jours pendant 2 mois.

6. Conduite des essais d'ultrafiltration et de nanofiltration

6.1. Description du pilote

Les essais d'ultrafiltration et de nanofiltration ont été effectués sur une unité pilote de laboratoire (**Figure 4**) équipée d'un module membranaire plan avec une surface efficace de 0.0155 m² (Osmonics Sepa ® CF). Le pilote est équipé d'une cuve d'alimentation à double enveloppe alimentée par un fluide thermostaté avec une capacité maximale de 10 L. Au cours des essais, la température a été fixée et maintenue à 35 ± 1°C en utilisant un bain thermostaté. Une pompe à piston permet d'exercer sur le module membranaire la pression transmembranaire de travail. Des capteurs de pression et de température sont installés sur le pilote. Le flux de perméat est déterminé par pesée de la quantité de perméat. Un système électronique d'acquisition des données permet d'enregistrer toutes les 10 s les valeurs de la pression transmembranaire appliquée et la masse de perméat recueilli au cours de l'essai. Pour chaque essai, 5 litres d'extrait d'*Hibiscus sabdariffa* à 40 g d'extrait sec soluble.kg⁻¹ ont été utilisés.

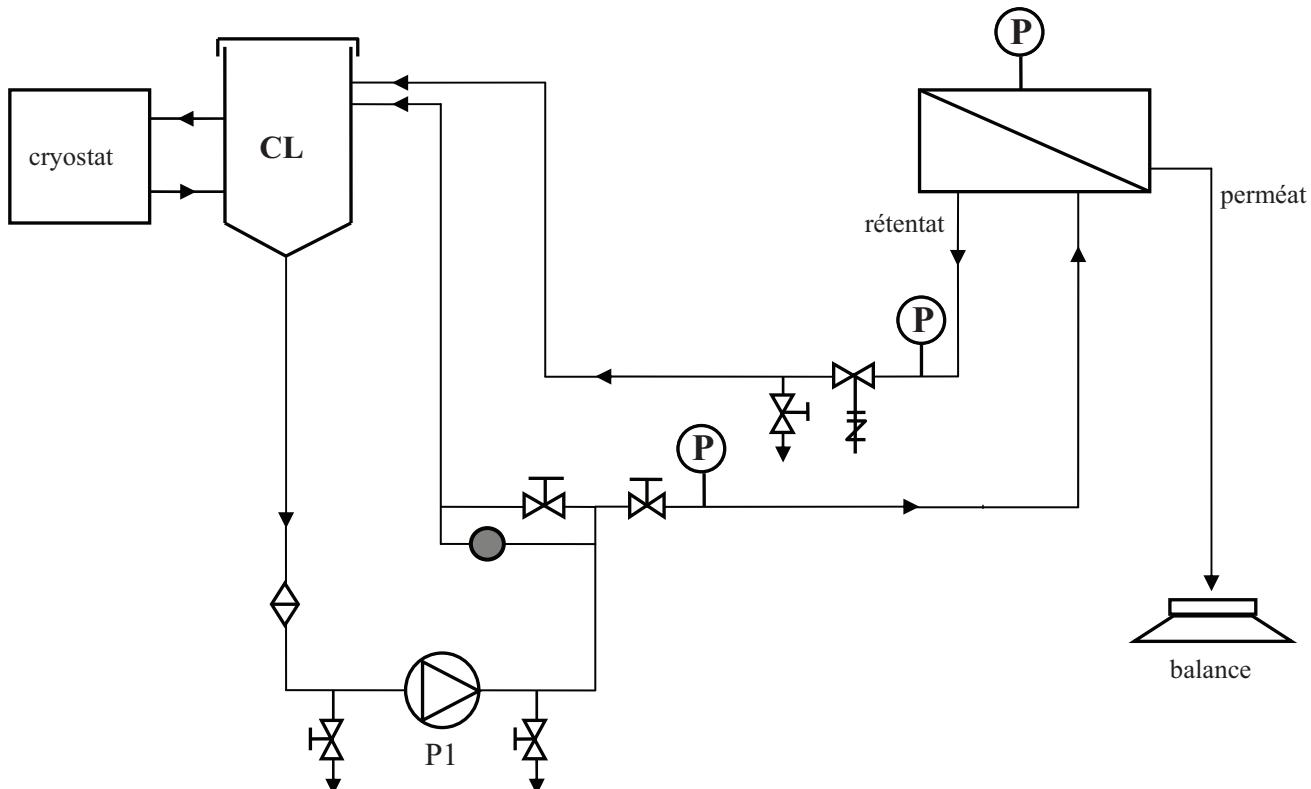


Figure 4. Schéma de l'unité pilote d'ultrafiltration et de nanofiltration

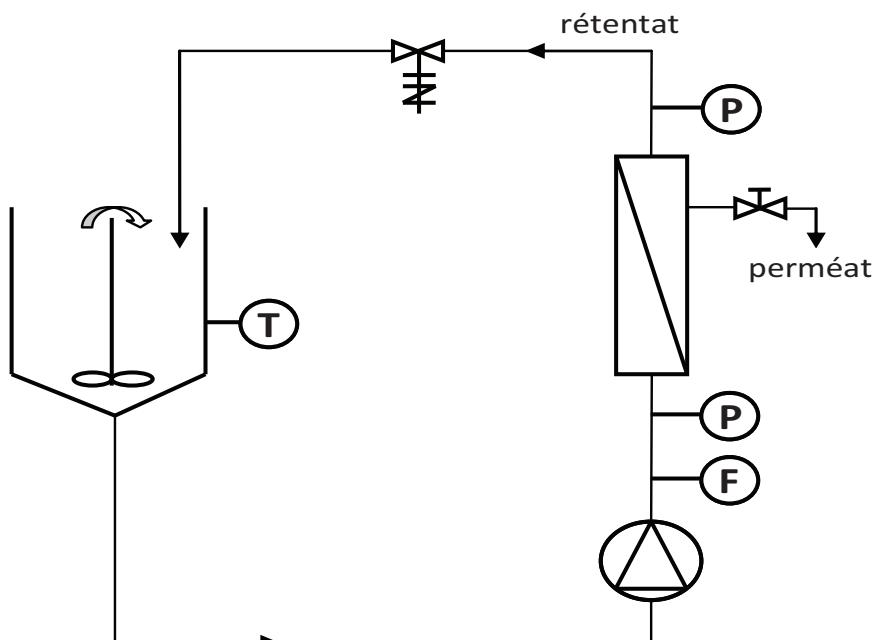


Figure 5. Schéma du pilote semi-industriel de nanofiltration

Un essai de validation industrielle a été effectué sur un pilote semi-industriel de nanofiltration (Figure 5). Le pilote a été équipé d'une membrane spiralée Osmonics Desal DK de surface de filtration égale à $2,51 \text{ m}^2$ et dont le seuil de coupure est compris entre 150 et 300 Da. L'essai est réalisé en mode concentration, avec une pression transmembranaire initiale de 20 bar, jusqu'à un facteur de concentration volumique de 6. A la suite d'une chute importante du

débit de perméat durant la concentration, la pression transmembranaire appliquée a été augmentée à 30 bar. Le débit de circulation de l'extrait d'*Hibiscus sabdariffa* a été fixé à 600 L.h⁻¹. Des prélèvements sont réalisés dans le rétentat initial et final, ainsi que dans le perméat à différents facteurs de réduction volumique. Lors de cet essai, 80 L d'extrait d'*Hibiscus sabdariffa* à 40 g d'extrait sec soluble.kg⁻¹ ont été utilisés.

6.2. Caractéristiques des membranes

Les caractéristiques des huit membranes d'ultrafiltration et des dix membranes de nanofiltration testées sont répertoriées respectivement dans le **tableau 4**. Ces caractéristiques proviennent soit des fabricants de membranes soit ont été mesurées au cours des essais sur le pilote de laboratoire.

6.3. Exploitation des résultats

La comparaison directe des flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire appliquée constitue le premier critère d'évaluation des performances des différentes membranes testées au cours de cette étude. Afin de mesurer la sélectivité des membranes, le taux de rétention pour un composé donné est calculé selon l'équation 22

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{ip}}{C_{if}}\right) \cdot 100 \quad (22)$$

où R_i est le taux de rétention du composé i (%), C_{ip} et C_{if} sont respectivement les concentrations du composé i dans le perméat et dans l'extrait brut d'*Hibiscus sabdariffa*.

Pour caractériser les membranes de nanofiltration utilisées, nous avons utilisé une approche basée sur la thermodynamique des processus irréversibles. Dans ce cas, les équations décrivant les flux de solvant J_p et de soluté J_s à travers la membrane s'écrivent respectivement à l'aide des équations 23 et 24.

$$J_p = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (23)$$

$$J_s = \omega \cdot (\Delta C) + (1 - \sigma) \cdot \bar{C} \cdot J_p \quad (24)$$

Tableau 4. Caractéristiques des membranes d'ultrafiltration (UF) et de nanofiltration (NF)

	Fabricant	Designation	Type de membrane	Seuil de coupure (Da)	Permeabilité à l'eau* (kg·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)
NF	Dow FILMTEC	NF 90		200-400	3 (0,1)
		NF 200	Polyamide composite couche mince	200-400	4 (0,5)
		NF270		200-400	17 (1)
NF	Toray	UTC60	Polyamide composite réticulé	- ^a	10 (0,4)
	Koch Membrane	MPF36			9 (0,4)
		MPF34	Composite	- ^a	3 (0,2)
UF	GE Osmonics	DL	Polyamide polysulfone, couche mince	150 -300	7 (0,1)
		DK		150-300	6 (0,3)
	Microdyn-Nadir	NP010	Polyéthersulphone	- ^a	12 (0,4)
UF		NP030			4 (0,2)
	GE Osmonics	GH		1	6 (0,4) ^b
		GK	Couche mince	2	10 (0,7) ^b
UF		GE	Polyamide	1	6 (0,1) ^b
	Microdyn-Nadir	UP005		5	26 (1) ^c
		UP020		20	116 (3) ^c
UF		UH030	Polyéthersulphone	30	119 (3) ^c
		UH050		50	237 (3) ^d
		UP150		150	243 (5) ^d

* A 35 °C, 20 bar et les valeurs proviennent de 3 mesures ± écart-type (n = 3)

^a Information non fournie par le fabricant

^b Permeabilité à l'eau mesurée à 20 bar

^c Permeabilité à l'eau mesurée 5 bar

^d Permeabilité à l'eau mesurée 3 bar

Dans ces équations, les grandeurs affectant le transport de matière (gradient de pression , pression osmotique , concentration moyenne dans la membrane et gradient de concentration à travers la membrane ΔC , sont reliés entre elles par les trois grandeurs L_p , ω et σ . L_p représente le coefficient de perméabilité au solvant ($m.s^{-1}.Pa^{-1}$), ω le coefficient de perméabilité au soluté ($m.s^{-1}$) et σ le coefficient de réflexion, nombre sans dimension variant entre 0 et 1, caractéristique du soluté considéré. $\sigma=0$ Pour le transfert est de type purement convectif tel qu'en ultrafiltration alors que pour $\sigma=1$, il est de type purement diffusif tel qu'en osmose inverse.,

7. Conduite de l'évaporation osmotique

7.1. Descriptif du pilote

L'unité pilote d'évaporation osmotique (EVAPOSMO E 17 7001) a été mise au point conjointement par EURODIA (Wissous, France et le CIRAD. Le pilote (**Figure 6**) se compose de deux circuits indépendants correspondant respectivement au produit à concentrer et à la solution extractante (une solution de $CaCl_2$ dans notre cas).

Figure 6. Schéma du pilote industriel d'évaporation osmotique EURODIA/CIRAD

Le circuit produit à concentrer, entièrement conçu en acier inoxydable comporte une cuve d'alimentation d'une capacité maximale de 50 L, une pompe volumétrique (Hilge, Santeny, France) avec un débit maximal de $10 m^3.h^{-1}$, un débitmètre électro-magnétique (AOMAC SE 204 ME) et un module membranaire contenant des fibres creuses. Ce circuit est équipé de trois vannes et possède une boucle de concentration de 19,5 L. Le circuit saumure en PVC comporte une cuve contenant la saumure, une pompe centrifuge adaptée au transfert de solution corrosive d'une capacité nominale de $10 m^3.h^{-1}$ (HMP-N 32/125, Les Lilas, France), un débitmètre (GEORG FISCHER SK 300, Schweiz/Switzerland).

La cuve de saumure est munie d'un support permettant de recueillir des cristaux de CaCl_2 destinés à maintenir la saumure à saturation au cours du procédé. Un groupe froid permet de réguler la température de la saumure à des valeurs comprises entre 37 et 42 °C.

Les deux circuits sont largement instrumentés afin de suivre les paramètres du procédé. Ainsi chaque circuit est équipé de capteurs de niveau, de sondes de température et de pression. L'équipement industriel de concentration par évaporation osmotique est équipé d'un module membranaire en fibres creuses de polypropylène. Ce module initialement conçu pour la filtration stérilisante de gaz a une surface totale de 10 m^2 et un diamètre moyen des pores de $0,2 \mu\text{m}$. Les principales caractéristiques du module sont reportées dans le **tableau 5**. Le produit à concentrer circule à l'intérieur des fibres alors que la saumure circule à l'extérieur.

Tableau 5. Principales caractéristiques du module membranaire d'évaporation osmotique

Caractéristiques	Symbol	Valeur
Nombre de fibres creuses dans le module	n	1800
Longueur des fibres (m)	L	1
Diamètre interne des fibres creuses (m)	d	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Porosité (% de vide)	ε	75
Epaisseur des fibres (μm)	e	800
Energie de surface (N m^{-1})	E_s	$30 \cdot 10^{-3}$
Diamètre moyen des pores (μm)	Dp	0,2
Superficie totale (m^2)	S	10,18

7.2. Mise en régime et conduite du procédé

La mise en régime constitue l'étape la plus critique dans l'utilisation de ce pilote industriel d'évaporation osmotique. D'abord le circuit concentré est rempli avec au moins 50 L du produit à concentrer (eau, solution de saccharose, jus de fruits, extrait d'*Hibiscus sabdariffa*). Ensuite le circuit saumure est rempli avec 60 litres de solution de CaCl_2 à une concentration comprise entre 5,5 et 6,0 mol. L^{-1} . Au niveau du tableau de commande, on règle le débit de la pompe de circulation du produit à concentrer (P_J) à $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le pilote est alors mis en marche. Pour compenser la baisse de niveau dans la cuve saumure, 10 litres de solution de CaCl_2 sont rajoutés dans la cuve. Les débits jus et saumure sont progressivement portés aux valeurs de consignes tout en vérifiant que la différence de pression entre les deux circuits n'excède pas 0,1 bar avec une surpression côté jus. Des cristaux de CaCl_2 sont rajoutés périodiquement pour maintenir la concentration de la saumure entre 5,5 et 6,0 mol. l^{-1} .

Le processus d'évaporation osmotique se déroule en trois phases. Une première étape d'évaporation à l'interface solution à concentrer/membrane, suivi par un transport en phase vapeur à travers les pores puis par une étape de condensation à l'interface membrane/saumure. L'eau évaporée se retrouve donc dans la saumure dont le réservoir est percé dans sa partie supérieure. Ainsi le surplus de saumure est recueilli dans un récipient placé sur une balance (Precia Molen, Privas, France) avec une capacité maximum de $30 \pm$

0,01 kg. La différence de masse entre deux mesures successives donne le flux d'évaporation. Au cours de l'évaporation, la masse de saumure, les températures, pressions et vitesses de circulation dans les deux circuits sont notées toutes les 5 min pendant toute la durée de l'essai. Le circuit jus est alimenté régulièrement avec le produit à concentrer. Ce mode d'alimentation réduit le temps de contact du jus avec l'air et donc limite les risques d'oxydation du concentré. Le trop plein de saumure est récupéré, évaporé par chauffage puis cristallisés par un refroidissement rapide et amorçage de la cristallisation par ajout de cristaux de CaCl_2 . Les blocs de sel formés sont broyés. Ils seront utilisés au cours des prochains essais d'évaporation osmotique. A la fin du processus de concentration, l'unité pilote est lavée en rinçant abondamment le circuit concentré avec de l'eau chaude à 40°C jusqu'à ce que l'eau de rinçage atteigne une teneur en extrait sec soluble égale à zéro. Ensuite, le circuit est rempli avec une solution alcaline (NaOH , 0,375 N) à 50°C qui est mise en circulation pendant 40 minutes. Le circuit est alors finalement rincé avec de l'eau déminéralisée. Le circuit est ensuite soumis à une solution d'acide nitrique à 1 % pendant 20 min. Il est de nouveau rincé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un pH de 7. Le circuit saumure est vidangé et rincé deux fois avec de l'eau chaude.

7.3. Mesure et régulation des paramètres du procédé

7.3.1. Température

Les améliorations apportées au pilote ont fait que, seule la température de la saumure est contrôlable grâce à l'incorporation d'un groupe froid. La température du concentré est gouvernée par celle de la saumure à travers la membrane qui est suffisamment conductrice de chaleur. La température de la saumure est modulée en mettant en route ou non le groupe froid. Dans ces conditions de travail et du fait de la réaction exothermique lors de la dissolution des cristaux de CaCl_2 , la température de la saumure est toujours supérieure à celle du produit à concentrer. Néanmoins, une régulation manuelle, nous a permis de maintenir cette différence aussi faible que possible entre de 2 à 4°C.

7.3.2. Vitesses tangentielles

Les flux de circulation au sein des boucles « saumure » et « concentré » sont modulés respectivement à l'aide de vanne et du variateur de fréquence commandant la pompe de circulation du jus. Les vitesses tangentielles de circulation sont comprises entre 0,29 et 0,31 m.s^{-1} et 0,26 et 0,45 m.s^{-1} respectivement dans le circuit jus et le circuit saumure.

7.3.3. Pressions

Du côté saumure, la pression à l'intérieur du circuit est pratiquement fixe pour un débit donné. Du côté du concentré, l'évolution de la pression au sein du circuit est plus ample. Elle évolue en fonction de la teneur en extrait sec soluble du produit à concentrer. En effet, au cours du processus d'évaporation osmotique, lorsque la teneur en extrait sec soluble (ESS) devient supérieure à 400 g ESS. kg^{-1} , l'augmentation exponentielle de la viscosité se traduit par un accroissement de la pression dans le compartiment jus. Ainsi, pour maintenir une différence

de pression de 0,5 bar au maximum entre les deux compartiments, on augmente soit le débit de circulation de la saumure, soit on diminue celui du concentré.

7.3.4. Concentration

La concentration du jus au sein de la boucle “concentré” est mesurée à l'aide d'un réfractomètre (PAL-3 ATAGO, Japon) en prélevant des échantillons via une vanne de prélèvement de concentré. Concernant la saumure, la concentration en chlorure de calcium est suivie par mesure de sa densité qui est reliée à sa concentration par une droite d'étalonnage. Le pilote ne permet pas une régulation fine de la concentration de la saumure qui fluctue en fonction du débit évaporatoire de 5,0 à 6,0 mol.L⁻¹.

7.3.5. Activité en eau

L'activité en eau a été mesurée à la température de 35 °C à l'aide d'un appareil de marque AquaLab 4TE (Decagon Devices Inc., Pullman, WA, USA) préalablement calibré avec des sels spécifiques d'activité en eau connue.

