

MONTPELLIER SUPAGRO

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DU CENTRE INTERNATIONAL D'ÉTUDES
SUPÉRIEURES EN SCIENCES AGRONOMIQUES**

Spécialité Génie des Procédés

École doctorale : Sciences des Procédés-Sciences des Aliments

COUPLAGE DE PROCÉDÉS MEMBRANAIRES POUR LA CLARIFICATION ET LA CONCENTRATION DU JUS DE POMME DE CAJOU : PERFORMANCES ET IMPACTS SUR LA QUALITE DES PRODUITS

Présentée et soutenue publiquement le 17 décembre 2012 par

SORO Doudjo

JURY

| | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Mme Christelle WISNIEWSKY | Professeur, Univ. Montpellier I | Présidente |
| Mme Marie-Laure LAMELOISE | Professeur, AgroParisTech Massy | Rapporteur |
| Mme Martine MIETTON-PEUCHOT | Professeur, Univ. Bordeaux II | Rapporteur |
| Mme Marie-Pierre BELLEVILLE | Maître de conf. Univ. Montpellier II | Examineur |
| M. Emmanuel Nogbou ASSIDJO | Professeur, INP-HB Yamoussoukro | Examineur |
| M. Dominique PALLET | Chercheur, CIRAD-Montpellier | Examineur |
| M. Manuel DORNIER | Professeur, Montpellier SupAgro | Directeur de thèse |

Je dédie cette thèse à :

Feu mon père Doméhéna, décédé le 31 janvier 2001 ;

Feue ma mère Nakpofoloni, décédée le 17 février 2011 ;

À mon épouse Marie-Laure ;

À mes filles Estelle, Hermance et Éliane.

PUBLICATION ET COMMUNICATIONS

PUBLICATION

D. SORO, M. DORNIER, F. ABREU, E. ASSIDJO, B. YAO and M. REYNES (2011). “The cashew (*Anacardium occidentale*) industry in Côte d'Ivoire: analysis and prospects for development”. *Fruits* 66(4): p. 237-245.

COMMUNICATIONS

D. SORO, M. DELALONDE, C. WISNIEWSKI; M. DORNIER (2012). “Contribution to the optimization of clarification of cashew apple juices by tangential microfiltration: Identification of the foulant fractions and implementation of filterability tests”. International Conference on Membrane Science & Technology MST2012: Sustainable Energy and Environment. 22-23 August, Bangkok, Thaïlande.

D. SORO, M. DELALONDE, C. WISNIEWSKI, M. DORNIER (2012). “Clarification of Cashew Apple Juice by Cross-flow Microfiltration: Foulant Fractions and Interest of Filterability Tests”. EFFoST annual Conference, 20-23 Novembre, Montpellier, France.

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été possible grâce au concours de personnes et d'institutions qui ont bien voulu m'aider durant mes quatre années de thèse.

Je tiens à remercier M. Manuel DORNIER, Professeur à Montpellier SupAgro, pour avoir accepté de diriger cette thèse. Ses conseils, sa disponibilité et surtout sa promptitude à résoudre les problèmes ont été un atout pour moi.

J'exprime ma reconnaissance à M. Max REYNES, Ex-Directeur de l'UMR-Qualisud pour m'avoir accueilli au sein de sa structure. Il a toujours trouvé les mots justes pour m'encourager à mener à bien ces travaux.

Je remercie également M. Emmanuel ASSIDJO, Professeur à l'INP-HB, pour avoir accepté de co-diriger ces travaux. Ses encouragements fréquents m'ont motivé à mener à bien cette thèse.

Mes vifs remerciements à M. Benjamin Kouassi YAO, Professeur à l'INP-HB et directeur du DFR-GCAA. Il a toujours été un modèle pour moi pour son sérieux au travail et sa capacité à rassembler le personnel de ce département.

Aussi, je veux exprimer ici mes sincères remerciements à M. Dominique PALLET et Mme Marie-Pierre BELLEVILLE pour avoir accepté d'être dans mes différents comités de thèse. Leurs conseils et observations ont été très utiles pour l'orientation de ces travaux.

Les conseils et orientations de Mmes Christelle WISNIEWSKI et Michèle DELALONDE sur la partie filtrabilité et détermination de la partie colmatante du jus de pomme de cajou ont été aussi d'une grande importance pour moi au cours de ces travaux. Je tiens à leur dire merci.

Nous tenons à remercier les membres du jury en particulier Mmes Marie-Laure LAMELOISE et Martine MIETTON-PEUCHOT qui ont accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à mes collègues docteurs et doctorants du CIRAD et de l'INP-HB en particulier Mady CISSE, Ibrahima CISSE, Fernando ABREU, Mohamed CISSE, Clémentine KOUAKOU, Félix ADJE, Gueu SOUMAHORO, Florence NIAMKE, etc. En leur compagnie il était impossible de s'ennuyer.

Nous prions Nadine LOPEZ, Jocelyne RENDA, Marie-Pierre OBEDE, Pascaline ALTER, Chantal CANALES d'accepter notre reconnaissance pour les efforts et moyens mis à notre disposition pour la réalisation de nos travaux.

A M. Wafana SORO, conseiller d'éducation primaire, trouve ici mon infinie reconnaissance pour tout ce que tu as fait pour moi durant ma formation.

Je tiens à remercier les structures que sont le cabinet du premier ministre de la Côte d'Ivoire, le CIRAD, le service de coopération et d'action culture de l'ambassade de France en Côte d'Ivoire, l'AUF, l'INP-HB, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de la Côte d'Ivoire.

Enfin je remercie Ms. Djibril OUATTARA et Daniel OUATTARA qui ont cru à mon projet en me trouvant les ressources financières nécessaires pour commencer ces travaux. Les résultats de ces travaux ne sont que le début de notre projet que nous avons toujours nourri de mettre en place depuis 2002. Je vous encourage à continuer à travailler ensemble pour que la valorisation de la pomme de cajou soit une réalité en Côte d'ivoire.

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Comparaison entre l'anacardier nain et l'anacardier commun. | 6 |
| Figure 2 : Cuisson des noix de cajou et amandes grillées. | 7 |
| Figure 3 : Diagramme de la transformation industrielle des noix de cajou. | 9 |
| Figure 4 : Différentes variétés de pommes de cajou cultivées en Côte d'Ivoire..... | 10 |
| Figure 5 : Production de noix de cajou des différentes régions de la Côte d'Ivoire en tonnes en 2007 (Anonyme 2009)..... | 14 |
| Figure 6 : Superficie en pourcentage de la culture des noix de cajou des différentes régions de la Côte d'Ivoire en 2007 (Anonyme 2009)..... | 14 |
| Figure 7 : Production et exportation de noix de cajou en Côte d'Ivoire en tonnes de 1990 à 2008 (Anonyme 2009). | 15 |
| Figure 8 : Circuit de commercialisation de la noix de cajou en Côte d'Ivoire (Diabaté 2002)... | 15 |
| Figure 9 : Influence des paramètres opératoires sur la densité de flux de perméat (J_p) lors de la filtration tangentielle de jus de fruit : pression transmembranaire (P_{tm}), vitesse tangentielle (U), température (T) et facteur de réduction volumique (FRV)..... | 26 |
| Figure 10 : Schéma de principe de la microfiltration tangentielle. | 28 |
| Figure 11 : Représentation schématique de la structure multicouche d'une membrane de NF... | 33 |
| Figure 12 : Principe de l'osmose inverse..... | 34 |
| Figure 13 : Représentation schématique des transferts à travers la membrane microporeuse hydrophobe en évaporation osmotique. | 40 |
| Figure 14 : Angle de contact d'un liquide sur une surface lisse. | 43 |
| Figure 15 : Les différentes variétés de pommes de cajou. | 51 |
| Figure 16 : Schéma d'extraction du jus pulpeux de pommes de cajou..... | 52 |
| Figure 17 : Presse à vis (a) et jus pulpeux de pomme de cajou (b). | 53 |
| Figure 18 : Ouverture entre le socle et la vis sans fin de la presse..... | 53 |
| Figure 19 : Schéma de l'installation microfiltration de laboratoire utilisé. | 61 |
| Figure 20 : Schéma du pilote semi-industriel de microfiltration tangentielle..... | 62 |
| Figure 21 : Caractéristiques des trois types de jus de pomme de cajou traités pour l'évaluation des fractions colmatantes. | 64 |
| Figure 22 : (a) CST-mètre Triton type 319 Multi-CST (Triton Electronics Limited.) et (b) cellule de filtration pressurisée de type Amicon (série 8010)..... | 66 |

| | |
|--|----|
| Figure 23 : Représentation graphique du temps par rapport au volume en fonction du volume lors de la filtration sur une cellule Amicon. | 67 |
| Figure 24 : Schéma du pilote de laboratoire de nanofiltration et d'osmose inverse..... | 68 |
| Figure 25 : Schéma du pilote semi-industriel d'osmose inverse. | 68 |
| Figure 26 : Schéma du pilote industriel d'évaporation osmotique EURODIA-CIRAD. | 70 |
| Figure 27 : Boule de concentration sous vide AURIOL. | 73 |
| Figure 28 : Rendement d'extraction du jus de pomme de cajou en fonction du niveau de pression..... | 74 |
| Figure 29 : Profil aromatique des composés d'arôme du jus de pomme de cajou de Côte d'Ivoire..... | 80 |
| Figure 30 : Densité de flux de perméat durant la MFT du jus brut de pomme de cajou (JBSE09) à FRV 1 à différentes pressions transmembranaires (P _{tm}) sur un pilote de laboratoire (U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35 ± 2°C ; FRV 1)..... | 83 |
| Figure 31 : Résistance hydraulique de colmatage (R _c) à différentes pressions transmembranaires (P _{tm}) lors de la MFT du jus de pomme de cajou (JBSE09) sur un pilote de laboratoire (U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35 ± 2°C; FRV 1)..... | 84 |
| Figure 32 : Densité de flux de perméat (J _p) lors de la microfiltration tangentielle de différents lots de jus de pomme de cajou en fonction de la pression membranaire (P _{tm}) sur pilote de laboratoire (U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35 ± 2°C; FRV = 1)..... | 85 |
| Figure 33 : Résistance hydraulique de colmatage (R _c) en fonction de la pression transmembranaire (P _{tm}) lors de la MFT de différents lots de jus de pomme de cajou sur pilote de laboratoire (U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35 ± 2°C; FRV = 1)..... | 85 |
| Figure 34 : Densité de flux de perméat des différents jus après liquéfaction enzymatique à la pression membranaire optimale (lot JBSE09, U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35°C ; FRV = 1)..... | 88 |
| Figure 35 : Effet de la préparation enzymatique (Rapidase-Pectinase) sur la granulométrie de la fraction insoluble de jus de pomme de cajou lot JBSE09 : (a) distribution volumique des diamètres (b) volume cumulé en fonction du diamètre..... | 89 |
| Figure 36 : Résistance hydraulique de colmatage (R _c) en fonction de la pression transmembranaire (P _{tm}) lors de la MFT entre le jus brut et le jus traité avec le mélange enzymatique Pectinex+Rapidase sur pilote de laboratoire (U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35 ± 2°C, FRV 1) 90 | 90 |
| Figure 37 : Densité de flux de perméat (J _p) en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) du jus de pomme de cajou enzymé avec la Rapidase et la Pectinase durant la MFT à différentes pressions membranaires (P _{tm}) sur un pilote de laboratoire (JBPR11, U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35 ± 2°C). | 91 |
| Figure 38 : Densité de flux de perméat (J _p) en fonction de la pression transmembranaire (P _{tm}) à différents FRV du jus enzymé avec la Rapidase et la Pectinase lors de la microfiltration tangentielle sur un pilote de laboratoire (JBPR11, U = 6 m.s ⁻¹ , T = 35 ± 2°C).... | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figure 39 : Résistance hydraulique de colmatage en fonction de la pression transmembranaire du jus de pomme de cajou enzymé lors de la MFT sur pilote de laboratoire à différents FRV (JBPR11, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$)..... | 92 |
| Figure 40 : Pente de la résistance hydraulique de colmatage par rapport à la pression transmembranaire en fonction du FRV du jus de pomme de cajou enzymé lors de la MFT sur pilote de laboratoire (JBPR11, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$)..... | 93 |
| Figure 41 : Densité de flux de perméat en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) du jus de pomme de cajou durant la microfiltration tangentielle à différentes perméabilité à l'eau de la membrane sur un pilote semi industriel (lot JBSE11, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $P_{tm} = 1,4 \text{ bar}$)..... | 94 |
| Figure 42 : Résistance hydraulique de colmatage (R_c) en fonction du FRV à différentes perméabilité à eau de la membrane au cours de la microfiltration du jus de pomme de cajou sur un pilote semi industriel (lot JBSE11, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $PTM = 1,4 \text{ bar}$)..... | 95 |
| Figure 43 : Densité de flux de perméat (J_p) en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) entre jus brut, décanté et microfiltré lors de la microfiltration tangentielle sur un pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $PTM = 2 \text{ bar}$). | 98 |
| Figure 44 : Densité de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire des jus brut, décanté et microfiltré pendant la microfiltration tangentielle sur pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$). | 99 |
| Figure 45 : Résistances hydrauliques de colmatage (R_c) en fonction de la pression transmembranaire (P_{tm}) lors de la microfiltration tangentielle de différents jus de pomme de cajou ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$; FRV 8). | 100 |
| Figure 46 : Évolution des différentes résistances hydrauliques de colmatage en fonction des pressions transmembranaires à différents FRV lors de la MFT de jus de pomme de cajou sur pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$)..... | 101 |
| Figure 47 : Répartition des fractions des résistances de colmatage à différents FRV lors de la MFT du jus brut de pomme de cajou ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $P_{tm} = 2 \text{ bar}$)..... | 102 |
| Figure 48 : Évolution du volume cumulé au cours de la filtrabilité (a) et du rapport temps sur volume en fonction du volume lors de la filtration frontale de différents jus de pomme de cajou sur cellule de filtration Amicon contenant une membrane d'acétate de cellulose de $0,2 \mu\text{m}$ à la pression de 2 bar..... | 103 |
| Figure 49 : Résistance spécifique de différents jus de pomme de cajou lors de la filtration sur cellule Amicon sur membrane acetate de cellulose de $0,2 \mu\text{m}$ ($\Delta P = 2 \text{ bar}$). | 104 |
| Figure 50 : Temps de succion capillaire (CST) de différents jus de pommes de cajou..... | 104 |
| Figure 51 : Densité de flux de perméat en fonction de la pression membranaire lors de la nanofiltration (a) et de l'osmose inverse (b) du jus de pomme de cajou clarifié sur un pilote de laboratoire (FRV 1, $T = 35^\circ\text{C}$). | 106 |

| | |
|--|-----|
| Figure 52 : Taux de rétention en Extrait Sec Soluble (ESS) du jus de pommes de cajou en fonction de la pression membranaires et des différentes membranes de nanofiltration et d'osmose inverse..... | 107 |
| Figure 53 : Suivi de la densité de flux de perméat et de l'extrait sec soluble du rétentat en fonction du FRV lors de la préconcentration par osmose inverse du jus de pomme de cajou clarifié sur pilote semi industriel (membrane AG-SEPA, P _{tm} = 40 bar, T = 35±2°C)..... | 109 |
| Figure 54 : Extrait sec soluble, flux évaporatoire d'eau et flux évaporatoire cumulé en fonction du temps lors de l'évaporation osmotique du jus de pomme de cajou. | 111 |
| Figure 55 : Influence de l'ajout de CaCl ₂ sur le flux évaporatoire instantané lors de l'évaporation osmotique du jus de pomme de cajou. | 112 |
| Figure 56 : Spectre d'absorption des différents jus de pommes de cajou (mesures réalisées après filtration sur membrane de 0,45 µm et après redilution au même extrait sec soluble). | 116 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Valeur alimentaire des amandes de cajou (Lautié et al. 2001; Soro 2002)..... | 8 |
| Tableau 2 : Composition des pommes de cajou (Lautié et al. 2001)..... | 11 |
| Tableau 3 : Transformation de noix de cajou en tonnes des différentes unités de décorticage (Anonyme 2009). | 13 |
| Tableau 4 : Quelques caractéristiques des procédés membranaires | 22 |
| Tableau 5 : Composés solubles potentiellement colmatants présents dans les jus de fruits et leur contribution au colmatage..... | 27 |
| Tableau 6 : Caractéristiques de quelques membranes d'ultrafiltration (Zuritz et al. 2005)..... | 31 |
| Tableau 7 : Quelques exemples d'applications industrielles de l'OI et leurs paramètres de fonctionnement..... | 38 |
| Tableau 8 : Évaluation économique et qualitative des concentrés obtenus par différents procédés..... | 40 |
| Tableau 9 : Principales caractéristiques des membranes utilisées en EO..... | 42 |
| Tableau 10 : Pression d'intrusion (ΔP_{int}) et de diamètre de pores (D_p) de différents types de membranes hydrophobes (Ali et al. 2003). | 44 |
| Tableau 11 : Conductivité thermique des polymères utilisés dans la fabrication de membranes hydrophobes..... | 45 |
| Tableau 12 : Caractéristiques à considérer dans le choix de la solution extractante en évaporation osmotique. | 47 |
| Tableau 13 : Différentes solutions extractantes utilisées en évaporation osmotique et conditions d'utilisation..... | 48 |
| Tableau 14 : Activités enzymatiques de quelques préparations enzymatiques commerciales. .. | 50 |
| Tableau 15 : Méthodes d'analyses physico-chimiques effectuées sur le jus de pomme de cajou. | 54 |
| Tableau 16 : Caractéristiques des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse. | 69 |
| Tableau 17 : Caractéristiques du module membranaire d'évaporation osmotique | 71 |
| Tableau 18 : Principales caractéristiques physico-chimiques et biochimiques des pommes, du jus et des tourteaux de pommes de cajou de Côte d'Ivoire (moyenne et écart type obtenus sur 3 répétitions)..... | 76 |
| Tableau 19 : Pouvoir antioxydant et teneur en vitamine C et en polyphénols totaux de quelques fruits tropicaux. | 77 |
| Tableau 20 : Composés d'arômes identifiés dans le jus de pomme de cajou de Côte d'Ivoire. . | 80 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 21 : Caractéristiques physico-chimiques de différents lots de jus brut de pomme de cajou. | 86 |
| Tableau 22 : Impact de la liquéfaction enzymatique sur la densité de flux de perméat à différentes pression membranaire lors de la microfiltration tangentielle (lot JBSE09, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35^{\circ}\text{C}$; $\text{FRV} = 1$)..... | 87 |
| Tableau 23 : Principales caractéristiques comparatives entre un jus brut sans enzyme (JBSE09) et un jus enzymé (Pectinex-rapidase) de pomme de cajou et des perméats obtenus par MFT ($T=35\pm 2^{\circ}\text{C}$, $\text{FRV} = 1$, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$). | 89 |
| Tableau 24 : Principales caractéristiques des jus de pomme de cajou traités lors de la MFT. ... | 95 |
| Tableau 25 : Récapitulatif des principales caractéristiques des jus de pommes de cajou traités par MFT et des différentes densités de flux de perméat (J_p) et résistance de colmatage (RC).. | 97 |
| Tableau 26 : Facteurs de corrélation et p-value (entre parenthèse) entre les principales caractéristiques, les densités de flux de perméat (J_p) et résistances de colmatage (RC) des jus de pommes de cajou traités par MFT. | 97 |
| Tableau 27 : Principales caractéristiques des différents jus de pommes de cajou microfiltrés pour l'étude de la fraction colmatante. | 99 |
| Tableau 28 : Comparaison des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse en terme de performances, taux de rétention et consommation énergétique. | 108 |
| Tableau 29 : Effet de l'osmose inverse sur la qualité du jus. | 109 |
| Tableau 30 : Effet de l'évaporation osmotique sur la qualité du jus. | 113 |
| Tableau 31 : Effet de l'évaporation sous vide sur la qualité du jus de pomme de cajou. | 114 |
| Tableau 32 : Comparaison des différents composés aromatiques des jus de pomme de cajou obtenus par différents procédés. | 115 |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 4 |
| I.1. PRODUITS DE L'ANACARDIER | 4 |
| <i>I.1.1. Anacardier</i> | <i>4</i> |
| <i>I.1.2. Noix de cajou</i> | <i>6</i> |
| <i>I.1.3. Pomme de cajou</i> | <i>10</i> |
| I.2. FILIÈRE ANACARDE EN CÔTE D'IVOIRE..... | 11 |
| <i>I.2.1. Historique de la culture et transformation de l'anacarde en Côte d'Ivoire.....</i> | <i>11</i> |
| <i>I.2.2. Organisation de la filière anacarde en Côte d'Ivoire.....</i> | <i>13</i> |
| <i>I.2.3. Orientations stratégiques et environnement institutionnel.....</i> | <i>18</i> |
| <i>I.2.4. Potentialité de transformation.....</i> | <i>20</i> |
| I.3. PROCÉDES MEMBRANAIRES..... | 22 |
| <i>I.3.1. Généralités et caractéristiques sur les membranes et les modules</i> | <i>23</i> |
| <i>I.3.2. Paramètres influençant le flux de perméat.....</i> | <i>25</i> |
| <i>I.3.3. Microfiltration tangentielle</i> | <i>27</i> |
| <i>I.3.4. Ultrafiltration</i> | <i>30</i> |
| <i>I.3.5. Nanofiltration.....</i> | <i>31</i> |
| <i>I.3.6. Osmose inverse.....</i> | <i>34</i> |
| I.4. ÉVAPORATION OSMOTIQUE..... | 39 |
| <i>I.4.1. Principes fondamentaux.....</i> | <i>39</i> |
| <i>I.4.2. Intérêts et limites du procédé.....</i> | <i>39</i> |
| <i>I.4.3. Applications</i> | <i>40</i> |
| <i>I.4.4. Membranes d'EO.....</i> | <i>41</i> |
| <i>I.4.5. Solution extractante en EO.....</i> | <i>47</i> |
| I.5. LIQUÉFACTION ENZYMATIQUE..... | 49 |
| II. MATÉRIEL ET MÉTHODES | 51 |
| II.1. MATÉRIEL VÉGÉTAL ET EXTRACTION DU JUS BRUT DE POMME DE CAJOU | 51 |
| II.2. MÉTHODES ANALYTIQUES..... | 53 |
| <i>II.2.1. Méthodes d'analyse physico-chimiques.....</i> | <i>53</i> |

| | |
|--|-----------|
| II.2.2. Méthodes Biochimiques | 55 |
| II.3. ANALYSES DES COMPOSES D'AROME PAR SPME | 58 |
| II.3.1. Préparation des échantillons et extraction | 59 |
| II.3.2. Analyse GC-MS | 59 |
| II.3.3. Identifications des composés volatils | 59 |
| II.3.4. Quantification des composés volatils | 60 |
| II.4. CLARIFICATION PAR MICROFILTRATION TANGENTIELLE | 61 |
| II.4.1. Description des équipements | 61 |
| II.4.2. Conduite des essais..... | 62 |
| II.4.3. Liquéfaction enzymatique | 63 |
| II.5. DETERMINATION DE LA PARTIE COLMATANTE DU JUS DE POMME DE CAJOU ET MISE EN PLACE DES TESTS DE FILTRABILITE | 64 |
| II.5.1. Détermination de la fraction colmatante du jus de pomme de cajou | 64 |
| II.5.2. Mise en place des tests de filtrabilité sur le jus de pomme de cajou | 65 |
| II.6. PRE-CONCENTRATION PAR NANOFILTRATION ET PAR OSMOSE INVERSE..... | 67 |
| II.6.1. Description de l'équipement et conditionnement..... | 67 |
| II.6.2. Conditionnement du pilote | 69 |
| II.6.3. Conduite des essais..... | 70 |
| II.7. CONCENTRATION PAR EVAPORATION OSMOTIQUE | 70 |
| II.7.1. Description de l'équipement et conditionnement..... | 70 |
| II.7.2. Nettoyage du pilote..... | 71 |
| II.7.3. Conduite des essais..... | 72 |
| II.8. ÉVAPORATION SOUS VIDE | 72 |
| III. RÉSULTATS ET DISCUSSION | 74 |
| III.1. EXTRACTION DU JUS DE POMME DE CAJOU | 74 |
| III.2. CARACTERISATION DE LA MATIERE PREMIERE | 75 |
| II.2.1. Caractérisation physico-chimique et biochimique | 75 |
| III.2.2. Identification des composés d'arôme du jus de pommes de cajou..... | 79 |
| III.3. CLARIFICATION PAR MICROFILTRATION TANGENTIELLE | 83 |
| III.3.1. Évaluation de la microfiltration tangentielle à FRV 1 | 83 |
| III.3.2. Influence de la liquéfaction enzymatique à FRV 1 | 86 |

| | |
|---|------------|
| III.3.3. <i>Microfiltration tangentielle à FRV croissant</i> | 91 |
| III.3.4. <i>Validation de la microfiltration tangentielle sur pilote semi industriel</i> | 93 |
| III. 3.5. <i>Recherche de corrélations entre les principales, les densités de flux de perméat et de résistance de colmatage des différents jus de pomme de cajou lors de la MFT</i> | 96 |
| III. 4. DETERMINATION DE LA FRACTION COLMATANTE DU JUS DE POMME DE CAJOU ET MISE EN PLACE DES TESTS SIMPLES DE FILTRABILITE | 98 |
| III.4.1. <i>Détermination de la fraction colmatante du jus de pomme de cajou</i> | 98 |
| III. 4.2. <i>Mise en place des tests simples de filtrabilités</i> | 102 |
| III. 5. PRECONCENTRATION PAR NANOFILTRATION (NF) ET PAR OSMOSE INVERSE (OI) | 105 |
| III.5.1. <i>Performances des procédés et impact sur la qualité du produit</i> | 105 |
| III.5.2. <i>Validation semi-industrielle de la pré-concentration du jus de pomme de cajou par osmose inverse</i> | 108 |
| III.6. CONCENTRATION PAR EVAPORATION OSMOTIQUE | 110 |
| III.6.1. <i>Performance de l'évaporation osmotique</i> | 110 |
| III.6.2. <i>Effet de l'évaporation osmotique sur la qualité du jus et comparaison avec l'évaporation sous vide</i> | 113 |
| III.7. IMPACTS DES DIFFERENTS PROCEDES SUR LA TENEUR EN COMPOSES D'AROME ET SUR LA COULEUR DU JUS DE POMME DE CAJOU | 114 |
| II.7.1. <i>Impacts des différents procédés sur la teneur en composés d'arôme</i> | 114 |
| III.7.2. <i>Suivi de la couleur lors des différents procédés de traitement du jus de pomme de cajou</i> | 116 |
| CONCLUSION | 117 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 120 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

En 2010 la Côte d'Ivoire a produit 380 000 t de noix de cajou. La pomme de cajou représentant 9 à 10 fois le poids de la noix, cela correspond à plus de 3 millions de tonnes de pommes de cajou. La quasi-totalité de cette production est perdue sur les lieux de récolte car elle n'est pas exploitée industriellement en Côte d'Ivoire à cause de son astringence et de certains tabous. En effet, la consommation de pomme de cajou avec du lait est considérée comme incompatible dans ce pays et dans plusieurs pays africains. Cette matière première présente pourtant un fort potentiel nutritionnel : elle est très riche en vitamine C (Assunção and Mercadante 2003), en composés polyphénoliques (Abreu *et al.* 2005; de Brito *et al.* 2007; Michodjehoun-Mestres 2009; Michodjehoun-Mestres *et al.* 2009) et présente un profil de caroténoïdes très diversifié (Assunção and Mercadante 2003; Abreu 2012). Le développement de procédés de transformation respectueux de la qualité nutritionnelle de la matière première représente un enjeu important pour valoriser ce fruit.

Une meilleure valorisation de la pomme de cajou, co-produit de la production de la noix, contribuera à stabiliser l'exploitation des anacardiens. Elle permettra également de créer de nouvelles activités économiques créatrices d'emplois et, par voie de conséquence, de lutter contre le chômage en Côte d'Ivoire.

Comme pour de nombreux fruits, la principale voie de valorisation qu'il est pertinent d'envisager est la transformation en jus. Cependant, dans le cas de la pomme de cajou, cette transformation se heurte à trois principaux problèmes : l'astringence du jus liée à la présence de tannins condensés, la grande thermosensibilité du produit aussi bien en terme nutritionnel que sensoriel et la richesse en sucre réducteurs responsables des réactions de Maillard lors des traitements thermiques. Les procédés à utiliser doivent donc être développés en intégrant ces contraintes spécifiques liées au produit.

Dans ce contexte, les procédés membranaires présentent l'avantage de mieux respecter la qualité des produits par rapport aux procédés classiques qui font fréquemment intervenir un traitement thermique. Nous avons ainsi choisi d'étudier l'impact de quelques procédés membranaires sur la qualité du jus obtenu : microfiltration tangentielle (MFT), nanofiltration (NF), osmose inverse (OI) et évaporation osmotique (EO).

La microfiltration permet d'obtenir des jus clarifiés à partir des jus pulpeux. Elle est utilisée de plus en plus comme un procédé de stabilisation à froid des jus de fruits et permet préserver les qualités nutritionnelles et organoleptiques du produit. Les jus clarifiés par ces procédés

peuvent être utilisés comme ingrédients naturellement riches en vitamine C pour la formulation d'autres jus de fruit ou boissons rafraîchissantes sans alcool.

La nanofiltration est un procédé baromembranaire qui retient les espèces dont la taille est de l'ordre du nanomètre (Chakraborty *et al.* 2004; Cuartas-Uribe *et al.* 2010; Cissé *et al.* 2011). C'est une technique de séparation récente dont le champ d'application se situe entre l'UF et l'OI. Elle se différencie néanmoins de ces deux procédés par la mise en œuvre de nouvelles membranes (Cissé *et al.* 2011; Deng *et al.* 2011). Elles possèdent leurs propres caractéristiques car dans la plupart des cas, elles portent des charges ioniques superficielles. Elles présentent une structure microporeuse avec des pores de diamètre inférieur à 2 nm. Les pressions transmembranaires utilisées pour les différentes séparations sont comprises entre 5 et 30 bar (Agenson *et al.* 2003; Liikanen *et al.* 2005; Massot *et al.* 2008; Feng *et al.* 2009; Gomes *et al.* 2010). La NF est principalement utilisée dans le traitement des eaux et dans les industries laitières. Dans les industries laitières, l'utilisation concerne surtout le traitement des eaux résiduaires (eaux blanches) et la concentration de lactosérum. Les applications dans le domaine des jus de fruit sont récentes. Elles sont peu nombreuses et elles concernent surtout l'élimination de composés colorés indésirables dans les jus de fruits. Elles sont aussi utilisées pour préconcentrer les jus de fruits (jusqu'à 20-25 g.100g⁻¹) très sensibles aux traitements thermiques.

L'osmose inverse est un procédé qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression (Fell 1995; Alvarez *et al.* 1997; Al-haj Ali *et al.* 2009; Sagne *et al.* 2009; Sagne *et al.* 2010). Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mise en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration. L'osmose inverse a été mise en place dans de nombreux cas de traitements des eaux et est de plus en plus utilisée pour le traitement d'effluents industriels. De nos jours, ce procédé est aussi utilisé dans les industries agro-alimentaires pour pré-concentrer des solutions thermosensibles. Ainsi, il est utilisé pour la préconcentration des jus de pomme, d'orange, de raisin (jusqu'à 25 g.100⁻¹) (Alvarez *et al.* 1997; García *et al.* 2002; Cassano *et al.* 2003; Gaid and Treal 2007; Belkacem *et al.* 2008; Pap *et al.* 2009).

L'évaporation osmotique est un procédé membranaire développé principalement pour la concentration des liquides thermosensibles (Vaillant *et al.* 2001; Vaillant *et al.* 2005; Alves and Coelho 2006; Cissé *et al.* 2011). Son principal avantage est sa capacité à concentrer des solutions jusqu'à des teneurs en solutés très élevées (600 à 700 g.kg⁻¹ pour les jus de fruits) à faible température et faible pression. Cela garantit un minimum de dommages thermiques ou

mécaniques du produit (Vaillant 2000; Ali *et al.* 2003; Vaillant *et al.* 2005; Cissé 2007; Cissé 2010; Cissé *et al.* 2011). L'évaporation osmotique est un procédé particulièrement intéressant pour compléter ou remplacer d'autres procédés de concentration à basse température comme l'OI. Les applications industrielles du procédé d'évaporation osmotique concernent la concentration des jus de fruits. Ainsi, beaucoup d'études ont été réalisées pour optimiser les conditions opératoires du procédé en vue d'applications industrielles. Généralement, les jus sont concentrés après avoir été clarifiés par filtration. De plus en plus ce procédé est utilisé pour pré-concentrer des solutions biologiques thermosensibles avant séchage. Cela permet de réduire la consommation énergétique lors du séchage tout en préservant la qualité du produit. Dans ce contexte, notre projet a pour objectif général d'intégrer l'ensemble de ces procédés pour développer une stratégie permettant de produire un jus concentré haut de gamme sans astringence à partir des pommes de cajou non valorisées.

Afin d'atteindre cet objectif général, le travail réalisé s'est articulé en 5 parties. Les principales caractéristiques de deux variétés de pomme de cajou de Côte d'Ivoire et l'influence de l'extraction sur la qualité du jus obtenu ont tout d'abord été déterminées. La seconde partie aborde la clarification du jus de pomme de cajou par MFT où y sont successivement traités, la MFT à FRV (facteur de réduction volumique) 1 afin de sélectionner les paramètres optimaux de MFT, ensuite l'effet des traitements enzymatiques sur la densité de flux de perméat (J_p) et enfin la validation du procédé sur un pilote semi industriel. La troisième partie a consisté à déterminer la fraction colmatante du jus de pomme de cajou et à la mise en place de tests simples de filtrabilité afin de prédire la densité de flux de perméat lors de la MFT. Dans la quatrième partie, l'étude de la préconcentration par nanofiltration et par osmose inverse a été traitée afin de sélectionner la meilleure membrane en termes de productivité et de qualité du produit. Enfin la cinquième partie, s'est intéressée au procédé de concentration par évaporation osmotique (EO). La qualité du jus concentré par EO a été comparée à celle de concentrés obtenus par évaporation sous vide à différentes températures. Ce mémoire de thèse a été organisé classiquement en trois chapitres. Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique dans laquelle la matière première est décrite et les différents procédés mis en œuvre sont définis. Le second chapitre aborde le matériel et les méthodes utilisés pour mener à bien cette étude. Il présente successivement les variétés de pomme de cajou, les opérations préliminaires d'obtention du jus brut, les méthodes analytiques et les différents équipements utilisés. Enfin, le troisième chapitre propose une synthèse des résultats obtenus et leur analyse.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PRODUITS DE L'ANACARDIER

I.1.1. Anacardier

I.1.1.1. Historique et origine

L'anacardier est originaire des régions tropicales du Brésil. Le nom cajou serait dérivé du tupi-guarani (tribu indienne du Nordeste du Brésil) "acâ-yú" qui signifie pomme jaune (Lautié *et al.* 2001). La culture de l'anacardier s'est développée en Afrique de l'ouest à cause de sa grande rusticité et de ses multiples produits. Outre les fruits que sont la noix et la pomme de cajou, la plante fournit une gamme de produits secondaires. Ainsi, les feuilles servent de condiments et ont certaines propriétés thérapeutiques (brûlures). L'écorce riche en tannin est utilisée en tannerie. Elle sert à préparer des encres indélébiles et de la poudre noire. Elle possède également des propriétés médicinales (constipations, aphtes, etc.). Le bois de couleur jaune à rouge, sert en ébénisterie et à la fabrication de caisses. Les gommes d'anacarde, exsudats qui s'écoulent du tronc et des branches des vieux arbres, servent à préparer des colles inattaquables par les insectes (pour les reliures) et à éliminer les verrues et les cors.

I.1.1.2. Caractéristiques agronomiques

L'anacardier, *Anacardium occidentale* L. appartient à la famille des anacardiées. C'est un arbre qui peut atteindre une dizaine de mètres et dont le diamètre du tronc peu varier entre 1,2 à 1,5 m (Lautié *et al.* 2001). Bien qu'il soit rustique, il se développe de préférence à des altitudes inférieures à 1 000 m, dans les zones tropicales chaudes ayant une alternance de saisons sèches et humides. Il s'adapte à divers sols, mais préfère des sols légers, sableux, profonds, bien drainés et composés à 25% d'argile.

L'anacardier est souvent sujet à certaines attaques parasitaires dont les plus courantes sont celles qui causent l'anthracnose et la moisissure noire de l'oïdium. Ces phytopathologies sont responsables des attaques des inflorescences des fruits et nuisent directement à la production. Les insectes nuisibles les plus couramment rencontrés sont des chenilles dévoreuses et enrouleuses de feuilles (*Eutelia* et *Sylepta*), les cochenilles, les thrips, les flatidés et trois espèces d'*Helopeltis* (*H. anacardii*, *H. shoutedeni* et *H. antonii*). Ces insectes piquent les feuilles, les bourgeons et les pousses tendres créant des taches brunes qui se nécrosent en quelques jours. *Pseudotheraptus wayi*, insecte attaquant les cocotiers, peut aussi affecter

l'anacardier. Enfin, *Acrocercops syngramma* cause aussi des pertes dans la production en provoquant la chute des feuilles (Lautié *et al.* 2001).

L'anacardier, selon les conditions climatiques, peut être cultivé pour sa fructification ou pour le reboisement. Sa durée de vie est d'environ 30 ans. Il produit deux fruits : la noix de cajou (vrai fruit) et la pomme de cajou (faux fruit). C'est lorsque la noix de cajou atteint une taille maximale (30 à 35 jours) que le pédoncule, qui jusque là était normal se met à se développer considérablement et rapidement. Il devient charnu et se transforme en une pomme de cajou. Pendant ce temps, la noix perd de l'humidité, diminue de volume et durcit. Ces deux types de fruits atteignent leur maturité au même moment. La récolte est difficile à mécaniser à cause de la hauteur et de la largeur du feuillage. Les fruits sont donc ramassés manuellement après être tombés au sol. La maturation progressive impose de renouveler la récolte tous les 2 à 4 jours pour les pommes de cajou et tous les 7 à 10 jours si seulement les noix sont valorisées (Lautié *et al.* 2001).

1.1.1.3. Sélection variétale

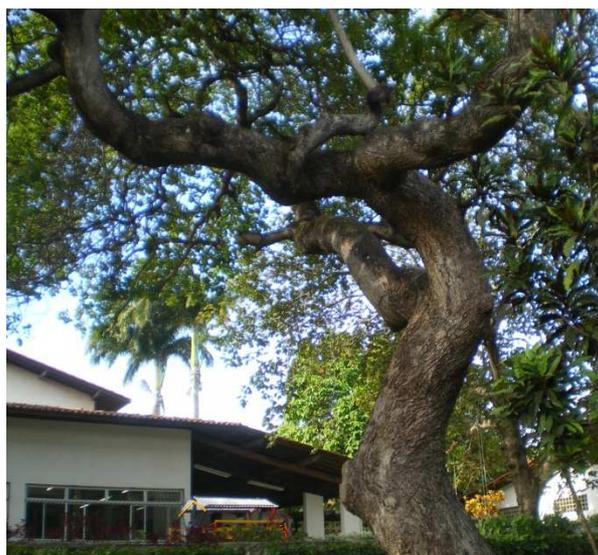
La sélection des variétés est très importante car elle permet d'améliorer la culture en augmentant le rendement de production. Les critères de sélection sont le rendement de production, la résistance à certaines maladies, la dimension du fruit, les caractéristiques physico-chimiques des noix et des pommes de cajou, la hauteur des arbres etc.

Des programmes de sélection ont été entrepris au Brésil, en Inde, en Thaïlande, en Tanzanie et en Chine. En effet, ces différents pays producteurs ont pris conscience que les plantations issues de graines présentaient un certain nombre d'inconvénients dont une production hétérogène, un faible rendement de production et un taux important de plantes atypiques (Abreu *et al.* 2005; Soro 2008).

L'exemple du Brésil est plus édifiant. Les programmes d'amélioration ont commencé dans ce pays dans la région du Cearà, Etat du Nord-Est du pays en 1965. Ce programme concerne quatre clones d'anacardiens nains : CCP 06, CCP 09, CCP 76 et CCP 1001. Ils mesurent entre 2 et 5 m (Figure 1a), ce qui facilite considérablement la récolte manuelle. Ils possèdent une durée de fructification plus longue (8 mois) et un rendement de production compris entre 1 300 et 3 000 kg.ha⁻¹.an⁻¹. Certaines variétés atteignent même les 5 000 kg.ha⁻¹.an⁻¹. Les pommes sont moins astringentes et la production peut démarrer la première année contrairement à l'anacardier commun (Figure 1b) ou elle commence après 3 voire 4 ans (Lautié *et al.* 2001; Soro 2002).



Anacardier nain (a)



Anacardier commun (b)

Figure 1 : Comparaison entre l'anacardier nain et l'anacardier commun.

1.1.2. Noix de cajou

1.1.2.1. Description et caractéristiques

La noix de cajou au sens botanique du terme, est le vrai fruit de l'anacardier. C'est un akène de couleur grise ou brun gris à maturité, réniforme et mesurant en moyenne 2,7 cm de long sur 2,1 cm de large et 1,6 cm d'épaisseur. Son poids peut varier de 3 à 10 g, en moyenne 5 g, mais certaines peuvent atteindre 20 g au Brésil (Lautié *et al.* 2001).

Elle fournit deux produits principaux. Le premier, l'amande de cajou est obtenue après décorticage de la noix (Figure 2). Elle est consommée salée ou pimentée, ou est utilisée dans l'industrie alimentaire pour faire des gâteaux, du chocolat, du nougat, de la confiserie, des crèmes glacées, etc. Elle sert également à préparer du beurre d'anacarde. Après pression de l'amande, une huile est extraite, "l'huile des Caraïbes", qui est comestible et utilisée également en pharmacie. Les tourteaux issus du pressage très riches en glucides et de bon goût, servent en pâtisserie et en confiserie. Le second, le baume de cajou ou CNSL (Cashew Nut Shell Liquid) est un liquide oléagineux noirâtre et caustique extrait de la coque entourant l'amande. Il est employé dans diverses industries. Ainsi, il peut être transformé en diverses résines, utilisées pour la fabrication de garnitures de freins et de disques d'embrayages, pour modifier les propriétés du caoutchouc, pour protéger les sols contre les produits chimiques, pour servir de revêtement imperméable aux surfaces métalliques et aux câbles électriques et pour servir de liant à de nombreux matériaux qui entrent dans la composition de certains adhésifs. Le baume peut être aussi transformé industriellement en des produits secondaires

comme des encres indélébiles d'imprimerie, des désinfectants, des insecticides, des antiseptiques, des peintures, des vernis, des laques et des émaux. Notons aussi qu'il a un très grand nombre d'utilisations locales. En effet, il est utilisé pour ses propriétés médicinales (suppression des verrues, guérison de la lèpre, lutte contre le cancer, antiseptique) et pour ses propriétés imperméabilisantes (constructions en bois, fonds de bateaux et filets de pêche) (Lautié *et al.* 2001; Soro 2002; Soro 2008).



Cuisson des noix de cajou (a)



Amandes de cajou grillées (b)

Figure 2 : Cuisson des noix de cajou et amandes grillées.

Outre ces deux produits principaux (amandes et baume), la noix de cajou offre d'autres produits secondaires qui ont un intérêt économique exploitable. Ce sont les coques, qui servent de combustible et qui peuvent être utilisées aussi pour la fabrication de panneaux agglomérés très résistants aux insectes et à l'humidité ; les téguments ou pellicules, qui sont transformés en aliment pour volailles à cause de leur richesse en protéines (Lautié *et al.* 2001; Soro 2002; Soro 2008).

1.1.2.2. Composition biochimique et transformation

La composition moyenne de l'amande (Tableau 1) peut varier en fonction de la variété. L'amande de cajou se caractérise par sa richesse en acides gras essentiels, notamment en acides linoléique et oléique qui composent respectivement 20% et 60% de la matière grasse. Elle est également riche en protéines et possède une composition en acides aminés semblable à celle de la graine de soja.

Tableau 1 : Valeur alimentaire des amandes de cajou (Lautié *et al.* 2001; Soro 2002).

| Nutriments | Pourcentage (%) |
|---------------|-----------------|
| Eau | 5,5 |
| Glucides | 26 |
| Protides | 21 |
| Sels minéraux | 2,5 |
| Lipides | 45 |
| Vitamines PP | 3,68 mg/100g |
| Vitamine E | 2,10 mg/100g |
| Vitamine B1 | 0,56 mg/100g |

Depuis 1970, le traitement industriel de la noix de cajou tend vers une mécanisation complète de la ligne de production avec l'introduction de la technologie Oltremare (technologie de décorticage automatique des noix de cajou). Cependant, il existe des difficultés liées à la disparité de la taille des noix et la nature cassante de l'amande de façon générale.

En Inde, il existe une longue tradition de traitement manuel de la noix de cajou. Leur savoir-faire, conduit à des rendements en amandes entières inégales. Les usiniers Africains ont adopté un système industriel mécanisé dont ils ne maîtrisent pas le savoir-faire. Pour cette raison, la plupart des producteurs Africains, exportent leurs noix brutes en Inde. Le schéma général du procédé de transformation peut être divisé en quatre grandes étapes : les techniques préparatoires, le décorticage, l'émondage et le conditionnement (Figure 3).

Les techniques préparatoires visent à fragiliser les coques avant le décorticage. Les étapes les plus importantes sont l'humidification et le chauffage. Elles permettent une ré-humidification des noix de 15 à 45% selon les méthodes utilisées et une fragilisation des coques en les rendant molles. Cela facilite le décorticage (Soro 2002).

Le décorticage correspond à la séparation de la coque de l'amande. Cette étape est aussi délicate car il faut faire attention à ne pas briser les amandes. Une fois décortiquées les amandes sont recouvertes d'une fine pellicule, la testa, qu'il faut enlever. Pour cela les amandes sont séchées puis émondées. Cette étape peut être réalisée manuellement avec des couteaux ou un brossage doux suivi d'une aspiration. Enfin avant d'être conditionnées les amandes sont classées selon leur taille.

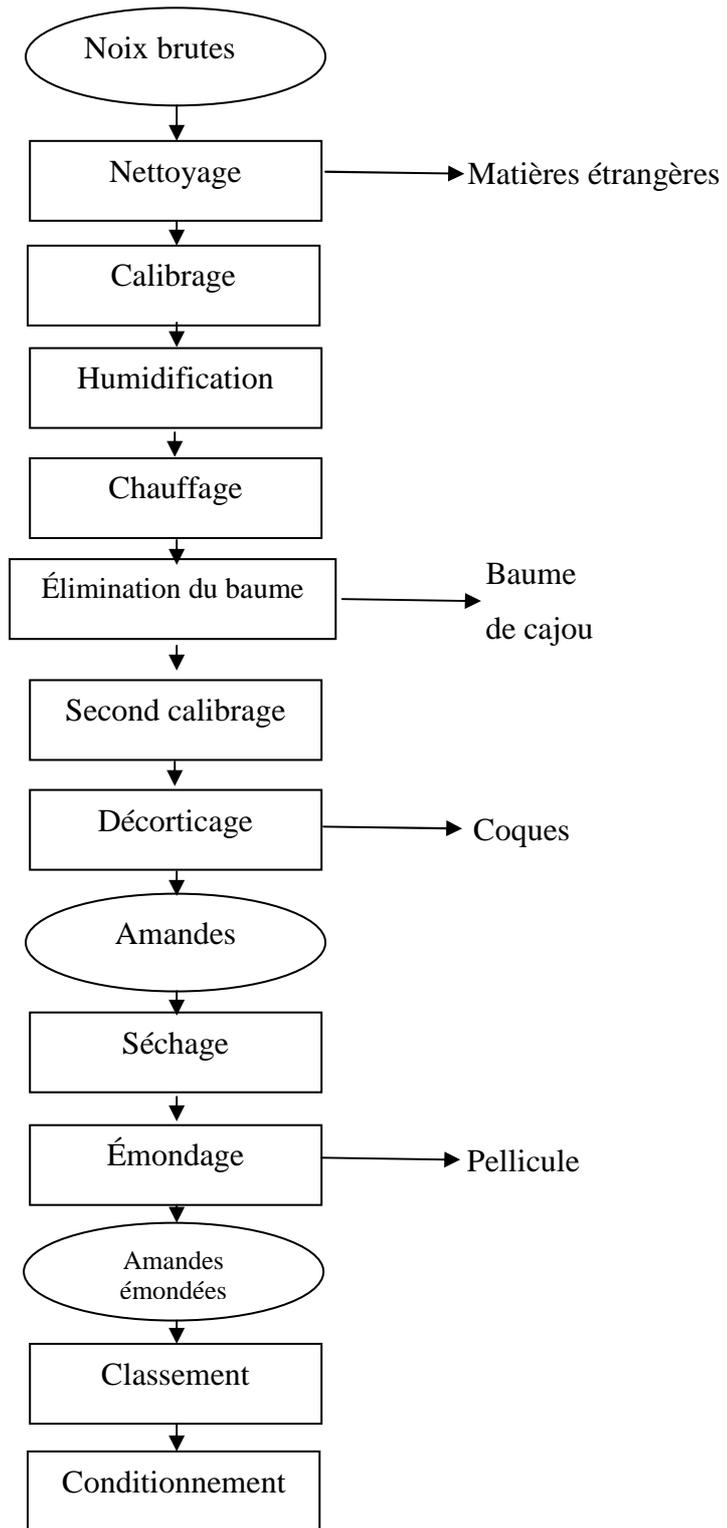


Figure 3 : Diagramme de la transformation industrielle des noix de cajou.

1.1.3. Pomme de cajou

1.1.3.1. Description et caractéristiques

La pomme de cajou est le pédoncule hypertrophié de la noix de cajou. A maturité, elle est de couleur jaune, rouge ou orangée (Figure 4). Cette couleur est due à la fine couche cireuse qui constitue la peau de la pomme. Quelle que soit la couleur de la peau, sa chair est toujours jaune. La forme de la pomme est ronde ou cordiforme (forme de cœur), d'où son nom Anacardium qui signifie forme de cœur.



Figure 4 : Différentes variétés de pommes de cajou cultivées en Côte d'Ivoire.

1.1.3.2. Récolte et conservation

Compte tenu de la taille de l'arbre, la récolte est difficile et il est souhaitable de laisser tomber le fruit. Cependant à cause de la composition de la pomme, elle se détériore rapidement et il faut la ramasser au plus tard tous les deux jours. Quant à la conservation elle se fait à basse température, entre 0 et 2°C, après séparation de la noix. Cette séparation doit se faire de sorte à ne pas blesser la pomme. Lorsqu'il y a blessure, non seulement du jus est perdu mais les levures attaquent celles-ci et entraînent un début de fermentation. Avant la conservation, un traitement visant à diminuer la charge microbienne est nécessaire. Ce traitement peut être réalisé avec de l'eau chlorée ou un bain d'acide citrique et de bisulfite.

1.1.3.3. Composition et différentes voies de valorisation

La pomme de cajou est très juteuse (85 à 90% d'eau), sucrée (7 à 13% de glucides), légèrement parfumée et acide (Lautié *et al.* 2001). Elle est aussi très riche en vitamine C (Tableau 2) et en polyphénols (Michodjehoun-Mestres *et al.* 2009). Enfin elle contient des quantités non négligeables de caroténoïdes (Assunção and Mercadante 2003; Abreu 2012). Compte tenu de sa richesse en sucre, elle sert à faire des confitures, des conserves au sirop, du jus de fruit, des pâtes de fruits, des gelées, des fruits confits, du vin, de l'alcool, du vinaigre.

Au Brésil dans la région du Ceãra, elle est utilisée pour la production de jus gazéifié appelé « réfrigérant de cajou ». Cette boisson est très appréciée par la population locale.

La transformation de la pomme de cajou est cependant limitée par les caractéristiques du fruit. Ce pédoncule est en effet très riche en tannins qui lui confèrent une astringence particulièrement forte. Cette astringence semble provenir essentiellement des membranes cireuses de la peau. Cela explique l'importance du pelage avant la transformation des fruits. L'astringence pourrait être due aussi aux traces de baume contenues dans le mésocarpe de la noix. Le second facteur qui limiterait la transformation de la pomme de cajou en jus est sa très grande richesse en sucres réducteurs (glucose et fructose). En effet, la présence des sucres réducteurs qui sont des précurseurs de la réaction de Maillard et du brunissement non enzymatique pose un problème de couleur lors de la transformation du fruit en jus

Tableau 2 : Composition des pommes de cajou (Lautié *et al.* 2001).

| Composés | Teneur pour 100 g de matière fraîche |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| Extrait sec soluble | 10 à 12 g |
| pH | 4,2 à 4,4 |
| Acidité titrable (acide malique) | 0,33 à 0,59 g |
| Sucres réducteurs | 7,8 à 8,6 g |
| Fibres alimentaires | 2,6 à 3,1 g |
| Tannins | 0,29 à 0,38 g |
| Protéines | 0,7 à 0,8 g |
| Vitamine C | 200 à 300 mg |
| Calcium | 10 à 40 mg |
| Fer | 0,4 à 3,0 mg |
| Phosphore | 10 à 30 mg |

I.2. FILIÈRE ANACARDE EN CÔTE D'IVOIRE

I.2.1. Historique de la culture et transformation de l'anacarde en Côte d'Ivoire

La culture de l'anacardier a été introduite en Côte d'Ivoire dans les années 1960 par l'État Ivoirien dans le cadre du plan de reboisement de la zone savanicole et de lutte contre l'érosion (Rey 1998). Ainsi, de 1959 à 1967, 1 400 ha ont été mis en place par la SODEFOR (Société pour le développement de la forêt) maître d'œuvre dans la région de Korhogo. La SATMACI (Société d'Assistance Technique pour la Modernisation Agricole de Côte d'Ivoire) quant à elle, a planté 820 ha entre 1965 et 1969 (Rey 1998). Comme cette culture n'est pas source de revenu financier, elle a été négligée jusqu'en 1972. A partir de cette date, dans le cadre d'un

programme de relance de la culture et de la commercialisation de la noix de cajou, l'État ivoirien crée alors la société d'État SOVANORD (Société de Valorisation de l'Anacarde du Nord). Quand aux plantations de la SATMACI, elles sont confiées à la SODEFEL (Société pour le Développement des Fruits et Légumes) pour en faire des plantations fruitières et non forestières. Ainsi les plantations qui avaient des densités d'environ 2 500 arbres à l'hectare sont éclaircies afin d'augmenter le rendement de production en noix de cajou. Ces plantations furent remises aux communautés villageoises (Rey 1998).

En 1976, la SOVANORD crée une unité de décortilage à Korhogo dénommée AICI (Anacarde Industrie Côte d'Ivoire). Cette unité traitait 1 500 tonnes de noix/an en utilisant la technologie Oltremare appelée aussi technologie italienne ou technologie moderne comparativement à la technologie indienne. En 1980, l'usine tombe en panne et la commercialisation des noix brutes passe aux mains des privés spécialisés dans le négoce (Bamba 2007). En 1993 dans le cadre de la privatisation des sociétés d'Etat, des cadres Ivoiriens rachètent l'unité AICI qu'ils baptisent AISA (Anacarde Industrie Société Alimentaire). Mais pour cause de mauvaise gestion, cette nouvelle société arrête sa production après trois ans de fonctionnement à cause de pannes successives. En 1998, AFRECO (Africaine d'Échanges Commerciaux) spécialisée dans le négoce des noix brutes de cajou, loue AISA qu'elle rebaptise CAJOUICI (Cajou de Côte d'Ivoire). Cette usine va fonctionner de 1998 à 2002 avec en moyenne une transformation annuelle de 2 000 tonnes/an. A cette même époque (1998), Le groupe SODIRO (Société pour le Développement Industriel de la Région d'Odienné), inaugure une unité de décortilage de 2 500 tonnes/an. Cette unité a véritablement commencé ses activités en 1999 et va fonctionner jusqu'en 2002 (Bamba 2007). L'année 2001 est marquée par la chute du prix de l'anacarde sur le marché mondial. Cette situation et la crise politico-militaire de septembre 2002 ont alors entraîné la fermeture des deux usines Ivoiriennes en 2002 et la chute du prix d'achat des noix brutes. Cela a duré jusqu'en 2005, date à partir de laquelle il y aura une réorganisation de la filière marquée par une reprise d'activité de certaines unités et la création d'autres. Ainsi, en 2005, l'usine SITA-SA (Société Ivoirienne de Transformation de l'Anacarde-Société Anonyme) de l'ex-SODIRO va démarrer timidement ses activités. A cela il faut ajouter la création d'une unité de décortilage de 5 000 tonnes/ans à Dimbokro par la société OLAM-Ivoire. A Yamoussoukro, l'unité de Cajou de Fassou est inaugurée en 2006 et commence ses activités en 2007 (Anonyme 2009). De nombreuses petites unités industrielles et collectives (coopératives) de décortilage artisanal voient le jour dans la région du Zanzan, du N'zi Comoé et des savanes dont la COOGES qui n'a jamais fonctionné (Anonyme 2009) (Tableau 3).

Tableau 3 : Transformation de noix de cajou des différentes unités de décorticage en tonnes
(Anonyme 2009).

| Structures | 2005 | | 2006 | | 2007 | |
|-----------------|------|---------|-------|---------|----------|----------|
| | Noix | Amandes | Noix | Amandes | Noix | Amandes |
| Olam-Ivoire | 563 | 118,25 | 1 866 | 391,91 | 3 909 | 821 |
| Sita-Sa | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 473,35 | 294,67 |
| Cajou de Fassou | 0 | 0 | 0 | 0 | 55 | 9 |
| Coopabo | 0 | 0 | 76 | 15,75 | 90 | 15 |
| Total | 563 | 118,25 | 1 942 | 407,66 | 5 527,35 | 1 139,67 |

1.2.2. Organisation de la filière anacarde en Côte d'Ivoire

1.2.2.1. Description et organisation de la production

La production est généralement réalisée par les petits exploitants agricoles qui ont des plantations dont la surface de production varie entre 2 et 5 ha. Cependant il existe quelques plantations industrielles réalisées par l'État de Côte d'Ivoire et gracieusement remises aux communautés propriétaires de ces terres. Les moyennes des surfaces de ces plantations sont comprises entre 150 et 200 ha (Anonyme 2009). Quant aux rendements de production, ils sont très variables car compris entre 200 et 1 000 kg de noix de cajou par hectare. Ces rendements sont fonction de l'entretien, du niveau de fertilité, de la densité de peuplement et de l'âge des plantations (Diabaté 2002).

Les producteurs utilisent deux modes de culture : la production de pépinière et le semi direct. La production pépinière repose sur la base d'une sélection de belle noix comme germoplasme. Quant aux semis directs, ils consistent à mettre deux grains par trou. Cette opération est réalisée durant la saison des pluies (Diabaté 2002).

Les plantations ne sont pas bien entretenues car les planteurs ne bénéficient pas de subvention de l'État ivoirien ni de prêts bancaires auprès des banques privées. A cela il faut ajouter le non encadrement des paysans. Les vergers mal entretenus ont donc un rendement de production faible comparé au rendement mondial.

La production de la noix de cajou en Côte d'Ivoire s'étend de février à juin. La constitution des stocks a lieu entre mars et juin. Cela pose donc un problème au niveau de la fixation du prix des noix de cajou en Côte d'Ivoire car sur le marché international la fixation du prix a lieu en août. Pour ne pas prendre de risque, les exportateurs et les usiniers achètent la noix de cajou ivoirienne à un prix relativement bas. Cette production est destinée en quasi-totalité (95 à 98%) à l'exportation sous forme de noix brutes.

1.2.2.2. Dynamique de la production des noix de cajou

Utilisée dans les années 1960 pour lutter contre l'érosion, la culture de l'anacarde est devenue une culture pérenne génératrice de sources de revenus pour plus de 150 000 producteurs regroupés dans une vingtaine de coopératives et faisant vivre 1,5 millions de personnes (Anonyme 2009). Cette production suit une croissance exponentielle. La production est passée de 6 000 tonnes en 1990 à 380 000 tonnes en 2011 avec une prévision de 420 000 tonnes en 2012 (Anonyme 2009). Malheureusement cette croissance ne profite toujours pas aux producteurs car plus de 95% de la production est exportée sous forme brute et le mécanisme de fixation du prix n'est pas à leur avantage. La culture de l'anacarde est réalisée dans 11 régions sur les 19 régions que compte le pays (Figures 5 à 7).