7.3.6. Détermination du nombre de Reynolds

Pour caractériser le type d'écoulement dans les deux compartiments de la membrane, le nombre de Reynolds a été évalué au cours du processus d'évaporation osmotique. Pour cela la viscosité et la densité ont été déterminés. Les viscosités des jus, des extraits et de leurs concentrés ont été déterminées à 35 °C en utilisant un viscosimètre rotatif Haake VT 550 (Berlin, Germany). La densité a été déterminée par pesée d'un volume connu (fiole jaugée de 25 mL) sur une balance de précision SARTORIUS (100 ±0,0001g).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats issus de ces travaux de recherche sont présentés et discutés à travers huit (08) chapitres :

- Caractérisation des calices d'*Hibiscus sabdariffa*
- Etude de la dégradation thermique des anthocyanes
- Etude de la stabilité des extraits anthocyaniques
- Optimisation de l'extraction aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*
- Microfiltration de l'extrait aqueux d'*Hibiscus sabdariffa*
- Pré-concentration par ultrafiltration et nanofiltration
- Concentration par évaporation osmotique
- Couplage des opérations unitaires

A l'exception des résultats de la caractérisation de deux variétés d'*Hibiscus sabdariffa* et de ceux du dernier chapitre, couplage d'opérations unitaires, l'ensemble des résultats sont présentés sous forme de publications scientifiques. Dans ce cas, la présentation de l'article et des principaux résultats obtenus précèdent la publication. Par soucis de simplicité toutes les références bibliographiques citées sont regroupées dans la liste présentée à la fin du mémoire.

1. Caractérisation des calices d'*Hibiscus sabdariffa*

Les principales caractéristiques de deux variétés d'*Hibiscus sabdariffa* utilisées au cours de ce travail (**Photo 1**) sont données dans le **tableau 1**. Les valeurs trouvées sont en concordance avec les données de la littérature (cf. chapitre 1-2 de la synthèse bibliographique).



Photo 1. Calices séchés des 2 variétés utilisées d'*Hibiscus sabdariffa*.

Les deux variétés présentent des caractéristiques significativement différentes. Par exemple, la variété Vimto présente des teneurs de 14,8 et 37,4 g.kg⁻¹ respectivement en anthocyanes et polyphénols. Ces teneurs sont au moins deux fois plus importantes que celles de la variété Thai. Elles concordent parfaitement avec la réalité pratique. En effet, lors de la préparation de boisson, les extraits aqueux préparés à partir des calices de la variété Vimto ont une coloration rouge plus attrayante et plus foncée. Cette forte coloration rouge est à la base du succès commercial de la variété Vimto dont les calices sont 50 % plus chers que ceux de la variété Thai.

La comparaison de la teneur en anthocyanes avec d'autres végétaux montre que les calices d'*Hibiscus sabdariffa* sont une excellente source d'anthocyanes. La production d'extraits anthocyaniques valorisables en colorant naturel à partir des calices représente donc un fort potentiel de développement pour cette production végétale.

L'acidité titrable exprimée en acide malique est très importante dans les deux variétés. Les teneurs sont de 190 et 130 g.kg⁻¹ de matière sèche respectivement pour la variété Thai et Vimto. Cette forte acidité est à l'origine du faible pH rencontré dans les extraits d'*Hibiscus sabdariffa* (2,1-2,4).

Tableau 1. Composition des calices de deux variétés d'*Hibiscus sabdariffa*. Les valeurs entre parenthèses représentent les écart-types provenant de trois répétitions.

	Unités	THAI	VIMTO
Matière sèche	g.kg ⁻¹ MF	901 (2,14)	929 (2,14)
Acidité titrable (exprimé en acide malique)		190 (1,10)	130 (1,19)
Protéines	g.kg ⁻¹ MS	61 (0,04)	104 (3,45)
Lipides totaux		10 (0,87)	5 (0,07)
Sucres totaux		53 (1,04)	59 (1,34)
Acide malique		10,1 (0,04)	24,6 (0,07)
Acide oxalique		6,7 (0,04)	8,2 (0,05)
Acide tartrique		3,2 (0,04)	3,6 (0,05)
Acide citrique		0,3 (0,01)	0,3 (0,02)
Vitamine C		0,70 (0,02)	5,0 (0,02)
Potassium		5,1 (0,001)	18,6 (0,002)
Calcium		9,1 (0,002)	7,8 (0,002)
Magnésium	mg.kg ⁻¹ MS	3,8 (0,001)	3,9 (0,001)
Fer		0,38 (< 0,001)	0,22 (< 0,001)
Anthocyanes totaux		7,67 (0,47)	14,80 (0,58)
Polyphénols totaux	g.kg ⁻¹ MS	13,47 (1,25)	37,36 (0,81)
ORAC		226 (8)	294 (7)

Les acides tartrique, oxalique et citrique sont également présents dans les calices. Les teneurs en vitamine C sont relativement importantes. Elles sont comparables à celles de l'orange mais largement inférieures à celles du pain de singe (150-300 mg/100g) (54) ou du ditax (967 mg/100g) (168) deux autres fruits largement consommés au Sénégal.

Les teneurs élevées en anthocyanes, polyphénols et vitamine C sont très probablement à l'origine du pouvoir antioxydant élevé des calices d'*Hibiscus sabdariffa*. Evalué par la méthode ORAC, les pouvoirs anti-oxydant sont de 226 et 294 µmol Trolox.g⁻¹ respectivement pour la variété Thai et Vimto. Ces valeurs sont largement supérieures à celles du fruit du baobab (88 µmol Trolox.g⁻¹), de la mûre (72 µmol Trolox.g⁻¹), du raisin (87 µmol Trolox.g⁻¹), du brocoli (126 µmol Trolox.g⁻¹), de la betterave rouge (115 µmol Trolox.g⁻¹) ou de la tomate (67 µmol Trolox.g⁻¹) (54, 169-171). Ceci confère aux calices d'*Hibiscus sabdariffa* un intérêt nutritionnel supplémentaire. L'analyse des éléments minéraux indique des teneurs en potassium et calcium assez intéressantes. Comme dans la plupart des produits végétaux, le composé minéral qui prédomine est le potassium (18,6 g.kg⁻¹).

2. Étude de la dégradation thermique des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*

En prélude à l'optimisation des conditions d'extraction aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*, nous avons jugé nécessaire de nous intéresser d'abord à l'impact de la température sur les anthocyanes, composés réputés thermosensibles.

Cette partie est présentée en détails dans la publication n° 3 qui suit. Le but de cette étude est de mesurer les paramètres cinétiques de dégradation des anthocyanes afin de disposer d'un outil permettant de prévoir les pertes occasionnées par un traitement thermique (pasteurisation ou extraction à chaud). Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés à ce niveau : les modèles classiques basés sur des approches empiriques (Arrhenius et Ball) et modèle moins courant issu de la thermodynamique chimique (modèle d'Eyring). La capacité de ces trois modèles à décrire les cinétiques de dégradation thermique des anthocyanes a été évaluée et validée dans des extraits aqueux d'*Hibiscus sabdariffa* et dans différents jus de fruits de référence (jus de mûre et d'orange sanguine). Les effets de la teneur en oxygène dissous et des solides en suspension sur la dégradation des anthocyanes ont été mis en évidence.

Pour ce faire, des cinétiques de dégradation thermique ont été conduites entre 30 et 90 °C sur des extraits d'*H. sabdariffa* préparés à partir de calices de quatre variétés et sur les jus de de mûre et d'orange sanguine. Au cours de ces essais, la teneur en oxygène dissous dans les produits a varié entre 0,45 et 8,50 mg.L⁻¹, tandis que celle des solides en suspension dans le jus de mûre était comprise entre 12 et 63 g.kg⁻¹.

L'analyse des données expérimentales montre que la dégradation des anthocyanes suit une réaction d'ordre 1. En effet, le logarithme des concentrations en anthocyanine est proportionnel au temps de traitement avec des coefficients de régression compris entre 0,93 et 0,99. Les constantes de vitesse k sont significativement différentes en fonction des produits. Les extraits d'*H. sabdariffa* par rapport au jus de mûre et d'orange sanguine ont montré les plus faibles valeurs de k comprises entre 100 et 600.10⁻⁷ s⁻¹ et des différences significatives ont été notées entre les différentes variétés. Une teneur élevée en solides insolubles en suspension fournit une légère protection contre la dégradation des anthocyanes. L'effet de la température semble être prédominant sur la détérioration des anthocyanes par rapport à l'effet de l'oxygène dissous

Avec des coefficients de régression compris entre 0,916 et 0,996, les trois modèles décrivent de façon satisfaisante la dépendance de k et D sur la température. Les différents paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation (E_a), l'entropie d'activation (ΔS^*) et le facteur z ont pu être déterminés pour l'ensemble des anthocyanes. Ainsi, le jus d'orange sanguine et l'extrait aqueux d'*H. sabdariffa* da la variété Thai avec des valeurs respectives de 66 et 61 kJ.mol⁻¹ont montré les énergies d'activation les plus élevées. Leurs anthocyanes seraient donc plus sensibles à une augmentation de la température que ceux contenus dans les autres produits. Pour valider ces modèles prédictifs, les pertes expérimentales sont comparées aux valeurs calculées à l'aide des trois modèles. Les valeurs similaires obtenues ont permis de valider les modèles aussi bien dans des conditions isothermes que non isothermes. Les

courbes indiquent que lors de traitement de pasteurisation classique ou d'extraction aqueuse à des températures comprises entre 70 et 90 °C pendant 5 à 30 min, les pertes en anthocyanine sont inférieures à 5 %.

Cependant, malgré ces pertes très faibles en anthocyanines, les composés de dégradation formés pourraient fortement contribuer à la diminution de la stabilité des anthocyanines durant le stockage. Ceci est l'objet de l'étude présentée dans la publication n° 3.

Publication n°3

Cisse M., Vaillant F., Dornier M., Acosta Montoya O., Dhuique-Mayer C., 2009.

Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins from Blood Orange, Blackberry, and Roselle, Using the Arrhenius, Eyring, and Ball Models.

Journal of Agricultural and Food Chemistry, **57**, 6285-6291.

3. Étude de la stabilité des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*

Les anthocyanes en solution aqueuse présentent une stabilité limitée. Sans que les mécanismes réactionnels soient toujours bien identifiés, il est fréquent de constater de rapides modifications de la couleur sur des extraits anthocyaniques. La stabilité des extraits est néanmoins un critère de qualité essentiel pour ce type de produit. Jusqu'à ce jour, aucune étude n'a été menée pour caractériser les cinétiques d'évolution des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* au cours du stockage à différentes températures. De plus, l'effet de la température d'extraction sur la dégradation des anthocyanes et de la couleur dans l'extrait aqueux n'a pas encore été abordé à notre connaissance.

L'objectif de ce travail présenté dans la publication n° 4 est de déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation des anthocyanes *H. sabdariffa* au cours du stockage à des températures comprises entre 4 et 45 °C. Les 3 modèles cinétiques précédemment décrits sont utilisés (Arrhenius, Ball et Eyring). L'étude cinétique est réalisée sur plusieurs extraits obtenus à différentes températures d'extraction (30 et 100 °C) avec ou sans traitement de pasteurisation (90 °C / 5 min). Les indices de couleur tels que la densité colorante, la force colorante et l'indice brun ont été également suivis durant le stockage en fonction du prétraitement subi par le produit.

Des différences significatives au seuil de 95 % ont été observées au niveau des teneurs en extrait sec soluble, en acidité titrable, sucres, vitamine C, de la densité de couleur, de l'indice brun, de la teneur en anthocyanes et du pouvoir antioxydant entre les extraits aqueux obtenus à 30 °C et à 100 °C. Le traitement de pasteurisation engendre sur tous les extraits des pertes de 35 à 45 % pour les sucres et de 10 % pour la force colorante. Les pertes en anthocyanes sont inférieures à 5 % et sont en adéquation avec les résultats présentés dans le publication n° 3. Les conditions d'extraction ont un effet significatif sur la composition de l'extrait. Une augmentation de la température d'extraction de 30 à 100 °C entraîne une augmentation de la teneur en anthocyanes et de la densité de couleur de +24 % et + 7 % respectivement.

Au cours du stockage les teneurs en anthocyanes et les paramètres de couleur évoluent en fonction du temps et de la température pour tous les extraits. La dégradation des anthocyanes et l'évolution des indices de couleur pendant le stockage peuvent être décrits via un modèle cinétique du premier ordre. Les constantes de vitesse k sont comprises entre 0,578 et $1,967 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ à des températures de stockage allant de 4 à 45 °C dans le cas de l'extrait obtenu à 30°C et non pasteurisé (E30). L'extrait E30 est le plus stable, bien qu'il possède la plus forte teneur en oxygène dissous ($7,5 \text{ mg.L}^{-1}$). L'effet de la température est prédominant sur la dégradation des anthocyanes par rapport à l'effet de l'oxygène dissous. L'influence de la température sur les constantes de vitesse est décrite par les modèles d'Arrhenius, de Ball et d'Eyring avec des coefficients de corrélation compris entre 0,985 et 0,998. Les paramètres cinétiques k_∞ , E_a , D_0 , z , ΔH^* et ΔS^* ont été déterminés graphiquement pour les anthocyanes et l'ensemble des paramètres de couleur.

Pour l'indice brun, la pasteurisation augmente les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) et de l'enthalpie (ΔH^*) respectivement de 10 % et 11 % mais semble ne pas avoir d'effet sur la force colorante. Par contre, la température d'extraction a un effet important sur l'ensemble des paramètres cinétiques aussi bien pour les anthocyanes que pour les indices de couleur. Les anthocyanes et paramètres de couleur de l'extrait d'*Hibiscus sabdariffa*, sont dégradés beaucoup plus rapidement durant le stockage à des températures comprises entre 4 et 45 °C lorsque la température d'extraction est élevée.

Cette étude sur la stabilité des anthocyanes et l'évaluation des propriétés colorantes de différents extraits d'*Hibiscus sabdariffa* vient compléter l'étude effectuée sur la dégradation thermique des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*. Elle va nous permettre de définir au mieux les conditions idéales de température pour produire un extrait doté d'une bonne stabilité au cours du temps à partir de calices d'*Hibiscus sabdariffa* et d'eau à des proportions optimums à définir durant l'optimisation de l'extraction aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*.

Publication n°4

Cisse M., Vaillant F., Kane A., Ndiaye O., 2012.

Impact of the extraction procedure on the kinetics of anthocyanin and colour degradation of roselle extracts during storage.

Journal of the Science of Food and Agriculture, **92**, 1214–1221.

4. Optimisation de l'extraction aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa*

L'objectif de ce travail présenté dans la publication n°5 est d'étudier l'effet de la température, de la taille des particules, du temps de contact et du ratio massique calices/eau sur l'extraction aqueuse des anthocyanes à partir de calices secs d'*Hibiscus sabdariffa*. Dans une première partie, l'influence de toutes ces variables sur l'efficacité du processus d'extraction va être évaluée. Puis, en développant un modèle associant l'extraction solide-liquide et la dégradation thermique des anthocyanes, nous chercherons à optimiser les différents paramètres pour obtenir un extrait aqueux d'*Hibiscus sabdariffa* caractérisé à la fois par un rendement d'extraction élevé et une concentration en anthocyanine maximale.

L'étude des cinétiques d'extraction à plusieurs ratios calices/eau allant de 1/5 à 1/30, montre que le rendement d'extraction des anthocyanes dans l'eau est proportionnel à la masse initiale de calices. L'effet principal du ratio calice/eau est de modifier les constantes de solubilité et d'équilibre et ainsi d'augmenter les rendements d'extraction en anthocyanes jusqu'à un maximum correspondant au ratio calices/eau le plus faible. Ainsi à partir de calices entiers, le rendement maximal atteint au bout de 5 h d'extraction est de 48 % pour le ratio 1/30. La réduction de la taille des calices par broyage jusqu'à un diamètre moyen de 150 µm, augmente les rendements d'extraction de 65 à 125 % selon le ratio calices/eau. Ce fractionnement permet également de réduire la durée d'extraction à moins de 10 min. L'augmentation de la température d'extraction de 25 à 90 °C réduit également la durée d'extraction en augmentant le coefficient de diffusion des anthocyanes mais n'affecte pas le rendement d'extraction ni la concentration en anthocyane.

Le modèle mis en place associant l'extraction solide-liquide et le coefficient de diffusion efficace, la taille des particules, la température, le ratio calices/eau et la dégradation thermique des anthocyanes a été validé. Les données expérimentales pour le rendement d'extraction et la concentration en anthocyanine sont très proches de celles déterminées à partir du modèle. L'exploitation du modèle confirme que la température n'a pas d'effet significatif sur le rendement, contrairement au ratio calices/eau et à la taille des calices. A partir d'un ratio calice/eau de 1/5, un rendement d'extraction de 63 % et une concentration en anthocyane de 0,3 g.L⁻¹ peuvent être obtenus en moins de 10 min d'extraction à une température de 25 °C.

Selon l'objectif de production, la nature du produit final recherché et les opérations ultérieures, un compromis doit être trouvé entre le rendement d'extraction et la teneur en anthocyane. Le modèle, mis en place peut être valablement utilisé pour les études d'optimisation dans le cas d'une production industrielle.

Publication n°5

Cisse M., Bohouon P., Sambe F., Kane C., Sakho M., Dornier M., 2012.
Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling.
Journal of Food Engineering, **109**, 1, 16-21.

5. Microfiltration de l'extrait aqueux d'*Hibiscus sabdariffa*

Les traitements thermiques appliqués à l'extrait d'*Hibiscus sabdariffa* engendrent des dégradations des anthocyanes, des paramètres de couleur des extraits (cf. Publication n°3). Des problèmes de stabilité sont également mis en évidence au cours du stockage (cf. Publication n°4). La microfiltration tangentielle, technique membranaire de stabilisation à froid, représente donc une alternative intéressante à la pasteurisation thermique classique. En effet, elle a déjà été appliquée avec succès à la stabilisation de jus thermosensibles.

Les travaux entrepris ont pour objectif d'étudier l'intérêt d'utiliser la microfiltration tangentielle pour stabiliser à froid l'extrait aqueux d'*Hibiscus sabdariffa* obtenu après optimisation de l'extraction solide-liquide (Publication n° 6).

Les essais réalisés sur un pilote de laboratoire à un facteur de réduction volumique (FRV) constant égal à 1 montre que l'augmentation de la pression transmembranaire se traduit par une augmentation significative des densités de flux de perméat. Celles-ci varient entre 136 et 193 L.h⁻¹.m⁻² pour des pressions transmembranaires comprises entre 1,2 à 3,7 bar. Malgré l'augmentation de la résistance hydraulique totale, une densité de flux de perméat de 185 L.h⁻¹.m⁻² à 2,5 bar peut être obtenu à FRV 1. L'étude de l'influence du FRV sur la densité de flux montre qu'un flux de perméat de 95 L.h⁻¹.m⁻² peut être obtenu à FRV 20, soit un rendement global de production de 95 %. Ce flux maximal est obtenu à une pression optimale de 3,7 bar significativement différent de la valeur optimisée à FRV 1. L'hypothèse usuelle consistant à considérer que les conditions opératoires optimales de la microfiltration tangentielle sont les mêmes à FRV = 1 et à FRV croissant n'est pas validée dans notre cas. Un modèle simple permettant de prévoir le flux de perméat en fonction du FRV a été mis en place puis validé sur un pilote semi-industriel. Les essais réalisés au cours d'un essai industriel destiné à la production d'extrait clarifié et stabilisé d'*Hibiscus sabdariffa*, ont montré une variation de 9 à 15 % entre les flux calculés avec le modèle et ceux obtenus expérimentalement. Après 90 j de conservation, aucun développement microbiologique n'a été noté dans les extraits conservés à des températures de 4, 20 et 37 °C. Cependant des pertes en anthocyanes et en vitamine C ont pu être observées. Des tests d'analyse sensorielle n'ont par contre montré aucune différence significative au seuil de 95 % entre les extraits conservés à 20 °C pendant 3 mois et un extrait fraîchement préparé.

La microfiltration tangentielle sur membrane céramique à FRV croissant peut donc être parfaitement envisagée pour produire un extrait d'*Hibiscus sabdariffa* stabilisé microbiologiquement sans avoir recours à un traitement thermique.

Publication n°6

Cisse M., Vaillant F., Soro D., Reynes M., Dornier M., 2011.

Crossflow microfiltration for the cold stabilization of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract.

Journal of Food Engineering, **106**, 20-27.

6. Pré-concentration par ultrafiltration et nanofiltration

Comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique, les utilisations de l'ultrafiltration et de la nanofiltration pour le traitement d'extraits de plante tel que ceux d'*Hibiscus sabdariffa* sont rares. L'application de ces procédés pour concentrer à froid les anthocyanes contenus dans un extrait d'*Hibiscus sabdariffa* va être évaluée au cours de ce travail (Publication n°7).

Huit membranes d'ultrafiltration et 10 de nanofiltration provenant de divers fabricants ont été testées sur un extrait d'*Hibiscus sabdariffa* obtenu à une température de 35 °C. La gamme de pressions transmembranaires étudiée s'échelonne de 5 à 30 bar (FRV = 1). Les résultats obtenus sur les membranes d'ultrafiltration montrent deux types d'évolution de la densité de flux en fonction de la pression transmembranaire : 1) la densité de flux augmente proportionnellement avec la pression transmembranaire. C'est le cas des membranes dont le seuil de coupure est inférieur ou égal à 20 kDa ; 2) la densité de perméat maximale est atteinte dès 5 bar, comportement qui se retrouve au niveau des membranes dont le seuil de coupure est supérieur à 20 kDa. Les taux de rétention de l'extrait sec soluble et de l'acidité titrable varient de 13 à 78 % et 5 à 75 % respectivement. La rétention en anthocyanes est comprise entre 24% et 97 %.

Les essais réalisés sur les membranes de nanofiltration donnent des flux de perméat aussi élevés que ceux des membranes d'ultrafiltration. De plus, les taux de rétention sont plus importants : au moins 97 % pour tous les composés même à des pressions transmembranaires faibles. L'évaluation des performances énergétiques montre que les membranes GE Osmonics DK et DL sont les plus efficientes en terme de consommation énergétique. Ainsi, la membrane DK a été choisie pour valider ces résultats obtenus sur pilote de laboratoire. Cette validation réalisée sur une installation semi-industrielle équipée d'une membrane DK de 2,5 m², a permis d'augmenter la teneur en extrait sec soluble de l'extrait aqueux de 41 à 250 g.kg⁻¹ à une pression transmembranaire de 20 à 30 bar et à une température de 35 °C. La qualité du concentré est restée très proche de l'extrait initial avec une rétention complète des anthocyanes.

L'ultrafiltration et, plus encore, la nanofiltration sont donc des alternatives pertinentes pour la production de concentrés d'extrait d'*Hibiscus sabdariffa* à basse température. Le faible coût énergétique de ces procédés les rendent potentiellement intéressants pour pré-concentrer l'extrait avant une étape finale de concentration par évaporation osmotique. Des travaux complémentaires seraient toutefois nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes qui régissent la rétention des différents composés.

Publication n°7

Cisse M., Vaillant F., Pallet D., Dornier M., 2011.

Selecting Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes to Concentrate Anthocyanins from Roselle Extract (*Hibiscus sabdariffa* L.).

Food Research International, 44, 9, 2607-2614.

7. Concentration par évaporation osmotique

L'extrait aqueux d'*Hibiscus sabdariffa*, de par sa richesse en anthocyanes, possède des qualités nutritionnelles, sensorielles et des propriétés antioxydantes très intéressantes. L'extrait peut ainsi être utilisé pour la production de boissons et de divers produits. Il peut être une source de colorant naturel pour l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. La concentration de l'extrait par des techniques qui ne dégradent ni les anthocyanes ni la stabilité de l'extrait est un préalable pour cette voie de valorisation. L'évaporation osmotique, technique membranaire de concentration à basses températures (15-45°C) et pression atmosphérique, déjà appliquée sur de nombreux jus de fruits pourrait être une alternative intéressante à la concentration par évaporation sous vide qui est classiquement réalisée en industrie autour de 80°C.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel de l'évaporation osmotique pour concentrer dans des conditions semi-industrielles, l'extrait aqueux d'*Hibiscus sabdariffa* sans passer par une étape de clarification. Des jus de pomme et de raisin ont été également concentrés afin de disposer de références (Publication n°8).

Un pilote semi-industriel d'évaporation osmotique développé conjointement par l'entreprise EURODIA et le CIRAD, équipé d'une membrane en polypropylène de 10 m² a été utilisé lors de ces essais. Les essais de caractérisation de l'installation pilote sur eau et solution sucrée ont montré une bonne répétabilité des résultats aussi bien en terme de densité de flux que de conditions opératoires. Des essais réalisés sur l'extrait à 35 et 45 °C ont permis d'obtenir des concentrés à 550 et 620 g.kg⁻¹ d'extrait sec soluble. L'augmentation de la température de 35 à 45°C a permis d'atteindre un flux évaporatoire moyen de 1.60 kg.h⁻¹.m⁻², soit une augmentation de 25 % par rapport au flux obtenu à 35 °C. Les essais sur jus de pomme et de raisin ont permis d'atteindre des teneurs en extract sec soluble respectives de 580 et 660 g.kg⁻¹. L'évaluation de la qualité de ces différents concentrés a permis de mettre en évidence que le procédé d'évaporation osmotique maintient l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques, biochimiques, nutritionnelles et aromatiques des produits initiaux. Au contraire, la concentration par évaporation sous vide conduit à des concentrés qui présentent des caractéristiques finales très éloignées des produits frais : pertes en vitamine C, anthocyanes, sucres totaux et composés d'arôme comprises entre 50 et 100 %. L'étude de l'effet des conditions hydrodynamiques sur le flux évaporatoire a permis de proposer un modèle simple permettant de prévoir le flux évaporatoire en fonction du nombre de Reynolds.

Néanmoins, avant toute application industrielle, l'étude de la stabilité des concentrés obtenus est nécessaire. Afin d'évaluer l'impact de cette technologie sur le coût du produit final, une étude technico-économique approfondie devra également être réalisée.

Publication n°8

Cisse M., Vaillant F., Bouquet S., Pallet D., Lutin F., Reynes M., Dornier M., 2011.
Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality.

Innovative Food Science & Emerging Technologies, **12**, 352-360.

8. Couplage des opérations unitaires

Au cours de ce travail, nous avons étudié successivement cinq opérations unitaires à savoir l'extraction solide-liquide, la microfiltration tangentielle, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'évaporation osmotique pour obtenir un extrait aqueux à partir des calices d'*Hibiscus sabdariffa*. Pour chacune de ces opérations, nous avons optimisé les principales conditions opératoires et quantifié leurs performances

L'objectif de cette dernière partie est de rechercher et de comparer les associations d'opérations unitaires possibles pour constituer une ligne de production d'extrait de calices d'*Hibiscus sabdariffa*.

8.1. Les différents couplages

La **figure 1** illustre les différentes possibilités de couplage des cinq opérations unitaires étudiées séparément. Plusieurs produits finaux peuvent être obtenus : un extrait brut (EB), un extrait clarifié et stérilisé à froid (EP), un extrait concentré en anthocyane (EC). Les extraits brut et clarifié peuvent être destinés à la fabrication de boissons rafraîchissantes pour le marché local et régional. L'extrait concentré peut servir de base pour la production de boissons, de cocktails avec d'autres jus de fruits ou de boissons alcoolisées.

L'extrait brut est obtenu par extraction aqueuse à différents ratio massiques calices/eau et conditions opératoires définis dans le chapitre 2 (Publication n°5). L'extrait clarifié et stérilisé à froid résulte du couplage de l'extraction aqueuse avec la microfiltration tangentielle. En partant de l'extrait brut, 8 possibilités de couplages sont envisageables pour la production d'extrait concentré d'*Hibiscus sabdariffa* (**Tableau 1**).

Cependant, lors des différents essais, la microfiltration tangentielle n'a été utilisée que pour la production d'extrait "stérilisé" à froid. Les essais de nanofiltration et d'évaporation osmotique ont été effectués à partir d'extraits bruts non microfiltrés du fait de l'absence de solides insolubles en suspension et de la faible teneur en solides insolubles dans l'alcool. Les essais d'ultrafiltration ayant été effectués uniquement à FRV 1 (sans concentration), les couplages qui mobilisent l'ultrafiltration ne pourront pas être raisonnablement pris en compte dans la comparaison des différents couplages. Par conséquent, seuls 3 couplages seront retenus. Il s'agit de :

- configuration 1 : Extraction (E) + Nanofiltration (N) + Evaporation osmotique (O) (CP_{ENO})
- configuration 2 : Extraction + Evaporation osmotique (CP_{EO})
- configuration 3 : Extraction + Evaporation osmotique bi-étagée (CP_{EO2})

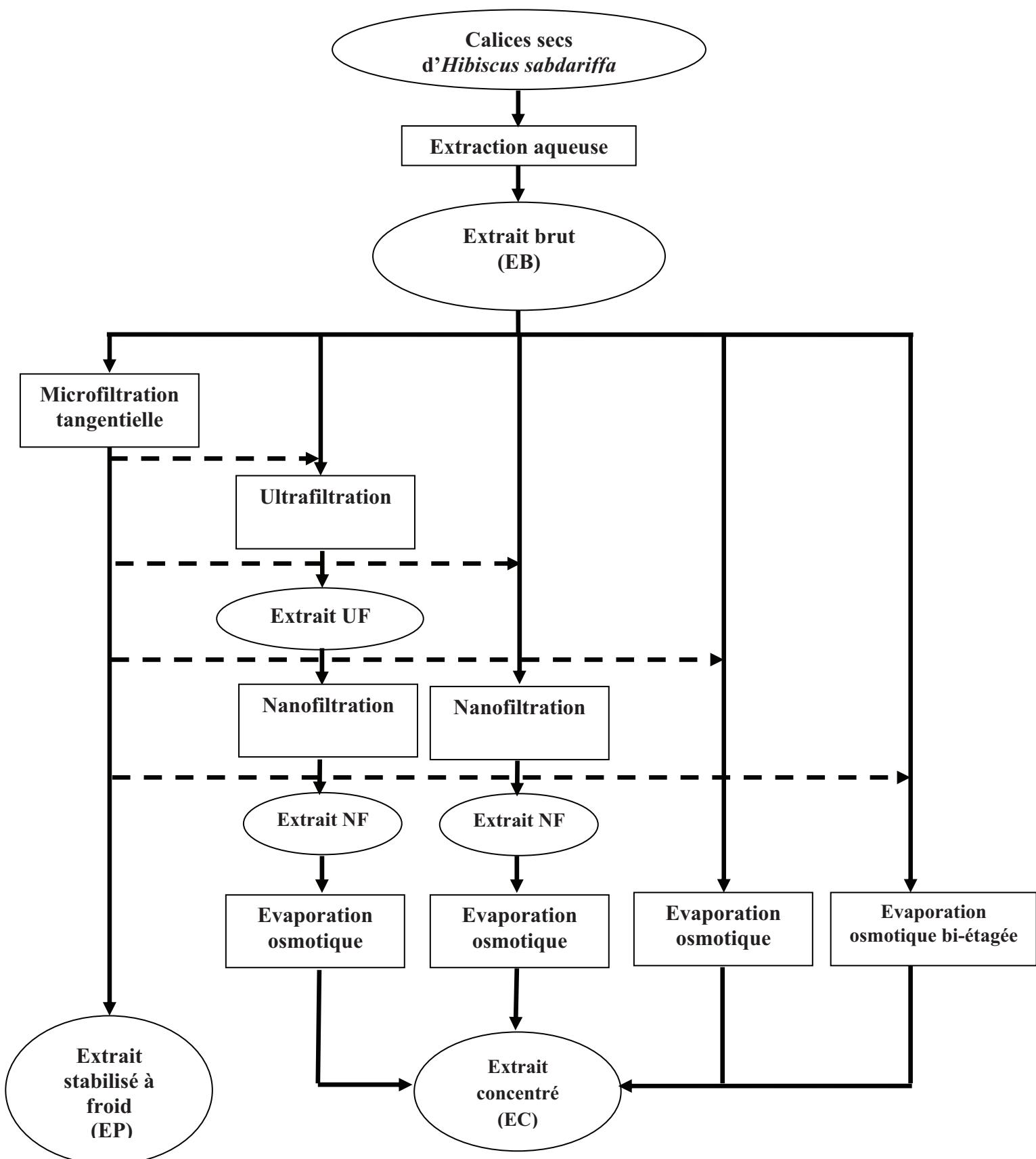


Figure 1. Différentes possibilités de couplage à partir des cinq opérations unitaires étudiées

Tableau 1. Couplages d'opérations unitaires possibles en fonction du produit à obtenir.

Produit	Couplage de procédés	Nomenclature
Extrait stérilisé (ES)	Extraction -Microfiltration	CP _{EM}
	Extraction-Microfiltration-Ultrafiltration- Nanofiltration-Evaporation osmotique	CP _{EMUNO}
	Extraction-Microfiltration-Nanofiltration- Evaporation osmotique	CP _{EMNO}
	Extraction-Microfiltration-Evaporation osmotique	CP _{EMO}
Extrait concentré (EC)	Extraction-Microfiltration-Evaporation osmotique étagée	CP _{EMEO2}
	Extraction-Ultrafiltration-Nanofiltration- Evaporation osmotique	CP _{EUNO}
	Extraction- Nanofiltration-Evaporation osmotique	CP _{ENO}
	Extraction- Evaporation osmotique	CP _{EO}
	Extraction- Evaporation osmotique étagée	CP _{EO2}

Au niveau de l'extraction, l'impact du ratio massique calices/eau sera pris en considération. Nous le ferons varier de 1/25 à 1/2. Par contre, il n'est pas envisagé de réaliser l'extraction à chaud compte-tenu de la moins bonne stabilité de l'extrait lorsqu'il est chauffé (*cf. publication n°4*). La température d'extraction sera donc fixée à 35 °C. La taille des fragments de calices utilisés pour l'extraction est fixée à 150 µm conformément aux résultats issus de l'optimisation aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* (*cf. publication n°5*). Les différents calculs se basent sur un bilan matière qui est réalisé pour chaque couplage sur la base de 100 kg de calices secs. Les **figures 2 et 3** présentent à titre d'exemples les 3 couplages étudiés et les bilans matière correspondants pour une extraction réalisée avec un ratio calices/eau de 1/5. Pour le couplage CP_{ENO}, l'effet de la teneur en extrait sec soluble de transition entre la nanofiltration à l'évaporation osmotique a été également évalué pour un ratio calices/eau de 1/5.

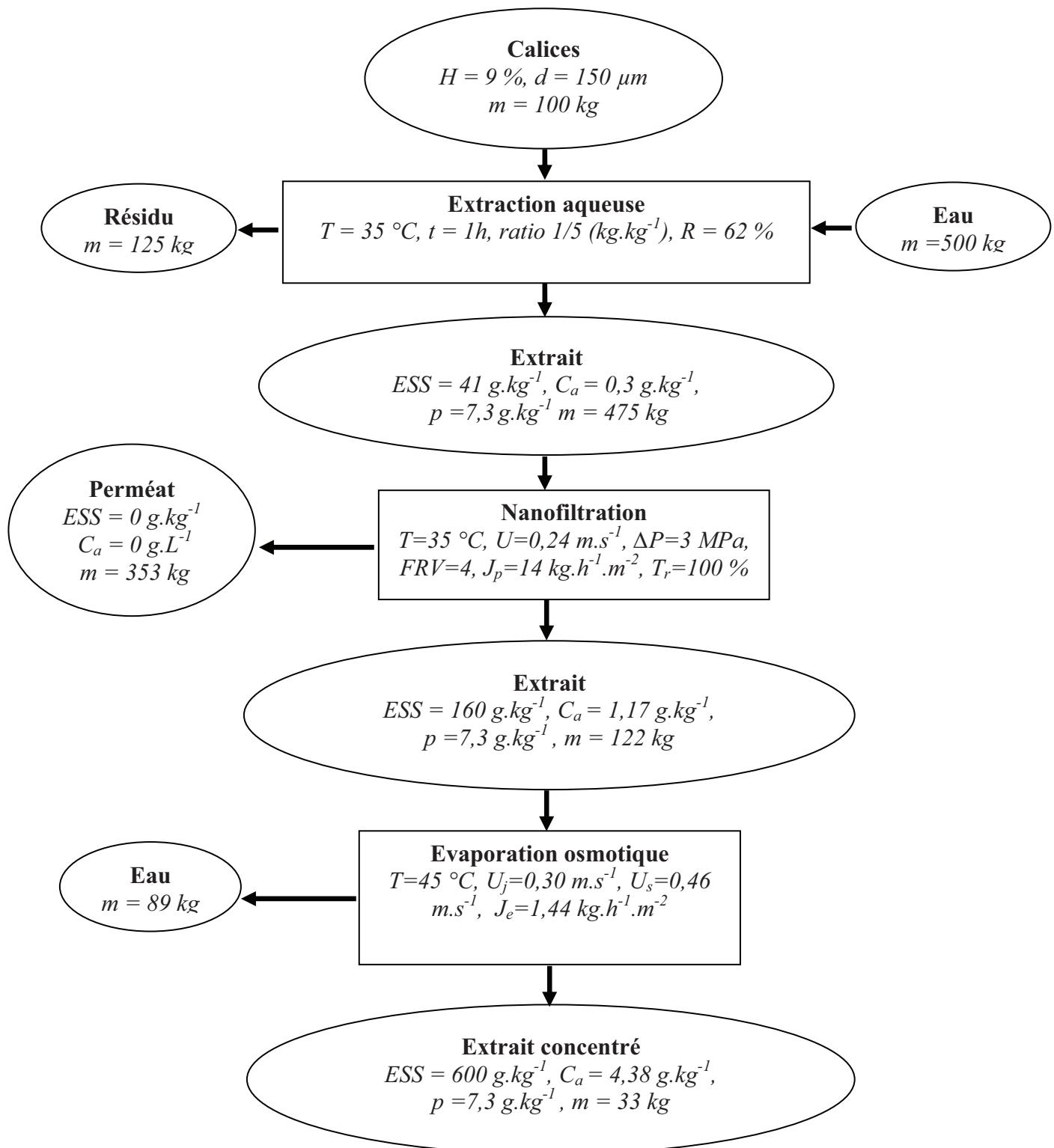


Figure 2. Couplage des procédés d'extraction de nanofiltration et d'évaporation osmotique (CPENO) pour la production d'extract anthocyanique concentré sur la base de 100 kg de calices à partir d'un ratio d'extraction calices/eau de 1/5 (H humidité des calices secs ; d diamètre des fragments de calices ; R rendement d'extraction des anthocyanes ; Ca et p concentration et pureté en anthocyanes).