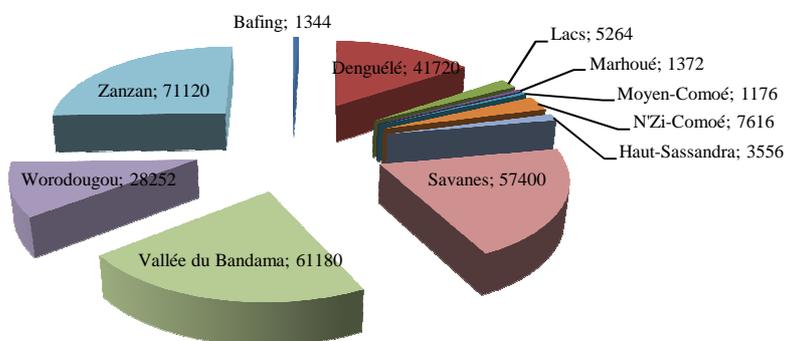


Figure 5 : Production de noix de cajou des différentes régions de la Côte d'Ivoire en tonnes en 2007 (Anonyme 2009).



Figure 6 : Superficie en pourcentage de la culture des noix de cajou des différentes régions de la Côte d'Ivoire en 2007 (Anonyme 2009).

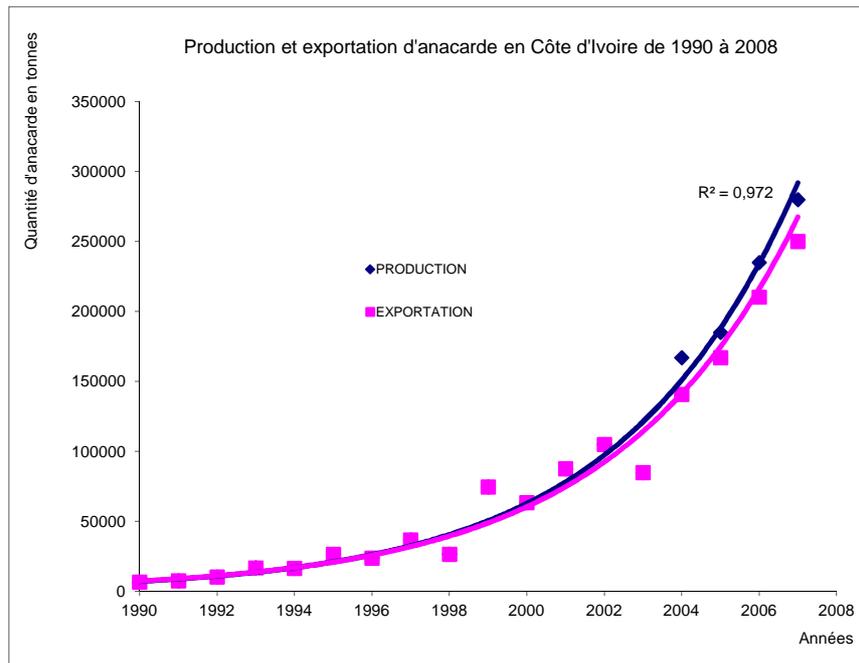


Figure 7 : Production et exportation de noix de cajou en Côte d'Ivoire en tonnes de 1990 à 2008 (Anonyme 2009).

1.2.2.3. Description et organisation de la commercialisation

Les acteurs impliqués dans l'achat et la commercialisation des noix de cajou peuvent être répartis en quatre catégories : les pisteurs, les acheteurs, les commerçants et les exportateurs. Les trois premières catégories constituent les intermédiaires qui, en l'absence d'une autorité de régulation, font subir leurs lois aux producteurs (Diabaté 2002) (Figure 8).

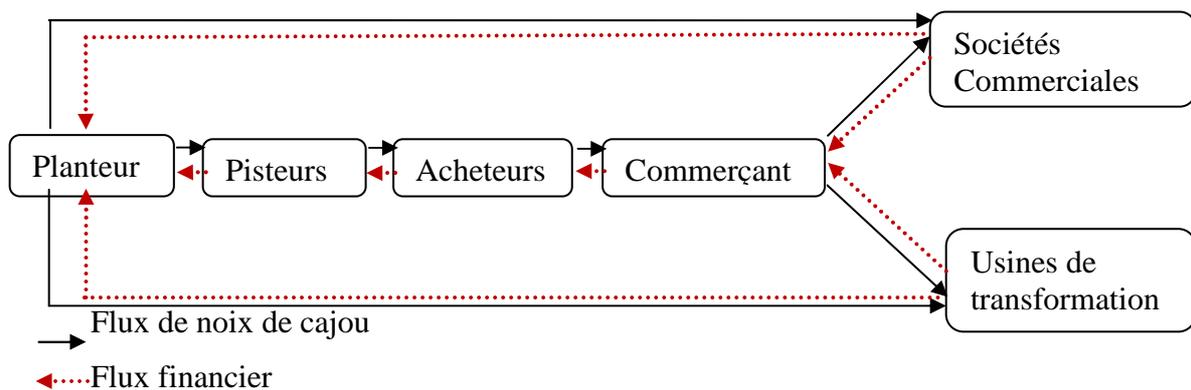


Figure 8 : Circuit de commercialisation de la noix de cajou en Côte d'Ivoire (Diabaté 2002).

I.2.2.3.1. Pisteurs

Ce sont les hommes ou les femmes qui résident dans le même village que les producteurs. Ils connaissent les planteurs et le milieu villageois. Ils s'appuient sur les acheteurs qui leur avancent les sommes nécessaires pour l'achat des noix à un prix fixé à l'avance (Diabaté 2002). Connaissant les problèmes des planteurs, ils font de la surenchère. Ils jouent un rôle important et décisif dans la collecte des noix d'anacarde.

I.2.2.3.2. Acheteurs

Les acheteurs travaillent pour les commerçants qui leur avancent de l'argent pour préfinancer l'achat des noix à un prix correspondant à un quota (tonnage). Chaque acheteur peut solliciter les services de plusieurs pisteurs en fonction de l'argent qu'il dispose. Les pisteurs sont donc payés par rapport à la quantité de noix achetées. Généralement la rémunération est comprise entre 5 et 10 FCFA.kg⁻¹.

I.2.2.3.3. Commerçants et coopératives

Les commerçants et les coopératives sont financés par les sociétés commerciales qui leur remettent les fonds de roulement nécessaires pour chaque contrat à des prix fixés par l'interprofession. Les noix de cajou collectées sont acheminées dans les magasins des sociétés commerciales. En fonction du contrat de la société commerciale, chaque commerçant peut solliciter les services de plus de cent acheteurs.

I.2.2.3.4. Sociétés commerciales et usines de transformation

Les sociétés commerciales et les usines de transformation sont le dernier maillon à partir duquel la noix brute ou transformée sort de la Côte d'Ivoire. A côté de ces sociétés commerciales et usines, il est à noter la présence d'hommes d'affaires indiens qui exportent les noix brutes.

Les sociétés commerciales présentes en Côte d'Ivoire sont : AFRECO, OLAM-IVOIRE et CICIV. Quant aux usines traitant plus de 1 000 tonnes/ans, on note OLAM-IVOIRE et SITA-SA.

AFRECO (Africaine d'Échanges Commerciaux)

Cette société créée depuis 1972 est spécialisée dans l'exportation des noix de cajou et autres produits tels que le café, le cacao, la kola la cire d'abeille etc. Elle a été le plus gros

exportateur de noix brutes de 1999 à 2002. Sa force est qu'elle a des représentations permanentes dans les grandes zones de production d'anacarde.

OLAM-IVOIRE

C'est une multinationale dont le siège est à Londres. Elle est présente en Côte d'Ivoire depuis 1994 et spécialisée dans l'achat et l'exportation des produits agricoles et forestiers tels que la noix de cajou, le karité, le bois etc. Concernant l'achat des noix elle est présente dans la zone des savanes (Korhogo, Ferkessédougou et Ouangolodougou), la zone de Bondoukou, de Katiola et d'Odienné. Elle a été le plus grand exportateur de noix de cajou jusqu'en 1998.

CICIV (Compagnie Industrielle et Commerciale Ivoirienne)

Cette entreprise vient en troisième position dans l'exportation des noix de cajou ivoiriennes.

1.2.2.4. Organismes de gestion de la filière

Compte tenu de la production exponentielle de l'anacarde, l'État de Côte d'Ivoire a créé en 2002 l'ARECA (Autorité de Régulation du Coton et de l'Anacarde). Cette structure a pour mission le contrôle et l'arbitrage au sein de ces deux filières.

L'ARECA étant une structure étatique, les producteurs, les exportateurs et les usiniers vont s'organiser pour créer en février 2005 l'OTIFA (Organe Transitoire de l'Interprofession de la Filière Anacarde). Cette structure est chargée de mettre en place l'interprofession de la filière anacarde. Les missions de l'OTIFA sont : le suivi du bon déroulement de la campagne, la représentation de la filière auprès des pouvoirs publics, des bailleurs de fond et autres partenaires au développement et la participation pour le compte des opérateurs à l'organisation de la filière.

Suite aux difficultés qu'a l'OTIFA à mettre en place l'interprofession de la filière anacarde et des rapports conflictuels qu'elle entretient avec l'ARECA, les producteurs se sont regroupés au sein de la FENOPACI (Fédération Nationale des Organisations Paysannes Professionnelles Agricole Productrices de Noix de Cajou de Côte d'Ivoire). Cette fédération a pour mission : la recherche des marchés directs auprès des industriels en Inde, au Brésil et au Vietnam ; l'assurance d'un prix bord champ élevé aux producteurs.

L'interprofession a été finalement mise en place le 12 décembre 2007 sous l'appellation de l'INTERCAJOU. C'est elle qui fixe désormais le prix bord champ du kg d'anacarde au début de chaque campagne. Ce prix évolue en fonction du prix au kg sur le marché international.

1.2.3. Orientations stratégiques et environnement institutionnel

1.2.3.1. Orientations stratégiques

Compte tenu de l'engouement suscité par la filière anacarde et des problèmes liés à la filière coton dus à une baisse des revenus, l'État de Côte d'Ivoire doit organiser la filière anacarde. En effet ce sont les producteurs de coton qui produisent aussi l'anacarde. Pour une bonne cohésion sociale et pour lutter contre les disparités régionales, cette filière retient de plus en plus l'attention des pouvoirs publics. Cependant les décisions prises au sommet de l'État ne semblent pas toujours satisfaire les producteurs qui sont le principal maillon de cette filière.

La Côte d'Ivoire, pour assurer le développement durable et global de la filière, dispose des centres de recherche et d'encadrement qui peuvent accompagner les planteurs dans leur organisation.

Le CNRA (Centre National de Recherche Agronomique) devra mettre en place un programme d'évaluation du matériel végétal afin de sélectionner les variétés à haut rendement. L'exemple du Brésil est à suivre car à travers son centre de recherche EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária et qui signifie Entreprise brésilienne de recherche agronomique et d'élevage), il est arrivé une sélection de variétés qui ont des rendements de production de 5 tonnes/ha.

L'ANADER (Agence d'Appui au Développement Rural), devra vulgariser ces recherches en encadrant les planteurs. Non seulement l'encadrement de l'ANADER permettra d'améliorer les rendements de production par l'entretien des parcelles, mais aussi de former les planteurs à la pratique des cultures intercalaires telles que l'arachide, le maïs l'igname, le manioc, le soja etc.

Dans la valorisation des co-produits tels que la pomme de cajou qui est 5 à 9 fois le poids de la noix, les structures de recherches comme I2T (Institut de Technologie Tropical) et le DFR-GCAA de L'INP-HB (Département de Formation et de Recherche Génie Chimique et Agro-Alimentaire de l'Institut Polytechnique Félix Houphouët-Boigny) doivent former les producteurs aux techniques de transformation de cette denrée.

Il est important d'installer des unités de décortilage dans les zones de production. Cette initiative doit être prise pour deux raisons majeures. La première est que l'avantage de décortiquer les noix en Côte d'Ivoire permet d'obtenir un produit directement vendable en Europe et aux États Unis d'Amérique (USA), alors que les noix brutes sont expédiées en Inde où elles retournent en partie en Europe et aux USA après décortilage. Ce détour et les commissions intermédiaires ainsi engendrées sont un manque à gagner pour la Côte d'Ivoire. La deuxième raison est que ce sont les acheteurs indiens qui payent les 90% de la production

ivoirienne et le jour où l'Inde va assurer son autosuffisance en noix brutes, il n'aura plus besoin des noix ivoiriennes (Soro 2002).

Pour ne pas rester en marge de cette croissance, il est question aujourd'hui de créer environ 120 unités de moyenne transformation (2 500 tonnes/an/unité) pour décortiquer toute la production ivoirienne. Cette initiative doit être prise par les autorités politiques ivoiriennes en encourageant les investisseurs locaux et étrangers à s'installer. Cela permettra d'une part à la Côte d'Ivoire de créer ses propres agro-industries et de sortir de sa position de pourvoyeur de noix brutes pour se positionner comme fournisseur d'amandes avec création d'environ trente six mille emplois directs et cinquante mille emplois indirects et d'autre part, de conquérir un marché de plus de 300 milliards de francs CFA (Soro 2002).

Les producteurs pour le renouvellement des plantations, doivent pouvoir bénéficier des prêts bancaires ou d'une subvention de l'État et d'un encadrement par les structures mentionnées plus haut. En effet, les anciennes plantations qui ont été faites dans l'optique de la reforestation sont vieilles. Pour garder le même dynamisme de croissance un renouvellement permanent s'avère nécessaire. L'État doit donc mettre en place un mécanisme favorisant le renouvellement de ces plantations. Cette aide peut être une subvention des planteurs comme dans le cas du coton ou la mise en place d'une banque agricole qui pourra faire des prêts aux planteurs à un faible taux d'intérêt.

1.2.3.2. Environnement institutionnel

La survie d'une filière passe par son organisation et la coordination des activités des différents acteurs de cette filière. Concernant la filière anacarde en Côte d'Ivoire, c'est plutôt l'inorganisation et l'absence de coordination des opérateurs (producteurs, exportateurs et transformateurs) qui sont constatées. Cela se traduit par la variation des prix au kg au cours d'une même campagne. Cette variation est due au fait que seuls les exportateurs imposent le prix. Ce prix est fixé principalement par les acheteurs indiens. Ceux-ci profitent du fait qu'il n'existe pas une charte de qualité homogène appréciant les paramètres de la qualité de l'anacarde. Ils ont leurs propres critères qu'ils imposent et le plus souvent ils s'arrangent par dévaloriser les produits afin de maintenir les prix à un niveau bas. Ils envoient leurs propres agents de contrôle, alors qu'il existe deux sociétés qui opèrent dans le contrôle qualité et de la certification en Côte d'Ivoire.

Donc pour lutter contre cette fraude, les opérateurs doivent définir un environnement institutionnel dans lequel les règles sont fixées. Ainsi les différentes normes de qualité

seraient définies de façon concertée et participative par les opérateurs (producteurs et acheteurs) sous l'arbitrage de l'État.

Constatant tout ce dysfonctionnement, l'État doit donc définir un cadre institutionnel pour éviter tout ce désordre. Ainsi les analyses de qualité seront faites par l'une des deux structures existantes : le bureau Veritas et la SGS (Société Générale de Surveillance). Toute contestation devra être entérinée par une contre expertise.

Le fait marquant au niveau de cette filière est la non soumission des acheteurs étrangers (surtout indiens) aux mêmes taxes d'impôts. Ceux-ci sont moins imposés que les acheteurs locaux. Non seulement la taxe des acheteurs locaux est élevée mais les crédits octroyés auprès des banques locales sont à un taux d'intérêt élevé (environ 19%), alors que celui des acheteurs indiens est bas (environ 4%). L'État doit également harmoniser les taxes pour que les acheteurs locaux ne soient pas lésés mais aussi assouplir le mécanisme d'octroi des crédits en diminuant le taux d'intérêt.

Enfin, l'état doit encourager les investisseurs privés qui désirent transformer l'anacarde sur place en assouplissant l'impôt.

1.2.4. Potentialité de transformation

L'un des handicaps majeurs de la filière anacarde est la non transformation de cette denrée. Moins de 5% de la production est transformée sur place. Après analyse, il ressort que cette faible industrialisation est due à deux contraintes majeures (Diabaté 2002).

La première contrainte est d'ordre financière. Les opérateurs en effet, ne parviennent pas à obtenir des financements bancaires pour l'implantation d'usines. Le délai d'instruction des dossiers est généralement long pour les investisseurs et les critères d'éligibilité des projets privés auprès des banques commerciales sont contraignants et inadaptés (Diabaté 2002; Zuritz *et al.* 2005). En effet, ils doivent apporter une caution bancaire de 75 à 100% du montant demandé en plus de 40% en fonds propres qu'ils doivent avoir. Quant à la banque mondiale, compte tenu des échecs des premières expériences d'industrialisation, elle entretient des préjugés quant à la viabilité des unités de transformation de noix de cajou en Afrique. En effet, les nombreux échecs dus au choix des technologies inadaptées ont alimenté les doutes sur la capacité de gestion des promoteurs africains à investir de façon rentable dans la transformation de la noix de cajou.

La deuxième contrainte est d'ordre institutionnel. Certaines dispositions fiscales du code des investissements en Côte d'Ivoire surtout celles relatives au montant du coût des équipements importés ne favorisent pas l'industrialisation de la filière anacarde. En effet, le montant des

investissements pour les unités traitant environ 2 500 tonnes de noix brutes par an n'atteint pas le minimum exigé pour bénéficier des exonérations prévues dans le code des investissements (Diabaté 2002).

Pour développer l'industrialisation de la filière cajou, l'État doit s'engager auprès des banques commerciales pour une réduction des cautions bancaires à apporter et aussi faire des aménagements dans le code des investissements. Ces aménagements porteront sur la réduction des montants du coût des équipements importés ouvrant droit à des réductions et à des exonérations des taxes. Cela favorisera l'installation d'investisseurs locaux et étrangers car la matière première est disponible (330 000 tonnes/an).

La maîtrise de la technologie appliquée est très importante dans la filière anacarde. En effet cette filière emploie beaucoup d'ouvriers (500 personnes pour une unité de 2 500 tonnes/an). La masse salariale est donc importante et il faut une optimisation de la production. Cette optimisation est possible si le personnel employé est bien formé. C'est le point fort des industries indiennes et brésiliennes où le personnel féminin est très bien formé aux techniques du décorticage des noix de cajou et d'émondage des amandes.

L'exemple de l'entreprise CIONE (Companhia Industrial de Óleos do NordEst) au Brésil dans l'État du Cearà doit inspirer les investisseurs ivoiriens. Cette entreprise créée en 1963 avec une production annuelle de moins de 100 tonnes transforme aujourd'hui entre 25 000 et 30 000 tonnes par an. Elle est la plus grande usine au monde de transformation de noix de cajou. Elle emploie plus de 8 000 personnes en saison de cajou.

Enfin, la valorisation de la pomme de cajou, co-produit de la noix, contribuera à stabiliser l'exploitation des anacardiens. En effet la pomme de cajou est 5 à 10 fois le poids de la noix. Avec la production ivoirienne qui est de 330 000 tonnes de noix de cajou, cela correspond à plus de 3 millions de tonnes de pommes de cajou. La quasi-totalité de cette production est perdue sur les lieux de récolte car la pomme de cajou n'est pas exploitée industriellement en Côte d'Ivoire. Cette matière première présente pourtant un fort potentiel nutritionnel : elle est très riche en vitamine C, en caroténoïdes, en composés polyphénoliques, en sucres et en éléments minéraux indispensables à l'alimentation humaine. La principale voie de valorisation qu'il est pertinent d'envisager est la transformation en jus à cause de sa richesse en eau (80 à 90%) et en sucres (10 à 12%). Elle peut servir à faire aussi des confitures, des conserves au sirop, des pâtes de fruits, des gelées, des fruits confits, du vin, de l'alcool, du vinaigre etc. (Lautié *et al.* 2001).

La filière anacarde en Côte d'Ivoire est en plein essor. Cependant la non organisation des planteurs en structure professionnelle se traduit par toutes sortes de spéculation par les

intermédiaires. De même l'insuffisance d'organisation des différents opérateurs (planteurs, exportateurs et transformateurs) de la filière ne favorise pas la résolution concertée des problèmes d'intérêt communs. Les différentes structures mises en place doivent travailler en synergie afin de donner un nouveau souffle à cette filière qui peut participer à sortir la Côte d'Ivoire de la crise, car le développement est toujours précurseur de la paix. Enfin la mise en place de cadre réglementaire et institutionnel permettra d'encourager les investisseurs de la filière par la création d'unités de transformation de noix de cajou génératrices de revenus. Cela favorisera aussi la valorisation de la pomme de cajou.

I.3. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de séparation qui utilisent une membrane, barrière sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La force de transfert peut être un gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique. Les techniques membranaires à gradient de pression sont : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (Tableau 4). Le point commun à ces techniques est la vitesse de passage du liquide à traiter qui est parallèle à la membrane. La fraction traversant la membrane est appelée perméat, tandis que celle retenue par la membrane est appelée rétentat.

Tableau 4 : Quelques caractéristiques des procédés membranaires.

| Procédés | Origine de la sélectivité | Taille des Pores (nm) | Seuil de coupure kDa | Gamme de Pression (bar) | Espèces retenues | Consommation énergétique (kWh.m ⁻³) |
|-----------------------|---|-----------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|---|
| Micro filtration (MF) | Différence de taille entre les molécules ou les particules à séparer | 100 à 10000 | | 0,5 - 3 | Particules, micro-organismes | 1 - 10 |
| Ultra-filtration (UF) | Différence de taille et de charge entre les molécules ou les particules à séparer | 2 – 100 | 1 - 300 | 1 - 10 | Macro-molécules et virus | 1 - 10 |
| Nano-filtration (NF) | | < 2 | 0,2 - 1 | 5- 30 | Sucres, acides aminés, etc. | 5 - 50 |
| Osmose Inverse (OI) | Différence de solubilité et de diffusion dans la membrane des molécules à séparer | Membrane dense | < 0,2 | 15 - 60 | Sels | 10 - 200 |

1.3.1. Généralités et caractéristiques sur les membranes et les modules

Une membrane est caractérisée par sa perméabilité, sa sélectivité et sa résistance.

La sélectivité (efficacité de la séparation) est fonction du seuil de coupure de la membrane ou du diamètre de pore. Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire des molécules retenues à 90% par la membrane dans les conditions opératoires données. Il s'exprime en Dalton. Ce terme est utilisé pour l'ultrafiltration et la nanofiltration. Quant à la microfiltration, c'est plutôt le terme de diamètre de pore qui est retenu. Il donne en effet, un équivalent de la taille de pore de la membrane, permettant ainsi d'estimer si les particules visées, vont être retenues ou non. La sélectivité de la séparation réalisée par la membrane sera d'autant meilleure que la zone de coupure sera étroite.

La perméabilité (densité de flux) rend compte de la productivité de la membrane. Souvent perméabilité et sélectivité sont difficiles à concilier. Par exemple, lors de certains essais d'OI pour la concentration du jus de pomme et d'orange, il a été démontré que seules les membranes en acétate de cellulose médiocrement perméables permettent une bonne rétention des arômes (Aguiar *et al.* ; Vaillant 2000).

Enfin, la résistance de la membrane, est caractérisée par sa tenue vis-à-vis des agressions chimiques, thermiques et mécaniques. La tenue chimique correspond à l'aptitude d'une membrane à supporter les opérations de nettoyage et de stérilisation. En particulier elle doit être neutre vis-à-vis des solvants usuels et supporter une zone de pH étendue. La tenue thermique est liée à la zone de températures de travail. Enfin, la tenue mécanique permet de résister à des pressions relativement élevées.

1.3.1.1. Matériaux membranaires

Il existe trois types de membranes : les membranes cellulosiques, les membranes en polymères organiques et les membranes minérales. Pour augmenter le flux, il faut réduire l'épaisseur de la couche semi-perméable, car pour un seuil de coupure donné, il n'est pas possible de jouer sur la porosité de la membrane. Pour obtenir des membranes présentant une bonne résistance mécanique en ayant la couche la plus fine possible, il a été conçu des membranes asymétriques constituées d'une couche semi-perméable extrêmement fine soutenue par une couche plus poreuse assurant la résistance mécanique.

Membranes cellulosiques

Ce sont les premiers types de membranes fabriquées. L'acétate de cellulose permet d'obtenir des membranes à très haute perméabilité et très sélectives. Leur utilisation est cependant limitée à des températures de l'ordre de 30 à 50°C et des pH de 3 à 8. En effet, l'acétate de cellulose est sensible à l'hydrolyse chimique et il peut être dégradé par certains micro-organismes. Ces membranes disponibles couvrent les domaines de l'UF et l'OI et résistent à des pressions pouvant aller jusqu'à 60 – 70 bar.

Membranes en polymères organiques

La résistance thermique et chimique de ces membranes dépend du polymère utilisé. Ainsi les polymères les plus couramment utilisés sont les polysulfones, les polyacrylonitriles et les polyamides aromatiques. Quant à la résistance aux solvants organiques et au chlore, elle doit être vérifiée auprès du constructeur.

Membranes minérales

Elles sont apparues plus récemment sur le marché. Elles existent sous forme tubulaire monocanal ou multicanaux et sous forme plane. Différents matériaux sont utilisés pour leur fabrication et les diamètres de pores disponibles permettent la microfiltration et l'ultrafiltration. Ces membranes sont systématiquement asymétriques. La couche filtrante est le plus souvent constituée d'oxyde métallique (céramique) : alumine (Al_2O_3), zircone (ZrO_2), oxyde de titane (TiO_2). Cette couche filtrante est apposée sur un support macroporeux qui assure la tenue mécanique et qui est constituée soit de carbone (graphite) soit de céramiques. Ces membranes sont stérilisables à la vapeur (130°C maximum) et supportent des pH de 1 à 14.

1.3.1.2. Géométrie des membranes

Quatre géométries de membranes sont disponibles sur le marché : tubulaire, spirale, plane et fibres creuses.

Modules tubulaires

Ces modules sont constitués d'un faisceau de membranes tubulaires parallèles. Le liquide à traiter circule à l'intérieur des tubes pendant que le perméat s'écoule à travers le poreux et est recueilli dans un second tube concentrique. Ces modules présentent l'avantage d'être facilement démontables, donc faciles à nettoyer. Ils contiennent cependant un volume mort

élevé ce qui agit sur le fonctionnement et augmente aussi la quantité de produit utilisé aussi bien pour les essais que pour le nettoyage. Ces modules sont les mieux adaptés aux membranes en céramiques.

Modules plans

Ces modules dérivent de la technologie des filtres-presses. Le montage peut être horizontal (cas des pilotes de laboratoire et d'unités semi-industrielles) ou vertical (cas des unités industrielles). Les membranes sont empilées en mille-feuilles séparés par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.

Les modules plans présentent un rapport surface sur volume très favorable et sont peu encombrants. Les volumes morts sont faibles et les canaux de circulation sont très étroits. Ils permettent de plus un démontage rapide.

Modules spirales

Les modules en spirales sont constitués à partir de membranes organiques planes enroulées autour d'un tube permettant de recueillir le perméat. Cette disposition permet d'obtenir ainsi un cylindre multicouches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

Ces modules présentent une forte compacité et un faible volume mort mais ils sont sujets au colmatage.

Modules capillaires et fibres creuses

La membrane se présente dans ces modules, sous forme de tubes très fins avec un diamètre intérieur inférieur ou proche du millimètre. Ces modules sont bien adaptés aux traitements des produits peu visqueux particulièrement pour les traitements d'eau. Leur volume mort est faible et ils permettent d'obtenir de très grandes surfaces de membranes pour un faible encombrement.

1.3.2. Paramètres influençant le flux de perméat

Plusieurs paramètres influencent généralement la densité du flux du perméat (J_p). Ces paramètres peuvent être intrinsèques (liés à la matière première) ou extrinsèques (liés aux conditions expérimentales). Les paramètres extrinsèques sont : la température de filtration, la vitesse tangentielle, la pression transmembranaire (P_{tm}) et le facteur de réduction volumique (FRV).

Une augmentation de P_{tm} influence J_p de manière assez variable et complexe. Quant à la vitesse tangentielle, elle a toujours un effet positif sur J_p . En effet elle 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 la viscosité. La température va jouer un rôle très important dans le phénomène de colmatage. Enfin l'augmentation du facteur de réduction volumique (FRV), a un effet négatif sur J_p . L'influence de ces paramètres est schématisée figure 9.