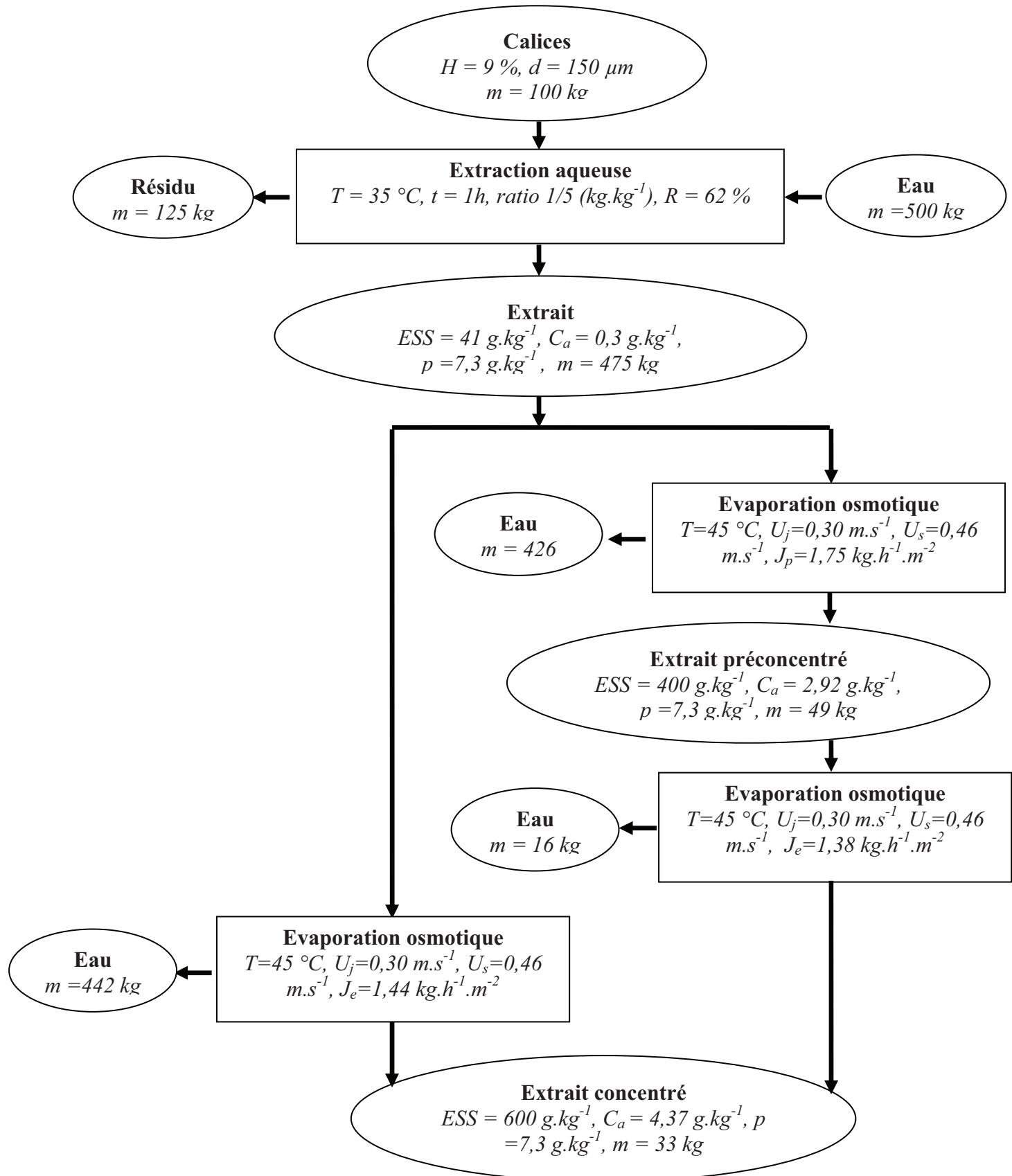


Figure 3. Couplages des procédés d'extraction et d'évaporation osmotique (CP_{EO} , CP_{EO2}) pour la production d'extrait anthocyanique concentré sur la base de 100 kg de calices à partir d'un ratio d'extraction calices/eau de 1/5.

8.2. Méthodes d'évaluation des coûts

L'objectif de cette évaluation n'est pas d'obtenir des chiffres exacts qui intègrent de manière exhaustive l'ensemble des coûts. Il s'agit plutôt ici de disposer des principaux éléments de comparaison entre les diverses variantes afin de permettre d'orienter les choix. Les coûts seront donc évalués de façon simplifiée en ne considérant que les procédés membranaires. Seuls les postes principaux de dépense seront pris en compte pour le fonctionnement.

Pour comparer les différents couplages les hypothèses suivantes sont retenues :

- La matière première est constituée de 100 kg de calices séchés d'*Hibiscus sabdariffa*.
- L'extrait sec soluble (ESS) du concentré final est de 600 g.kg⁻¹ conformément aux exigences du marché des concentrés de jus de fruits.
- La durée de chaque opération unitaire est de 8 h.
- Le rendement des pompes est de 80 %.
- Les coûts du chlorure de calcium et de l'électricité sont de 0,8 €.kg⁻¹ et de 0,0357 €.(kWh)⁻¹.
- La régénération de la saumure est effectuée par évaporation de l'eau à pression atmosphérique (100 °C).
- Les coûts d'investissement et de fonctionnement des procédés membranaires sont proportionnels à la surface membranaire installée.

Pour l'évaluation économique, les données de base découlent des résultats expérimentaux obtenus au cours des différents essais de nanofiltration et d'évaporation osmotique réalisés sur les pilotes semi-industriels (**Tableau 2**).

Tableau 2. Quelques données de base pour l'évaluation des coûts.

	Nanofiltration			Evaporation osmotique
	FRV 2	FRV 3	FRV 4	
Flux de perméat (J _p) en kg.h ⁻¹ .m ⁻²	20	12	14	1,44
ΔP (bar)	20	20	30	0,70
ESS _{final} (g.kg ⁻¹)	90	130	160	600
Surface d'1 module (m ²)		2,5		10

8.2.1. Détermination de la surface membranaire

Pour chaque procédé membranaire, l'équation (1) permet d'évaluer la surface membranaire A (m²) à partir de la densité de flux J exprimée en kg.h⁻¹.m⁻², la masse d'extrait à traiter m_E (kg) et la durée de l'opération t (h).

$$A = \frac{m_E}{J \cdot t} \quad (1)$$

8.2.2. Évaluation des coûts de fonctionnement

Nous considérerons, pour évaluer les coûts de fonctionnement, uniquement la consommation énergétique des pompes et le coût de régénération de la saumure utilisée en évaporation osmotique.

Pour déterminer le coût de fonctionnement des pompes, la puissance électrique consommée par les pompes par unité de surface membranaire est évaluée en utilisant l'équation (2).

$$w = \frac{\Delta P \cdot Q_E}{\eta_a \cdot A} \quad (2)$$

avec W la puissance consommée par les pompes ramenée à une unité de surface membranaire en W.m^{-2} , ΔP la pression transmembranaire appliquée exprimée en Pa, Q_E le débit de circulation du produit à traiter en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et η_a le rendement de la pompe.

L'énergie consommée par unité de surface membranaire E_m exprimée en kWh.m^{-2} sera alors déterminée grâce à l'équation (3).

$$E_m = \frac{W \cdot t}{1000} \quad (3)$$

Après chaque essai d'évaporation osmotique, toute l'eau extraite du produit à concentrer est évaporée de la saumure pour récupérer le chlorure de calcium qui sera utilisé durant les cycles de concentration ultérieurs. Cette régénération est effectuée par évaporation à pression atmosphérique. La quantité d'énergie nécessaire Q (kJ) pour évaporer la masse d'eau m_e (kg) peut être calculée à partir de l'équation (4).

$$Q = m_e C_{p,e} \Delta T + m_e \Delta H_v \quad (4)$$

avec $C_{p,e}$ ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$) la chaleur spécifique de la saumure, ΔT la différence entre la température d'évaporation et la température initiale de l'eau et ΔH_v (kJ.kg^{-1}) l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 100°C . En première approximation, les caractéristiques de la saumure sont confondues avec celles de l'eau soit :

$$\Delta H_v = 2257 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$C_{p,e} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

L'énergie consommée par la régénération de la saumure E_R exprimée en kWh est alors calculée via l'équation (5).

$$E_R = \frac{Q}{3600} \quad (5)$$

8.2.3. Évaluation des coûts d'investissements

Nous considérerons que la quantité initiale de chlorure de calcium fait partie de l'investissement en évaporation osmotique (recyclage total du CaCl₂ par régénération par évaporation à pression atmosphérique). Le volume du circuit saumure est fixé à 60 L. Dans ce cas, le volume final de saumure V_{sf} (L) peut être évalué à l'aide de l'équation (6).

$$V_{sf} = V_e + 60 \quad (6)$$

Avec V_e le volume d'eau évaporée (L).

En considérant que la concentration de la saumure doit être maintenue à 6 mol.L⁻¹ durant tout le processus et que le chlorure de calcium présente une pureté de 95 % (MM = 110 g.mol⁻¹), la masse de CaCl₂ à mettre en œuvre (kg) est donnée par l'équation (7).

$$m_{CaCl_2} = \frac{V_{sf} \times 6 \times 110}{950} \quad (7)$$

Les informations concernant les coûts d'investissements des installations de nanofiltration et d'évaporation osmotique ont été difficiles à obtenir et peuvent être sans doute affinées. Les valeurs utilisées dans les calculs sont présentées dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Eléments des coûts d'investissement des procédés membranaires utilisés.

Procédés	Coût investissement de l'installation (€.m ⁻²)	Coût membrane seule (€.m ⁻²)	Durée de vie approximative pour une utilisation industrielle (année)
Nanofiltration	2000	150	2
Evaporation osmotique	6000	500	5

8.3. Résultats

8.3.1. Sélection d'un couplage de procédés

L'étude de l'optimisation de l'extraction aqueuse des anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* a montré que le ratio massique calice/eau de 1/5 permet d'obtenir un bon compromis entre le rendement d'extraction et la concentration en anthocyanine. Il peut donc être utilisé comme référence pour comparer les coûts d'investissement et de fonctionnement des trois combinaisons d'opérations unitaires retenues : CP_{ENO}, CP_O et CP_{O2}. Les coûts d'investissement et de fonctionnement des trois couplages sont comparés sur la **figure 4**.

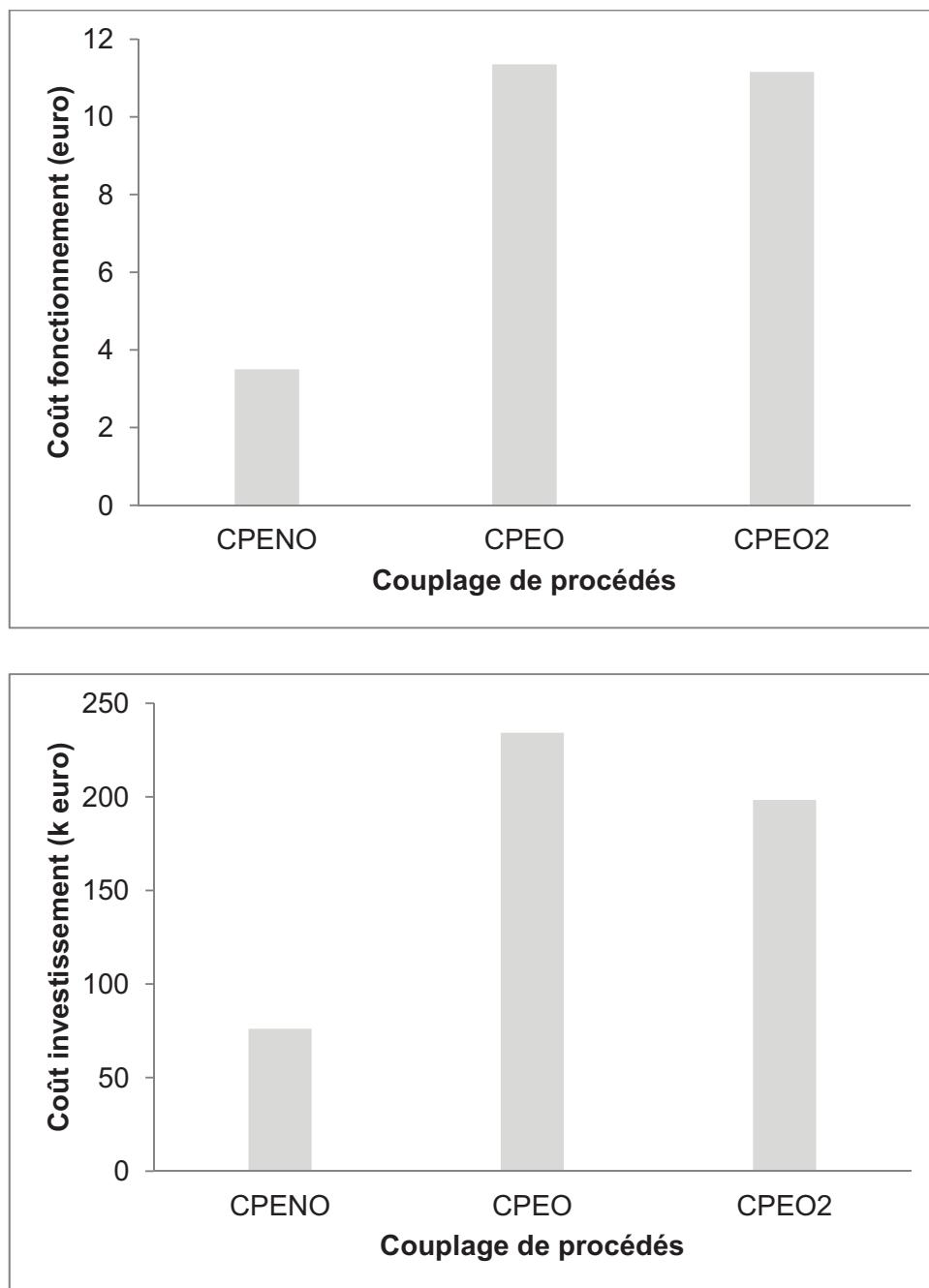


Figure 4. Coûts de fonctionnement et d'investissement pour différents couplages d'opérations unitaires destinés à la production d'un extrait anthocyanique concentré à 600 g.ESS kg⁻¹ à partir d'une extraction réalisée avec un ratio massique calices/eau de 1/5 pour 100 kg de matière première.

Le couplage CP_{ENO}, avec des valeurs de 3,5 € et 76 k€ respectivement pour les coûts de fonctionnement (CF) et les coûts d'investissement (CI), est de loin la combinaison d'opérations unitaires la plus intéressante économiquement. Elle est 3 fois moins chère que les couplages CP_{EO} et CP_{EO2} qui présentent pratiquement les mêmes CF. Cependant le couplage CP_{EO} a un CI de 18 % plus élevé que le couplage CP_{EO2} qui comporte pourtant deux installations contigües d'évaporation osmotique. Ceci est lié à la diminution de la surface

membranaire totale installée qui passe de 39 m² pour le couplage CP_{EO} à 33 m² pour le couplage bi-étagé CP_{EO2} (**Tableau 4**). Au niveau du coût de fonctionnement, le coût de régénération de la saumure par évaporation thermique, représente au moins 95 %. Le développement d'un système de régénération moins onéreux permettrait de rendre les deux couplages incluant l'évaporation osmotique beaucoup plus compétitifs en termes de coûts de fonctionnement. Compte-tenu de ces éléments, le couplage CP_{ENO} sera retenu pour évaluer l'effet du ratio calices/eau utilisé lors de l'extraction sur les coûts et sur la qualité du produit fini.

Tableau 4. Surfaces membranaires calculées en fonction des couplages pour le ratio massique d'extraction calice/eau 1/5 avec une teneur en extrait sec soluble de 160 g.kg⁻¹ en fin de nanofiltration.

	CP _{ENO}	CP _{EO}	CP _{EO2}
Nanofiltration	5	0	0
Evaporation osmotique étage 1	11	39	31
Evaporation osmotique étage 2	0	0	2
Total	16	39	33

8.3.2. Influence du ratio calice/eau sur la qualité du produit et les coûts

La **figure 5** montre que la pureté et la concentration en anthocyanes augmentent avec l'augmentation du ratio calices/eau. Ces 2 grandeurs semblent tendre vers un maximum à partir d'un ratio calices/eau supérieur ou égal à 1/2, tandis que la quantité de concentré obtenu chute lorsque le ratio augmente. Un compromis doit donc être trouvé entre la quantité de concentré produite et sa qualité (concentration et pureté en anthocyanes). Le produit à fabriquer, ses utilisations ultérieures, ses conditions de stockage et le coût de production sont des éléments essentiels à considérer dans le choix du ratio.

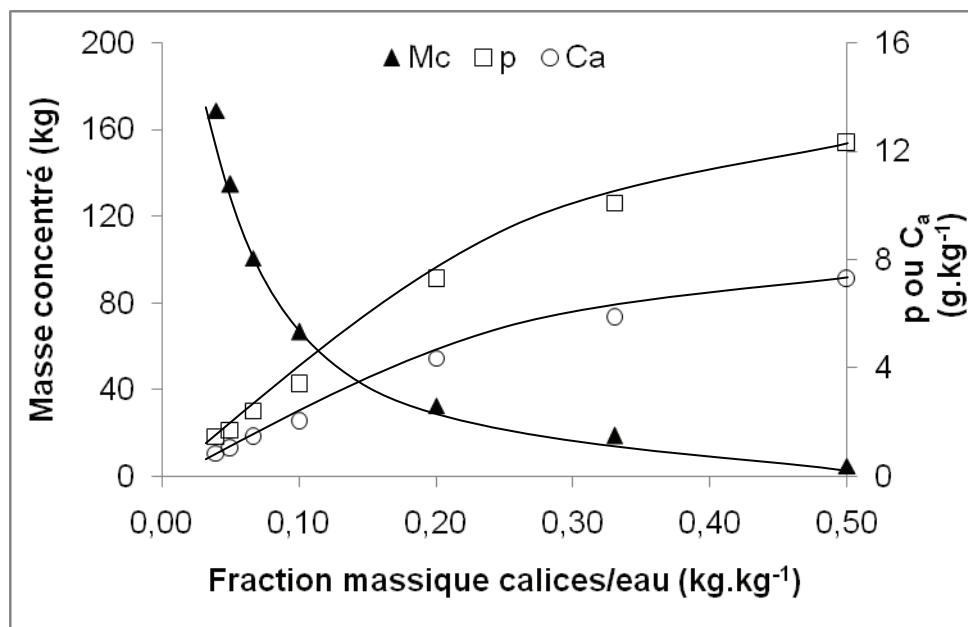


Figure 5. Influence de la fraction massique calices/eau utilisé lors de l'extraction sur la qualité du concentré (Ca et p concentration et pureté en anthocyanes) et la masse finale de concentré à 600 g.kg⁻¹ d'extrait sec soluble (Mc) pour le couplage de procédés CP_{ENO}.

L'analyse de la **figure 6** montre que les coûts de fonctionnement et d'investissement sont moindres aux fractions massiques calices/eau élevées. Ces fractions massiques élevées permettent également d'obtenir des concentrés de meilleure qualité. Néanmoins, dans ces conditions, le rendement de production est faible. Ceci se traduit par une augmentation aux ratios calices/eau les plus élevés du coût de fonctionnement ou d'investissement pour produire 1 kg de concentré comme l'illustre la **figure 7**. Cette configuration peut donc être intéressante dans le cas de petites unités de production qui travaillent à partir d'une matière première disponible en grande quantité à moindre coût et générant un produit fini à haute valeur ajoutée. Les deux premières conditions de disponibilité et de faible coût sont remplies au Sénégal. Les cinétiques de dégradation des anthocyanes au cours du stockage de 4 à 45 °C à partir de différents extraits, montrent qu'à des températures de 4 et 20 °C, une durée de conservation de 2 mois peut être obtenue. La production d'un extrait anthocyanique avec des applications comme colorant alimentaire permettrait de remplir la troisième condition.

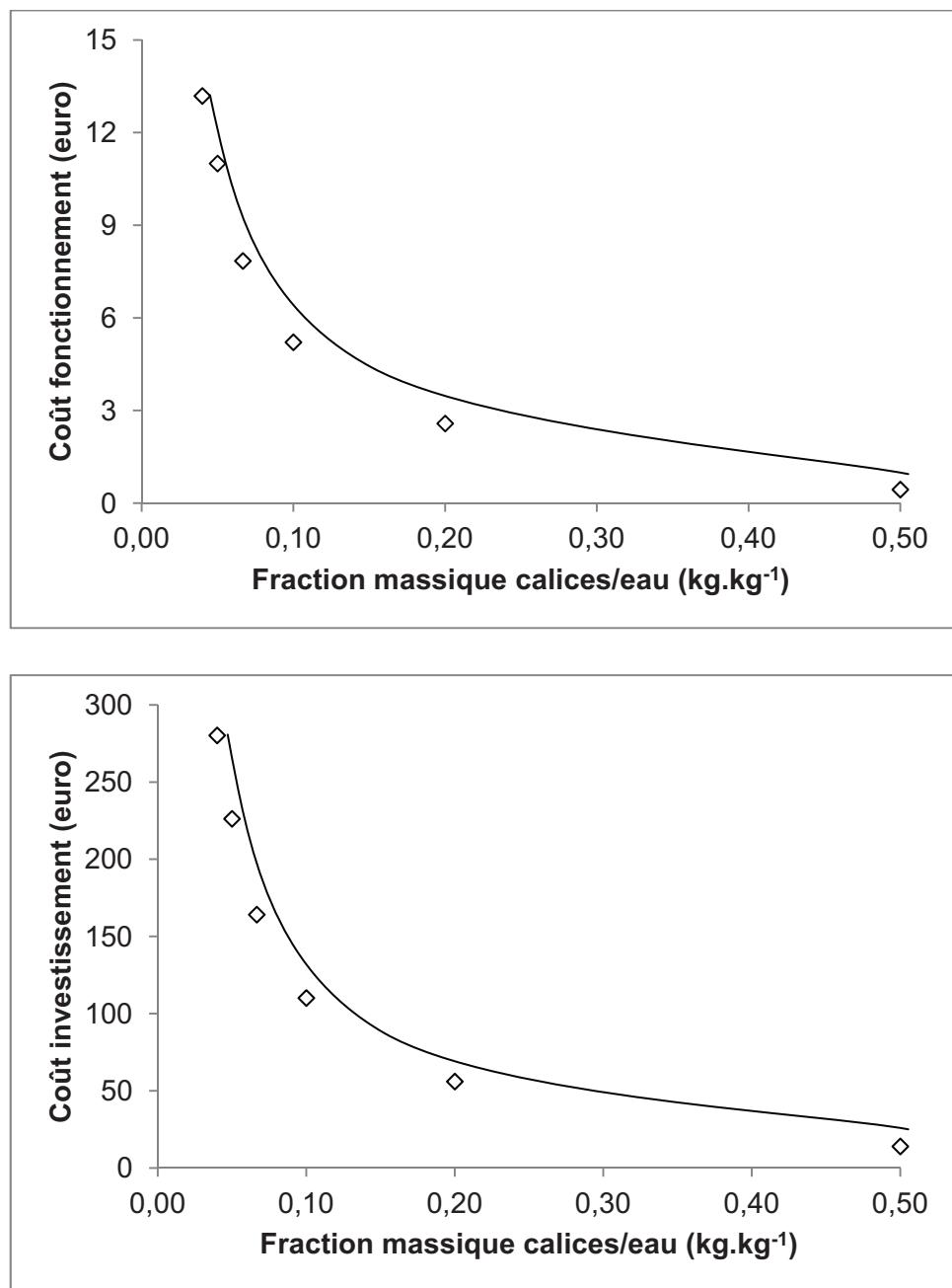


Figure 6. Influence de la fraction massique calices/eau utilisé en extraction sur les coûts de fonctionnement et d'investissement pour le couplage de procédés CP_{ENO} pour 100 kg de produit initial

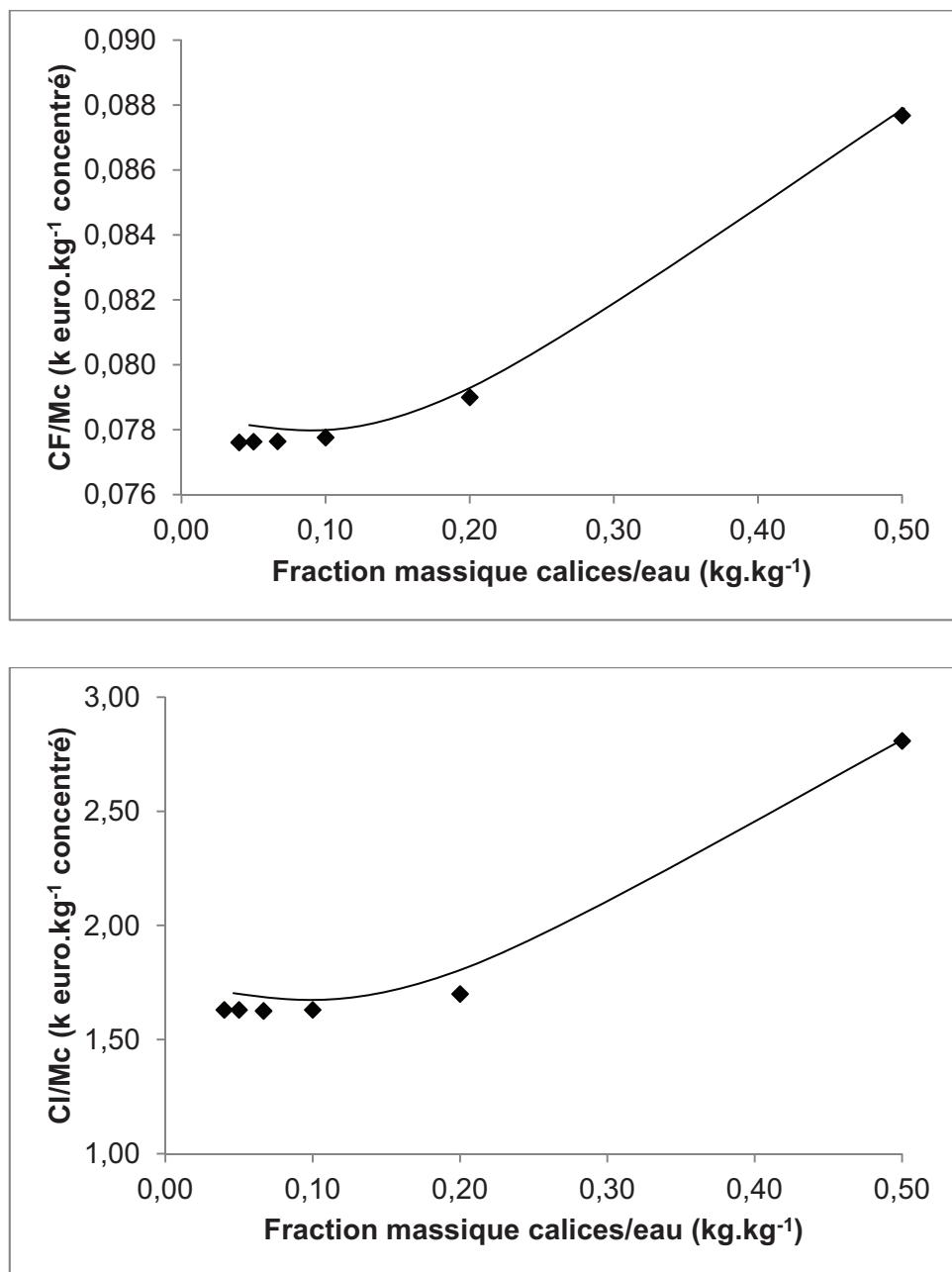


Figure 7. Coût de fonction ou d'investissement pour produire 1 kg de concentré à 600 g d'ESS.kg⁻¹ en fonction de la fraction massique calices/eau utilisée en extraction pour le couplage de procédés CP_{ENO}.

6.3.3. Influence de la teneur en extrait sec soluble finale au cours de la nanofiltration

Les coûts d'investissement et de fonctionnement et la qualité du produit sont fonction du ratio calices/eau et de la quantité d'eau à éliminer. Cette dernière est à l'origine de l'augmentation des coûts de fonctionnement dans les couplages mettant en jeu l'évaporation osmotique. L'influence de la teneur en extrait sec soluble de transition pour passer de la nanofiltration à l'évaporation osmotique doit donc être considérée.

La **figure 8** montre une diminution significative des coûts de fonctionnement et d'investissement lorsque la teneur en extrait sec soluble de transition augmente de 90 à 160 g.kg⁻¹ et ce, pour tous les ratios. L'impact de l'extrait sec de transition sur les coûts y est d'autant plus marqué que le ratio calices/eau utilisé pour l'extraction est faible. A partir d'un extrait sec soluble de 130 g.kg⁻¹, les coûts tendent par contre à devenir constants surtout pour les ratios élevés (1/2, 1/5) et intermédiaires (1/15). Cette diminution des coûts est liée essentiellement à celle des surfaces membranaires à installer comme le montre le **tableau 5**.

Le procédé qui associe une extraction à froid à 25 °C, une pré-concentration par nanofiltration à un extrait sec élevé et une concentration par évaporation osmotique (CP_{ENO}) est la meilleure voie pour produire un extrait anthocyanique concentré tant en terme de coût d'investissement et de fonctionnement que de qualité du concentré. L'évaporation osmotique simple ou bi-étagée permet également la production de concentré de qualité équivalente à celle du couplage extraction, nanofiltration et évaporation osmotique mais avec des coûts de fonctionnement beaucoup plus élevés. La régénération du chlorure de calcium est le principal facteur alourdisant le coût de fonctionnement. Les faibles densités de flux évaporatoire obtenus et la gestion des solutions extractantes sont les deux principaux freins au développement industriel du procédé d'évaporation osmotique.

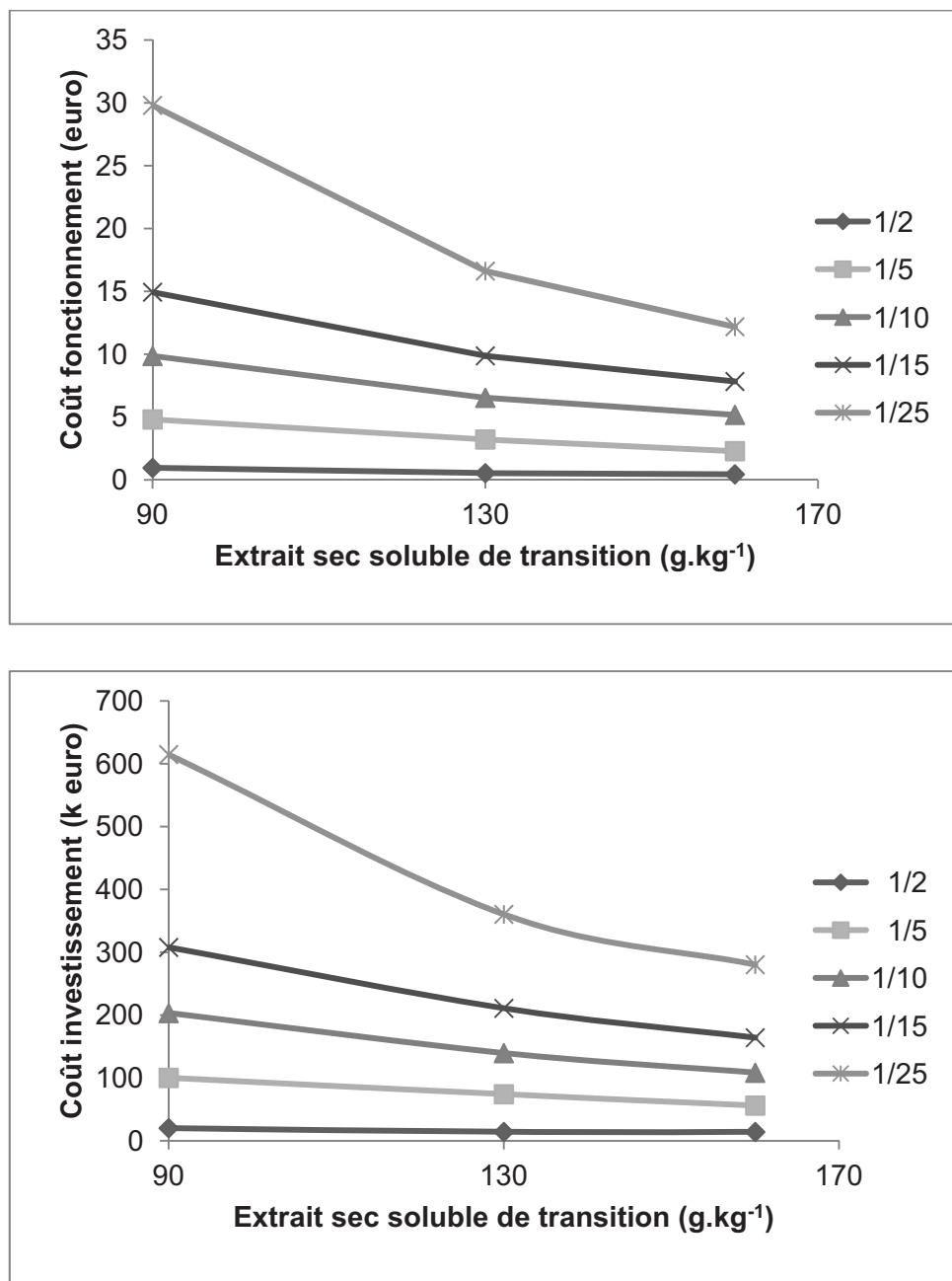


Figure 8. Evolution des coûts de fonctionnement et d'investissement en fonction de la teneur en extrait sec soluble de transition entre la nanofiltration à l'évaporation osmotique pour différents ratio d'extraction calices/eau (couplage CP_{ENO}).

Tableau 5 Répartition des surfaces membranaires dans le cas du couplage CP_{ENO} en fonction du ratio massique calices/eau et de la teneur en extrait sec soluble de transition (ESS_t) nanofiltration à évaporation osmotique.

FRV (ESS _t)		1/2	1/5	1/10	1/15	1/25
2 (90)	Nanofiltration	1	2	3	5	8
	Evaporation osmotique	3	16	33	50	100
	Surface totale installée (m ²)	4	18	36	55	108
3 (130)	Nanofiltration	1	4	7	11	18
	Evaporation osmotique	2	11	21	32	54
	Surface totale installée (m ²)	3	15	28	43	62
4 (160)	Nanofiltration	1	4	7	10	17
	Evaporation osmotique	2	11	16	24	41
	Surface totale installée (m ²)	3	15	23	34	58

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche mené entre deux pays, la France et le Sénégal, avait pour objectif l'intégration de plusieurs opérations unitaires pour la production d'extraits anthocyaniques à partir des calices d'*Hibiscus sabdariffa*. Pour atteindre cet objectif, il a fallu d'abord optimiser les moyens disponibles au niveau de chaque pays en les intégrant dans une même chaîne malgré les barrières liées au temps et à l'espace.

A l'issue de trois années de recherche, nous avons abordé l'étude de 5 opérations unitaires : l'extraction solide-liquide à partir des calices secs d'*Hibiscus sabdariffa*, la stabilisation par microfiltration tangentielle de l'extrait, sa pré-concentration par ultrafiltration ou nanofiltration et enfin, sa concentration par évaporation osmotique. Pour les opérations de microfiltration, de nanofiltration et d'évaporation osmotique, des essais sur pilotes semi-industriels ont été réalisés. Au cours de l'étude de chaque procédé, nous avons recherché un mode de conduite qui permet leur association pour former une ligne de production d'extraits anthocyaniques.

La caractérisation physico-chimique et biochimique des calices d'*Hibiscus sabdariffa* a montré qu'ils contiennent entre 767 et 1480 mg.100g⁻¹ d'anthocyanes et entre 1347 et 3736 mg.100g⁻¹ de polyphénols totaux. Ils présentent un pouvoir antioxydant voisin de 260 µmolTrolox.g⁻¹. L'acide malique y est l'acide organique majoritaire avec une teneur pouvant atteindre 2,3 g.100g⁻¹. De par ces caractéristiques, l'extrait aqueux de calices d'*H. sabdariffa* constitue donc une excellente source d'anthocyanes.

L'étude sur la dégradation thermique et la stabilité des anthocyanes a mis en évidence la sensibilité de ces derniers à des températures élevées supérieures à 60 °C. Les cinétiques de dégradation thermique mesurées entre 60 et 90 °C sur différents extraits d'*H. sabdariffa* ont montré que la dégradation des anthocyanes suit une réaction d'ordre 1 avec des constantes de vitesse comprises entre 100 et 600.10⁻⁷ s⁻¹. Un comportement cinétique d'ordre 1 gouverne également l'évolution de la concentration en anthocyanes durant le stockage des extraits de 4 à 45 °C. La température est le principal facteur de dégradation et de perte de stabilité des anthocyanes. L'effet de l'oxygène reste limité. Trois modèles cinétiques, Arrhenius, Ball et Erying ont pu être utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation, l'enthalpie d'activation et le facteur z. Ces modèles peuvent valablement être mobilisés pour prédire les pertes en anthocyanes et les variations des paramètres colorimétriques des extraits (force colorante, indice brun, densité de couleur) lors d'un traitement thermique ou pendant la conservation du produit.

L'optimisation de l'extraction aqueuse montre que la taille des particules et le ratio massique calices/eau sont les deux facteurs clés influençant le rendement d'extraction et la teneur en anthocyanes de l'extrait. Le rendement est d'autant plus important (88 %) que le ratio est faible (1/25). De même une réduction de la taille des calices de 2 cm à 150 µm engendre une

diminution considérable du temps d'extraction qui passe de plusieurs heures à moins de 10 min avec une augmentation des rendements de 125 %. L'augmentation de la température de 25 à 90 °C se traduit également par une réduction du temps d'extraction consécutive à une augmentation du coefficient de diffusion effective qui passe de $3,96 \cdot 10^{-11}$ à $1,02 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Aucun impact sur le rendement ou la concentration en anthocyanes n'est par contre observé. Un modèle incluant la taille des calices, la température d'extraction, le ratio calices/eau et la dégradation thermique des anthocyanes permet de prédire les rendements et les concentrations en anthocyanes. Ce modèle peut valablement être exploité dans le cas d'une production industrielle. Un compromis doit nécessairement être trouvé entre le rendement et la concentration en anthocyanes.

La microfiltration tangentielle appliquée sur un extrait d'*Hibiscus sabdariffa* permet de produire un extrait stérilisé à froid, stable pendant 90 j à des températures de 4 et 20 °C. L'optimisation de la pression transmembranaire appliquée lors de la microfiltration a été effectuée à facteur de réduction volumique (FRV) constant égal à 1 et à FRV croissant jusqu'à 20. Les résultats montrent que les pressions optimales dans chaque cas sont significativement différentes. La démarche classique consistant à optimiser les paramètres lors des essais à FRV constant et à les considérer comme optimum lors des essais à FRV croissant est donc remise en cause dans notre cas.

L'ultrafiltration et la nanofiltration sont des alternatives intéressantes pour pré-concentrer les anthocyanes d'*Hibiscus sabdariffa* tout en conservant les qualités initiales de l'extrait brut. Des densités de flux de perméat compatibles avec une utilisation industrielle ($40 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) et des taux de rétention en anthocyanes de 100 % sont obtenus avec plusieurs membranes provenant de divers fournisseurs.

La concentration finale de l'extrait par une technique qui permette de conserver tout le potentiel du produit est nécessaire pour élaborer un extrait anthocyanique de qualité. Le pilote d'évaporation osmotique semi-industriel utilisé au cours de ces travaux a permis d'atteindre des teneurs en extract sec soluble supérieures à 600 g.kg^{-1} à 45 °C malgré des faibles flux évaporatoires, avoisinant $1,4 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. La qualité organoleptique et nutritionnelle des produits a été conservée.

L'intégration dans une chaîne continue de ces cinq opérations a montré que plusieurs configurations sont possibles pour produire un extrait anthocyanique de qualité avec une teneur en extract sec soluble de 600 g.kg^{-1} . Le couplage incluant l'extraction à froid, une étape de pré-concentration par nanofiltration à 35 °C et une concentration finale par évaporation osmotique à 45 °C est la voie la plus économique tant en termes de coût d'investissement que de fonctionnement. Une meilleure gestion de la saumure permettrait au couplage mettant en jeu l'évaporation osmotique d'être plus compétitif.

A ce point de nos investigations, plusieurs perspectives de recherches ont été identifiées. Au niveau de la stabilité des anthocyanes, l'analyse et l'identification des produits de dégradation permettrait de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu. Une étude plus

approfondie sur l'optimisation des paramètres opératoires en microfiltration tangentielle à FRV constant et croissant devra être menée sur plusieurs produits réels et/ou solutions modèles. En ultrafiltration et nanofiltration des expériences complémentaires devront être mis en place pour comprendre les mécanismes de rétention des différents composés. Il serait également pertinent de compléter ce travail en appliquant ces procédés à d'autres extraits végétaux afin de mieux évaluer leurs potentialités pour purifier et/ou concentrer des composés phénoliques. En évaporation osmotique, un travail spécifique portant sur le recyclage de la saumure en utilisant des techniques efficientes en énergie paraît nécessaire avant tout étape d'industrialisation. Parallèlement le développement de membranes capables de traiter aussi bien des jus pulpeux et clarifiés doit être envisagé. Enfin, l'étude de la stabilité du concentré obtenu est indispensable.