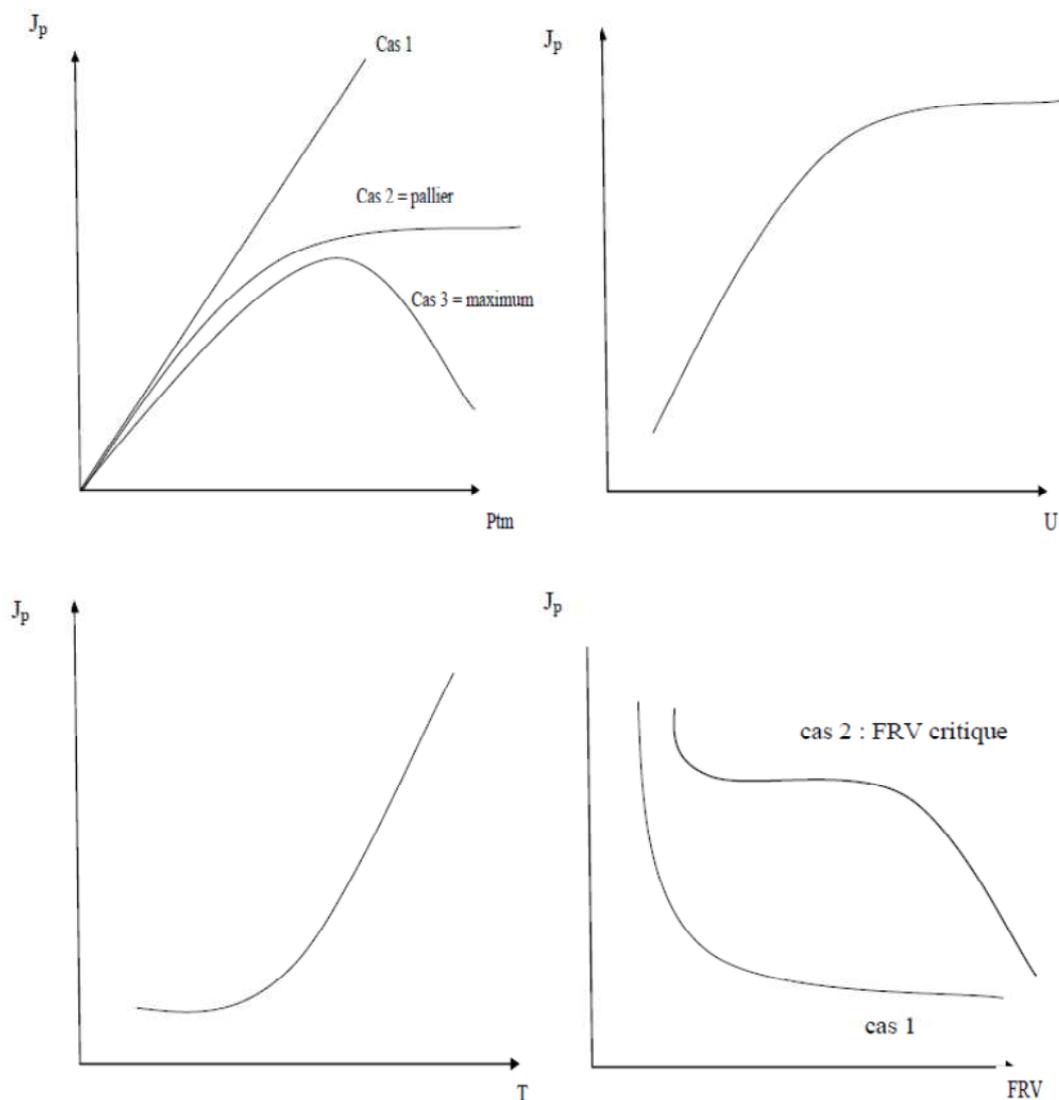


Figure 9 : Influence des paramètres opératoires sur la densité de flux de perméat (J_p) lors de la filtration tangentielle de jus de fruit : pression transmembranaire (P_{tm}), vitesse tangentielle (U), température (T) et facteur de réduction volumique (FRV).

Les paramètres intrinsèques concernent essentiellement la viscosité du fluide, la charge en particules de la suspension et les caractéristiques des particules retenues par la membrane. Ces paramètres dépendent des composés insolubles et solubles contenus dans le fluide. Les composés insolubles sont constitués des fragments des membranes cellulaires des fruits dont la taille est fonction de la méthode d'extraction du jus. Quand aux composés solubles, ils sont constitués de sucres, de composés pectiques solubles, de protéines solubles, de polyphénols, de colloïdes et de minéraux. Ces composés (solubles ou insolubles) sont susceptibles de colmater les pores des membranes et par conséquent de diminuer la densité du flux du perméat (Tableau 5).

Tableau 5 : Composés solubles potentiellement colmatants présents dans les jus de fruits et leur contribution au colmatage.

| Composés susceptibles d'intervenir dans le colmatage | Contribution au colmatage | | | Références |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| | Interaction physique avec la membrane | Interaction chimique avec la membrane | Interaction chimique entre composés | |
| Sucres | Non | Non | Indirecte en présence de pectine | (Ulbricht <i>et al.</i> 2009) |
| Composés Pectiques | Importante à cause de la texture gel | Probable | Gel en présence de sucre et acide | (Riedl <i>et al.</i> 1998; Jimenez-Lopez <i>et al.</i> 2008) |
| Cellulose ou hémicellulose | Importante | Non | Non | (Vaillant <i>et al.</i> 1999; Yu and Lencki 2004) |
| Protéines | Non | Probable | En présence de tannins | (Almandoz <i>et al.</i> 2010) |
| Tanins, polyphénols | Non | Possible | En présence de protéines | (Vernhet <i>et al.</i> 2003) |
| Colloïdes | Importante | Non | Non | (Bowen and Jenner 1995; Rayess <i>et al.</i> 2011) |
| Minéraux | Non | Non | Indirecte, gel pectique (ions bivalents) | (Blanpain and Lalande 1997; Gan 2001; Jimenez-Lopez <i>et al.</i> 2008) |

1.3.3. Microfiltration tangentielle

1.3.3.1. Définition et principe

La microfiltration tangentielle (MFT) est définie comme un procédé de séparation solide-liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Ce procédé appliqué au jus de fruit permet la rétention des particules solides en suspension et des microorganismes.

La séparation est effectuée sous l'effet d'un gradient de pression, grâce à la membrane (Figure 10).

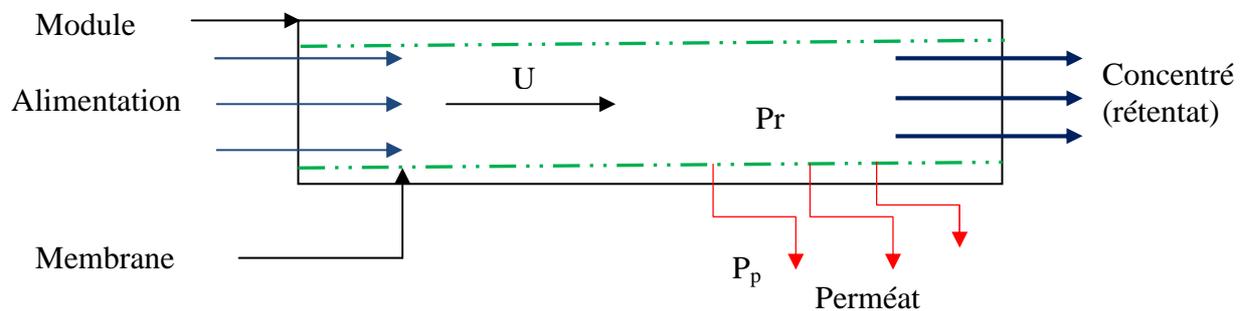


Figure 10 : Schéma de principe de la microfiltration tangentielle.

(U : vitesse tangentielle, P_r : pression du rétentat, P_p : pression du perméat,).

1.3.3.2. Intérêt de la microfiltration tangentielle

La MFT est de plus en plus utilisée pour clarifier et stabiliser à froid les produits thermosensibles ou contenant des molécules actives. Elle est ainsi utilisée pour clarifier les jus de fruits notamment les jus de pomme, de raisin, d'ananas, de mandarine, de mûre de Castille, de fruit de la passion, de poire et d'agrumes (Vaillant *et al.* 1999; Carneiro *et al.* 2002; Cho *et al.* 2003; Cisse *et al.* 2005; Vaillant *et al.* 2005; Cisse *et al.* 2011).

Elle est une alternative intéressante à la décantation avec adjuvant de filtration car elle permet de raccourcir considérablement la durée des opérations et de limiter les temps de séjour en cuve. Elle permet également de mieux maîtriser la taille des composés retenus en fonction du diamètre de pore utilisé (Jiraratananon *et al.* 1998; Carneiro *et al.* 2002; Matta *et al.* 2004; Cisse *et al.* 2005; Cissé 2007; Vincze *et al.* 2007; Kozák *et al.* 2008; Vaillant *et al.* 2008; Cisse *et al.* 2011). Ainsi elle permet de retenir totalement ou partiellement, selon la taille des pores, les microorganismes, les agrégats protéiques, et certains composés aromatiques liés à la fraction insoluble présents dans les fluides traités (Vaillant *et al.* 1999; Xu *et al.* 2002; Yu and Lencki 2004; Vaillant *et al.* 2005; Ushikubo *et al.* 2007; Vera *et al.* 2009).

1.3.3.3. Membrane

La densité de flux de perméat (J_p) et la qualité du jus clarifié sont deux paramètres essentiels pour le choix d'une membrane en MFT. En effet une J_p élevée 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 (Cissé 2007). Pour la sélection d'une

membrane, les facteurs à considérer sont la configuration, le matériau, le diamètre de pore et le coût économique incluant l'achat et le fonctionnement.

Matériaux et géométrie

Pour le traitement des jus de fruits pulpeux, tous les types de membranes ont été pratiquement utilisés : organiques et minérales, planes, tubulaires et fibres creuses (Vaillant 2000; Cissé 2007). Pour éviter de boucher les pores membranaires avec la pulpe, ceux-ci doivent avoir un diamètre supérieur à la taille moyenne des colloïdes en suspension. Toutes les configurations de membranes peuvent être utilisées si et seulement si une grande partie des SIS (solides insolubles en suspension) est éliminée par divers pré-traitements tels que la liquéfaction enzymatique.

Les membranes minérales (inorganiques) sont les plus appropriées pour le traitement des jus pulpeux au plan industriel (Vaillant 2000; Abreu *et al.* 2005; Cissé 2007). Grâce à leur résistance physico-chimique, elles supportent des cycles de nettoyage intensifs (pH extrêmes et températures élevées). Leur durée de vie (plusieurs années en utilisation continue) conduit aussi à des coûts d'entretien et de remplacement relativement faibles. Enfin, leur robustesse les rend également compatibles avec les systèmes de décolmatage à contre courant.

Diamètre des pores

Contrairement au choix du type des membranes, aucun consensus n'est noté pour la sélection du diamètre de pore qui a aussi des effets sur le flux et la qualité des jus clarifiés sur membrane.

En absence de traitements enzymatiques, une couche de colmatage à porosité très fine, constituée principalement par les substances pectiques, peut se former à la surface de la membrane. Celle-ci peut devenir une membrane d'ultrafiltration avec un pouvoir de rétention indépendant de la taille réelle des pores. Les flux induits sont alors relativement faibles et indépendants du seuil de coupure ou du diamètre de pore de la membrane.

Quant au jus traité avec des enzymes avant la filtration, la situation semble différente. Dans ce cas, les J_p semblent augmenter en fonction du diamètre de pore. C'est le cas par exemple des jus d'ananas et de mosambi (Vaillant *et al.* 2001; Carneiro *et al.* 2002; Rai *et al.* 2007; Vaillant *et al.* 2008; Nandi *et al.* 2009; Sarkar *et al.* 2009; Laorko *et al.* 2011; Nandi *et al.* 2011). Par contre dans certains cas, un diamètre de pore plus faible induit de meilleures performances pour des jus préalablement enzymés. Par exemple, sur du jus de pomme, une

membrane de 0,02 μm donne de meilleurs résultats qu'une membrane de 0,2 μm (Fukumoto *et al.* 1998; Girard and Fukumoto 1999).

1.3.4. Ultrafiltration

1.3.4.1. Définition et principe

L'UF est définie comme étant un tamisage moléculaire obéissant aux lois de la filtration. En principe, la MFT permet de réaliser une séparation solide – liquide tandis que l'UF permet de séparer des molécules dissoutes dans un milieu homogène. Toutefois, la limite entre ces deux techniques est parfois sujette à caution.

Industriellement ce procédé est utilisé pour la concentration à moindre coût énergétique de solutions macromoléculaires (protéines, polyosides, polyphénols condensés).

L'UF utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 2 et 100 nm. Par filtration sous l'effet d'une différence de pression, entre les deux compartiments, de telles membranes laissent passer les petites molécules et arrêtent les molécules de masse moléculaire élevée.

1.3.4.2. Caractéristiques des membranes d'ultrafiltration

En plus des caractéristiques structurales, deux paramètres caractérisent la membrane d'ultrafiltration. Ce sont la perméabilité et le seuil de coupure. Le seuil de coupure indique la taille à partir de laquelle les molécules seront entièrement retenues, contrairement à la MFT où il est question du diamètre de pores. Quelques caractéristiques de membrane d'UF sont mentionnées dans le tableau 6. L'UF est très utilisée dans l'industrie laitière (Yan *et al.* 1979; Kosikowski 1985; Rajagopalan and Cheryan 1991; James *et al.* 2003; Govindasamy-Lucey *et al.* 2004; Benfeldt 2006; Havea 2006; Kelly 2011) pour concentrer le lait et traiter aussi le lactosérum. Elle est aussi utilisée dans l'industrie des jus de fruits (Bailey *et al.* 2000; de Bruijn *et al.* 2003; Cassano *et al.* 2007; Cassano and Drioli 2007; Cassano *et al.* 2009) pour concentrer les jus de fruits thermosensibles.

Tableau 6 : Caractéristiques de quelques membranes d'ultrafiltration
(Zuritz *et al.* 2005).

| Fabricant | Désignation | Type de Membrane | Seuil de Coupure (kDa) | Perméabilité à l'eau* (Kg.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹) |
|----------------|-------------|------------------|------------------------|---|
| GE Osmonics | GH | - | 1 | 6 (0,4) ^a |
| | GK | | 2 | 10 (0,7) ^a |
| | GE | Polyamide | 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 | (5) ^c |

*mesurée à 35°C, valeur 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

1.3.5. Nanofiltration

1.3.5.1. Définition et principe

La nanofiltration est définie comme étant un procédé baromembranaire qui retient les molécules et particules dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre (Koschuh *et al.* 2005; Cuartas-Uribe *et al.* 2010; Cissé *et al.* 2011). C'est une technique de séparation récente dont le champ d'application se situe entre l'UF et l'OI. Elle se différencie néanmoins de ces deux procédés par la mise en œuvre de nouvelles membranes. Elles possèdent leurs propres caractéristiques car dans la plupart des cas, elles portent des charges ioniques superficielles (Cissé 2010). Elles présentent une structure microporeuse avec des pores de diamètre inférieur à 2 nm. Les pressions transmembranaires utilisées pour les différentes séparations sont comprises entre 5 et 30 bar (Agenson *et al.* 2003; Liikanen *et al.* 2005; Massot *et al.* 2008; Feng *et al.* 2009; Gomes *et al.* 2010).

1.3.5.2. Mécanismes de transfert des solutés en NF

En NF, le transfert des solutés se fait par solubilisation-diffusion comme en OI et par convection comme en UF. La sélectivité entre les différents solutés va donc être à la fois d'origine chimique (OI) et d'origine physique (UF).

Le transfert par diffusion se fait sous l'action d'un gradient de concentration de part et d'autre de la membrane. Ce transfert ne peut se réaliser que si le soluté est soluble dans la membrane.

Pour chaque soluté, c'est le coefficient de partage entre la membrane et l'eau qui va être le principal paramètre de sélectivité.

Le transfert des solutés peut se faire également par entrainement par le solvant. Ce transfert va être sélectif dans la mesure où la membrane va retenir des solutés dont le diamètre est plus gros que celui des pores. C'est une sélectivité purement physique liée au rapport de la taille des solutés à celle des pores de la membrane.

La sélectivité entre les différents solutés n'est pas la même par les deux mécanismes. En jouant sur les paramètres opératoires, il est possible de privilégier l'un ou l'autre des deux mécanismes, donc de moduler la sélectivité. Les paramètres physiques (pression, flux, etc.) ont une influence sur la convection, tandis que les facteurs chimiques (pH, complexation, concentration, etc.) ont une influence sur la diffusion.

Les flux globaux de soluté sont donc généralement plus importants en NF qu'en OI et les rétentions plus faibles. Les perméabilités des membranes de NF sont ainsi plus grandes que celles des membranes d'OI. De plus comme la rétention n'est que partielle, la différence de pression osmotique $\Delta\pi$ de part et d'autre de la membrane est plus faible. Le flux de solvant est donc beaucoup plus important en NF qu'en OI et il est possible de travailler à des pressions plus faibles tout en gardant un flux de solvant élevé.

1.3.5.3. Membranes de nanofiltration

Une membrane de nanofiltration est composée de l'intérieur vers l'extérieur de trois structures avec des rôles bien distincts. Il s'agit d'abord d'un support macroporeux ayant une bonne résistance mécanique et favorisant des J_p élevées. Ensuite sont superposées une ou plusieurs couches intermédiaires mésoporeuses ou macroporeuses ($d > 50$ nm) qui assurent la liaison entre le support et la couche active. Enfin, la couche active qui permet la séparation par NF, a deux caractéristiques principales : faible épaisseur et diamètres de pores de l'ordre du nanomètre (Figure 11). Les membranes les plus utilisées sont les membranes anisotropes homopolaires formées d'un matériau organique ou minéral.

Les membranes organiques de NF présentent une structure composite. Une couche macroporeuse et anisotrope de 40 à 100 μm est d'abord déposée sur une matrice ; suivie d'une couche active de faible épaisseur. Cette couche active confère à la membrane ses propriétés de transport et de sélectivité. En fonction de la nature du matériau des couches, les membranes organiques ne supportent pas des températures supérieures à 90°C et elles sont susceptibles

d'être utilisées dans un domaine de pH compris entre 2 et 11. Elles sont sensibles aux oxydants, aux solvants organiques et aux composés tensioactifs.

Les membranes minérales de NF ont une structure de base similaire à celle des membranes minérales de MFT et d'UF. Elles sont caractérisées par une couche active dont la structure microporeuse se caractérise par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm. Les couches actives de ces membranes, sont obtenues selon plusieurs techniques (hydrolyse, précipitation, sol-gel, etc.). Elles sont préparées généralement à base d'oxydes métalliques. En fonction du pH les membranes minérales de NF vont se comporter comme des membranes échangeuses d'anions ou de cations avec une bonne tenue en pH et en température.

1.3.5.4. Application de la NF en agroalimentaire

La NF est surtout utilisée dans le traitement des eaux et dans l'industrie laitière (Alkhatim *et al.* 1998; Abdul Hakim 2001; Atra *et al.* 2005; Liikanen *et al.* 2005; Van der Bruggen *et al.* 2005; Benítez *et al.* 2009; Benítez *et al.* 2009; Kaya *et al.* 2009). Dans l'industrie laitière, l'utilisation concerne surtout le traitement des eaux résiduaires et la concentration de lactosérum. Les applications dans le domaine des jus de fruit sont récentes. Elles sont peu nombreuses et elles concernent surtout l'élimination de composés colorés indésirables dans les jus de fruits (Massot *et al.* 2008; Mello *et al.* 2010; Cissé *et al.* 2011; Chhaya *et al.* 2012). Elles sont aussi utilisées pour préconcentrer les jus fruits très sensibles aux traitements thermiques (Hinkova *et al.* 2002; Vincze *et al.* 2007; Massot *et al.* 2008; Walha *et al.* 2009; Cissé *et al.* 2011; Negrão Murakami *et al.* 2011; Chhaya *et al.* 2012)

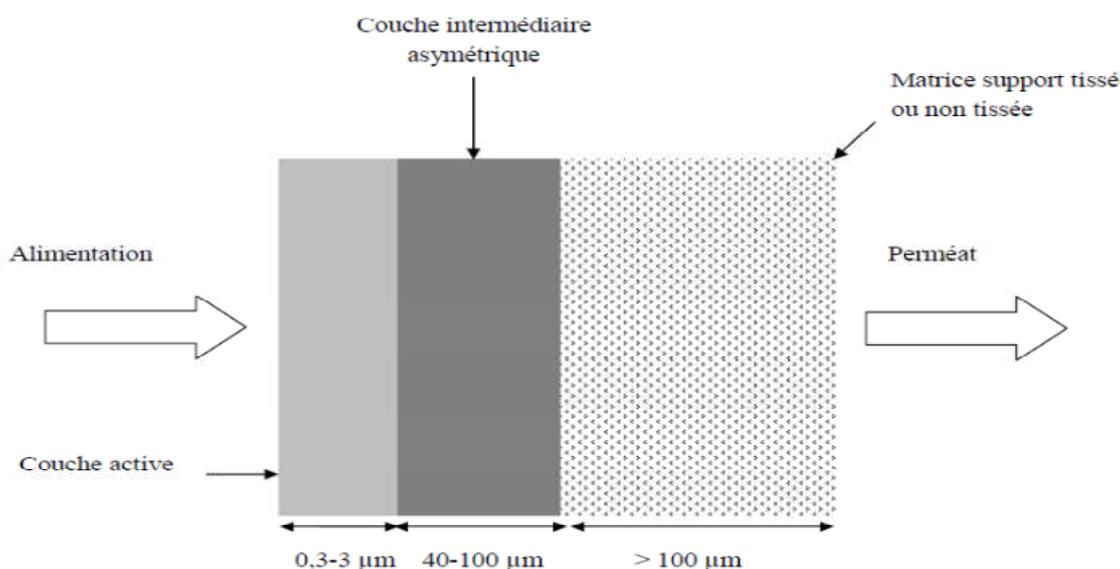


Figure 11 : Représentation schématique de la structure multicouche d'une membrane de NF.

1.3.6. Osmose inverse

1.3.6.1. Définition et principe

L'osmose inverse est un procédé qui permet l'extraction de l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression (Fell 1995; Alvarez *et al.* 1997; Al-haj Ali *et al.* 2009; Sagne *et al.* 2009; Sagne *et al.* 2010). Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (Figure 12).

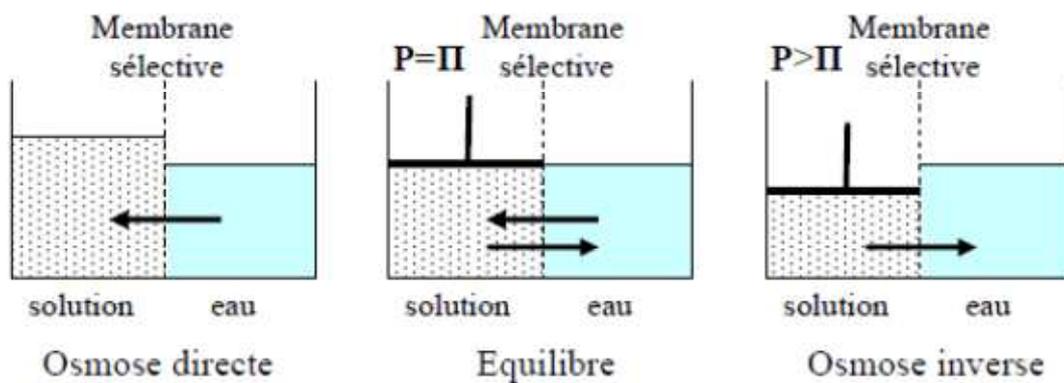


Figure 12 : Principe de l'osmose inverse.

Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution. Lorsque la pression appliquée est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse. Ce phénomène est alors dit osmose inverse. La pression efficace est définie comme étant la pression correspondant à la pression de part et d'autre de la membrane (P_{tm}) diminuée de la différence de la pression osmotique ($\Delta\pi$) de part et d'autre de la membrane.

1.3.6.2. Membranes et modules

Les membranes utilisées en OI sont asymétriques (plusieurs couches d'épaisseur différentes) et composites (plusieurs matériaux différents). Ce procédé a pu se développer grâce à la mise au point de techniques permettant de préparer des films polymères d'épaisseur très faible, sinon, les surfaces membranaires à mettre en œuvre pour avoir un rendement suffisant auraient été gigantesques. Les premières membranes utilisées en OI étaient constituées d'acétate de cellulose asymétrique. Aujourd'hui, la majorité des membranes d'OI ont une couche active constituée de polyamide aromatique déposée sur un support polysulfone sur

polyester. Cette synergie entre les différentes parties de la membrane, présente une meilleure tenue mécanique, chimique et thermique et génère des J_p plus élevées.

Ces membranes sont généralement composées de trois couches. La base (100 μm), est formée d'un matériau inerte type textile tissé ou non, assurant la résistance physique du film. Elle est trop grossière et ne peut pas donc être déposée directement sur la partie active qui est très mince. Généralement c'est le polyester téréphtalique qui est utilisé. Le support (50 μm) est généralement une membrane d'ultrafiltration aux pores plus fins. Il assure la résistance mécanique et sert de liaison entre la base et la couche active. Le plus utilisé est le polysulfone. Enfin la couche active superficielle (0,1 à 0,2 μm) permet la séparation des espèces. Elle est déposée sur le support. Le polymère le plus employé est le polyamide aromatique.

La première étape de la synthèse des membranes consiste à déposer la couche de polysulfone sur la base en polyester. La couche de polyamide est ensuite obtenue par polymérisation interfaciale entre une diamine en solution aqueuse et un chlore d'acyle dans un solvant organique. Cette technique permet d'obtenir une couche très fine et rugueuse (Tang *et al.* 2007; Sagne 2008; Sagne *et al.* 2010).

Du fait de leur nature organique, les membranes d'OI doivent être utilisées dans des conditions assez restreintes. Ainsi, leur résistance chimique, est limitée en fonctionnement à une gamme de pH généralement compris entre 2 et 11, sinon les liaisons amides s'hydrolysent. De plus, les températures maximales de fonctionnement sont de l'ordre de 50°C. Le chlore utilisé comme agent de désinfection doit être limité car il conduit à une halogénéation des noyaux aromatiques porteurs de fonctions amines. Cette réaction provoque une augmentation du flux et une diminution de la rétention en sels. En revanche, le polyamide présente une bonne tenue bactérienne.

Les membranes sont intégrées dans des modules qui leur servent de support mécanique. Ces modules doivent tenir aux fortes pressions (jusqu'à 60 bar) mises en jeu dans le procédé et ils doivent être conçus de manière à minimiser la perte de charge, la polarisation de concentration et l'encrassement. Ils doivent aussi être compacts, faciles à installer et avoir un coût le moins élevé possible. Les modules utilisés en OI sont majoritairement les modules spiralés et les fibres creuses. Ces deux types de modules ont l'avantage d'être compacts et moins chers. Ils présentent aussi de faibles volumes morts et nécessitent une faible consommation énergétique (Matta *et al.* 2004; Massot *et al.* 2008; Sagne *et al.* 2008; Lee *et al.* 2011).

1.3.6.3. Influence des paramètres opératoires

L'idéal dans un procédé d'OI est d'obtenir une J_p et un taux de rétention élevés. Mais souvent, les conditions de fonctionnement ont des effets antagonistes. Ainsi il est à noter que de nombreux paramètres ont des influences, parfois opposées, sur les performances du procédé d'OI.

Pression

La pression de fonctionnement (P_{tm}) doit être supérieure à la pression osmotique. Ainsi (Sridhar *et al.* 2002) ont constaté que pour une pression appliquée inférieure à 8,9 bar, aucun perméat n'est produit lors du traitement d'un effluent d'industrie d'huile végétale. Ainsi, la pression efficace ($P_{tm} - \Delta\pi$) correspond à la pression qui conduit réellement à la production de perméat. Plus cette pression est élevée, plus le flux de perméat est important (Padilla and Tavani 1999; Galambos *et al.* 2004).

De même, le taux de rétention de l'huile végétale augmente lorsque la pression augmente. Ainsi, la DCO du perméat passe de 6,7 mg.L⁻¹ à 2,1 bar à 3,1 mg.L⁻¹ à 6,3 bar. Le taux de rétention augmente de 96,9 à 98,6%. L'augmentation du taux de rétention serait due au fait que lorsque P_{tm} augmente, le flux de solvant augmente proportionnellement tandis que le flux de solutés augmente moins rapidement. La concentration en soluté dans le perméat s'en trouve diminuée et par conséquent le taux de rétention augmente (Padilla and Tavani 1999).

Température

L'augmentation de la température engendre une diminution de la viscosité des solutions et par conséquent une augmentation de J_p . Le taux de rétention diminue. En effet, la diffusivité de l'eau et des solutés augmente avec la température.

Pour une température donnée, le compactage de la membrane est d'autant plus important que la température est élevée. Il est donc important de vérifier que la membrane et le module ont une tenue suffisante à la température de fonctionnement choisie. En général, la température maximale conseillée est de l'ordre de 50°C.

Débit d'alimentation

L'augmentation du débit d'alimentation engendre une augmentation de la vitesse de circulation le long de la membrane. Plus elle est importante, plus les phénomènes de turbulence sont favorisés et plus la polarisation de concentration diminue. La concentration

aux abords de la membrane et le colmatage sont alors moins importants, et la diminution de densité de flux de perméat au cours du temps aussi.

Concentration en soluté

Lorsque la concentration de l'alimentation augmente, la densité de flux diminue. Cela est dû d'une part, au fait que l'augmentation de la concentration engendre une augmentation de la pression osmotique côté rétentat, provoquant ainsi une diminution de la pression efficace. Sans augmentation de P_{tm} pour la contrer, le flux diminue. D'autre part, l'augmentation de concentration peut accentuer le colmatage par gélification ou précipitation des solutés. Cependant, cette tendance n'est pas systématique.

Le taux de rétention peut aussi diminuer lorsque la concentration en soluté augmente. En effet, la diminution de la pression efficace et donc de la J_p engendre une augmentation de la concentration dans le perméat.

Taux de conversion, durée de filtration et FRV

Plus le taux de conversion est élevé, plus le flux diminue, en mode continu. En effet, la concentration côté rétentat augmente avec le taux de conversion. La pression osmotique côté rétentat et le colmatage augmentent aussi. Le même effet est observé en mode discontinu avec une durée de filtration et donc un FRV important. Pour limiter les phénomènes de colmatage, il est intéressant de travailler à bas taux de conversion ou de FRV.

Les paramètres qui ont une influence sur l'augmentation de la J_p sont par ordre d'importance : la pression, la température, le débit et la concentration de l'alimentation.