Néanmoins, il est d'ores et déjà possible de mettre à profit les résultats obtenus au cours de ce travail pour produire une boisson d'*Hibiscus sabdariffa* stérilisée à froid et un extrait pré-concentré de très bonne qualité conservant toutes les caractéristiques du produit initial.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Sarni-Manchando, P.; Cheynier, V., *Les polyphénols en agroalimentaire*. Tec. et doc. ed.; Lavoisier: Paris, **2006**.
2. Downham, A.; Collins, P., Colouring our foods in the last and next millennium. *International Journal of Food Science and Technology* **2000**, 35, (1), 5-22.
3. Ben Amar, N.; Saidani, H.; Palmeri, J.; Deratani, A., Effect of temperature on the rejection of neutral and charged solutes by Desal 5 DK nanofiltration membrane. *Desalination* **2009**, 246, (1-3), 294-303.
4. Cuartas-Uribe, B.; Vincent-Vela, M. C.; Álvarez-Blanco, S.; Alcaina-Miranda, M. I.; Soriano-Costa, E., Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem-Spiegler and Donnan Steric Partitioning models. *Separation and Purification Technology* **2007**, 56, (1), 38-46.
5. Voutsas, E. C.; Andreou, C. I.; Theodorou, D. G.; Tassios, D. P., Prediction of infinite dilution volatilities of aroma compounds in water. *Journal of Food Science* **2001**, 66, No. 3, 447-452.
6. Cisse, M.; Vaillant, F.; Perez, A.; Dornier, M.; Reynes, M., The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. *International Journal of Food Science and Technology* **2005**, 40, (1), 105-116.
7. Vaillant, F.; Cisse, M.; Chaverri, M.; Perez, A.; Dornier, M.; Viquez, F.; Dhuique-Mayer, C., Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2005**, 6, (2), 213-220.
8. Bimbenet, J. J.; Duquenoy, A.; Trystram, G., *Génie des procédés alimentaires - Des bases aux applications*. 2ème ed.; Dunod: Paris, **2008**; p 554.
9. Blumberg, S.; Frank, O.; Hofmann, T., Quantitative Studies on the Influence of the Bean Roasting Parameters and Hot Water Percolation on the Concentrations of Bitter Compounds in Coffee Brew. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008** 58, (6), 3720-3728.
10. Gouw-Soares, S.; Stabholz, A.; Lage-Marques, J. L.; Zezell, D. M.; Groth, E. B.; Eduard, C. P., Comparative study of dentine permeability after apicectomy and surface treatment with 9.6 μm TEA CO₂ and Er : YAG laser irradiation. *Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery* **2004**, 22, (2), 129-139.
11. Li, Y.; Wang, M. Y.; Fan, X. S.; Qi, X.; Chen, Y.; Zhang, H. A.; Zhao, Q. C., Effect of San-ao Decoction, a traditional Chinese prescription, on IL-4 treated normal human bronchial epithelium. *Journal of Ethnopharmacology* **2009**, 131, (1), 104-109.
12. Wang, A. X.; Ge, G. B.; Qi, X. Y.; Hu, Y.; Liang, S. C.; Yang, L.; Tu, C. X., Rapid profiling and target analysis of principal components in Fuling Decoctions by UFLC-DAD-ESI-MS. *Fitoterapia* **2000**, 81, (6), 662-667.
13. Bancirova, M., Comparison of the antioxidant capacity and the antimicrobial activity of black and green tea. *Food Research International* **2009**, 43, (5), 1379-1382.
14. Ni, W. W.; Suriah, A. R., Effect of Infusion on Fluoride Concentration in Various Chinese Tea. *Sains Malaysiana* **2010**, 39, (4), 581-586.
15. Czyzowska, A.; Pogorzelski, E., Changes to polyphenols in the process of production of must and wines from blackcurrants and cherries. Part II. Anthocyanins and flavanols. *European Food Research and Technology* **2004**, 218, (4), 355-359.
16. Fuleki, T.; Ricardo-Da-Silva, J. M., Effects of cultivar and processing method on the contents of catechins and procyanidins in grape juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2003**, 51, (3), 640-646.

17. Albernaz, L. C.; de Paula, J. E.; Romero, G. A. S.; Silva, M. D. R.; Grellier, P.; Mambu, L.; Espindola, L. S., Investigation of plant extracts in traditional medicine of the Brazilian Cerrado against protozoans and yeasts. *Journal of Ethnopharmacology* 131, (1), 116-121.
18. Budak, H. N.; Guzel-Seydim, Z. B., Antioxidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1990, (12), 2021-2026.
19. Sun, Y. S.; Wang, J. H.; Gu, S. B.; Liu, Z. B.; Zhang, Y. J.; Zhang, X. X., Simultaneous Determination of Flavonoids in Different Parts of Citrus reticulata 'Chachi' Fruit by High Performance Liquid Chromatography-Photodiode Array Detection. *Molecules* 2010, 15, (8), 5378-5388.
20. Guerrero, M. S.; Torres, J. S.; Nunez, M. J., Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace: Optimization and modelling. *Bioresource Technology* 2008, 99, (5), 1311-1318.
21. Gao, L.; Mazza, G., Extraction of Anthocyanin Pigments from Purple Sunflower Hulls. *Journal of Food Science* 1996, 61, (3), 600-603.
22. Leybros, J.; Frémeaux, P., Extraction solide-liquide- Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés* 2009, J 2780-1 -J 2780-21.
23. Turker, N.; Erdogan, F., Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). *Journal of Food Engineering* 2006, 76, (4), 579-583.
24. Nyam, K. L.; Tan, C. P.; Lai, O. M.; Long, K.; Che Man, Y. B., Optimization of supercritical fluid extraction of phytosterol from roselle seeds with a central composite design model. *Food and Bioproducts Processing* 1988, (2-3), 239-246.
25. Prenesti, E.; Berto, S.; Daniele, P. G.; Toso, S., Antioxidant power quantification of decoction and cold infusions of *Hibiscus sabdariffa* flowers. *Food Chemistry* 2007, 100, (2), 433-438.
26. Wong, P. K.; Yusof, S.; Ghazali, H. M.; Che Man, Y. b., Optimization of hot water extraction of roselle juice using response surface methodology: a comparative study with other extraction methods. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2003, 83, (12), 1273-1278.
27. Cacace, J. E.; Mazza, G., Extraction of Anthocyanins and Other Phenolics from Black Currants with Sulfured Water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2002, 50, (21), 5939-5946.
28. Cacace, J. E.; Mazza, G., Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of Food Engineering* 2003, 59, (4), 379-389.
29. Pinelo, M.; Rubilar, M.; Jerez, M.; Sineiro, J.; Nunez, M. J., Effect of Solvent, Temperature, and Solvent-to-Solid Ratio on the Total Phenolic Content and Antiradical Activity of Extracts from Different Components of Grape Pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2005, 53, (6), 2111-2117.
30. Wiesenborn, D. P.; Wang, J.; Chang, K. C.; Schwarz, J. G., Comparison of continuous and batch processes for pectin extraction from sunflower heads. *Industrial Crops and Products* 1999, 9, (3), 171-181.
31. Humphrey.J.L.; Keller II, G. E., *Procédés de séparation : techniques, sélection, dimensionnement*. Dunod: Paris, 2001; p 356.
32. Guillot, M., Membranes de filtration : plus de résistance, moins de colmatage. *Process Alimentaire* 2009, 155.
33. Brun, J. P., *Procédés de séparation par membranes- Transport Techniques membranaires Applications*. Masson: Paris, 1989; p 270.

34. Maurel., A., Techniques séparatives à membranes : considérations théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés* **2009**, J 2790-1 - J 2790-23.
35. Schmitz, P.; Wandelt, B.; Houï, D.; Hildenbrand, M., Particle aggregation at the membrane surface in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* **1993**, 84, (1-2), 171-183.
36. Hajipour, M.; Soltanieh, M.; Yazdanshenas, M., Investigation of membrane fouling in cross flow microfiltration of non-alcoholic beer and modeling of tubular membrane flow. *Desalination* **2010**, 251, (1-3), 20-28.
37. Bowen, W. R.; Jenner, F., Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review. *Advances in Colloid and Interface Science* **1995**, 56, 141-200.
38. Li, M.; Zhao, Y.; Zhou, S.; Xing, W., Clarification of raw rice wine by ceramic microfiltration membranes and membrane fouling analysis. *Desalination* **2010**, 256, (1-3), 166-173.
39. Ulbricht, M.; Ansorge, W.; Danielzik, I.; König, M.; Schuster, O., Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Separation and Purification Technology* **2009**, 68, (3), 335-342.
40. Riedl, K.; Girard, B.; Lencki, R. W., Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification. *Journal of Membrane Science* **1998**, 139, (2), 155-166.
41. Jimenez-Lopez, A. J. E.; Leconte, N.; Dehainault, O.; Geneste, C.; Fromont, L.; Gesan-Guizou, G., Role of milk constituents on critical conditions and deposit structure in skimmilk microfiltration (0.1 μ m). *Separation and Purification Technology* **2008**, 61, (1), 33-43.
42. Yu, J.; Lencki, R. W., Effect of enzyme treatments on the fouling behavior of apple juice during microfiltration. *Journal of Food Engineering* **2004**, 63, (4), 413-423.
43. Vaillant, F.; Millan, P.; O'Brien, G.; Dornier, M.; Decloux, M.; Reynes, M., Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. *Journal of Food Engineering* **1999**, 42, (4), 215-224.
44. Almandoz, C.; Pagliero, C.; Ochoa, A.; Marchese, J., Corn syrup clarification by microfiltration with ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* **2010**, 363, (1-2), 87-95.
45. Xiao, K.; Wang, X. M.; Huang, X.; Waite, T. D.; Wen, X. H., Analysis of polysaccharide, protein and humic acid retention by microfiltration membranes using Thomas' dynamic adsorption model. *Journal of Membrane Science* **2009**, 342, (1-2), 22-34.
46. Vernhet, A.; BellonFontaine, M. N.; Brillaudet, J. M.; Roesink, E.; Moutounet, M., Wetting properties of microfiltration membrane: Determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tannins. *Journal of Membrane Science* **1997**, 128, (2), 163-174.
47. Belleville, M. P.; Brillaudet, J. M.; De La Fuente, B. T.; Moutounet, M., Fouling Colloids During Microporous Alumina Membrane Filtration of Wine. *Journal of Food Science* **1992**, 57, (2), 396-400.
48. Gan, Q.; Field, R. W.; Bird, M. R.; England, R.; Howell, J. A.; McKechnie, M. T.; Oshaughnessy, C. L., Beer clarification by cross-flow microfiltration: Fouling mechanisms and flux enhancement. *Chemical Engineering Research & Design* **1997**, 75, (A1), 3-8.

49. Alvarez, V.; Andres, L. J.; Riera, F. A.; Alvarez, R., Microfiltration of apple juice using inorganic membranes: Process optimization and juice stability. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1996**, 74, (1), 156-162.
50. Rektor, A.; Vatai, G., Application of membrane filtration methods for must processing and preservation. *Desalination* **2004**, 162, 271-277.
51. Vaillant, F.; Millan, A.; Dornier, M.; Decloux, M.; Reynes, M., Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. *Journal of Food Engineering* **2001**, 48, (1), 83-90.
52. Girard, B.; Fukumoto, L. R., Membrane processing of fruit juices and beverages: A review. *Critical Reviews in Biotechnology* **2000**, 20, (2), 109-175.
53. Watanabe, A. P.; Ushikubo, F. Y.; Viotto, L. A., Evaluation of permeate flux in microfiltration of Tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice using polypropylene membrane. *Desalination* **2006**, 200, (1-3), 337-338.
54. Cisse, M.; Sakho, M.; Dornier, M.; Diop, C. M.; Reynes, M.; Sock, O., Characterization of the baobab tree fruit and study of its processing into nectar. *Fruits* **2009**, 64, (1), 19-34.
55. Rektor, A.; Vatai, G.; Bekassy-Molnar, E., Multi-step membrane processes for the concentration of grape juice. *Desalination* **2006**, 191, (1-3), 446-453.
56. Laorko, A.; Li, Z. Y.; Tongchitpakdee, S.; Chantachum, S.; Youravong, W., Effect of membrane property and operating conditions on phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice. *Journal of Food Engineering* **2010**, 100, (3), 514-521.
57. Carneiro, L.; dos Santos Sa, I.; dos Santos Gomes, F.; Matta, V. M.; Cabral, L. M. C., Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. *Desalination* **2002**, 148, (1-3), 93-98.
58. Matta, V. M.; Moretti, R. H.; Cabral, L. M. C., Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. *Journal of Food Engineering* **2004**, 61, (3), 477-482.
59. Abreu, F.; Perez A.M.; M., D.; Reynes, M., Potentialités de la microfiltration tangentielle sur membranes minérales pour la clarification du jus de pomme de cajou. *Fruits* **2005**, 60, 33-40.
60. Cheryan, M. A., J. R. , *Food and beverage industry application. dans Membrane separation technology, principles and applications*. R.D. NOBLE et S.A. STERN , Elsevier Science B.V: USA, 1995.
61. Vaillant, F.; Perez, A. M.; Acosta, O.; Dornier, M., Turbidity of pulpy fruit juice: A key factor for predicting cross-flow microfiltration performance. *Journal of Membrane Science* **2008**, 325, (1), 404-412.
62. Ushikubo, F. Y.; Watanabe, A. P.; Viotto, L. A., Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. *Journal of Membrane Science* **2007**, 288, (1-2), 61-66.
63. Capannelli, G.; Bottino, A.; Munari, S.; Lister, D. G.; Maschio, G.; Becchi, I., The use of membrane processes in the clarification of orange and lemon juices. *Journal of Food Engineering* **1994**, 21, (4), 473-483.
64. Nandi, B. K.; Das, B.; Uppaluri, R.; Purkait, M. K., Microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membrane. *Journal of Food Engineering* **2009**, 95, (4), 597-605.
65. Nandi, B. K.; Uppaluri, R.; Purkait, M. K., Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes. *LWT - Food Science and Technology* **2010**, 44, (1), 214-223.

66. Fukumoto, L. R.; Delaquis, P.; Girard, B., Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. *Journal of Food Science* **1998**, 63, (5), 845-850.
67. Moulai-Mostefa, N.; Frappart, M.; Akoum, O.; Ding, L.; Jaffrin, M. Y., Separation of water from metal working emulsions by ultrafiltration using vibratory membranes. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 177, (1-3), 978-982.
68. Cassini, A. S.; Tessaro, I. C.; Marczak, L. D. F.; Pertile, C., Ultrafiltration of wastewater from isolated soy protein production: A comparison of three UF membranes. *Journal of Cleaner Production* **2010**, 18, (3), 260-265.
69. Sen, D.; Roy, W.; Das, L.; Sadhu, S.; Bhattacharjee, C., Ultrafiltration of macromolecules using rotating disc membrane module (RDMM) equipped with vanes: Effects of turbulence promoter. *Journal of Membrane Science* **2010**, 360, (1-2), 40-47.
70. Rai, P.; Rai, C.; Majumdar, G. C.; DasGupta, S.; De, S., Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode. *Journal of Membrane Science* **2006**, 283, (1-2), 116-122.
71. Todisco, S.; Tallarico, P.; Gupta, B. B., Mass transfer and polyphenols retention in the clarification of black tea with ceramic membranes. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2002**, 3, (3), 255-262.
72. Audinos, R., Membranes semi-perméables-Membranes de nanofiltration. In *Techniques de l'ingénieur, traité Constantes physico'chimiques*, Paris, 2008; pp K 363-1 - k 363-9.
73. Guizard, C., *Guide de la nanofiltration*. CFM: France, **2000**; p 64.
74. Vladana, M.; Martinea, M. P.; Jean-François, F., Application de la nanofiltration : Approche intégrale. *Récents Progrès en Génie des Procédés* **2005**, 92, 7 p.
75. Warczok, J.; Ferrando, M.; López, F.; Güell, C., Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures. *Journal of Food Engineering* **2004**, 63, (1), 63-70.
76. Nilsson, M.; Trägårdh, G.; Östergren, K., The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science* **2008**, 312, (1-2), 97-106.
77. He, Y.; Ji, Z.; Li, S., Effective clarification of apple juice using membrane filtration without enzyme and pasteurization pretreatment. *Separation and Purification Technology* **2007**, 57, (2), 366-373.
78. Yazdanshenas, M.; Tabatabaei-Nezhad, S. A. R.; Soltanieh, M.; Roostaazad, R.; Khoshfetrat, A. B., Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale. *Desalination* **2010**, 258, (1-3), 194-200.
79. Cassano, A.; Tasselli, F.; Conidi, C.; Drioli, E., Ultrafiltration of Clementine mandarin juice by hollow fibre membranes. *Desalination* **2009**, 241, (1-3), 302-308.
80. Galaverna, G.; Di Silvestro, G.; Cassano, A.; Sforza, S.; Dossena, A.; Drioli, E.; Marchelli, R., A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. *Food Chemistry* **2008**, 106, (3), 1021-1030.
81. Cassano, A.; Marchio, M.; Drioli, E., Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality. *Desalination* **2007**, 212, (1-3), 15-27.
82. Tasselli, F.; Cassano, A.; Drioli, E., Ultrafiltration of kiwifruit juice using modified poly(ether ether ketone) hollow fibre membranes. *Separation and Purification Technology* **2007**, 57, (1), 94-102.
83. de Barros, S. T. D.; Andrade, C. M. G.; Mendes, E. S.; Peres, L., Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* **2003**, 215, (1-2), 213-224.

84. Laorko, A.; Li, Z.; Tongchitpakdee, S.; Chantachum, S.; Youravong, W., Effect of membrane property and operating conditions on phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice. *Journal of Food Engineering* **2010**, 100, (3), 514-521.
85. Cassano, A.; Conidi, C.; Drioli, E., Physico-chemical parameters of cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) juice clarified by microfiltration and ultrafiltration processes. *Desalination* **2010**, 250, (3), 1101-1104.
86. Hadj L. R. Elaboration et étude des propriétés de transfert de membranes de nanofiltration et d'osmose inverse réalisées à partir des couches de polyélectrolytes Université Montpellier 2, France, 2003.
87. Plakas, K. V.; Karabelas, A. J.; Wintgens, T.; Melin, T., A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes--The role of organic fouling. *Journal of Membrane Science* **2006**, 284, (1-2), 291-300.
88. Mänttäri, M.; Nyström, M., Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science* **2000**, 170, (2), 257-273.
89. Mänttäri, M.; Viitikko, K.; Nyström, M., Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. *Journal of Membrane Science* **2006**, 272, (1-2), 152-160.
90. Yoon, Y.; Lueptow, R. M., Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. *Journal of Membrane Science* **2005**, 261, (1-2), 76-86.
91. Yoon, Y.; Westerhoff, P.; Snyder, S. A.; Wert, E. C., Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* **2006**, 270, (1-2), 88-100.
92. Noronha, M.; Britz, T.; Mavrov, V.; Janke, H. D.; Chmiel, H., Treatment of spent process water from a fruit juice company for purposes of reuse: hybrid process concept and on-site test operation of a pilot plant. *Desalination* **2002**, 143, (2), 183-196.
93. Blocher, C.; Britz, T.; Janke, H. D.; Chmiel, H., *Biological treatment of wastewater from fruit juice production using a membrane bioreactor: parameters limiting membrane performance*. **2003**; p 253-259.
94. Blocher, C.; Noronha, M.; Funfrocken, L.; Dorda, J.; Mavrov, V.; Janke, H. D.; Chmiel, H., Recycling of spent process water in the food industry by an integrated process of biological treatment and membrane separation. *Desalination* **2002**, 144, (1-3), 143-150.
95. Arros-Alileche, S.; Merin, U.; Daufin, G.; Gésan-Guiziou, G., The membrane role in an anaerobic membrane bioreactor for purification of dairy wastewaters: A numerical simulation. *Bioresource Technology* **2008**, 99, (17), 8237-8244.
96. Nanda, D.; Tung, K.-L.; Li, Y.-L.; Lin, N.-J.; Chuang, C.-J., Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membrane for water softening. *Journal of Membrane Science* **2010**, 349, (1-2), 411-420.
97. Bodzek, M.; Dudziak, M.; Luks-Betlej, K., Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. *Desalination* **2004**, 162, 121-128.
98. Bouchoux, A.; Roux-de Balmann, H.; Lutin, F., Investigation of nanofiltration as a purification step for lactic acid production processes based on conventional and bipolar electrodialysis operations. *Separation and Purification Technology* **2006**, 52, (2), 266-273.
99. Minhalma, M.; Magueijo, V.; Queiroz, D. P.; de Pinho, M. N., Optimization of "Serpa" cheese whey nanofiltration for effluent minimization and by-products recovery. *Journal of Environmental Management* **2007**, 82, (2), 200-206.