1.3.6.4. Différentes application de l'OI

L'osmose inverse a été mise en place dans de nombreux cas de traitements des eaux et est de plus en plus utilisée pour le traitement d'effluents industriels. De nos jours, ce procédé est aussi bien utilisé dans les industries agro-alimentaires pour pré-concentrer des solutions thermosensibles. Ainsi, il est utilisé pour la pré-concentration des jus de pomme, d'orange, de raisin (Alvarez *et al.* 1997; García *et al.* 2002; Cassano *et al.* 2003; Gaid and Treal 2007; Belkacem *et al.* 2008; Pap *et al.* 2009) et sur le dessalement des eaux de mer (Bódalo-Santoyo *et al.* 2003; Dababneh and Al-Nimr 2003; Aboabboud and Elmasallati 2007). Quelques différentes utilisations industrielles sont résumées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Quelques exemples d'applications industrielles de l'OI et leurs paramètres de fonctionnement.

| Industrie : Eaux traitées | Utilisation perméat (P) et rétentat (Rs) | Configuration membrane | P_{tm}, T, D_{Re}, pH | Tr | Dp, Jp, Y | Couplage | Référence |
|--|---|--|---|--|--|------------------------|----------------------------------|
| Lixiviats | P : eau de procédé | Module 4040 ; membrane peu colmatante (7 m ²) | 10 bar 25-30°C | Cond : 98,5% | Jp : 15-22 L.h ⁻¹ .m ⁻² | Réacteur à membrane | (Cornelissen <i>et al.</i> 2001) |
| IAA : viande | P : réutilisable Rs : rejet | Module spiralé Filmtec SW30 | | | Y : 32% | NF + OI | (Redondo 2001) |
| Potalité d'eaux souterraines | P : irrigation | 4 modules spiralés, 1 carter Fluid system 4820XR 1 module fibres creuses du pont 8540 SW | 0,83 m ³ .h ⁻¹ | TDS : 98% DCO : 100% DBO : 35% | Dp : 1000 L.h ⁻¹ Y : 48% | Non | (Al-Wazzan <i>et al.</i> 2003) |
| Engrais azotés : condensats d'évaporation | P : refroidissement Rs : réutilisation | 105 modules 8040 (3150 m ²) | 16-48 bar 44 m ³ .h ⁻¹ pH 2-9 | NH ₄ NO ₃ : 99,6% | | Dégazage | (Noworyta <i>et al.</i> 2003) |
| Tannerie | P : rejet | Osmonics 192 HR (1,68m ²) | 13 bar 25°C | C _R : 98,6% | Jp : 0,7 L.h ⁻¹ .m ⁻² | UF + OI | (Padilla and Tavani 1999) |
| IAA : lait condensat d'évaporation | P : réutilisation ou chaudière | Modules spiralés (80 m ²) OI basse pression | 4 bar 1-2 m ³ .h ⁻¹ | DCO : ~ 85% | Jp : 4,3 L.h ⁻¹ .m ⁻² | NF + NF | (Mavrov and Bélières 2000) |
| IAA : rinçage de bouteilles eaux minérales et limonades | P : réutilisation ou chaudière | Modules spiralés (80 m ²) RO basse pression | 4 bar 1-2 m ³ .h ⁻¹ | DCO : 99,1- 97,8% | | NF | (Mavrov and Bélières 2000) |

D_{Re} : débit rétentat ; Tr : taux de rétention ; Y : taux de conversion

I.4. Évaporation osmotique

L'évaporation osmotique est un procédé membranaire développé principalement pour la concentration des liquides thermosensibles (Vaillant *et al.* 2001; Vaillant *et al.* 2005; Alves and Coelho 2006; Cissé *et al.* 2011). Elle a été brevetée pour la première fois par une équipe australienne en 1986 (Vaillant 2000; Cissé 2010). Son principal avantage est sa capacité à concentrer des solutions jusqu'à des teneurs en solutés très élevées à faible température et faible pression. Cela garantit un minimum de dommages thermiques ou mécaniques du produit (Vaillant 2000; Ali *et al.* 2003; Vaillant *et al.* 2005; Cissé 2007; Cissé 2010; Cissé *et al.* 2011). L'évaporation osmotique est un procédé particulièrement intéressant pour compléter ou remplacer d'autres procédés de concentration à basse température comme l'OI ou la pervaporation.

I.4.1. Principes fondamentaux

L'évaporation osmotique est un procédé de séparation membranaire dans lequel une membrane microporeuse hydrophobe sépare deux solutions aqueuses d'activité en eau différentes. Le caractère hydrophobe de la membrane empêche les liquides de pénétrer dans ses pores. La membrane fonctionne comme un film fin d'air ou de vapeur stagnant, piégé entre les deux solutions et dans lequel les composés volatils sont libres de migrer par convection ou diffusion (Shaw *et al.* 2001). Le principe du procédé est schématisé sur la figure 13.

I.4.2. Intérêts et limites du procédé

La concentration par évaporation osmotique présente de nombreux atouts par rapport aux techniques conventionnelles, permettant d'envisager des applications spécifiques notamment dans les domaines agroalimentaire, chimique, cosmétique et pharmaceutique (Kunz *et al.* 1996; Shaw *et al.* 2001; Vaillant *et al.* 2001; Alves *et al.* 2004; Vaillant *et al.* 2005; Cissé *et al.* 2011). Elle permet le rejet de 100% des ions, des macromolécules, des colloïdes, des cellules et des autres solutés non volatils. Elle fonctionne à des gradients de pression quasi nuls. Cela favorise la tenue mécanique des membranes et par conséquent le colmatage de la membrane est faible. La procédure de nettoyage est réduite et la durée de la membrane est plus longue que dans les autres procédés membranaires.

Ce procédé est cependant plus coûteux que les procédés conventionnels (Tableau 8).

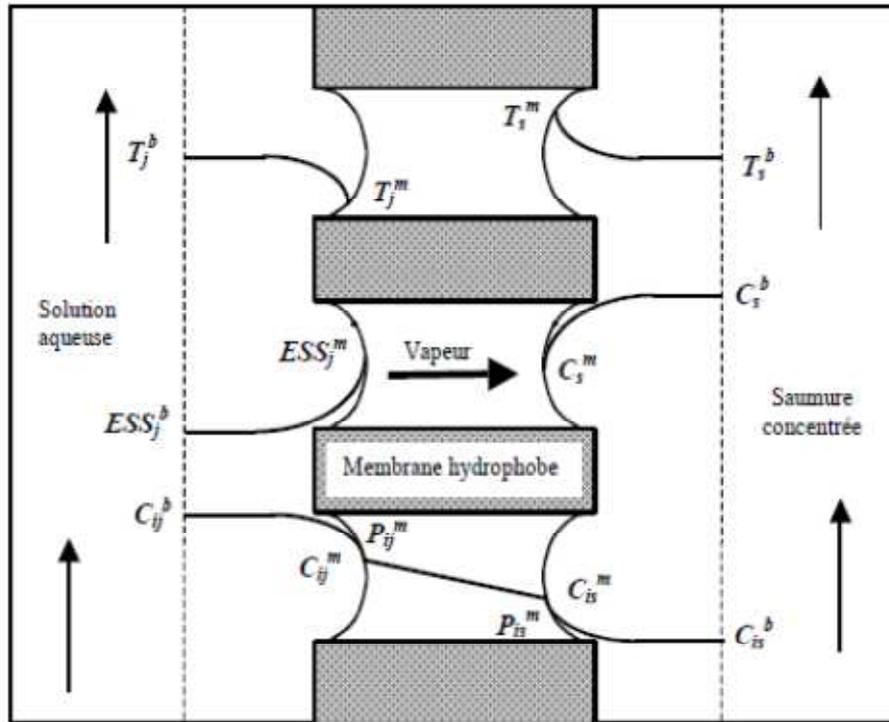


Figure 13 : Représentation schématique des transferts à travers la membrane microporeuse hydrophobe en évaporation osmotique.

ESS : extrait sec soluble ; C : concentration ; i : composé volatil ; j : jus ; s : saumure ;
b : bulk ; m : membrane ; T : température ; P : pression

Tableau 8 : Évaluation économique et qualitative des concentrés obtenus par différents procédés.

| Procédé | ESS (g.100g ⁻¹) | Qualité du Jus obtenu | Coût de fonctionnement | Coût d'investissement |
|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Évaporation thermique | 60 - 70 | Très faible | Élevé | Élevé |
| Cryoconcentration | 30 - 40 | Très élevée | Très élevé | Très élevé |
| Osmose Inverse | 20 - 40 | Très élevée | Faible | Élevé |
| Osmose Directe | 50 | Élevée | Élevé | Élevé |
| Distillation membranaire | 60 - 70 | Élevée | Élevé | Élevé |
| Évaporation osmotique | 60 - 70 | Très élevée | Élevé | Élevé |

1.4.3. Applications

Les applications du procédé d'évaporation osmotique concernent la concentration des jus de fruits. Ainsi, beaucoup d'études ont été réalisées pour optimiser les conditions opératoires du procédé en vue d'applications industrielles. Généralement, les jus sont concentrés après avoir été clarifiés par filtration (Alves *et al.* 2004; Cisse *et al.* 2005; Alves and Coelho 2006; Koroknai *et al.* 2006; Cissé *et al.* 2011). De plus en plus ce procédé est utilisé pour pré-

concentrer des solutions biologiques thermosensibles avant séchage. Cela permet de réduire la consommation énergétique lors du séchage tout en préservant la qualité du produit (Romero *et al.* 2006; Koroknai *et al.* 2008).

Après les premiers travaux réalisés sur la concentration du jus de raisins destiné à la production de vin, les travaux les plus aboutis du procédé d'EO concernent la concentration des jus de fruits tropicaux et d'extraits thermosensibles sur des pilotes industriels (Vaillant *et al.* 2001; Vaillant *et al.* 2005; Alves and Coelho 2006).

Des travaux récents ont été réalisés pour tester la capacité du procédé à concentrer des jus pulpeux. Ces travaux ont démontré la faisabilité de la concentration des jus d'orange et du fruit de la passion par EO. Les analyses sensorielles du concentrat obtenu ont mis en évidence la bonne qualité organoleptique des produits (Shaw *et al.* 2001; Vaillant *et al.* 2001; Vaillant *et al.* 2005).

1.4.4. Membranes d'EO

Les membranes utilisées en EO sont un facteur essentiel pour son fonctionnement. La membrane qui est hydrophobe, doit garantir la séparation des deux phases liquides par une mince couche de gaz emprisonnée dans ses pores. Diverses membranes, planes, tubulaires ou fibres creuses ; adaptées à l'opération sont disponibles sur le marché. Elles sont en général constituées de polymères organiques apolaires de faible énergie de surface. Elles sont constituées de polyoléfines, en particulier le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), ou les perfluorocarbones, essentiellement le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) (Tableau 9).

Afin d'assurer un flux évaporatoire (J_w) important, la membrane doit présenter une résistance aux transferts 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 qui sont plus difficiles à quantifier comme par exemple la tortuosité.

Tableau 9 : Principales caractéristiques des membranes utilisées en EO.

| Membrane (nom commercial) | Matériau | Géométrie | Taille de pore (μm) | δ (μm) | ε (%) | Référence |
|---------------------------|----------|----------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------|--|
| TF 200 | PTFE | Plane | 0,2 | 165 | 60 | (Courel <i>et al.</i> 2001) |
| TF 450 | PTFE | Plane | 0,45 | 178 | 60 | |
| Celgard | PP | Plane | 0,19-0,27 | 25 | - | (Barbe <i>et al.</i> 1998) |
| 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 | (Gostoli 1999) |
| Accurel PP S6/2 | PP | Fibres creuses | 0,2 | 800 | 70 | |
| Tarflen | PTFE | Plane | 0,2 | 60 | 80 | (Tomaszewska <i>et al.</i> 1995; Rodrigues <i>et al.</i> 2004) |
| TF 1000 | PTFE | Plane | 1,0 | 115 | 60 | |
| Accurel | PP | Fibres creuses | 0,5 | 150 | 66 | |
| GVHP | PVDF | Plane | 0,22 | 80 | 75 | (Ortiz-Zárate <i>et al.</i> 1991) |
| FHLP | PTFE | Plane | 0,45 | 130 | 70 | |
| Enka | PP | Plane | 0,1-0,2 | 100-170 | 75 | (Lawson and Lloyd 1997) |
| 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 | (Mansouri and Fane 1999) |
| GVSP | PVDF | Plane | 0,2 | 108 | 80 | |
| UPVP | UHMWPE | Plane | 0,2 | 90 | 80 | |
| Metrical | PP | Plane | 100 | 900 | 55 | (Alves and Coelho 2002) |
| Cogia | PP | Fibres creuses | 0,2 | 800 | 75 | (Vaillant <i>et al.</i> 2001; Cisse <i>et al.</i> 2005) |
| Liqui-cel | PP | Fibres creuses | 0,03 | 30 | 40 | (Cassano <i>et al.</i> 2003; Cassano <i>et al.</i> 2004) |
| TF 200 | PTFE | Plane | 0,2 | 60 | 80 | (Hongvaleerat <i>et al.</i> 2008) |
| Celgard Liquicel | PP | Fibres creuses | 0,3 | 25 | 40 | (Valdés <i>et al.</i> 2009) |

1.4.4.1. Hydrophobicité et mouillabilité de la membrane

En évaporation osmotique, la membrane est utilisée comme un contacteur. Son rôle consiste à séparer essentiellement deux solutions d'activité en eau différentes par l'intermédiaire d'une phase gazeuse (Vaillant *et al.* 2001; Alves and Coelho 2004; Cissé *et al.* 2011). 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 (Vaillant 2000). Ainsi une bonne membrane d'EO est caractérisée par son angle de contact et par la pression d'intrusion.

L'angle de contact permet d'évaluer l'aptitude du liquide à s'étaler sur une surface donnée. En effet, le bon fonctionnement de l'évaporation osmotique nécessite que la surface de la membrane soit suffisamment hydrophobe afin que, ni le liquide d'alimentation, ni la solution osmotique, ne puissent pénétrer dans les pores de la membrane sous l'effet des forces capillaires. L'hydrophobicité de la surface de la membrane est donc décrite par l'angle de contact (θ) qui dépend de son énergie de surface γ_{sv} . (Figure 14). Sur un matériau lisse, homogène et non poreux, l'angle de contact est lié à γ_{sv} par l'équation de Young (équation 1).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{Équation 1})$$

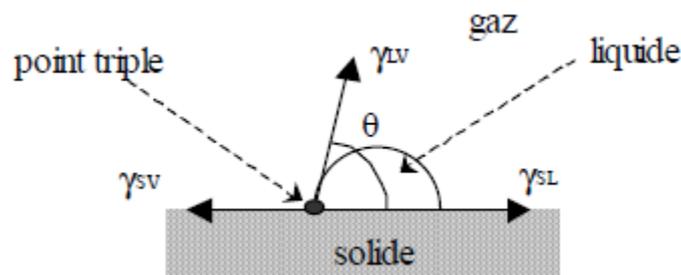


Figure 14 : Angle de contact d'un liquide sur une surface lisse.

avec, γ_{sl} tension interfaciale entre le solide et le liquide et γ_{lv} : tension superficielle du liquide

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.

Quant à la pression d'intrusion, c'est la pression critique au delà de laquelle le liquide pénètre à l'intérieur des pores. Cette pression est définie par l'équation de Laplace (équation 2).

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

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 les pores cylindriques, B prend la valeur de 1, tandis que pour les formes plus tronquées ou plus elliptiques, $B < 1$.

Quelques exemples de pressions d'intrusion de l'eau dans différents types de membranes en PTFE sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Pression d'intrusion (ΔP_{int}) et diamètre de pores (D_p) de différents types de membranes hydrophobes (Ali *et al.* 2003).

| Membrane | ΔP_{int} (kPa) | D_p (μm) |
|----------------|------------------------|-------------------------|
| TF1000 Gelman | 48 | 1,00 |
| TF450 Gelman | 136 | 0,45 |
| TF200 Gelman | 272 | 0,20 |
| FHLP Millipore | 124 | 0,50 |
| FGLP Millipore | 280 | 0,20 |
| GVHP Millipore | 85 | 0,20 |

Pour les membranes courantes, les angles de contact sur eau pure sont généralement compris entre 110 et 130° et ΔP_{int} entre 1 et 3 bar. Des études ont montré que la pression d'intrusion du liquide est inversement proportionnelle au diamètre de pores de la membrane conformément à l'équation de Laplace.

Le bon fonctionnement du contacteur membranaire est directement lié au matériau mais également aux paramètres structurels de la membrane. Ces paramètres jouent aussi un rôle déterminant sur les performances du procédé.

1.4.4.2. Paramètres structurels de la membrane

Les paramètres structurels concernent la porosité, le diamètre de pores, l'épaisseur et la tortuosité.

Porosité

La porosité volumique (ϵ) d'une membrane est définie comme le rapport du volume des pores sur le volume total de la membrane. Elle a un impact considérable sur les densités de flux de

matière à travers la membrane. Plusieurs auteurs (Kimura *et al.* 1987; Schneider *et al.* 1988) ont montré expérimentalement que le flux d'eau est directement corrélé à la porosité. Elle joue également un rôle important au niveau des transferts de chaleur à travers la membrane. L'aptitude de ce transfert est proportionnelle à la conductivité thermique de la membrane utilisée. Cette conductivité peut être calculée en utilisant l'équation 3.

$$K_m^T = \varepsilon K_{mg}^T + (1 - \varepsilon) k_{mp}^T \quad \text{(Équation 3)}$$

La conductivité diminue avec la porosité de la membrane car celle de l'air ($K_{air}^T = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est 6 à 12 fois plus faible que celle des polymères utilisés (Tableau 11).

Tableau 11 : Conductivité thermique des polymères utilisés dans la fabrication de membranes hydrophobes.

| Polymères | PTFE | PP | PE | PS | PC |
|--|------|------|------|------|------|
| Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | 0,26 | 0,19 | 0,30 | 0,17 | 0,25 |

En EO isotherme, les changements de phase qui se produisent aux deux interfaces liquide/gaz de part et d'autre de la membrane, conduisent à une diminution de la température côté solution à concentrer (évaporation) et à une augmentation côté saumure (condensation). Ce phénomène est défavorable au transfert de matière car il diminue la force motrice (ΔP_i). Ce phénomène peut être limité en utilisant une membrane qui conduise bien la chaleur afin de favoriser le transfert de chaleur vers la solution côté jus. En considérant cet aspect, une porosité élevée est donc défavorable dans le cas de l'EO isotherme.

En EO non isotherme, le transfert de chaleur de la solution chaude (côté jus) vers la solution froide (saumure) conduit également à une diminution de la force motrice (ΔP_i). Il est alors nécessaire de limiter ce transfert de chaleur. En conséquence, une porosité élevée est favorable dans le cas de l'EO non isotherme.

Diamètre des pores

Les diamètres de pore des membranes en EO varient entre 0,01 et 1 μm . Leur sélection fait intervenir deux critères antagonistes. En effet, les diamètres de pores de la membrane doivent être assez larges pour faciliter le transfert des composés volatils mais leur diamètre doit être

limité pour éviter la pénétration du liquide dans les pores et le mouillage de la membrane (Lawson and Lloyd 1997).

Les valeurs de diamètre de pore obtenues expérimentalement dépendent beaucoup de la méthode de mesure choisie. L'utilisation d'une valeur moyenne de diamètre est, de plus, soumise à controverse. Plusieurs auteurs ont montré que les diamètres moyens annoncés par les fabricants de membrane sont parfois assez éloignés de ceux mesurés expérimentalement. Pour une même membrane, les valeurs expérimentales varient considérablement d'un auteur à un autre.

Épaisseur

Les épaisseurs des membranes utilisées en évaporation osmotique se situent dans une gamme de 10 à 800 μm . Plusieurs auteurs (Schneider *et al.* 1988; Lawson and Lloyd 1997; Gostoli 1999) ont vérifié que la densité de flux d'eau est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

L'épaisseur de la membrane intervient aussi dans les échanges thermiques entre les solutions au bord de la membrane. Elle est donc un facteur limitant les transferts de matière et de chaleur en EO isotherme. Par contre, une épaisseur plus grande est favorable en termes de limitation des transferts de chaleur en EO non isotherme.

Tortuosité

La tortuosité est définie comme étant le facteur de correction de la forme réelle des pores par rapport à la forme cylindrique droite. Sa détermination est importante car elle permet d'estimer la longueur du chemin parcouru par les solutés dans les pores de la membrane. Des auteurs ont utilisé une corrélation empirique pour estimer la tortuosité de la membrane. Cette corrélation relie la tortuosité (τ) d'une membrane à sa porosité volumique (ϵ) par l'équation 4.

$$\text{Ln}(\tau) = -1,26\epsilon + 1,23 \quad \text{(Équation 4)}$$

Généralement la tortuosité d'une membrane microporeuse varie de 1,5 à 2,5. Cependant, les valeurs de tortuosités mesurées par perméation gazeuse ou ajustées à partir de la perméabilité

expérimentale d'eau sont très variables. Compte tenu de la grande incertitude liée à la mesure de la tortuosité, plusieurs auteurs fixent sa valeur à 2 par défaut.

1.4.5. Solution extractante en EO

Le choix de la solution extractante revêt une grande importance en EO. Cette solution doit présenter plusieurs caractéristiques (Tableau 12).

Tableau 12 : Caractéristiques à considérer dans le choix de la solution extractante en évaporation osmotique.

| Critère | Caractéristiques | Objectif |
|--|----------------------------|--|
| Favorable au transfert d'eau | a_w faible ($\ll 0,8$) | Génération d'une force motrice élevée |
| | $\nu = \mu/\rho$ (faible) | Limitation des phénomènes de polarisation en phase liquide |
| Bon fonctionnement du contacteur membranaire | Tension de surface élevée | Maintien de l'intégrité de la membrane |
| | Volatilité soluté faible | Éviter la contamination du produit à concentrer |
| Compatibilité Industrielle | Prix peu élevé | Coût de fonctionnement faible |
| | Corrosivité faible | Utilisation de matériaux courants (aciers inoxydables) |
| | Stabilité thermique | Possibilité d'envisager une régénération thermique |
| Application Alimentaire | Non toxique | Compatibilité alimentaire en cas de contamination accidentelle |

Les solutions extractantes les plus utilisées (Tableau 13) présentent des solubilités élevées et correspondent le plus souvent aux solutions de chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux. Les sels les plus fréquemment cités dans la littérature sont le chlorure de sodium, de calcium et de potassium. Ces sels sont en effet non toxiques et ont un faible coût. Le chlorure de lithium et le sulfate de magnésium sont aussi utilisés.

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 compte 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. Le chlorure de calcium est la solution extractante la plus utilisée, car elle est la plus efficace.

Des 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. Des études ont été réalisées sur le CaCl_2 , le PG et le glycérol sur une membrane tubulaire de type Accurel PP Q3/2 (Celere and Gostoli 2004). A saturation et dans les mêmes conditions de débit de circulation (40 L.h^{-1}), les flux évaporatoires (J_w) sont respectivement de $1,75 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, $1,2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et $1,05 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour le CaCl_2 , le PG et le glycérol.

La concentration du sel a beaucoup d'influence sur les J_w car elle est directement corrélée à l'activité en eau, à la viscosité et à la masse volumique de la solution. Pour une activité en eau identique, la nature du sel peut ou non avoir une influence sur les J_w selon les conditions opératoires utilisées.

Tableau 13 : Différentes solutions extractantes utilisées en évaporation osmotique et conditions d'utilisation.

| Solution extractante | Conditions opératoires | J_w ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) | Produit traité | Membrane | référence |
|----------------------|--|--|------------------------|--|--|
| NaCl | $T = 25^\circ\text{C}$; $1 \text{ à } 5 \text{ mol.L}^{-1}$; $\omega = 400 \text{ tpm}$ | 0,1 à 0,72 | Eau | Metricel (PP) | (Alves and Coelhoso 2002) |
| | $T = 25^\circ\text{C}$ | 0,5 | Jus d'orange (50% ESS) | Accurel PP Q3/2 (PP) $\delta = 200 \mu\text{m}$ | (Gostoli 1999) |
| | $T = 25^\circ\text{C}$; $X_{\text{se}} = 25\%$ (m/m) | 0,75 | Eau | Accurel PP Q3/2 (PP) (Modules LM 2P 06) | |
| NaCl Glycérol | $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{NaCl/Glycérol} = 0,34$ $X_{\text{se}} = 35 \text{ à } 50\%$ ($\text{m}_{\text{glycérol}}/\text{m}_{\text{eau}}$) ; ($U = 0,82 \text{ m.s}^{-1}$) | 0,65 à 1,5 | Eau | Accurel PP Q3/2 (PP) (Modules LM 2P 06) | (Celere and Gostoli 2004) |
| Glycérol | $T = 25^\circ\text{C}$; $C_{\text{se}} : 3 \text{ à } 5,5 \text{ mol/L}$; $\omega = 400 \text{ tpm}$ | 0,2 à 0,58 | Eau | Metricel (PP) | (Alves and Coelhoso 2002) |
| | $T = 25^\circ\text{C}$; $X_{\text{se}} = 30 \text{ à } 60\%$ (m/m) ($u = 0,58 \text{ m.s}^{-1}$) | 0,4 à 1,2 | Eau | Accurel PP Q3/2 (PP) (Modules LM 2P 06) | (Celere and Gostoli 2004) |
| Propylène glycol | $T = 25^\circ\text{C}$; $X_{\text{se}} = 41 \text{ à } 75\%$ (m/m) $T = 25^\circ\text{C}$; $X_{\text{se}} = 35 \text{ à } 75\%$ (m/m) ($u = 0,58 \text{ m.s}^{-1}$) | 0,68 à 1,3 0,6 à 1,6 | Eau | Accurel PP Q3/2 (PP) $\delta = 200 \mu\text{m}$ (Modules LM 2P 06) | (Gostoli 1999; Celere and Gostoli 2004) |
| MgCl_2 | $T = 35^\circ\text{C}$ $X_{\text{se}} = 30\%$ (m/m) | 1,6 | Eau | Accurel PP Q3/2 (PP) (Modules MD 020 CP 2N) | (Gostoli 1999) |
| CaCl_2 | $T = 25 - 45^\circ\text{C}$; $X_{\text{se}} = 60\%$ (m/m) | 0,4 à 1,5 | Jus d'orange | Cogia PP | (Vaillant <i>et al.</i> 2001; Cisse <i>et al.</i> 2005) |

1.5. LIQUÉFACTION ENZYMATIQUE

Les enzymes utilisées pour la liquéfaction des jus de fruits sont des mélanges enzymatiques commerciaux obtenus par fermentation des bactéries, levures et moisissures. Ces préparations ne sont pas pures. Elles renferment généralement plusieurs activités enzymatiques (Tableau 14) et possèdent des impuretés et autres additifs.

Les hémicellulases, pectinases et cellulases sont utilisées pour dégrader les parois des cellules végétales. Dans la plupart des jus pulpeux, elles sont utilisées pour liquéfier ces jus afin d'augmenter les densités de flux de perméat pendant la microfiltration tangentielle, l'ultrafiltration et la nanofiltration.

Quant à leur mode d'action, les enzymes pectinolytiques agissent au niveau du squelette rhamnogalacturonique des substances pectiques ; tandis que les cellulases qui sont en réalité des systèmes multienzymatiques, dégradent la cellulose native en oligomère ou monomère de glucose.

Plusieurs études ont été réalisées sur la mise en évidence de l'action des enzymes sur les parois de la pomme. Les auteurs font agir différentes enzymes purifiées sur des parois de pommes isolées et débarrassées de la fraction hydrosoluble (Voragen *et al.* 1980; De Vries *et al.* 1982).

Sous l'action des cellulases, ils constatent que les endo-glucanes seules ne permettent de solubiliser que 6% des oses neutres. L'action simultanée des endo-cellulases et d'une exo-cellulase libère 16% d'oses neutre. Si une endopectine-lyase est ajoutée au complexe cellulasique, la solubilisation du glucose atteint 33%.

Quand ils utilisent des pectinases comme l'endo-pectine-lyase d'*Aspergillus niger*, environ 45% des uronides et 7% des oses neutres sont solubilisés. L'association des enzymes pectinolytiques et cellulasique permet de dégrader la paroi avec une synergie maximale. En effet, la solubilisation des solides insolubles en suspension est pratiquement totale lorsqu'un mélange de cellulase (Cx et C1) et des pectinases est utilisé (De Vries *et al.* 1982; Renard *et al.* 1990).

Tableau 14 : Activités enzymatiques en unité enzymatique par mg (UE.mg⁻¹) de quelques préparations enzymatiques commerciales (Travaux réalisés en Colombie (UNIVALLE) par P. Millan et F. Vaillant (Brito *et al.* 2008).

| Enzymes | Protéine (mg.mL ⁻¹) | Cx | C1 | PL | PE | PG | Xylanase | Mananase | Galactanase | β-glucosidase | Exo-arabinase | Protéase acide |
|---------------------|---------------------------------|------|------|-------|------|------|----------|----------|-------------|---------------|---------------|----------------|
| Pectinex Ultra SP-L | 68,2 | 1,33 | 0,06 | 1,000 | 4,8 | 20,7 | 0,03 | 3,06 | 1,24 | 0,67 | 0,52 | 0,44 |
| Citrozym Ultra | 101,9 | 1,46 | 5,40 | 0,550 | 0,53 | 14,9 | 9 | 0,56 | 0,22 | 1,02 | 1,12 | 0,17 |
| Multifect XL | 114,7 | 5,30 | 9,11 | 0,032 | 0 | 1,1 | 3,26 | 0,73 | 0,48 | 0,18 | 0,062 | 0,027 |
| Multifect Xilanase | 50,7 | 0,87 | 4,9 | 0,067 | 0 | 1,6 | 81,5 | 0,14 | 0,093 | 1,8 | 0,148 | 0,37 |
| Pectinex AFPL-3 | 75,5 | 2,00 | 1,3 | 0,760 | 7,0 | 37,8 | 1,02 | 0,25 | 0,23 | 0,83 | 3,58 | 0,11 |
| Pectinex BE3-L | 50,9 | 1,34 | 2,3 | 0,800 | 2,2 | 19,5 | 11,44 | 0,26 | 0,17 | 1,25 | 5,9 | 0,21 |
| Clarex 5XL-HA | 65,6 | 0,81 | 2,4 | 1,400 | 3,9 | 16,1 | 1,82 | 0,39 | 0,68 | 0,97 | 2,53 | 0,25 |
| Klerzyme 120 | 46,2 | 1,40 | 2,9 | 2,5 | 1,13 | 1,0 | 1,40 | 0,46 | 0,64 | 1,33 | 1,25 | 0,18 |
| Pearex Adex | 67,1 | 1,40 | 2,7 | 1,1 | 1,9 | FAL | 1,52 | 0,73 | 0,59 | 1,25 | 2,45 | 0,68 |
| Spezyme CP | 156,5 | 3,30 | 6,6 | 0,032 | 0 | 0,07 | 6,25 | 0,35 | 0,44 | 0,54 | 0,075 | 0,04 |
| Multifect CL | 133,4 | 2,60 | 5,1 | 0,031 | 0 | 0,07 | 1,33 | 0,19 | 0,11 | 0,62 | 0,04 | 0,027 |
| Laminex BG | 143,7 | 4,90 | 9,8 | 0,029 | 0 | 0,03 | 4,71 | 0,34 | 0,51 | 0,59 | 0,072 | 0,022 |
| Spezyme CE | 157,4 | 2,80 | 4,4 | 0,026 | 0 | 0,04 | 1,34 | 0,032 | 0,11 | 0,54 | 0,034 | 0,065 |
| Rapidase Carrot | 78,7 | 3,00 | 4,5 | 0,067 | 3,8 | 25,6 | 1,22 | 0,44 | 0,65 | 1,03 | 0,70 | 1,1 |
| Rapidase Press | 95,5 | 0,20 | 0,13 | 2,7 | 7,5 | 38,3 | 2,32 | 0,32 | 0,93 | 1,67 | 2,74 | 0,019 |
| Pomaliq 2F | 116,4 | 2,90 | 5,6 | 0,57 | 0,66 | 7,71 | 5,72 | 0,71 | 0,69 | 0,73 | 0,087 | 0,033 |
| Cytolase PCL5 | 55,2 | 4,30 | 2,0 | 1,28 | 0,4 | FALT | 6,15 | 4,8 | 5,2 | 1,55 | 0,94 | 0,16 |
| Cytolase CL | 215,5 | 5,30 | 8,4 | 0,040 | 0 | 7,8 | 15,7 | 0,48 | 0,45 | 0,41 | 0,096 | 0,022 |
| Cytolase M102 | 199,1 | 2,80 | 2,4 | 0,45 | 0,21 | 1,96 | 3,04 | 2,11 | 1,43 | 1,07 | 0,74 | 0,046 |
| Pectinex 3XL | 184,6 | 0,20 | 1,5 | 0,21 | 2,8 | 5,7 | FALT | 0,081 | 0,044 | 1,14 | 1,46 | 0,019 |
| Novoferm 42 | 68,5 | 1,60 | 1,7 | 0,9 | 2,6 | 20,6 | FALT | 5,14 | 1,19 | 1,18 | 0,43 | 0,37 |

Cx : Endoglucanase ; C1 : Cellobiohydrolase ; PL : Pectine Lyase ; PE : Pectine-méthyl-estérase ; PG : Polygalacturonases

MATÉRIEL ET MÉTHODES

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1. Matériel végétal et extraction du jus brut de pomme de cajou

Les pommes de cajou analysées proviennent de Yamoussoukro, capitale politique de la Côte d'Ivoire, région des lacs, située entre la zone forestière et la zone de savanicole. Elles ont été soit récoltées sur les arbres soit ramassées sous les arbres. Les noix ont été séparées minutieusement des pommes afin d'éviter de les blesser. Ces pommes sont constituées de pommes rouges et jaunes (Figure 15).



Figure 15 : Les différentes variétés de pommes de cajou.

Elles sont transportées dans des paniers à l'usine école pour être transformées (Figure 16). Nettoyées, lavées elles sont désinfectées pendant 30 min avec 100 ppm de chlore actif dans des bacs. Elles sont ensuite rincées avec de l'eau avant d'être broyées. Le broyage est réalisé avec une presse à vis sans fin (Figure 17) dont la référence est ZBK220077-88 LW74d(B) A (Chine). Cette presse a une puissance de 4,4 kW avec une vitesse de rotation de la vis de 1 440 tours.min⁻¹.

Afin d'étudier les effets de la pression d'extraction et du temps de conservation des pommes de cajou sur le rendement de production du jus, deux séries d'expériences ont été réalisées.

Concernant l'influence de la pression d'extraction sur le rendement de production du jus, la méthodologie a consisté à faire varier la pression d'extraction et à déterminer le rendement de production du jus. Dans le cas de la presse utilisée, la détermination quantitative de la pression s'est avérée impossible. Pour cela des niveaux de pression correspondant à des

degrés d'ouverture entre la vis sans fin et le socle de la presse ont été fixés (Figure 18). Ainsi, trois niveaux de pression ont été étudiés. La première pression correspond une ouverture de 12 mm entre la vis sans fin et le socle de la presse (ouverture de 40%). Elle est la plus faible. La pression intermédiaire correspond à une ouverture de 9 mm (30%). Enfin la pression la plus élevée correspond à une ouverture de 6 mm (20%).

Concernant l'étude de l'influence du temps de conservation sur le rendement de production du jus, la méthodologie a consisté à réaliser trois essais dans des conditions différentes. Le premier essai a consisté à récolter des pommes de cajou qui ont été transformées le même jour. Ce jus est nommé J+0h. Dans le deuxième essai, après la récolte les pommes de cajou ont été conservées 14 h à la température ambiante (28 - 30°C) avant de presser le jus. Ce jus est noté J+14h. Enfin le troisième essai a consisté à conserver les pommes de cajou 48 h à la température ambiante (28 - 30°C). Cet échantillon est noté J+48h. Les temps 14 h et 48 h correspondent aux temps nécessaires pour relier l'unité de transformation aux zones de production situées respectivement à 150 km et 400 km.

Le jus broyé est stocké dans des récipients de 5 et 10 litres dans une chambre froide à -20°C avant d'être acheminé par voie aérienne à Montpellier, dans les laboratoires du CIRAD pour être analysé.

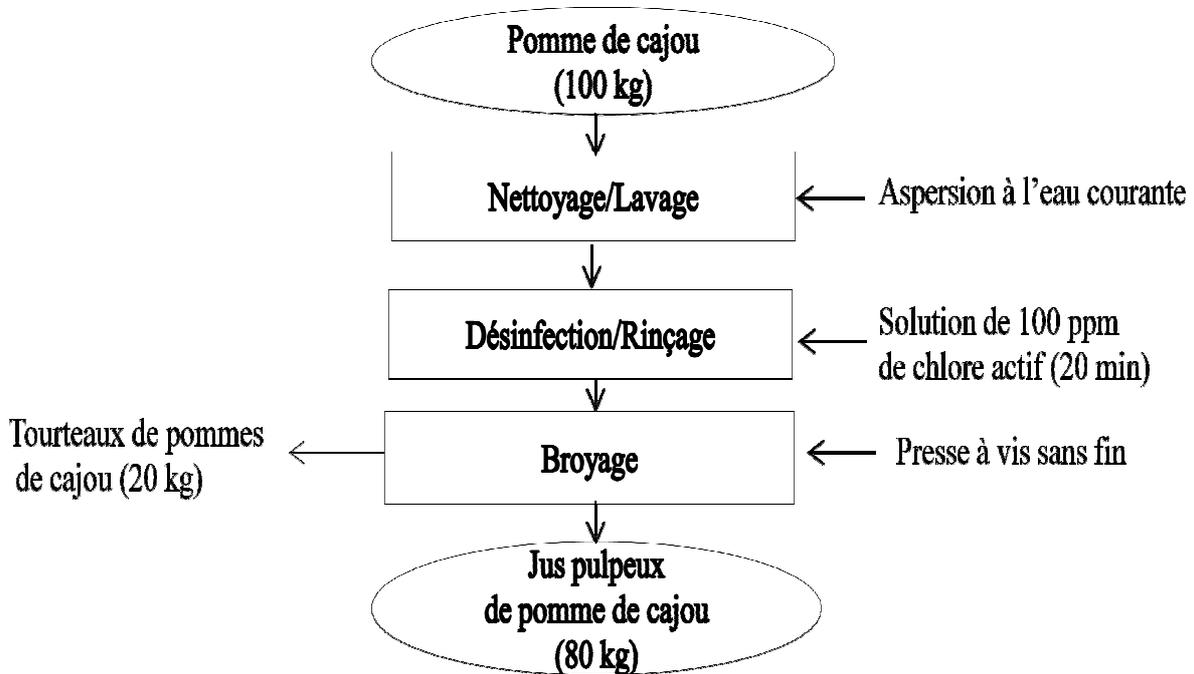


Figure 16 : Schéma d'extraction du jus pulpeux de pommes de cajou.



(a) presse à vis

(b) jus pulpeux de pomme de cajou

Figure 17 : Presse à vis (a) et jus pulpeux de pomme de cajou (b).



Figure 18 : Ouverture entre le socle et la vis sans fin de la presse.

II.2. Méthodes analytiques

II.2.1. Méthodes d'analyses physico-chimiques

Les méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées au cours de ces travaux sont résumées dans le tableau 15.

Tableau 15 : Méthodes d'analyses physico-chimiques effectuées sur le jus de pomme de cajou.

| Analyses | Notation | Unité | Méthode | Matériel | Précision |
|----------------------------------|----------|----------------------|-----------------------------|--|--------------------------|
| 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 phénophtaléine 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 |
| Matière sèche Totale | MT | g.100g ⁻¹ | Dessication | Etuvage à 50°C pendant 24h puis dessiccation à 60°C sous vide à la pression de 0,2 bar pendant 24 h | 1 g.100g ⁻¹ |
| Masse volumique | ρ | kg.m ⁻³ | Pesée de 25 ml de jus | Fiole jaugé de 25 ml, balance de précision METTLER AE 200 | 3 kg.m ⁻³ |
| Couleur | Lab | Unité Lab | Colorimétrie | Colorimètre Minolta Hunter Lab DP 9600 calibré avec couleur noire puis blanche | |
| Viscosité dynamique | μ | mPa.s | Viscosimètre | 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, rinçage puis pesée du culot après égouttage et étuvage à 60°C sous vide pendant 24 h | 1g.100g ⁻¹ |
| Turbidité | | NTU | Turbidimétrie | Turbidimètre Hanna LP 2000 | |

II.2.2. Méthodes Biochimiques

II.2.2.1. Dosage des polyphénols totaux

Les polyphénols sont déterminés par la méthode de Georgé *et al* (2005) au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 760 nm. Cette méthode consiste à prélever 3 g d'extrait auxquels 7 ml d'acétone sont ajoutés. Le mélange est agité durant 5 min puis filtré sur du papier filtre. Pour le dosage de Folin, 75 µl d'extraits filtrés sont prélevés auxquels 425 µl d'eau distillée sont ajoutés. Ensuite 500 µl d'extrait sont prélevés et additionnés à 3 500 µl d'eau distillée. 2 ml de ce mélange sont déposés sur une cartouche OASIS. Après séparation, une solution aqueuse contenant les polyphénols est obtenue. Pour le dosage, 500 µl de la solution aqueuse sont prélevés et dosés par la méthode de Folin. Le dosage proprement dit de Folin consiste à ajouter aux différents échantillons, 2,5 ml de réactif de Folin-Ciocalteu (dilué au 1/10^{ème}) et à incuber le mélange durant 2 min exactement. Après les 2 min, 2 ml de carbonate de sodium (75g/l) sont ensuite ajoutés et incubés immédiatement à 50°C pendant 15 min. Les tubes sont refroidis à l'eau froide et l'absorbance spécifique est déterminée rapidement à 760 nm par un spectrophotomètre UV 7200 (CECIL INSTRUMENTS, Royaume Uni). Les blancs sont réalisés avec 75 µl d'acétone mélangés à 425 µl d'eau distillée d'une part et avec 500 µl d'eau distillée d'autre part.

II.2.2.2. Vitamine C

La teneur en acide ascorbique est mesurée par la méthode de titration au 2,6-dichlorophénol-indophénol (2,6-DCPIP). La méthode consiste en une réduction du 2,6-DCPIP et en une oxydation de l'acide ascorbique en acide déhydroascorbique. Elle permet donc une détermination de la teneur en vitamine C sous sa forme réduite (acide ascorbique). Une fois que l'oxydation de l'acide ascorbique est terminée, le 2,6-DCPIP sert d'indicateur coloré et sa présence en solution donne une couleur rose caractéristique (AOAC, 1984).

Pour la préparation de la solution d'acide métaphosphorique / acide acétique, 30 g d'HPO₃ solide sont dissouts dans 80 ml d'acide acétique et 240 mL d'eau distillée. Le volume est ensuite porté à 1 000 mL par ajout d'eau distillée. Comme l'acide métaphosphorique se transforme lentement en H₃PO₄, la solution obtenue est conservée une semaine au maximum dans un réfrigérateur à 4°C.

Concernant la solution de 2,6 DCPIP, 250 mg de sel de 2,6 DCPIP sodium sont dissouts dans 250 mL d'eau distillée contenant 210 mg de carbonate de sodium (NaHCO₃) puis sont mélangés vigoureusement. Le volume est ensuite porté à 1 000 mL par ajout d'eau distillée, puis filtré avant d'être conservé au réfrigérateur à 4°C.

Quant à la solution standard d'acide ascorbique, 50 mg d'acide ascorbique sont pesés avec précision et dilués avec de la solution acide métaphosphorique/acide acétique dans une fiole jaugée de 50 mL protégée de la lumière. Pour le dosage, 2 mL de solution standard sont dosés avec le 2,6-DCPIP de même que 2 mL de l'échantillon.

II.2.2.3. Dosages des éléments minéraux

Les minéraux sont dosés par spectrophotométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP) après élimination de la matière organique et de la silice.

Pour la préparation de l'échantillon, 500 mg de matériel végétal préalablement lyophilisés 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 h. 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 min 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 SiF_6 . 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.

Pour le dosage proprement dit, 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 de référence 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.

II.2.2.4. Détermination du pouvoir antioxydant

La méthode ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) mesure la capacité antioxydante d'un extrait. Elle consiste à mesurer la cinétique d'une réaction par fluorimétrie (CITA, 2002).

Le principe consiste en une dissolution de la fluorescéine sous l'action d'un radical libre (AAPH), ce qui provoque la diminution de la fluorescence de cette solution. L'échantillon doté de pouvoir antioxydant ou l'étalon (Trolox dont le nom chimique est acide-6-hydroxy 2,5,7,8 tetraméthylchroman-2-carboxylique avec une structure moléculaire similaire à celle de la vitamine E) va compenser l'effet antioxydant du radical libre, empêchant ainsi la dissolution de la fluorescéine. La cinétique de cette réaction donnera donc la perte en fluorescence et par conséquent le pouvoir antioxydant de notre échantillon ou de l'étalon de Trolox.

Pour le dosage proprement dit, les essais ont été réalisés selon la méthode développée par (Ou *et al.* 2001), 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 μ L de solution de fluorescéine 78,75 nM et 20 μ L de tampon pour la solution témoin, de solution standard de Trolox pour la réalisation de la courbe d'étalonnage (gamme 0-40 μ M) ou d'échantillon. La plaque est incubée à 37°C durant 15 min avant d'introduire 20 μ L 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 et 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 5 et 6.

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

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

$$\text{AUC net (extrait)} = \text{AUC (extrait)} - \text{AUC (blanc)} \quad \text{(Équation 6)}$$

La valeur relative ORAC, exprimée en micromoles équivalents Trolox par gramme de matière fraîche ($\mu\text{M TE/g MF}$) est calculée à partir de l'équation 7.

$$\text{ORAC} = \frac{[\text{AUC (trolox)} - \text{AUC (blanc)}]}{[\text{AUC (extrait)} - \text{AUC (blanc)}]} \quad \text{(Équation 7)}$$

où $[\text{AUC (trolox)} - \text{AUC (blanc)}]$ représente la concentration de l'échantillon et $[\text{AUC (extrait)} - \text{AUC (blanc)}]$ la concentration en Trolox.

II.2.2.5. Dosage des tannins condensés

Pour le dosage des tannins totaux, le protocole décrit par (Michodjehoun-Mestres *et al.* 2009) a été utilisé. Ce protocole consiste dans un premier temps à éliminer les caroténoïdes et une partie des phénols simples. Pour cela, 20 g de jus sont additionnés à 50 mL d'acétate d'éthyle puis agités pendant 15 min. Le mélange est ensuite centrifugé à 3 000 g pendant 15 min à 20°C.

Le culot est récupéré dans 150 mL de mélange acétone : eau (60 :40), agité durant 60 min et centrifugé à 3 000 g pendant 15 min à 20°C. Cette opération est répétée 3 fois. Le dernier culot est récupéré dans 40 mL d'eau et additionné avec 10 mL de solution saturée de caféine. Ce mélange entraîne une floculation des tannins qui ont ensuite centrifugé à 3 000 g pendant 15 min à 20°C. Le culot est dispersé dans 20 mL de méthanol chaud additionné à 60 mL de chloroforme. Cela entraîne une floculation abondante des tannins et une décomplexation de la caféine par solubilisation dans le chloroforme. Après centrifugation à 3 000 g pendant 15 min à 20°C, et élimination du surnageant, l'opération de lavage du culot au chloroforme est répétée 4 fois. Le dernier culot (tannins bruts) est séché sur fritté n° 4 à 70°C pendant 4 heures.

II.3. 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, l'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. La deuxième étape est l'analyse des composés d'arome dans le chromatographe. Ce système permet une analyse à la fois qualitative et quantitative.

II.3.1. Préparation des échantillons et extraction

Dans un tube de 10 mL, nous introduisons 4 mL de jus de pomme de cajou. Afin de réaliser une quantification des composés extraits, nous rajoutons 1 mL d'hexanol 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 d'éliminer les éventuelles impuretés qui auraient pu s'y adsorber. Les différents paramètres d'analyse que sont 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 incubé dans un four sous agitation à 250 tours.min⁻¹ pendant 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 250°C et analysés par GC-MS.

II.3.2. Analyse GC-MS

L'analyse des composés d'arômes contenus dans les jus de pomme de cajou 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 autre augmentation 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 °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 uma.s⁻¹ et ne débute que 5 min après l'injection de notre échantillon.

II.3.3. 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 après analyse, dans les mêmes conditions de chromatographie, de la série des n-alcane C₈-C₂₀ (Supelco, Bellefonte, USA) (équation 8).

$$IK = (100n) + 100 \frac{(Tr_i - Tr_n)}{(Tr_{n-1} - Tr_n)} \quad (\text{Équation 8})$$

avec, Tr_i, temps de rétention du composé d'arôme i, Tr_n temps de rétention de l'alcane à n carbones, et Tr_{n-1}, temps de rétention de l'alcane suivant.

II.3.4. Quantification des composés volatils

Pour comparer l'effet des différents procédés (clarification, osmose inverse, évaporation osmotique et évaporation sous vide) sur les composés d'arôme extraits présents dans les jus de pomme de cajou, nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne. En connaissant la quantité d'étalon 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 9.

$$\frac{C_i}{C_e} = \frac{A_i}{A_e} * \frac{K_i}{K_e} \quad (\text{Équation 9})$$

Avec, m_i et m_e correspondant respectivement aux masses du constituant i et de l'étalon interne, A_i et A_e les aires de pic du constituant i et de l'étalon interne et K_i et K_e les coefficients de réponse du composé d'arôme i et de l'étalon interne. Dans notre cas pour simplifier les calculs, nous avons considéré que K_i = K_e.

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 10.

$$DA = \sqrt{\sum_{i=1}^n (A_1 - A_2)^2} \quad (\text{Équation 10})$$

avec A₁ et A₂ représentant les aires du composé d'arôme i respectivement avant et après concentration.

II.4. Clarification par microfiltration tangentielle

II.4.1. Description des équipements

Pour la microfiltration tangentielle deux pilotes ont été utilisés : un pilote de laboratoire et un pilote semi industriel.

Le pilote de laboratoire est de marque TIA (Bollène, France) avec une capacité de 3 L et un volume mort d'un litre. Cette installation est équipée d'une pompe volumétrique assurant à la fois la mise sous pression du circuit rétentat et la circulation tangentielle. Le montage est constitué de quatre modules en série contenant chacun une membrane céramique tubulaire de $0,2 \mu\text{m}$ de diamètre moyen de pores et d'une surface efficace de $0,0055 \text{ m}^2$. La vitesse tangentielle est fixée à $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ tandis que les pressions d'entrée (P_e) et de sortie (P_s) sont fixées à des valeurs comprises entre 1 et 3 bar. Chaque membrane est caractérisée par une pression transmembranaire notée P_{tm} . Cette pression est évaluée à partir des pressions d'entrée et de sortie, en supposant que le profil de pression est linéaire côté rétentat et en négligeant les pertes de charges générées par les deux coudes présents sur le circuit (Figure 19).

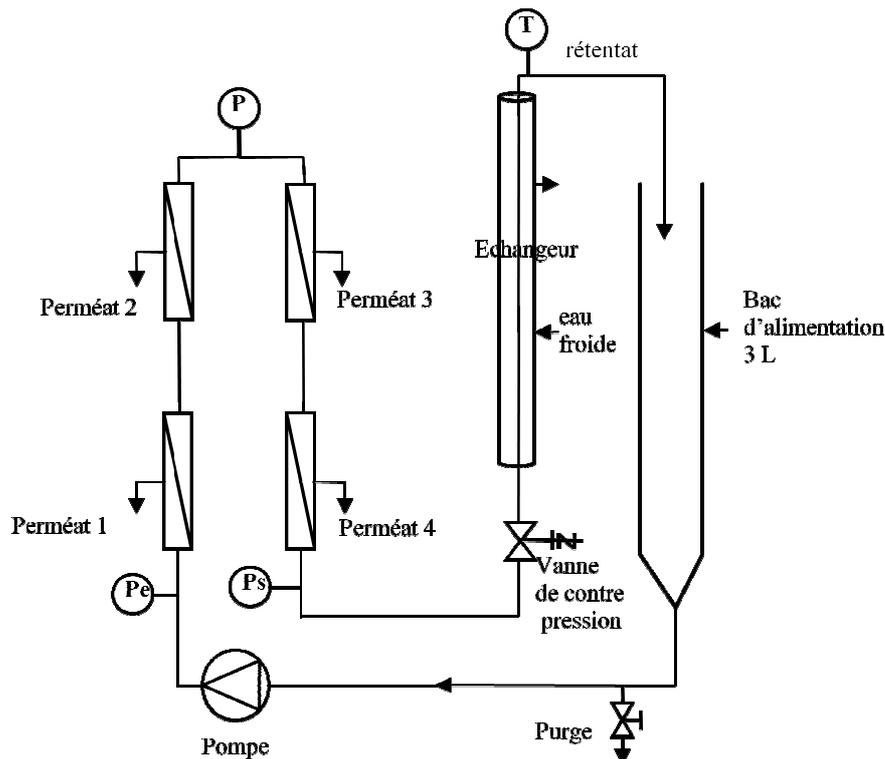


Figure 19 : Schéma de l'installation de microfiltration de laboratoire utilisée.

Le pilote semi industriel de marque TIA a une capacité de 60 L avec un volume mort de 15 L. Cette installation est connectée à une pompe d'alimentation qui permet la mise sous pression du circuit rétentat et une pompe de circulation qui permet la circulation tangentielle du

produit. L'échangeur de chaleur inséré dans le circuit est alimenté par l'eau du réseau. Il permet de réguler la température du produit à l'intérieur de l'appareil. Le type de membrane contenue dans ce pilote est une membrane céramique à profilé multicanal de 19 canaux de diamètre 4 mm. Le diamètre de pore est de 0,2 μm et la surface filtrante est de 0,24 m^2 . Elle est commercialisée sous la dénomination MEMBRALOX 1P19-40 (PALL-EXEKIA, Bazet, France) (Figure 20).

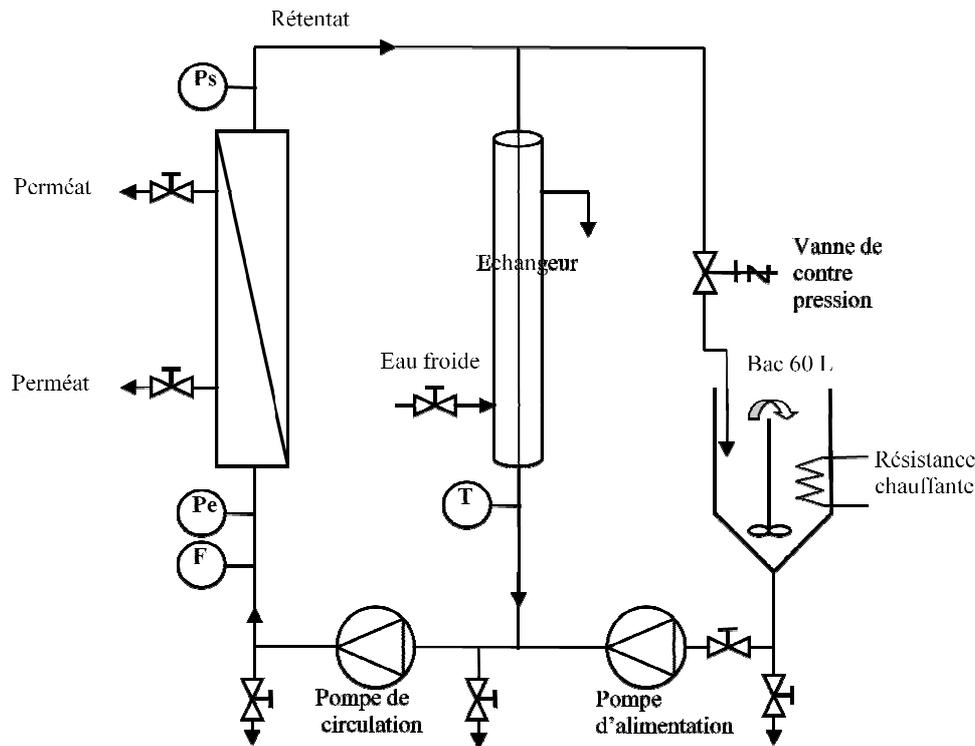


Figure 20 : Schéma du pilote semi-industriel de microfiltration tangentielle.

II.4.2. Conduite des essais

Concernant le pilote de laboratoire, la microfiltration a été réalisée sur du jus brut de pomme de cajou en re-circulation totale de perméat (FRV égal à 1) et aussi en mode concentration (FRV supérieur à 1). Sur le pilote semi industriel seul le mode concentration a été utilisé.

Le facteur de réduction volumique noté FRV, est défini comme étant le rapport entre le volume total de jus ayant alimenté le circuit (V_a) et le volume total de rétentat (V_r). En appelant V_p le volume total de perméat, il se calcule selon l'équation 11.

$$FRV = \frac{V_a}{V_r} = \frac{V_a}{V_a - V_p} \quad \text{(Équation 11)}$$

Dans le mode re-circulation totale, les perméats et le rétentat ont été recyclés en continu dans le réservoir d'alimentation de telle sorte que le facteur de réduction volumique (FRV) reste proche de 1. Les densités de filtrat obtenues sur les quatre membranes ont été déterminées manuellement pendant 90 min en mesurant les débits de perméat toutes les 10 min. Ce mode est utilisé uniquement pour optimiser les paramètres opératoires que sont la température, la pression transmembranaire et la vitesse de circulation.

Quant à la conduite avec concentration (FRV croissant), le perméat est continuellement retiré toutes les 10 min et remplacé par la même quantité en jus frais jusqu'à la fin de l'essai.

A la fin de l'essai de microfiltration, les résistances membranaires et de colmatage sont déterminées en utilisant la loi de Darcy définie par l'équation 12.

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu \times R_t} \quad \text{(Équation 12)}$$

où J_p est la densité de flux de perméat ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), ΔP est la pression transmembranaire appliquée (Pa), μ est la viscosité dynamique du perméat (Pa.s) et R_t est la résistance totale (m^{-1}).

La résistance totale (R_t) est la somme de la résistance de colmatage (R_c) et de la résistance membranaire (R_m). Elle est définie par l'équation 13. Dans cette approche, la résistance liée aux phénomènes de polarisation de concentration est comprise dans R_c .

$$R_t = R_c + R_m \quad \text{(Équation 13)}$$

II.4.3. Liquéfaction enzymatique

Afin d'étudier l'influence des enzymes sur la densité de flux de perméat, le jus brut de pomme de cajou a été prétraité avec différentes préparations enzymatiques.

Les enzymes utilisées sont des préparations commerciales de Pectinex Ultra SP-L, de rapidase Tropical CL, de cytolase CL, de celluclast 1.5 L et un mélange 50 : 50 de Pectinex Ultra SP-L et rapidase Tropical CL. La Pectinex Ultra SP-L est une préparation enzymatique riche en pectinase. Quant à la Rapidase Tropical CL, elle est riche en pectinase et en hémicellulase. La Cytolase CL est une préparation enzymatique pauvre en pectinase et riche en cellulase (Vaillant 2000). Elle est obtenue par fermentation de résidus de l'industrie de la betterave à sucre par *Trichoderma longibrachiatum* et/ou par *Aspergillus niger*. Plus spécifiquement elle

contient des activités endo-glucanase et cellobiase (Schweiggert *et al.* 2008). Enfin la Celluclast 1.5 L est une préparation enzymatique riche en cellulase ayant une activité de 700 EGU/g.

Chaque préparation enzymatique est ajoutée dans l'extrait brut de jus de pomme de cajou à la dose de 0,4 mL.L⁻¹. L'incubation a lieu à 35°C pendant une heure. Quant au mélange Pectinase-Rapidase, il est fait avec 0,2 mL.L⁻¹ de chaque enzyme. Lors de l'incubation, le mélange enzyme-jus est homogénéisé grâce à une plaque chauffante contenant un agitateur magnétique.

II.5. Détermination de la partie colmatante du jus de pomme de cajou et mise en place des tests de filtrabilité

II.5.1. Détermination de la fraction colmatante du jus de pomme de cajou

Afin de déterminer la partie colmatante du jus de pomme de cajou, des essais de microfiltration sur le pilote de laboratoire en mode concentration ont été réalisés sur trois jus. Ces jus sont : le jus brut (JB) qui contient l'ensemble des fractions colmatantes (insoluble, colloïdale et soluble), le jus décanté (JD) qui ne contient plus que les fractions colloïdale et soluble, le jus microfiltré (JM) constitué uniquement de l'extrait sec soluble (partie soluble). Le jus décanté (JD) a été obtenu par la décantation du jus brut (JB) à 4°C durant 12 heures. Le surnageant est récupéré et conservé dans une chambre froide. Quant au jus microfiltré (JM), il est obtenu par microfiltration tangentielle du jus brut dans le pilote de laboratoire à 35°C à une ΔP de 2 bar (Figure 21).