100. Rektor, A.; Vatai, G., Membrane filtration of Mozzarella whey. *Desalination* **2004**, 162, 279-286.
101. Sjöman, E.; Mänttäri, M.; Nyström, M.; Koivikko, H.; Heikkilä, H., Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions. *Journal of Membrane Science* **2007**, 292, (1-2), 106-115.
102. Zhao, Y.; Yuan, Q., A comparison of nanofiltration with aqueous and organic solvents. *Journal of Membrane Science* **2006**, 279, (1-2), 453-458.
103. Vincze, I.; Bánya-Stefanovits, É.; Vatai, G., Concentration of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) juice with membrane separation. *Separation and Purification Technology* **2007**, 57, (3), 455-460.
104. Ferrarini, R.; Versari, A.; Galassi, S., A preliminary comparison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment. *Journal of Food Engineering* **2001**, 50, (2), 113-116.
105. Gilewicz-Lukasik, B.; Koter, S.; Kurzawa, J., Concentration of anthocyanins by the membrane filtration. *Separation and Purification Technology* **2007**, 57, (3), 418-424.
106. Lefebvre, M. S. M. Osmotic concentration by membrane. WO 86/ 03135, 5 June 1986, 1986.
107. Johnson, R. A.; Valks, R. H.; Lefebvre, M. S., Osmotic Distillation - A low temperature concentration technique. *Australian Journal of Biotechnology* **1989**, 3, (3), 206-207 217.
108. Courel, M. Etude des transferts de matière en évaporation osmotique: application à la concentration de jus de fruit. Thèse Doctorat, Montpellier II, Montpellier, 1999.
109. Courel, M.; Rios, G. M.; Dornier, M.; REynes, M.; Deblay, P. In *La concentration de jus de fruits par évaporation osmotique*, Colloque CEE Université Industries "Les membranes et techniques séparatives", Toulouse, France, 13 juin 1996, 1996; Toulouse, France, 1996; pp C6-1-C6-7.
110. Deblay, P. In *Un nouveau procédé de concentration de solutions aqueuses : l'évaporation osmotique*, Interfiltra-Intermembrane 94, Paris (France), 15 Nov. 1994, 1994; Société Française de Filtration: Paris (France), 1994; pp 32-37.
111. Sheng, J.; Johnson, R. A.; Lefebvre, M. S. M., Mass and heat transfer mechanisms in the osmotic distillation process. *Desalination* **1991**, 80, 113-121.
112. Bandini, S.; Sarti, G. S. In *Vacuum membrane distillation as feasible alternative for VOC removal for water reuse*, Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors, Cetraro (CS), Italy, 2-4 juillet, 1998; IRMERC, C.-. Ed. Cetraro (CS), Italy, 1998; pp 54-57.
113. Courel, M.; Rios, G. M.; Dornier, M.; ReyneS, M. In *Influence of hydrodynamics on osmotic evaporation performance*, Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors, Cetraro (CS), Italy, 2-4 juillet, 1998; IRMERC, C.-. Ed. Cetraro (CS), Italy, 1998; pp 35-38.
114. Deblay, P., Un nouveau procédé de concentration de solutions aqueuses : l'évaporation osmotique. *BIOS* **1994**, (250), 56-57.
115. Hogan, P. A.; Canning, R. P.; Peterson, P. A.; Johnson, R. A.; Michaels, A. S., A new option: Osmotic distillation. *Chemical Engineering Progress* **1998**, 94 (7), 49-61.
116. Lawson, K. W.; Lloyd, D. R., Membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **1997**, 124, (1), 1-25.
117. Lawson, K. W.; Hall, M. S.; Lloyd, D. R., Compaction of microporous membranes used in membrane distillation. I: Effect on gas permeability. *Journal of membrane science* **1995**, 101, (1-2), 99-108.
118. Mengual, J. I.; Pena, L., Membrane distillation. *Current Topics in Colloid & Interface Science* **1997**, 1, 17-29.

119. Smolders, K.; Franken, A. C. M., Terminology for membrane distillation. *Desalination* **1989**, 72, (3), 249-262.
120. Lawson, K. W.; Lloyd, D. R., Membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **1997**, 124, 1-25.
121. Hogan, P. A.; Canning, R. P.; Peterson, P. A.; Johnson, R. A.; Michaels, A. S., Anew option: Osmotic distillation. *Chemical Engineering Progress* **1998**, 94 (7), 49-61.
122. Couffin, N. Elimination de composés organohalogen volatils a l'état de traces dans l'eau par distillation membranaire sous vide. Thèse Doctorat, Toulouse, 2000.
123. Schofield, R. W. Membrane distillation. Doctor of Philosophy, University of New South Wales, 1989.
124. Ali, F. Etude des transferts de composés d'arôme au cours de la concentration par évaporation osmotique. ENSIA, France, 2004.
125. Schneider, K.; Hölz, W.; Wollbeck, R.; Ripperger, S., Membranes and modules for transmembrane distillation. *Journal of Membrane Science* **1988**, 39, 25-42.
126. Kimura, S.; Nakao, S. I.; ShimatanI, S. I., Transport phenomena in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **1987**, 33, 285-298.
127. Gostoli, C.; Sarti, G. C.; Matulli, S., low temperature distillation through hydrophobic membranes. *Sep. Sci. Technol* **1987**, 22, 855-872.
128. Kunz, W.; Benhabiles, A.; Ben-Aim, R., *Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes : a survey of current research and applications*. Journal of membrane science. 1996 vol. 121 (1) : pp. 25 - 36: 1996.
129. Lefebvre, M. S.; Johnson, R. A.; YIP, V. In *Theoretical and practical aspects of osmotic distillation*, In Proceeding of the 1987 International Congress on Membrane and Membrane Processes, Tokyo, 1987; Tokyo, 1987; pp 55-56.
130. Alves, V. D.; Coelhoso, I. M., Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters. *Journal of Membrane Science* **2002**, 208, (1-2), 171-179.
131. Hogan, P. A.; Canning, R. P.; Peterson, P. A.; Johnson, R. A.; Michaels, A. S., A new option: Osmotic distillation. *Chemical Engineering Progress* **1998**, 94, (7), 49-61.
132. Kunz, W.; Benhabiles, A.; Ben-Aïm, R., Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of current research and applications. *Journal of Membrane Science* **1996**, 121, (1), 25-36.
133. Bailey, A. F. G.; Barbe, A. M.; Hogan, P. A.; Johnson, R. A.; Sheng, J., The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science* **2000**, 164, (1-2), 195-204.
134. Courel, M.; Tronel-Peyroz, E.; Rios, G. M.; Dornier, M.; Reynes, M., The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation. *Desalination* **2001**, 140, (1), 15-25.
135. Barbe, A. M.; Bartley, J. P.; Jacobs, A. L.; Johnson, R. A., Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science* **1998**, 145, (1), 67-75.
136. Gostoli, C., Thermal effects in osmotic distillation. *Journal of Membrane Science* **1999**, 163, (1), 75-91.
137. Rodrigues, R. B.; Menezes, H. C.; Cabral, L. M. C.; Dornier, M.; Rios, G. M.; Reynes, M., *Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*)*. Journal of food engineering. 2004 vol. 63 (1) : pp. 97 - 102 [6 p.]: 2004.
138. Tomaszevska, M.; Gryta, M.; Morawski, A. W., Study on the concentration of acids by membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **1995**, 102, 113-122.
139. Ortiz-Zárate, J. M.; García López, F.; Mengual, J. I., Non-isothermal water transport through membranes. *Journal of Membrane Science* **1991**, 56, (2), 181-194.

140. Mansouri, J.; Fane, A. G., Osmotic distillation of oily feeds. *Journal of membrane science* **1999**, 153, (1), 103-120.
141. Cisse, M.; Vaillant, F.; Perez, A.; Dornier, M.; Reynes, M., The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. **2005**.
142. Vaillant, F.; Jeanton, E.; Dornier, M.; O'Brien, G. M.; Reynes, M.; Decloux, M., Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering* **2001**, 47, (3), 195-202.
143. Cassano, A.; Drioli, E.; Galaverna, G.; Marchelli, R.; Di Silvestro, G.; Cagnasso, P., Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *Journal of food engineering* **2003**, 57, (2), 153-163.
144. Cassano, A.; Jiao, B.; Drioli, E., Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process. *Food Research International* **2004**, 37, (2), 139-148.
145. Hongvaleerat, C.; Cabral, L. M. C.; Dornier, M.; Reynes, M.; Ningsanond, S., Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering* **2008**, 88, (4), 548-552.
146. Valdes, H.; Romero, J.; Saavedra, A.; Plaza, A.; Bubnovich, V., Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. *Journal of Membrane Science* **2009**, 330, (1-2), 205-213.
147. Celere, M.; Gostoli, C., Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol-salt mixtures. *Journal of Membrane Science* **2004**, 229, (1-2), 159-170.
148. Alves, V. D.; Coelhos, I. M., Mass transfert in osmotic evaporation:effect of process parameters. *J.Memb.Sci* **2002**, 208, 171-179.
149. Sheng, J. In *Osmotic distillation technology and its applications*, Australian Chemical Engineering Conference, 1993; 1993; pp 429-432.
150. Vaillant, F.; Jeanton, E.; Dornier, M.; O'Brien, G. M.; Reynes, M.; Decloux, M., Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering* **2001**, 47, 195-202.
151. Lefebvre, M. S. M. Method of performing osmotic distillation. US 4,781,837, Nov. 1 1988, 1988.
152. Gostoli, C.; Bandini, S., Gas membrane extraction of ethanol by glycols : Experiments and modelling. *Journal of Membrane Science* **1995**, 98, 1-12.
153. Shaw, P. E.; Lebrun, M.; Dornier, M.; Ducamp, M. N.; Courel, M.; Reynes, M., Evaluation of Concentrated Orange and Passionfruit Juices Prepared by Osmotic Evaporation. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* **2001**, 34, (2), 60-65.
154. Cassano, A.; Drioli, E.; Galaverna, G.; Marchelli, R.; Di Silvestro, G.; Cagnasso, P., *Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes*. Journal of food engineering. 2003 vol. 57 (2) : pp. 153 - 163 [11 p.]: 2003.
155. Cassano, A.; Figoli, A.; Tagarelli, A.; Sindona, G.; Drioli, E., Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. *Desalination* **2006**, 189, (1-3), 21-30.
156. Rodrigues, R. B.; Menezes, H. C.; Cabral, L. M. C.; Dornier, M.; Rios, G. M.; Reynes, M., Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*). *Journal of food engineering* **2004**, 63, (1), 97-102.
157. Belafi-Bako, K.; Koroknai, B., Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **2006**, 269, (1-2), 187-193.
158. Babu, B. R.; Rastogi, N. K.; Raghavarao, K., Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice. *Journal of Membrane Science* **2006**, 272, (1-2), 58-69.

159. Durham, R. J.; Nguyen, M. H., Hydrophobic membrane evaluation and cleaning for osmotic distillation of tomato puree. *Journal of Membrane Science* **1994**, 87, (1-2), 181-189.
160. Dhuique-Mayer, C. Evaluation de la qualité nutritionnelle des jus d'agrumes : estimation in vitro de la biodisponibilité des caroténoïdes. Montpellier II, Montpellier, France, 2007.
161. George, S.; Brat, P.; Alter, P.; Amiot, M. J., Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2005**, 53, (5), 1370-1373.
162. Lee, J.; Durst, R. W.; Wrolstad, R. E., Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal AOAC Int.* **2005**, 88, 1269–1278.
163. Jiménez, N.; Bohuon, P.; Lima, J.; Dornier, M.; Vaillant, F.; Peñalrez, A. M., Kinetics of Anthocyanin Degradation and Browning in Reconstituted Blackberry Juice Treated at High Temperatures (100–180 °C). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2010**, 58, (4), 2314-2322.
164. Ou, B.; Hampsch-Woodill, M.; Prior, R. L., Development and Validation of an Improved Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay Using Fluorescein as the Fluorescent Probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, 49, (10), 4619-4626.
165. Gancel, A.-L.; Alter, P.; Dhuique-Mayer, C.; Ruales, J.; Vaillant, F., Identifying Carotenoids and Phenolic Compounds In Naranjilla (*Solanum quitoense* Lam. Var. Puyo Hybrid), an Andean Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008**, 56, (24), 11890-11899.
166. Vaillant, F. Clarification et concentration de jus de fruits tropicaux pulpeux associant traitements enzymatiques, microfiltration tangentielle et évaporation osmotique. ENSIA, Montpellier, France, 2000.
167. Christie, J. G., *Transport Processes and unit operations*. 3ème édition ed.; Prentice Hall, Inc: Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
168. Diop, N.; Ndiaye, A.; Cisse, M.; Dieme, O.; Dornier, M.; Sock, O., Le ditax (*Detarium senegalense* J. F. Gmel.) : principales caractéristiques et utilisations au Sénégal. *Fruits* **2010**, 65, 293-360.
169. Besco, E.; Braccioli, E.; Vertuani, S.; Ziosi, P.; Brazzo, F.; Bruni, R.; Sacchetti, G.; Manfredini, S., The use of photochemiluminescence for the measurement of the integral antioxidant capacity of baobab products. *Food Chemistry* **2007**, 102, (4), 1352-1356.
170. Lam, H. S.; Proctor, A.; Howard, L.; Cho, M. J., Rapid Fruit Extracts Antioxidant Capacity Determination by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Food Science* **2005**, 70, (9), C545-C549.
171. Xu, B.; Yuan, S.; Chang, S., Comparative Analyses of Phenolic Composition, Antioxidant Capacity, and Color of Cool Season Legumes and Other Selected Food Legumes. *Journal of Food Science* **2007**, 72, (2), S167-S177.
172. Mazza, G., Health aspects of natural colors. In *Natural Food and Colorants Science and Technology*. In *Francis, G.J.L.F.J. Ed.:Marcel Decker* New York, 2000.
173. Mertz, C.; Cheynier, V.; Gunata, Z.; Brat, P., Analysis of Phenolic Compounds in Two Blackberry Species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Electrospray Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, 55, (21), 8616-8624.

174. Prodanov, M. P.; Dominguez, J. A.; Blazquez, I.; Salinas, M. R.; Alonso, G. L., Some aspects of the quantitative/qualitative assessment of commercial anthocyanin-rich extracts. *Food Chemistry* **2005**, 90, (4), 585-596.
175. Reyes, L. F.; Cisneros-Zevallos, L., Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry* **2007**, 100, (3), 885-894.
176. Du, C. T.; Francis, F. J., Anthocyanins of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). *Journal of Food Science* **1973**, 38, 810-812.
177. Wong, P. K.; Yusof, S.; Ghazali; H.M.; Che-Man, Y. B., Physico-chemical characteristics of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). *Nutrition & Food Science* **2002**, 32, 68-73.
178. Cisse, M.; Dornier, M.; Sakho, M.; Ndiaye, A.; Reynes, M.; Sock, O., Le bissap (*Hibiscus sabdariffa* L.) : composition et principales utilisations. *Fruits* **2009**, 64, (3), 179-193.
179. Cisse, M.; Dornier, M.; Sakho, M.; MarDiop, C.; Reynes, M.; Sock, O., La production du bissap (*Hibiscus sabdariffa* L.) au Sénégal. *Fruits* **2009**, 64, (2), 111-124.
180. Buglione, M.; Lozano, J., Nonenzymatic Browning and Chemical Changes During Grape Juice Storage. *Journal of Food Science* **2002**, 67, (4), 1538-1543.
181. Chutintrasri, B.; Noomhorm, A., Color degradation kinetics of pineapple puree during thermal processing. *LWT - Food Science and Technology* **2007**, 40, (2), 300-306.
182. Zozio, S.; Pallet, D.; Dornier, M., Evaluation of anthocyanin stability during storage of a coloured drink made from extracts of the Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.), açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and black carrot (*Daucus carota* L.). *Fruits* **2010**, sous presse.
183. Aurelio, D.-L.; Edgardo, R. G.; Navarro-Galindo, S., Thermal kinetic degradation of anthocyanins in a roselle (*Hibiscus sabdariffa* L. cv. 'Criollo') infusion. *International Journal of Food Science & Technology* **2008**, 43, (2), 322-325.
184. Cisse, M.; Vaillant, F.; Acosta, O.; Dhuique-Mayer, C.; Dornier, M., Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins from Blood Orange, Blackberry, and Roselle Using the Arrhenius, Eyring, and Ball Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, 57, (14), 6285-6291.
185. Gradinaru, G.; Biliaderis, C. G.; Kallithraka, S.; Kefalas, P.; Garcia-Viguera, C., Thermal stability of *Hibiscus sabdariffa* L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. *Food Chemistry* **2003**, 83, (3), 423-436.
186. Dhuique-Mayer, C.; Tbatou, M.; Carail, M.; Caris-Veyrat, C.; Dornier, M.; Amiot, M. J., Thermal Degradation of Antioxidant Micronutrients in Citrus Juice: Kinetics and Newly Formed Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, 55, (10), 4209-4216.
187. Vanderzant, C.; Splitstoesser, D. F., Compendium of methods for the microbiological examination of foods. *Washington, DC7 Public Health Association*. **1992**.
188. Tonon, R. V.; Brabet, C.; Hubinger, M. D., Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International* **2010**, 43, (3), 907-914.
189. Wang, W.-D.; Xu, S.-Y., Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of Food Engineering* **2007**, 82, (3), 271-275.
190. Kirca, A.; Cemeroglu, B., Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. *Food Chemistry* **2003**, 81, (4), 583-587.
191. Kirca, A.; Özkan, M.; Cemeroglu, B., Effects of temperature, solid content and pH on stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry* **2007**, 101, (1), 212-218.

192. Kirca, A.; Ozkan, M.; Cemeroglu, B., Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chemistry* **2006**, 97, (4), 598-605.
193. Garzón, G. A.; Wrolstad, R. E., Comparison of the Stability of Pelargonidin-based Anthocyanins in Strawberry Juice and Concentrate. *Journal of Food Science* **2002**, 67, (4), 1288-1299.
194. Kirca, A.; Özkan, M.; Cemeroglu, B., Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chemistry* **2006**, 97, (4), 598-605.
195. Malien-Aubert, C.; Dangles, O.; Amiot, M. J., Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. Protective effects by intra and intermolecular copigmentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, 49, (1), 170-176.
196. Markakis, P., Anthocyanins and their stability in foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology* **1974**, 4, (4), 437-456.
197. Kirca, A.; Ozkan, M.; Cemeroglu, B., Thermal stability of black carrot anthocyanins in blond orange juice. *Journal of Food Quality* **2003**, 26, (5), 361-366.
198. Kirca, A.; Ozkan, M.; Cemeroglu, B., Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry* **2007**, 101, (1), 212-218.
199. Manso, M. C.; Oliveira, F. A. R.; Oliveira, J. C.; Frías, J. M., Modelling ascorbic acid thermal degradation and browning in orange juice under aerobic conditions. *International Journal of Food Science & Technology* **2001**, 36, (3), 303-312.
200. Rattanathanalerk, M.; Chiewchan, N.; Srichumpoung, W., Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice. *Journal of Food Engineering* **2005**, 66, (2), 259-265.
201. Vaikousi, H.; Koutsoumanis, K.; Biliaderis, C. G., Kinetic modelling of non-enzymatic browning of apple juice concentrates differing in water activity under isothermal and dynamic heating conditions. *Food Chemistry* **2008**, 107, (2), 785-796.
202. Selen Burdurlu, H.; Karadeniz, F., Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. *Food Chemistry* **2003**, 80, (1), 91-97.
203. Timberlake, C. F.; Bridle, P., Spectral studies of anthocyanin and anthocyanidin equilibria in aqueous solution. *Nature* **1966**, 212, 158-165.
204. Mazza, G.; Miniati, E., *Anthocyanin in fruits. Vegetables and Grains*. Boca Raton, FL ed.; CRC Press: 1993.
205. Juliani, H. R.; Welch, C. R.; Wu, Q.; Diouf, B.; Malainy, D.; Simon, J. E., Chemistry and Quality of Hibiscus (*Hibiscus sabdariffa*) for Developing the Natural-Product Industry in Senegal. *Journal of Food Science* **2009**, 74, (2), S113-S121.
206. Mantell, C.; Rodriguez, M.; de la Ossa, E. M., Semi-batch extraction of anthocyanins from red grape pomace in packed beds: experimental results and process modelling. *Chemical Engineering Science* **2002**, 57, (18), 3831-3838.
207. Mantell, C.; Rodriguez, M.; de la Ossa, E. M., Estimation of the diffusion coefficient of a model food dye (malvidin 3,5-diglucoside) in a high pressure CO₂ plus methanol system. *Journal of Supercritical Fluids* **2004**, 29, (1-2), 165-173.
208. Tsai, P. J.; McIntosh, J.; Pearce, P.; Camden, B.; Jordan, B. R., Anthocyanin and antioxidant capacity in Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. *Food Research International* **2002**, 35, (4), 351-356.
209. Chalermchat, Y.; Fincan, M.; Dejmek, P., Pulsed electric field treatment for solid-liquid extraction of red beetroot pigment: mathematical modelling of mass transfer. *Journal of Food Engineering* **2004**, 64, (2), 229-236.
210. Fincan, M.; DeVito, F.; Dejmek, P., Pulsed electric field treatment for solid-liquid extraction of red beetroot pigment. *Journal of Food Engineering* **2004**, 64, (3), 381-388.

211. Ben Amor, B.; Allaf, K., Impact of texturing using instant pressure drop treatment prior to solvent extraction of anthocyanins from Malaysian Roselle (*Hibiscus sabdariffa*). *Food Chemistry* **2009**, 115, (3), 820-825.
212. Wongkittipong, R.; Prat, L.; Damronglerd, S.; Gourdon, C., Solid-liquid extraction of andrographolide from plants--experimental study, kinetic reaction and model. *Separation and Purification Technology* **2004**, 40, (2), 147-154.
213. Li, J. C. M.; Change, P., Self-diffusion coefficient and viscosity in liquids. *Chem.Phys.* **1955**, 23, 518.
214. Chang, Y.-C.; Huang, H.-P.; Hsu, J.-D.; Yang, S.-F.; Wang, C.-J., Hibiscus anthocyanins rich extract-induced apoptotic cell death in human promyelocytic leukemia cells. *Toxicology and Applied Pharmacology* **2005**, 205, (3), 201-212.
215. Chang, Y.-C.; Huang, K.-X.; Huang, A.-C.; Ho, Y.-C.; Wang, C.-J., Hibiscus anthocyanins-rich extract inhibited LDL oxidation and oxLDL-mediated macrophages apoptosis. *Food and Chemical Toxicology* **2006**, 44, (7), 1015-1023.
216. Chen, C.-C.; Hsu, J.-D.; Wang, S.-F.; Chiang, H.-C.; Yang, M.-Y.; Kao, E.-S.; Ho, Y.-C.; Wang, C.-J., *Hibiscus sabdariffa* Extract Inhibits the Development of Atherosclerosis in Cholesterol-Fed Rabbits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2003**, 51, (18), 5472-5477.
217. Wrolstad, R. E., Symposium 12: Interaction of natural colors with other ingredients - Anthocyanin pigments - Bioactivity and coloring properties. *Journal of Food Science* **2004**, 69, (5), C419-C421.
218. Wrolstad, R. E., Anthocyanin Pigments—Bioactivity and Coloring Properties. *Journal of Food Science* **2004**, 69, (5), C419-C425.
219. Lee, W.-C.; Wang, C.-J.; Chen, Y.-H.; Hsu, J.-D.; Cheng, S.-Y.; Chen, H.-C.; Lee, H.-J., Polyphenol Extracts from *Hibiscus sabdariffa* Linnaeus Attenuate Nephropathy in Experimental Type 1 Diabetes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, 57, (6), 2206-2210.
220. Lin, H.-H.; Chen, J.-H.; Kuo, W.-H.; Wang, C.-J., Chemopreventive properties of *Hibiscus sabdariffa* L. on human gastric carcinoma cells through apoptosis induction and JNK/p38 MAPK signaling activation. *Chemico-Biological Interactions* **2007**, 165, (1), 59-75.
221. Lin, T.-L.; Lin, H.-H.; Chen, C.-C.; Lin, M.-C.; Chou, M.-C.; Wang, C.-J., *Hibiscus sabdariffa* extract reduces serum cholesterol in men and women. *Nutrition Research* **2007**, 27, (3), 140-145.
222. Liu, J.-Y.; Chen, C.-C.; Wang, W.-H.; Hsu, J.-D.; Yang, M.-Y.; Wang, C.-J., The protective effects of *Hibiscus sabdariffa* extract on CCl₄-induced liver fibrosis in rats. *Food and Chemical Toxicology* **2006**, 44, (3), 336-343.
223. Dyrby, M.; Westergaard, N.; Stapelfeldt, H., Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chemistry* **2001**, 72, (4), 431-437.
224. Francis, F. J., Anthocyanins and betalains: Composition and applications. *Cereal Foods World* **2000**, 45, (5), 208-213.
225. Mazza, G.; Brouillard, R., Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food-products. *Food Chemistry* **1987**, 25, (3), 207-225.
226. Starr, M. S., The effect of some metal ions on the colour and stability of the anthocyanin pigments of cranberry cocktail. *1143bc* **1972**, 33, (1), 33 (1) 260: Order no. 72-19 487.
227. Tiwari, B. K.; O'Donnell, C. P.; Patras, A.; Cullen, P. J., Anthocyanin and Ascorbic Acid Degradation in Sonicated Strawberry Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008**, 56, (21), 10071-10077.

228. Koca, I.; Ustun, N. S., Colour Stability in Sour Cherry Jam During Storage. *Asian Journal of Chemistry* **2009**, 21, (2), 1011-1016.
229. Campos, D. C. P.; Santos, A. S.; Wolkoff, D. B.; Matta, V. M.; Cabral, L. M. C.; Couri, S., Cashew apple juice stabilization by microfiltration. *Desalination* **2002**, 148, (1-3), 61-65.
230. Carneiro, L.; Sa, I. D.; Gomes, F. D.; Matta, V. M.; Cabral, L. M. C., Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. *Desalination* **2002**, 148, (1-3), 93-98.
231. AOAC., Fruits and fruits products. In *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists International; Helrich K., Ed.; Arlington, VA 1990*; pp 910-928.
232. Castaing, J. B.; Massé, A.; Pontié, M.; Séchet, V.; Haure, J.; Jaouen, P., Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. *Desalination* **2010**, 253, (1-3), 71-77.
233. Ebrahimi, M.; Willershausen, D.; Ashaghi, K. S.; Engel, L.; Placido, L.; Mund, P.; Bolduan, P.; Czermak, P., Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. *Desalination* **2010** 250, (3), 991-996.
234. Ushikubo, F. Y.; Watanabe, A. P.; Viotto, L. A., Effects of operating conditions and enzyme treatment on fouling and polarized layer formation during umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice microfiltration. *Desalination* **2006**, 200, (1-3), 546-548.
235. Buetehorn, S.; Carstensen, F.; Wintgens, T.; Melin, T.; Volmering, D.; Vossenkaul, K., Permeate flux decline in cross-flow microfiltration at constant pressure. *Desalination* **2010**, 250, (3), 985-990.
236. Mirsaeedghazi, H.; Emam-Djomeh, Z.; Mousavi, S. M.; Aroujalian, A.; Navidbakhsh, M., Clarification of pomegranate juice by microfiltration with PVDF membranes. *Desalination* **2010**, In Press, Corrected Proof.
237. Yao, M.; Zhang, K.; Cui, L., Characterization of protein-polysaccharide ratios on membrane fouling. *Desalination* **2010**, 259, (1-3), 11-16.
238. Martzel, B.; Jouenne, E., Colouring foods with anthocyanin. *Asia Pacific Food Industry* **2009**, March, 50-52.
239. Clifford, M. N., Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2000**, 80, (7), 1063-1072.
240. Pliszka, B.; Huszcza-Ciolkowska, G.; Mieleszko, E.; Czaplicki, S., Stability and antioxidative properties of acylated anthocyanins in three cultivars of red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L. f. *rubra*). *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2009**, 89, (7), 1154-1158.
241. Sun, J.; Yao, J. Y.; Huang, S. X.; Long, X.; Wang, J. B.; Garcia-Garcia, E., Antioxidant activity of polyphenol and anthocyanin extracts from fruits of *Kadsura coccinea* (Lem.) AC Smith. *Food Chemistry* **2009**, 117, (2), 276-281.
242. Stintzing, F. C.; Carle, R., Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends in Food Science & Technology* **2004**, 15, (1), 19-38.
243. Aurelio, D.-L.; Edgardo, R. G.; Navarro-Galindo, S., Thermal kinetic degradation of anthocyanins in a roselle (*Hibiscus sabdariffa* L. cv. 'Criollo') infusion. *International Journal of Food Science & Technology* **2008**, 43, (2), 322-325.
244. Juliani, H. R.; Welch, C. R.; Wu, Q.; Diouf, B.; Malainy, D.; Simon, J. E., Chemistry and Quality of Hibiscus (*Hibiscus sabdariffa*) for Developing the Natural-Product Industry in Senegal. *Journal of Food Science* **2009**, 74, (2), S113-S121.

245. Tsui, E. M.; Cheryan, M., Membrane processing of xanthophylls in ethanol extracts of corn. *Journal of Food Engineering* **2007**, 83, (4), 590-595.
246. Butylina, S.; Luque, S.; Nyström, M., Fractionation of whey-derived peptides using a combination of ultrafiltration and nanofiltration. *Journal of Membrane Science* **2006**, 280, (1-2), 418-426.
247. Catarino, I.; Minhalma, M.; Beal, L. L.; Mateus, M.; de Pinho, M. N., Assessment of saccharide fractionation by ultrafiltration and nanofiltration. *Journal of Membrane Science* **2008**, 312, (1-2), 34-40.
248. Bessarabov, D.; Twardowski, Z., Industrial application of nanofiltration -- new perspectives. *Membrane Technology* **2002**, 2002, (9), 6-9.
249. Díaz-Reinoso, B.; González-López, N.; Moure, A.; Domínguez, H.; Parajó, J. C., Recovery of antioxidants from industrial waste liquors using membranes and polymeric resins. *Journal of Food Engineering* **2010**, 96, (1), 127-133.
250. Iaquinta, M.; Stoller, M.; Merli, C., Optimization of a nanofiltration membrane process for tomato industry wastewater effluent treatment. *Desalination* **2009**, 245, (1-3), 314-320.
251. Atra, R.; Vatai, G.; Bekassy-Molnar, E.; Balint, A., Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering* **2005**, 67, (3), 325-332.
252. Fernández, P.; Riera, F. A.; Álvarez, R.; Álvarez, S., Nanofiltration regeneration of contaminated single-phase detergents used in the dairy industry. *Journal of Food Engineering* **2010**, 97, (3), 319-328.
253. Kemal Erdem, Y., Effect of ultrafiltration, fat reduction and salting on textural properties of white brined cheese. *Journal of Food Engineering* **2005**, 71, (4), 366-372.
254. Cassano, A.; Conidi, C.; Timpone, R.; D'Avella, M.; Drioli, E., A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice. *Journal of Food Engineering* **2007**, 80, (3), 914-921.
255. Cassano, A.; Donato, L.; Drioli, E., Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling. *Journal of Food Engineering* **2007**, 79, (2), 613-621.
256. Díaz-Reinoso, B.; Moure, A.; Domínguez, H.; Parajó, J. C., Ultra- and nanofiltration of aqueous extracts from distilled fermented grape pomace. *Journal of Food Engineering* **2009**, 91, (4), 587-593.
257. Banvolgyi, S.; Kiss, I.; Bekassy-Molnar, E.; Vatai, G., Concentration of red wine by nanofiltration. *Desalination* **2006**, 198, (1-3), 8-15.
258. Warczok, J.; Ferrando, M.; Lopez, F.; Guell, C., Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures. *Journal of Food Engineering* **2004**, 63, (1), 63-70.
259. Deen, W. M., Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores. *AICHE Journal* **1987**, 33, (9), 1409-1425.
260. Koyuncu, I.; Topacik, D., Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **2002**, 195, (2), 247-263.
261. Spiegler, K. S.; Kedem, O., Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination* **1966**, 1, (4), 311-326.
262. Kalhoinen, M.; Pekkarinen, M.; Manttari, M.; Nuortila-Jokinen, J.; Nystrom, M., Comparison of the performance of two different regenerated cellulose ultrafiltration membranes at high filtration pressure. *Journal of Membrane Science* **2007**, 294, (1-2), 93-102.

263. Bohonak, D. M.; Zydny, A. L., Compaction and permeability effects with virus filtration membranes. *Journal of Membrane Science* **2005**, 254, (1-2), 71-79.
264. Bernat, X.; Pihlajamäki, A.; Fortuny, A.; Bengoa, C.; Stüber, F.; Fabregat, A.; Nyström, M.; Font, J., Non-enhanced ultrafiltration of iron(III) with commercial ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* **2009**, 334, (1-2), 129-137.
265. Huisman, I. H.; Dutré, B.; Persson, K. M.; Trägårdh, G., Water permeability in ultrafiltration and microfiltration: Viscous and electroviscous effects. *Desalination* **1997**, 113, (1), 95-103.
266. Persson, K. M.; Gekas, V.; Trägårdh, G., Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science* **1995**, 100, (2), 155-162.
267. Van der Bruggen, B.; Everaert, K.; Wilms, D.; Vandecasteele, C., Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science* **2001**, 193, (2), 239-248.
268. Ding, Z.; Liu, L.; Yu, J.; Ma, R.; Yang, Z., Concentrating the extract of traditional Chinese medicine by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **2008**, 310, (1-2), 539-549.
269. Banvolgyi, S.; Horvath, S.; Stefanovits-Banyai, E.; Bekassy-Molnar, E.; Vatai, G., Integrated membrane process for blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice concentration. Third Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA) (Volume 241). **2009**.
270. Jiao, B.; Cassano, A.; Drioli, E., Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of food engineering* **2004**, 63, (3), 303-324.
271. Hirunpanich, V.; Utaipat, A.; Morales, N. P.; Bunyapraphatsara, N.; Sato, H.; Herunsale, A.; Suthisisang, C., Hypocholesterolemic and antioxidant effects of aqueous extracts from the dried calyx of *Hibiscus sabdariffa* L. in hypercholesterolemic rats. *Journal of Ethnopharmacology* **2006**, 103, (2), 252-260.
272. Odigie, I. P.; Ettarh, R. R.; Adigun, S. A., Chronic administration of aqueous extract of *Hibiscus sabdariffa* attenuates hypertension and reverses cardiac hypertrophy in 2K-1C hypertensive rats. *Journal of Ethnopharmacology* **2003**, 86, (2-3), 181-185.
273. Shaw, P. E.; Lebrun, M.; Dornier, M.; Ducamp, M. N.; Courel, M.; Reynes, M., Evaluation of concentrated orange and passionfruit juices prepared by osmotic evaporation. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology* **2001**, 34, (2), 60-65.
274. Drosos, J. C.; Viola-Rhenals, M.; Vivas-Reyes, R., Quantitative structure-retention relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons gas-chromatographic retention indices. *Journal of Chromatography A* **1217**, (26), 4411-4421.
275. Courel, M.; Dornier, M.; Herry, J.-M.; Rios, G. M.; Reynes, M., Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science* **2000**, 170, (2), 281-289.
276. Ali, F.; Dornier, M.; Duquenoy, A.; Reynes, M., Evaluating transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant. *Journal of food engineering* **2003**, 60, (1), 1-8.
277. Courel, M.; Dornier, M.; Rios, G. M.; Reynes, M., Modelling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science* **2000**, 173, (1), 107-122.

RÉSUMÉ

Hibiscus sabdariffa L. est une plante vivace herbacée localisée dans les zones tropicales et subtropicales des deux hémisphères. Au Sénégal, où elle a été introduite au 19^{ème} siècle, *H. sabdariffa*, encore appelé bissap ou roselle, est cultivé sur l'ensemble du territoire et exploité principalement pour ses calices. Une boisson désaltérante est traditionnellement élaborée à partir des calices séchés par extraction à l'eau. La caractérisation physico-chimique et biochimique des calices nous a tout d'abord permis de mieux évaluer le potentiel de ce produit. Ainsi, les calices contiennent entre 767 et 1480 mg.100g⁻¹ d'anthocyanes et entre 1347 et 3736 mg.100g⁻¹ de polyphénols totaux. Ils présentent un pouvoir antioxydant voisin de 260 µmolTrolox.g⁻¹. L'acide malique y est l'acide organique majoritaire avec une teneur pouvant atteindre 2,3 g.100g⁻¹. De part ces caractéristiques, l'extrait aqueux de calices d'*H. sabdariffa* constitue une excellente source d'anthocyanes. Le travail s'est ensuite focalisé sur le procédé d'obtention de cet extrait. L'étude de l'extraction solide-liquide a été réalisée à partir de calices séchés et d'eau à des températures comprises entre 25 et 90 °C. Un rendement d'extraction en anthocyanes maximum de 88 % a été obtenu à 25 °C avec un ratio calice/eau de 1/25. La réduction de la taille des particules et l'augmentation de la température diminuent le temps d'extraction mais n'affectent pas le rendement d'extraction. Un modèle d'extraction solide-liquide incluant les cinétiques de dégradation thermique des anthocyanes a été proposé puis validé. La microfiltration tangentielle sur membrane céramique de diamètre moyen de pores 0,2 µm a permis de produire un extrait stérilisé à froid, stable pendant 90 j à 20 °C. Nous avons montré à ce niveau que la pression transmembranaire optimisée à un facteur de réduction volumique (FRV) égal à 1 n'est plus optimale lorsque le FRV augmente. Pour concentrer les anthocyanes présents dans l'extrait, l'ultrafiltration sur une membrane de seuil de coupure de 5 kDa peut être utilisée malgré une rétention incomplète (95-97 %). Par contre, la nanofiltration offre une rétention totale des anthocyanes. Le procédé, mis en œuvre dans des conditions semi-industrielles, a permis d'augmenter la teneur en extrait sec soluble (ESS) de 40 à 250 g.kg⁻¹ à 35 °C, à une pression transmembranaire comprise entre 20 et 30 bar avec un flux moyen de 15 kg.h⁻¹.m⁻². L'évaporation osmotique, testée sur un pilote équipé d'une membrane en polypropylène de 10 m², a permis de concentrer l'extrait anthocyanique jusqu'à 620 g d'ESS.kg⁻¹. Cet extrait concentré conserve toutes les qualités physico-chimiques, biochimiques, nutritionnelles et aromatiques de l'extrait initial. Le flux évaporatoire est directement corrélé à la teneur en extrait sec soluble du produit à concentrer. Enfin, divers couplages d'opérations unitaires ont été comparés pour obtenir un extrait concentré à partir de calices d'*H. sabdariffa*. Le procédé qui associe une extraction à froid, une pré-concentration par nanofiltration et une concentration par évaporation osmotique est la meilleure voie tant en terme de coûts d'investissement et de fonctionnement que de qualité de l'extrait.

Mots clés : *Hibiscus sabdariffa*, extraction solide-liquide, microfiltration tangentielle, ultrafiltration, nanofiltration, évaporation osmotique, qualité, couplage.