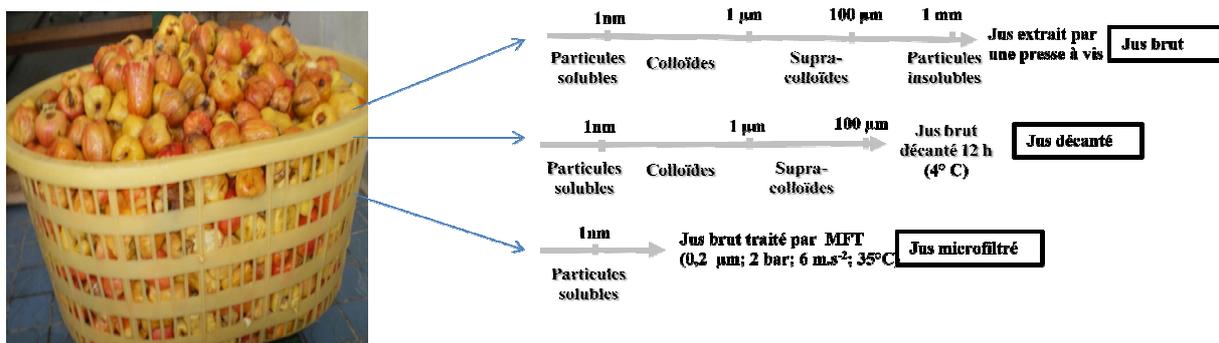


Figure 21 : Caractéristiques des trois types de jus de pomme de cajou traités pour l'évaluation des fractions colmatantes.

Les trois jus ont été caractérisés et microfiltrés à 35°C. Leurs résistances hydrauliques ont été déterminées selon l'équation de Darcy. Le jus microfiltré contenant que les particules

solubles, sa résistance de colmatage est noté R_{soluble} . Quand au jus décanté, il contient des particules solubles et des colloïdes. Sa résistance de colmatage est donc l'addition des résistances dues aux colloïdes et aux particules solubles ($R_{\text{soluble}}+R_{\text{colloïdales}}$). Enfin le jus brut contient des particules insolubles en plus des colloïdes et des particules solubles. Sa résistance de colmatage est donc l'addition de ces trois résistances ($R_{\text{soluble}}+R_{\text{colloïdale}}+R_{\text{insoluble}}$).

II.5.2. Mise en place des tests de filtrabilité sur le jus de pomme de cajou

Des tests simples de filtrabilité des jus ont été mis en place. L'objectif est de juger du caractère prévisionnel de ces tests vis-à-vis du comportement des jus lors de la microfiltration tangentielle. Ces essais ont été réalisés sur CST-mètre et sur une cellule Amicon.

Le CST-mètre est un appareil utilisé pour mesurer le temps de succion capillaire (CST) des boues activées de station d'épuration. Cette grandeur rend compte de la filtrabilité de ces boues et elle correspond au temps mis par le liquide pour parcourir une distance fixée dans un papier filtre. Il est donc intéressant d'utiliser cet outil avec les jus de fruits et de vérifier si leur filtrabilité peut ainsi être prévue par analogie avec les boues. Le CST-mètre utilisé est un CST-mètre Triton type 319 Multi-CST (Triton Electronics Limited.) (Figure 22 a).

Concernant le protocole de mesure, 2 mL du jus sont introduits dans un cylindre de diamètre 18 mm. Deux électrodes permettent de déclencher puis d'arrêter le chronomètre lors du mouillage du papier filtre par le liquide.

La cellule Amicon (figure 22 b) est une cellule de filtration pressurisée série 8010, utilisée pour caractériser la filtrabilité de suspensions et quantifier les paramètres que sont la résistance spécifique à la filtration (SRF ou α), le coefficient de compressibilité (s) et la siccité limite (SL).



Figure 22 : (a) CST-mètre Triton type 319 Multi-CST (Triton Electronics Limited.) et (b) cellule de filtration pressurisée de type Amicon (série 8010).

Dans notre cas, la pression appliquée (2 bar) est maintenue constante par pressurisation du système à l'air comprimé. L'agitation est assurée par l'utilisation d'une table d'agitation magnétique placée en dessous de la cellule. Les membranes utilisées sont des membranes en acétate de cellulose de 0,2 μm de diamètre de pores.

L'essai associe en fait deux étapes : la filtration et la compression. Durant la première phase (filtration), les particules solides, plus ou moins floculées, se déposent et sont stoppées par le filtre. Leur accumulation se traduit par la formation d'un gâteau. Ce gâteau constitué par la matière solide agglomérée et l'eau, forme un milieu poreux non consolidé ayant une concentration très élevée en matière sèche par rapport à la suspension. Une fois le gâteau formé et l'intégralité des matières solides déposées, débute alors la phase dite de compression ou consolidation du gâteau. Celle-ci se poursuit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre où plus aucun liquide ne s'écoule à la pression appliquée, le gâteau ayant alors atteint sa concentration en matières solides maximale (siccité finale).

Le principe de l'essai consiste au cours du temps t à suivre le volume de filtrat récupéré V (ou volume de filtrat cumulé). L'opération de filtration (sous pression fixée ΔP) est poursuivie jusqu'à ce que le volume cumulé (où la masse de filtrat récupéré) ait atteint une valeur constante. Une fois cette valeur atteinte, on procède au démontage de la cellule et le gâteau de filtration est récupéré. Ce gâteau humide est alors pesé (m_h) puis séché à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 24 heures (jusqu'à obtention d'une masse constante, m_s). Cette masse permet d'estimer la teneur en matière sèche du gâteau, ou siccité finale S_f .

La représentation graphique de t/V vs. V (Figure 23) permet de calculer SRF à partir de la pente de l'équation 14.

Le SRF est ainsi comparé aux résistances hydrauliques obtenues lors de la microfiltration tangentielle.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu_p W \cdot SRF}{2 \Delta P \cdot A^2} V + \frac{\mu \cdot R_s}{\Delta P \cdot A} \quad (\text{Équation 14})$$

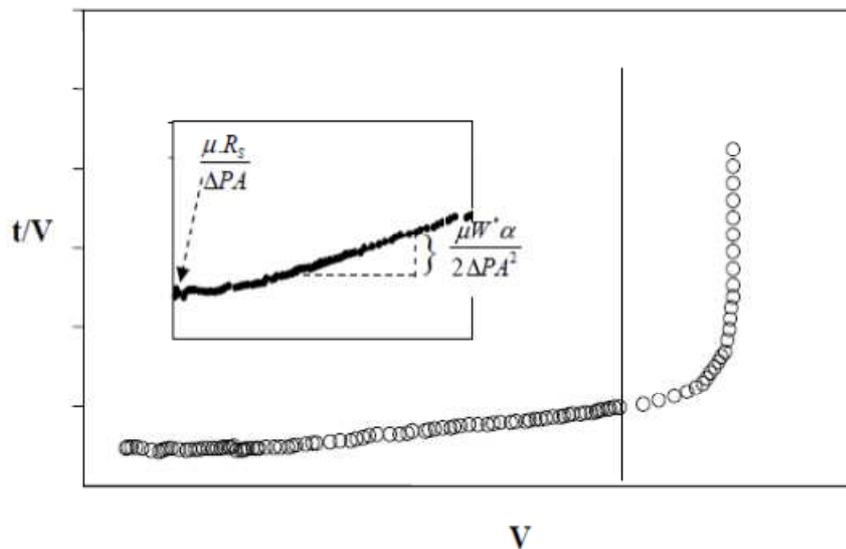


Figure 23 : Représentation graphique du temps par rapport au volume en fonction du volume lors de la filtration sur une cellule Amicon.

ΔP = pression de filtration ($N \cdot m^{-2}$) ; A = Aire de la membrane (m^2) ; SRF = α = Résistance spécifique de filtration ($m \cdot kg^{-1}$), W = matière sèche totale ($kg \cdot m^{-3}$).

II.6. Pré-concentration par nanofiltration et par osmose inverse

II.6.1. Description de l'équipement et conditionnement

Les essais de pré-concentration par nanofiltration et par osmose inverse ont été réalisés sur un pilote de laboratoire (Figure 24) et sur un pilote semi industriel (Figure 25) de marque TIA (Bollène France).

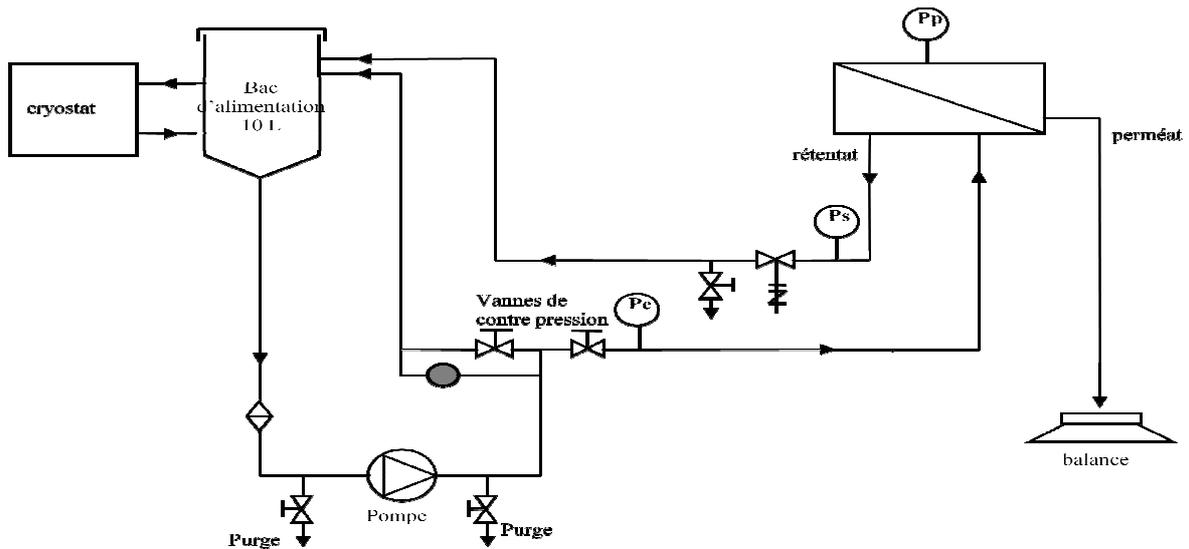


Figure 24 : Schéma du pilote de laboratoire de nanofiltration et d'osmose inverse.

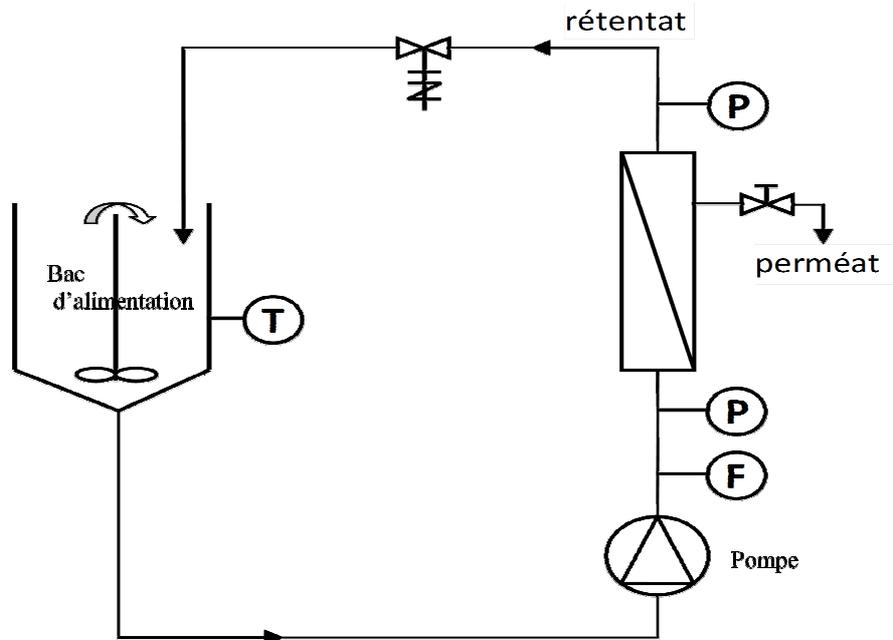


Figure 25 : Schéma du pilote semi-industriel d'osmose inverse.

Le pilote de laboratoire (Figure 24) est équipé d'un module membranaire plane avec une surface efficace de $0,0133 \text{ m}^2$ (Osmonics Sepa R CF). La cuve d'alimentation du pilote d'une capacité maximale de 10 L, est constituée d'une double enveloppe alimentée par un fluide thermostaté permettant de réguler la température du produit. Une pompe à piston permet de réguler la pression transmembranaire et la vitesse d'alimentation du jus a été fixée à 600 L.h^{-1} . Le flux du perméat est déterminé par pesée et un système électronique d'acquisition des données permet d'enregistrer toutes les 10 s les valeurs de la pression transmembranaire, de la

masse de perméat recueilli et de la température du rétentat au cours de l'essai. Le circuit du pilote est lavé avec une solution de soude 0,15 N à 40°C pendant 15 min sans pression et 20 min à la pression de 10 bar. Il est ensuite rincé jusqu'à la neutralité et lavé avec 0,1% d'acide citrique sans pression durant 15 min et à la pression de 10 bar durant 20 min. Il est ensuite rincé jusqu'à la neutralisation du pH. Quant au conditionnement, il consiste à déterminer la perméabilité à l'eau de la membrane à 30 bar à la température de l'essai. Pour la pré concentration, 4 membranes ont été testées : deux de nanofiltration et deux d'osmose inverse. Les caractéristiques de ces membranes sont résumées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Caractéristiques des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse.

| Procédé | Fabricant | Désignation | Type de membrane | Seuil de coupure (Da) | Perméabilité à l'eau (30 bar, T = 35±2°C) (kg.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹) |
|---------|-------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------|---|
| NF | GE Osmonics | DL | Polyamide polysulfone, couche mince | 150-300 | 5,67 (0,65) |
| | | DK | | 150-300 | 4,30 (0,21) |
| OI | GE Osmonics | AG | Polyamide | 150-300 | 5,57 (0,65) |
| | Dow Filmtec | SW30HR | | 150-300 | 1,35 (0,06) |

Concernant le pilote semi industriel (Figure 25), il contient une membrane organique spirale modèle AG 2540F 1328 ayant une surface membranaire de 2,5 m². Le pourcentage de rétention est de 98% pour le MgSO₄. La pression de travail a été fixée à 40 bar.

II.6.2. Conditionnement du pilote

Le conditionnement consiste à nettoyer la membrane du pilote. Le nettoyage doit être fait après la production et/ou avant l'utilisation du pilote si celui-ci n'a pas été utilisé pendant plus de deux semaines. La procédure de nettoyage standard consiste à rincer d'abord le pilote avec de l'eau claire à la pression de 5 bar, après production jusqu'à ce que le rétentat soit parfaitement clair. Ensuite le lavage basique est réalisé avec une solution de soude à pH 11 à la température de 40/45°C pendant 30 min à la pression de 5 bar. Le pilote est rincé à l'eau déminéralisée jusqu'à neutralité du perméat et du rétentat. Il s'en suit le lavage acide à 20/35°C avec une solution d'acide nitrique à pH 2 pendant 20 min à la pression de 5 bar. Enfin la membrane est rincée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à neutralité du perméat et du rétentat. Après le lavage le débit à l'eau de la membrane est déterminé à 25°C à la pression de 10 bar.

II.6.3. Conduite des essais

Concernant le pilote de laboratoire, pour la détermination de la pression transmembranaire optimale, 5 litres de jus de pomme de cajou microfiltré sont versés dans le bac d'alimentation. Les densités de flux sont déterminées à 35°C à FRV 1 aux pressions membranaires comprises entre 10 et 30 bar pour les membranes de nanofiltration (DK et DL) et entre 15 et 40 bar pour les membranes d'osmose inverse (SW30HR et AG-SEPA). La membrane qui donne une densité de flux élevée avec une rétention totale des extraits secs solubles est sélectionnée pour un essai en mode concentration sur le pilote de laboratoire et sur le pilote semi industriel à la pression optimale.

Pour l'essai de validation sur le pilote semi-industriel, une quantité de cinquante litres (50 L) de jus de pomme de cajou clarifié est versée dans le bac d'alimentation du pilote. La pression de travail est fixée à 40 bar. Toutes les minutes le perméat recueilli est pesé d'une part, et d'autre part l'ESS du rétentat est déterminé. Cela permet de déterminer la densité du flux de perméat et de suivre l'évolution de l'ESS du rétentat en fonction du temps.

II.7. Concentration par évaporation osmotique

II.7.1. Description de l'équipement et conditionnement

Pour la concentration du jus de pomme de cajou, un pilote d'évaporation osmotique développé par EURODIA (Wissous, France) et le CIRAD (Montpellier, France) a été utilisé. Ce pilote semi industriel contient une membrane organique contenant des fibres creuses (Figure 26). Les caractéristiques de cette membrane sont consignées dans le tableau 17.

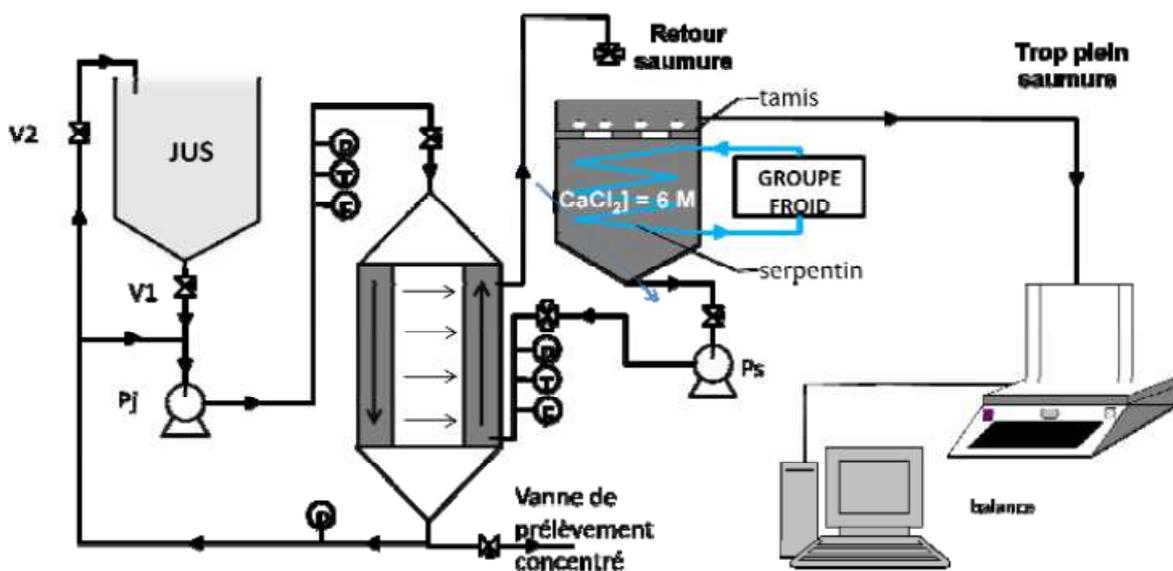


Figure 26 : Schéma du pilote industriel d'évaporation osmotique EURODIA-CIRAD.

Tableau 17 : Caractéristiques du module membranaire d'évaporation osmotique.

| Caractéristiques du module fibres creuses | Valeur |
|---|---------------------|
| Nombre de fibres creuses dans le module | 1 800 |
| Longueur des fibres (m) | 1 |
| Diamètre interne des fibres creuses (m) | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| Porosité | 0,75 |
| Épaisseur des fibres (μm) | 800 |
| Énergie de surface ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) | $30 \cdot 10^{-3}$ |
| Diamètre moyen des pores (μm) | 0,2 |
| Superficie totale (m^2) | 10,18 |

Ce pilote est composé de deux circuits indépendants alimentés chacun par une pompe : celui du produit à concentrer (jus de pomme de cajou) et celui de la solution concentrante (saumure de CaCl_2).

Le circuit produit à concentrer comporte un bac d'alimentation d'une capacité de 50 L et une pompe volumétrique ayant un débit maximal de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ce circuit en acier inoxydable constitue une boucle de concentration de 19,5 L.

Le circuit contenant la solution extractante est en PVC. Il comporte une pompe centrifuge d'un débit maximal de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, une cuve de saumure munie d'un support permettant de mettre des cristaux de CaCl_2 afin de maintenir la saumure à saturation. Le volume de saumure circulant dans ce circuit est de 60 L. Il comporte un débitmètre (GEOR FISCHER SK 300, Schweiz/Switzerland). Le débit est réglé à l'aide d'une vanne située au niveau du refoulement de la pompe centrifuge.

II.7.2. Nettoyage du pilote

Avant toute production le pilote d'évaporation suit la procédure de nettoyage qui se fait en quatre étapes : lavage basique, rinçage, lavage acide et enfin rinçage.

Le lavage basique se fait avec une solution de soude de 0,35 M à 40°C avec un débit de circulation de $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La pression côté saumure est ajustée de telle sorte que la différence entre la pression côté jus soit supérieure à celle de la saumure de 0,5 bar maximum. Le débit de la soude est porté ensuite à $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ tandis que le niveau d'eau dans le bac saumure est complété avec 10 L d'eau. Le circuit est laissé ouvert 2 min en boucle totale ensuite il est laissé en boucle fermée durant 45 min. Après les 45 min la vanne de la boucle de concentration est ouverte pour laisser circuler en boucle totale durant 30 min. Lorsque la température dépasse 40°C , le groupe froid est mis en marche afin de la réguler. Le débit est

progressivement diminué jusqu'à $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et ensuite le pilote est arrêté. Le circuit jus est vidangé et rincé jusqu'à la neutralité ($\text{pH}=7$).

Quant au lavage acide, c'est une solution de 0,1% d'acide nitrique qui est utilisée. La même procédure que le lavage basique est suivie à la différence que l'eau utilisée est à la température ambiante 25/30°C. La durée de lavage est de 15 min lorsque la boucle de concentration est fermée et 15 min lorsqu'elle est ouverte. A la fin du lavage acide, le pilote est rincé jusqu'à la neutralité.

II.7.3. Conduite des essais

Après le nettoyage du pilote, le jus de pomme de cajou clarifié est bien mélangé dans une cuve thermostatée et ramené à 35°C. Cinquante litres de jus sont transvasés dans la cuve en acier inoxydable. Pendant ce temps une saumure à 6 M est préparée par la dissolution de 25 kg de CaCl_2 dans 80 L d'eau. La saumure est transvasée à l'aide d'une pompe dans la cuve en PVC jusqu'au trop plein où un panier perforé est placé. Le pilote est mis sous tension et le débit du jus est fixé à $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Après avoir vérifié que les différentes vannes sont correctement positionnées, le pilote est mis en marche. Le débit saumure est réglé par l'ouverture ou la fermeture de la vanne de commande. Le niveau de saumure dans le bac est réajusté jusqu'au trop plein. Le débit du jus est augmenté progressivement jusqu'à $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ tout en veillant aux pressions du jus et de la saumure dont la différence ne doit pas excéder 0,5 bar. Après stabilisation du système, 4 kg de sel de CaCl_2 sont ajoutés dans le panier à sel. Le tuyau du trop plein est introduit dans un bidon posé sur une balance (PRECIA MOLEN) qui recueille l'eau captée par la saumure. Toutes les 5 min le poids est prélevé durant toute la durée de l'essai. Toutes les 45 min ou 60 min la saumure du bidon est vidée et 4 kg de sel de CaCl_2 sont ajoutés afin de maintenir la saumure à saturation. L'extrait sec soluble est aussi déterminé toutes les 45 min et la quantité d'eau évaporée est compensée en jus jusqu'à épuisement de celui-ci. L'essai est arrêté lorsque l'extrait sec désiré est atteint. A la fin de l'essai, le débit du jus est progressivement ramené à $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ puis le pilote est arrêté. La saumure est vidée et le jus concentré est récupéré. Le circuit saumure est rincé trois fois de même que le circuit jus. Il est ensuite lavé comme décrit précédemment.

II.8. Évaporation sous vide

Pour l'évaporation sous vide, une boule de concentration AURIOL d'une capacité de 4 litres a été utilisée (Figure 27). Cet évaporateur est muni d'une pompe à anneau liquide qui permet de

faire le vide. La température de chauffage est réglée grâce à une double enveloppe située autour de la cuve de l'évaporateur.

Concernant les expériences d'évaporation sous vide, trois essais ont été réalisés à différentes températures (40, 60 et 80°C) correspondant respectivement aux pressions de (0,1 ; 0,2 et 0,47 bar) pour atteindre un ESS de 60 g.100⁻¹g.

Le protocole consiste à mettre dans la cuve de l'évaporateur 2 000 mL de jus de pomme de cajou clarifié par MFT. La température désirée est fixée en jouant sur la pression. L'essai est arrêté quand l'ESS souhaité est atteint.

Les différents jus concentrés obtenus sont caractérisés et comparés à celui obtenu par évaporation osmotique.



Figure 27 : Boule de concentration sous vide AURIOL.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Extraction du jus de pomme de cajou

Les résultats des rendements de production du jus en fonction de la pression d'extraction et du temps de conservation sont représentés sur la figure 28.

En considérant les résultats obtenus sur les pommes fraîches, il n'existe pas de différence significative entre les rendements d'extraction obtenus à moyenne pression (82,1%) et à forte pression (82,2%). Par compte, il existe une différence significative entre ces rendements et celui obtenu à faible pression (79%). Au-delà de la pression correspondante à un degré d'ouverture de 40%, la pression d'extraction n'a pas d'effet sur le rendement de production du jus. La pression d'extraction conseillée pour cette étude est donc la pression moyenne correspondante à une ouverture de 30% (9 mm ouverture entre le socle et la presse à vis).

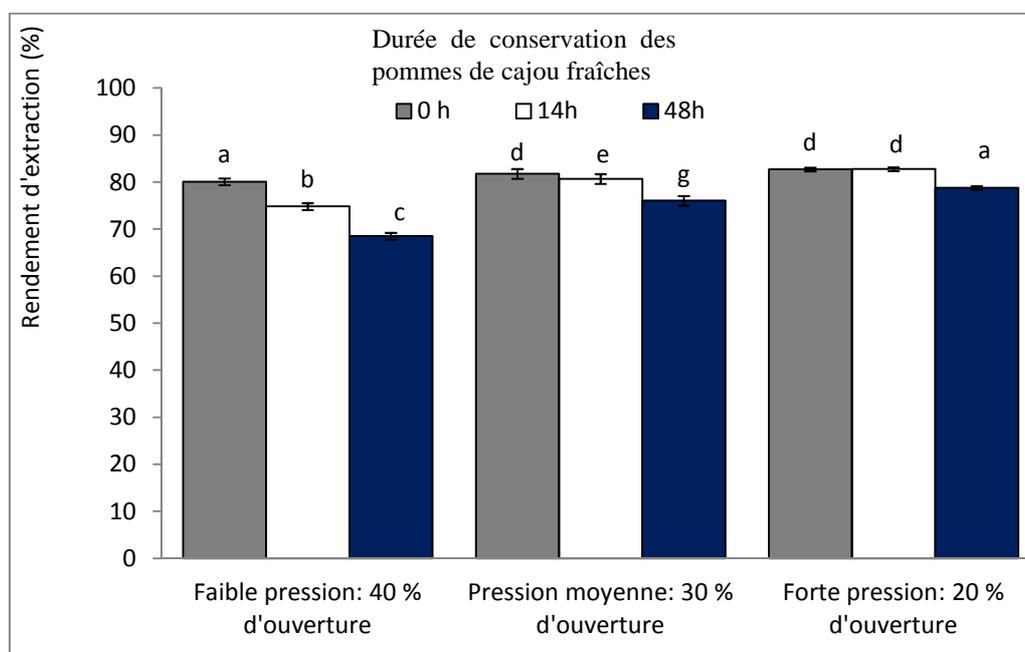


Figure 28 : Rendement d'extraction du jus de pomme de cajou en fonction du niveau de pression.

(Moyenne et écart type obtenus sur trois répétitions).

Pas de différence significative à p-value de 0,05 entre les moyennes qui ont la même lettre.

Le rendement d'extraction diminue lorsque la durée de conservation des pommes de cajou augmente. La diminution du rendement s'expliquerait par la perte en eau des pommes de cajou. En effet une fois récoltées, les pommes de cajou sont très fragiles. La conservation réalisée à la température ambiante (28 - 30°C), favoriserait des phénomènes de transpiration mais également une perte de jus à l'endroit où la pomme de cajou était rattachée à la noix (blessure de coupe).

Le temps de conservation a un effet négatif sur le rendement d'extraction. Il faut donc éviter de conserver les pommes de cajou plus de 14 h après la récolte, d'où l'importance d'installer les unités d'extraction du jus à côté des lieux de production des pommes de cajou (moins de 100 km).

III.2. Caractérisation de la matière première

II.2.1. Caractérisation physico-chimique et biochimique

Les principales caractéristiques physico-chimiques et biochimiques des pommes, du jus et des tourteaux de cajou obtenus après extraction sont résumées dans le tableau 18.

Les deux variétés (jaune et rouge) ont la même acidité (2,6 g d'acide malique.kg⁻¹) et la même teneur en eau (86%). Elles présentent cependant des différences significatives au niveau de plusieurs composés nutritionnels. Les variétés rouges sont plus riches en polyphénols et en vitamine C mais plus pauvres en sucres par rapport aux variétés jaunes. Les teneurs élevées des polyphénols totaux de la pomme de cajou (2 800 à 2 950 mg.kg⁻¹) peuvent expliquer son astringence qui limite sa consommation. En effet, (Michodjehoun-Mestres *et al.* 2009) ont montré que 98% de ces polyphénols sont sous formes condensées (tanins), composés responsables de l'astringence du fruit. Néanmoins sa richesse en vitamine C (1 115 à 1 267) mg.kg⁻¹ est un atout majeur pour sa valorisation.

Comparativement aux pommes de cajou du Brésil qui contiennent entre 1 060 et 1 210 mg.kg⁻¹ (Assunção and Mercadante 2003), les teneurs en vitamine C des pommes ivoiriennes sont sensiblement les mêmes.

Le pouvoir antioxydant déterminé par la méthode ORAC est compris entre 8,9 et 11,2 mmol TE.kg⁻¹. Plusieurs études réalisées sur les fruits (Elzaawely *et al.* 2007; Othman *et al.* 2007; Zulueta *et al.* 2007; Biglari *et al.* 2008; Vasco *et al.* 2008; Ikram *et al.* 2009; Locatelli *et al.* 2010; Rufino *et al.* 2010; Contreras-Calderón *et al.* 2011; Fu *et al.* 2011; Hossain and Rahman 2011) ont montré qu'il n'y avait pas de corrélation entre le pouvoir antioxydant et les polyphénols totaux et/ou la vitamine C.

Tableau 18 : Principales caractéristiques physico-chimiques et biochimiques des pommes, du jus et des tourteaux de pommes de cajou de Côte d'Ivoire (moyenne et écart type obtenus sur 3 répétitions).
(pas de différence significative entre les moyennes qui ont le même nombre d'étoiles)

| | Matières premières | | Produits | | |
|---|--------------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|
| | Pommes Jaunes | Pomme Rouges | Tourteaux | Jus Brut | |
| pH | 3,81 (0,03)* | 3,84 (0,04)* | 4,1 (0,1)** | 3,83 (0,02)* | |
| Acidité (g d'ac mal.kg ⁻¹) | 2,57 (0,10)* | 2,60 (0,10)* | 2,57 (0,04)* | 2,61 (0,03)* | |
| Teneur en Eau (g.kg ⁻¹) | 855 (1)* | 862 (2)** | 782 (5)*** | 895 (2)**** | |
| MST (g.kg ⁻¹) | 145 (2)* | 138 (4)** | 218 (1)*** | 105 (4)**** | |
| ESS (g.kg ⁻¹) | | | | 104 (2) | |
| SIS _{humide} (g.kg ⁻¹) | | | | 94,5 (7,5) | |
| SIS _{sec} (g.kg ⁻¹) | | | | 19,8 (0,6) | |
| MIA (g.kg ⁻¹) | | | | 12 (0,5) | |
| Turbidité (NTU) | | | | 15 500 (500) | |
| Masse volumique (kg.m ⁻³) | | | | 1 054 (12) | |
| Oxygène dissous (mg.L ⁻¹) | | | | 2,96 (0,06) | |
| Couleur | L | 57,8 (0,6)* | 54,1 (0,4)** | 40,7 (0,2)*** | 51,4 (0,1)**** |
| | a | -1,7 (0,2)* | 4,5 (0,7)** | 2,6 (0,2)*** | -1,1 (0,1)**** |
| | b | 31,7 (0,4)* | 29,7 (0,2)** | 20,0 (0,3)*** | 19,9 (0,2)**** |
| Polyphénols totaux (mg.kg ⁻¹) | 2 881 (9)* | 2 926 (8)** | 3 664 (5)*** | 2 401 (86)**** | |
| Vitamine C (mg.kg ⁻¹) | 1 115 (26)* | 1 267 (5)** | 24 (2)*** | 1 510 (14)**** | |
| Glucose (g.kg ⁻¹) | 55,8 (2,7)* | 50,8 (0,2)** | 23,9 (0,4)*** | 50,6 (0,7)** | |
| Fructose (g.kg ⁻¹) | 53,4 (2,0)* | 49,5 (0,2)* | 29,4 (0,2)** | 47,0 (0,6)*** | |
| Sucres totaux (g.kg ⁻¹) | 113,5 (5,2)* | 103,2 (0,4)** | 55,5 (0,6)*** | 100,3 (1,3)**** | |
| Protéines (g.kg ⁻¹) | 9,9 (<0,1)* | 7,8 (<0,1)** | 22,9 (0,2) | 6,1 (<0,1)*** | |
| Pouvoir antioxydant (mmol TE.kg-1) | 8,9 (0,2)* | 11,2 (0,7)** | 10,3 (0,3)*** | 10,4 (0,4)*** | |
| Cendres (mg.kg ⁻¹) | 2 805 (32)* | 2 811 (35)* | 4 188 (341)** | 2 971 (116)* | |
| potassium (mg.kg ⁻¹) | 1 210 (12)* | 1 160 (12)** | 1 620 (14)*** | 1 150 (11)** | |
| Phosphore (mg.kg ⁻¹) | 174 (3)* | 161 (3)** | 383 (5)*** | 104 (3)**** | |
| Magnésium (mg.kg ⁻¹) | 133 (3)* | 116 (3)** | 200 (3)*** | 78 (2)**** | |
| Sodium (mg.kg ⁻¹) | 24,1 (1)* | 24,4 (1)* | 32,7 (1)** | 18,8 (1)*** | |
| Calcium (mg.kg ⁻¹) | 45,4 (1,3)* | 38,1 (1,2)** | 53,60 (1,1)*** | 7,4 (0,1)**** | |
| Fer (mg.kg ⁻¹) | 7,2 (0,1)* | 4,4 (<0,1)** | 15,6 (0,2)*** | 3,5 (<0,1)**** | |
| Zinc (mg.kg ⁻¹) | 0,9 (<0,01)* | 1,1 (<0,01)** | 2,2 (<0,01)*** | 0,7 (<0,01)**** | |

En comparant le pouvoir antioxydant de la pomme de cajou à ceux de certains fruits tropicaux (tableau 19), nous constatons qu'il n'est pas aussi élevé comparativement à sa forte teneur en vitamine C et en polyphénols. Concernant par exemple l'ananas, les teneurs en vitamine C et en polyphénols sont respectivement 12 et 3 fois plus faibles que ceux de la pomme de cajou, tandis que son pouvoir antioxydant est seulement 2 fois inférieur à celui de la pomme de cajou. Hormis la vitamine C et les polyphénols, il est donc nécessaire de prendre en compte d'autres composés antioxydants qui ont une influence sur le pouvoir antioxydant comme par exemple les caroténoïdes.

Tableau 19 : Pouvoir antioxydant et teneur en vitamine C et en polyphénols totaux de quelques fruits tropicaux.

| Fruits | Vitamine C (mg.kg ⁻¹) | Polyphénols (mg d'acide gallique.kg ⁻¹) | Pouvoir antioxydant (μmol Trolox.kg ⁻¹) | Références |
|----------------|-----------------------------------|---|---|--|
| Ananas | 149,7 (10) | 940,4 (14,7) | 5 930 (50) | (Fu <i>et al.</i> 2011), (Perecin <i>et al.</i>) |
| Avocat | 79 (4) | 218,6 (12,5) | 1 160 (50) | (Fu <i>et al.</i> 2011) |
| Banane | 45 à 127 | 571,3 (36,4) | 3 440 (290) | (Fu <i>et al.</i> 2011), (Marisa M 2006) |
| Mangue | 340 à 440 | 370,3 (20,6) | 4 010 (90) | (Fu <i>et al.</i> 2011) |
| Papaye | 453 à 556 | 471,3 (20,9) | 2 920 (60) | (Fu <i>et al.</i> 2011) |
| Orange | 450 à 563 | 772,3 (0,8) | 4 900 (290) | (Fu <i>et al.</i> 2011), (Elez-Martínez and Martín-Belloso 2007) |
| Pomme de cajou | 1 500 à 3 000 | 2 000 à 3 000 | 8 900 à 11 200 | |

Les deux variétés contiennent des teneurs en glucose et fructose voisines. Ces deux sucres représentent 96 à 98% des sucres totaux des pommes de cajou. Le glucose et le fructose étant des sucres très fermentescibles, cette caractéristique contribue à la grande périssabilité des pommes de cajou qui une fois récoltées doivent être transformées dans les 24 h, faute de quoi, elles fermentent. De plus, cette richesse en sucres réducteurs rend les produits à base de pomme de cajou particulièrement sensibles aux brunissements non-enzymatiques (par exemple coloration du jus lors de la pasteurisation).

La teneur en protéines, calculée à partir de l'azote total obtenu par la méthode de Kjeldahl en utilisant le facteur conventionnel 6,25, correspond généralement à celle rencontrée dans la plupart des fruits tropicaux.

La quantification des éléments minéraux montre que la pomme de cajou contient des quantités importantes de potassium, de phosphore, de magnésium et de calcium. Les teneurs en sodium, fer et zinc, confirment celles rencontrées dans la littérature (Ramos *et al.* ; Campos *et al.* 2002; Assunção and Mercadante 2003; Garruti *et al.* 2006; de Brito *et al.* 2007; Santos *et al.* 2007; Michodjehoun-Mestres *et al.* 2009; Zepka and Mercadante 2009).

Enfin les deux variétés de pomme présentent naturellement une différence significative au niveau de la couleur particulièrement la coordonnée de chromacité « a ». Cette valeur au niveau de la variété jaune est négative, donc tend vers le vert tandis qu'elle est positive au niveau de la variété rouge d'où tend vers le rouge.

En examinant la répartition des composés entre les tourteaux et le jus, quelques observations peuvent être réalisées.

Concernant la teneur en polyphénols totaux, le jus brut contient 83% de polyphénols par rapport à la matière première. Les polyphénols se concentrent donc dans les tourteaux. Cela s'explique par le fait que la peau des pommes de cajou est plus riche en polyphénol par rapport à la chair (Michodjehoun-Mestres 2009). La peau se retrouve dans les tourteaux avec la plupart de ses polyphénols. La perte de polyphénols dans le jus est souhaitable, car l'un des objectifs de ce travail est d'éliminer les tanins du jus.

Quant aux éléments minéraux, ils restent concentrés dans les tourteaux. Particulièrement dans le cas du calcium, ce sont seulement 9% qui sont extraits et présents dans le jus. Cela s'expliquerait par le fait que la plupart des éléments minéraux sont liés aux tissus des végétaux et lors de l'extraction ils se retrouvent dans les tourteaux.

Concernant la vitamine C et les sucres, ils sont davantage présents dans le jus. Cela serait lié probablement à leur grande solubilité dans l'eau.

En réalisant un bilan massique sur chacun des composés analysés, les masses retrouvées dans les produits (jus et tourteaux) correspondent à 10% près à celles contenues dans la matière première (50% pommes rouges et 50% pommes jaunes). Cela signifie que l'étape d'extraction ne dégrade pas ces composés mais bien qu'ils se répartissent inégalement entre les tourteaux et le jus.

III.2.2. Identification des composés d'arôme du jus de pommes de cajou

Le profil aromatique du jus de pomme de cajou est représenté sur la figure 29. En se basant sur les différents temps de rétention et les indices de Kovats calculés et comparés avec ceux de la bibliographie, cela nous permet d'identifier une cinquantaine de composés d'arôme dans le jus de pomme de cajou (Tableau 20).

Quatre classes chimiques forment l'essentiel des 50 composés volatils identifiés dans le jus de pomme de cajou : les esters, les aldéhydes, les hydrocarbures et les alcools. Les plus importants en termes d'aire de pic sont au nombre de 16 et constituent environ 77% de l'aire totale des pics. Le styrène qui est un composé d'arôme qui se trouve normalement dans les fruits à des concentrations très faibles représente ici le composé majoritaire. Une étude réalisée par (Garruti *et al.* 2006) sur du jus fermenté de pomme de cajou a révélé que le styrène représente environ 27,4% de l'aire total des pic. Dans notre étude, ce composé représente jusqu'à 28,2% de l'aire total des pics. Ceci nous amène à dire que la présence de ce composé n'est probablement pas due à une contamination par les matériaux plastiques mis en contact avec le produit, mais qu'il est bien présent dans le jus de pomme de cajou.

Les esters représentent environ le tiers (30,2%) des composés d'arôme en termes d'aire de pic. Les plus importants de cette classe sont constitués du 2-hydroxy 4-méthyl pentanoate d'éthyle, du caprylate d'éthyle, de l'hexanoate d'éthyl et de l'isovalérate d'isoamyle. Les esters sont généralement responsables des odeurs fruités présentes dans la plupart des fruits.

Les aldéhydes représentent environ le dixième (12,4%) des composés aromatiques. Le nonanal est le plus important suivi de loin par le décanal et l'octanal. Les aldéhydes sont responsables de la plupart des odeurs grasses.

Quant aux hydrocarbures terpéniques, ils représentent environ 11% de l'aire totale de pic, avec comme composés majoritaires, le D-limonène, le caryophyllène et le 3-carène.

Les alcools représentent environ 10% en termes d'aire de pic. Le nonanol, l'hexanol et l'octanol en sont les principaux.

En dehors de ces quatre classes, il est noté la présence d'une cétone, le 2,6 diméthyl 5,9 undécadien-2-one et d'une lactone : la γ -dodécalactone.

La plupart de ces composés d'arôme a été identifiée par (Garruti *et al.* 2003; Garruti *et al.* 2006) dans du jus et du vin de pomme de cajou.

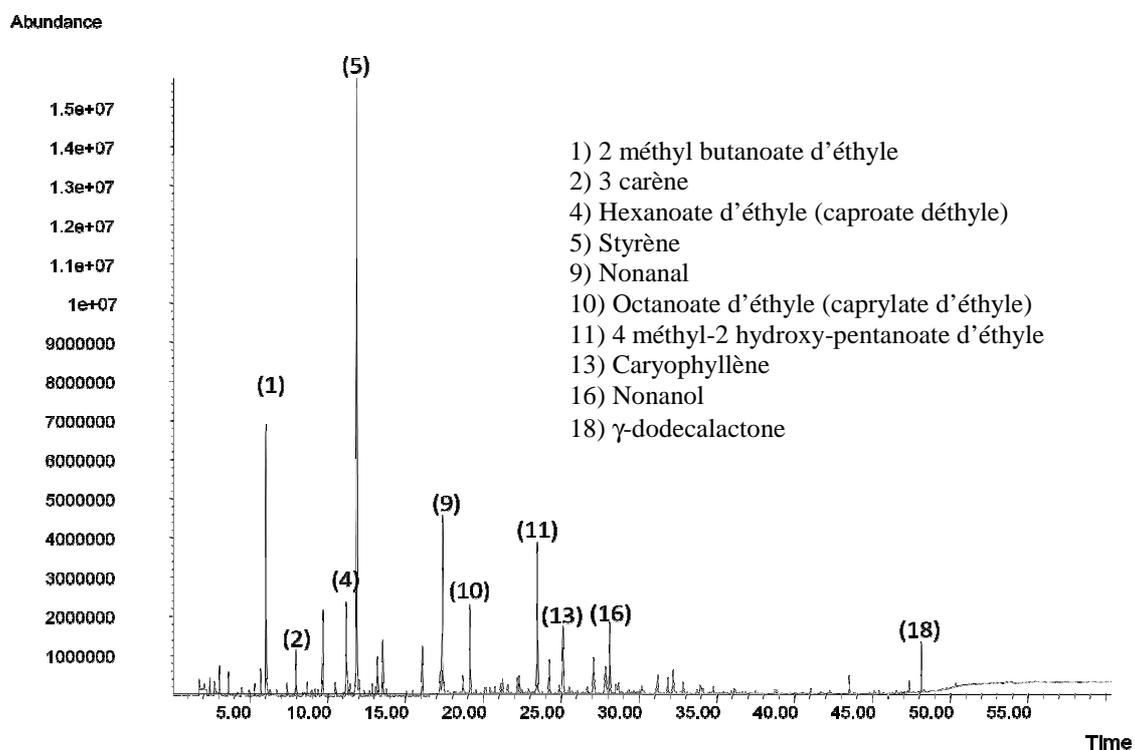


Figure 29 : Profil aromatique des composés d'arôme du jus de pomme de cajou de Côte d'Ivoire.

Tableau 20 : Composés d'arômes identifiés dans le jus de pomme de cajou de Côte d'Ivoire (composés majoritaires en gras).

| Pic | Noms | Formule brute | Tr (min) | IK Biblio | IK calculé | % d'aire de pic par rapport à l'aire totale | Propriétés sensorielles | Réf |
|-----|------------------------------------|--|--------------|-------------|-------------|---|---|--|
| 1 | Acétate d'éthyle | C ₄ H ₈ O ₂ | 3,05 | 907 | 891 | 0,61 (0,02) | Noix de cajou séchée, solvant, tissu humide | (Garruti <i>et al.</i> 2003; Garruti <i>et al.</i> 2006; Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 2 | Ethanol | C ₂ H ₆ O | 3,63 | 929 | 933 | 0,71 (0,02) | | |
| 3 | Butanoate d'éthyle | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 5,31 | 1028 | 1040 | 0,30 (0,01) | Doux, fruité, anacarde, ester, fruit mûr | (Garruti <i>et al.</i> 2003; Garruti <i>et al.</i> 2006; Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 4 | 3 méthyl butanoate d'éthyle | C₇H₁₄O₂ | 6,04 | 1022 | 1077 | 7,37 (0,05) | Anacarde, doux, fruité, fruit mûr | (Garruti <i>et al.</i> 2003; Garruti <i>et al.</i> 2006; Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 5 | acétate d'isoamyle | C ₇ H ₁₄ O ₂ | 7,40 | 117 | 1129 | 0,35 (0,01) | Banane, plastique, vernis à ongle | (Garruti <i>et al.</i> 2003; Garruti <i>et al.</i> 2006; Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 6 | 3-Carène | C₁₀H₁₆ | 7,96 | 1148 | 1148 | 1,70 (0,03) | | |
| 7 | 2-butenoate d'éthyle | C ₆ H ₁₀ O ₂ | 8,69 | | 1171 | 0,46 (0,01) | pomme de cajou, fruité, fruit mûr, fleur | (Garruti <i>et al.</i> 2003; Garruti <i>et al.</i> 2006; Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 8 | α terpinolène | C ₁₀ H ₁₆ | 9,00 | | 1181 | 0,22 (0,01) | Essence d'orange, arbre de thé | |
| 9 | 3 méthyl pentanoate d'éthyle | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 9,20 | | 1187 | 0,25 (0,01) | Anacarde, doux ; fruité | (Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 10 | Heptanal | C ₇ H ₁₄ O | 9,37 | 1174 | 1193 | 0,20 (0,01) | | |
| 11 | D limonène | C₁₀H₁₆ | 9,67 | 1178 | 1202 | 3,44 (0,05) | | |
| 12 | 3 méthyl butanol | C ₅ H ₁₂ O | 10,50 | 1205 | 1223 | 0,56 (0,01) | Fumé, avarié (blet), anacarde, désagréable | (Garruti <i>et al.</i> 2003; Garruti <i>et al.</i> 2006a; Garruti <i>et al.</i> 2006a) |
| 13 | Hexanoate d'éthyle | C₈H₁₆O₂ | 11,20 | 1220 | 1241 | 3,35 (0,07) | Fruité, doux anacarde, menthe | (Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 14 | Terpinène | C ₁₀ H ₁₆ | 11,42 | | 1247 | 0,55 (0,02) | | |
| 15 | Styrène | C₈H₈ | 11,87 | 1241 | 1258 | 28,22 (0,86) | Plastique, solvant | (Garruti <i>et al.</i> 2006a) |
| 16 | Cymène | C ₁₀ H ₁₄ | 12,35 | 1261 | 1270 | 0,26 (0,01) | | |
| 17 | Terpinolène | C ₁₀ H ₁₆ | 12,85 | | 1283 | 0,50 (0,01) | | |
| 18 | Octanal | C₈H₁₆O | 13,20 | 1280 | 1292 | 1,33 (0,06) | | |
| 19 | Isovalérate d'isoamyle | C₁₀H₂₀O₂ | 13,54 | | 1301 | 2,01 (0,04) | | |
| 20 | 3-hexenoate d'éthyle | C ₈ H ₁₄ O ₂ | 13,77 | | 1306 | 0,26 (0,01) | | |
| 21 | Heptanoate d'éthyle | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 15,06 | | 1337 | 0,23 (0,01) | | |
| 22 | 2 hexenoate d'éthyle | C ₈ H ₁₄ O ₂ | 15,46 | | 1346 | 0,19 (0,01) | | |
| 23 | 1-Hexanol | C₆H₁₄O | 16,07 | | 1361 | 1,90 (0,01) | | |
| 24 | 2-méthyl 4-pentenol | C ₆ H ₁₂ O | 17,23 | | 1388 | 0,94 (0,04) | | |
| 25 | Nonanal | C₉H₁₈O | 17,38 | 1385 | 1392 | 7,57 (0,11) | Parfumé, huile de noix, plastique | (Garruti <i>et al.</i> 2006a) |

Tableau 20 suite : Composés d'arômes identifiés dans le jus de pomme de cajou de Côte d'Ivoire (composés majoritaires en gras).

| Pic | Noms | Formule brute | Tps de rétention (min) | IK Biblio | IK Calculé | % d'aire de pic par rapport à l'aire totale | Propriétés sensorielles | Références |
|-----|--|--|------------------------|-----------|-------------|---|------------------------------|------------------------------|
| 26 | 1,3 ditertbutylbenzène | C ₁₄ H ₂₂ | 18,70 | | 1424 | 0,80 (0,04) | | |
| 27 | Octanoate d'éthyle | C₁₀H₂₀O₂ | 19,15 | | 1435 | 3,39 (0,05) | Fruité, noix de coco, floral | (Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 28 | Hexanoate d'isopentyle | C ₁₁ H ₂₂ O ₂ | 20,09 | | 1459 | 0,22 (0,01) | | |
| 29 | Méthanoate d'heptyle | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 20,17 | | 1461 | 0,25 (0,01) ^o | | |
| 30 | 2-méthyl-2-buténoate d'isopentyle | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 20,44 | | 1468 | 0,24 (0,01) | | |
| 31 | 4-Octénoate d'éthyle | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 20,75 | | 1475 | 0,25 (0,01) | | |
| 32 | Cis 3-méthylbutanoate 3 d'hexényle | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 21,25 | | 1488 | 0,59 (0,02) | | |
| 33 | Decanal (n-décaldehyde) | C ₁₀ H ₂₀ O | 21,56 | | 1495 | 0,38 (0,01) | | |
| 34 | Benzaldehyde | C ₇ H ₆ O | 22,19 | | 1512 | 0,71 (0,02) | | |
| 35 | 2 hydroxy hexanoate d'éthyle | C ₈ H ₁₆ O ₃ | 22,31 | | 1515 | 0,69 (0,01) | | |
| 36 | 2 nonéanal | C ₉ H ₂₀ O | 22,91 | | 1530 | 0,20 (0,01) | | |
| 37 | 2 hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle | C₈H₁₆O₃ | 23,48 | | 1545 | 6,18 (0,08) | | |
| 38 | 1-Octanol | C₈H₁₈O | 24,22 | | 1564 | 1,38 50,03) | | |
| 39 | Caryophyllène | C₁₅H₂₄ | 25,13 | | 1587 | 3,01 (0,24) | | |
| 40 | 2-décanal | C₁₀H₁₈O | 27,08 | | 1638 | 1,81 (0,12) | | |
| 41 | 1-nonanol | C₉H₂₀O | 28,13 | | 1666 | 2,88 (0,04) | | |
| 42 | 2 méthyl acide hexanoïque | C ₇ H ₁₄ O ₂ | 28,54 | | 1677 | 0,58 (0,05) | | |
| 43 | 1-Décanol | C ₁₀ H ₂₂ O | 31,86 | 1765 | 1769 | 0,63 (0,02) | | |
| 44 | 2,5 diméthylbenzaldehyde | C ₉ H ₁₀ O | 32,85 | | 1796 | 0,56 (0,02) | | |
| 45 | 1,12 tridécaène | C ₁₃ H ₂₇ | 33,74 | | 1822 | 0,20 (0,01) | | |
| 46 | 6,10 diméthyl 5,9 undécadien-2-one | C ₁₃ H ₂₂ O | 34,79 | | 1853 | 0,29 (0,02) | | |
| 47 | 1-Tridécanol | C ₁₃ H ₂₈ O | 38,74 | | 1971 | 0,14 (0,01) | | |
| 48 | Phénylpropanol | C ₉ H ₁₂ O ₂ | 41,06 | | 1997 | 0,21 (0,02) | | |
| 49 | Cinnamate d'éthyle | C ₁₁ H ₁₂ O ₂ | 43,52 | 2139 | 2141 | 0,73 (0,03) | Floral, parfumé | (Garruti <i>et al.</i> 2006) |
| 50 | γ-Dodécalactone | C₁₂H₂₂O₂ | 48,15 | | 2189 | 1,18 (0,09) | | |

III.3. Clarification par microfiltration tangentielle

III.3.1. Évaluation de la microfiltration tangentielle à FRV 1

A FRV 1, les densités de flux de perméat se stabilisent après 40 min de microfiltration (Figure 30). Toutes les courbes ont la même allure et comportent deux parties. La première partie est caractérisée par une baisse sensible du flux de perméat en fonction du temps de microfiltration. Dans la deuxième partie, le flux de perméat se stabilise et reste constant. Plusieurs chercheurs ont constaté ce phénomène (Bhattacharya *et al.* ; Cisse *et al.* ; van der Horst and Hanemaaijer 1990; Carrère *et al.* 1998; Jiratananon *et al.* 1998; Vaillant *et al.* 1999; Afonso *et al.* 2002; Ripperger and Altmann 2002; Xu *et al.* 2002; Sarkar *et al.* 2008). La première partie correspond à la mise en place progressive du colmatage qui se traduit par l'augmentation de la résistance hydraulique du système (Figure 31). Le colmatage atteint ensuite un état d'équilibre. Le colmatage, comme nous l'avons mentionné dans l'étude bibliographique, peut être dû à plusieurs phénomènes qui se produisent à l'interface de la membrane. Ces phénomènes conduisent à une accumulation de matière à la surface de la membrane (colmatage externe) et à l'obstruction partielle des pores de la membrane (colmatage interne). Ils augmentent ainsi la résistance hydraulique du système et entraînent alors la baisse du flux de perméat.

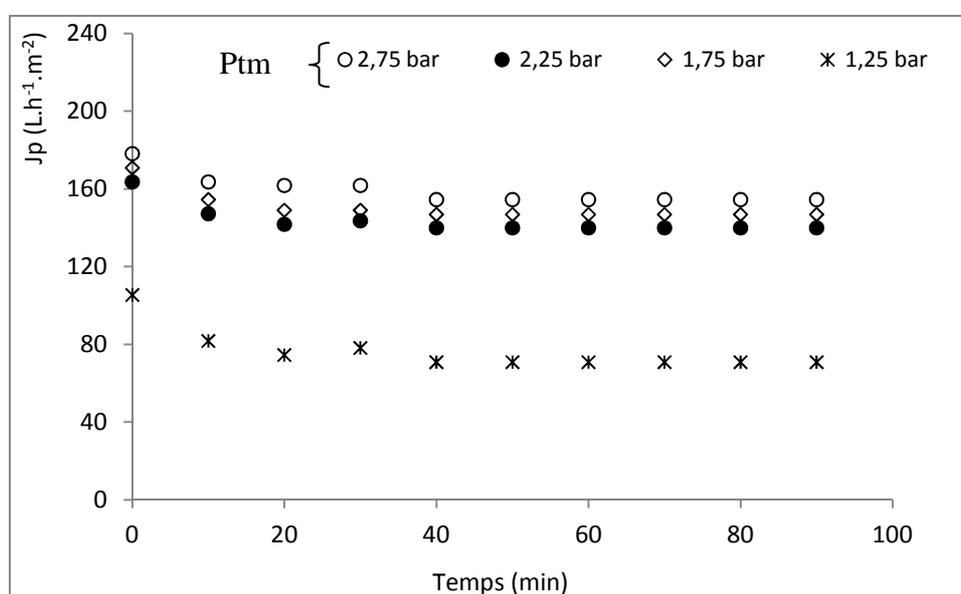


Figure 30 : Densité de flux de perméat durant la MFT du jus brut de pomme de cajou (JBSE09) à FRV 1 à différentes pressions transmembranaires (P_{tm}) sur un pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$; FRV 1).

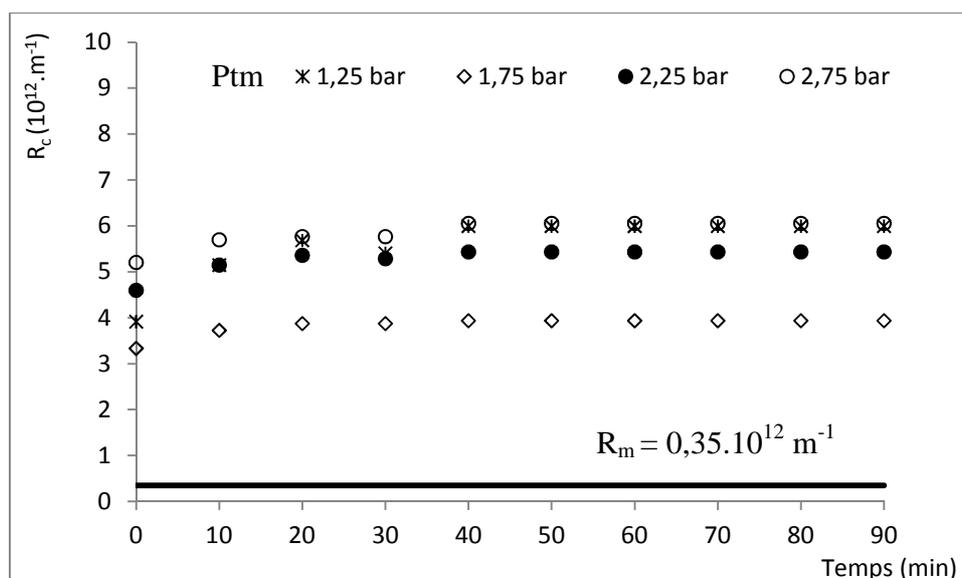


Figure 31 : Résistance hydraulique de colmatage (R_c) à différentes pressions transmembranaires (P_{tm}) lors de la MFT du jus de pomme de cajou (JBSE09) sur un pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$; FRV 1).

La zone de stabilité de la densité de flux de perméat nous permet de calculer la densité de flux moyenne pour chaque pression transmembranaire et de représenter son évolution pour différents lots de jus de pomme de cajou (Figure 32). L'allure de ces courbes peut être scindée en deux parties. Dans la première partie, la densité de flux de perméat augmente lorsque la pression transmembranaire augmente. Dans la deuxième partie, la densité de flux de perméat reste constante quelle que soit la pression transmembranaire appliquée. La pression transmembranaire à partir de laquelle la densité de flux n'augmente plus correspond à la pression optimale. Dans notre cas, elle est comprise entre 1,3 et 1,8 bar.

En utilisant l'équation de Darcy, la représentation de la résistance de colmatage en fonction de la P_{tm} montre que les différents lots de jus de pomme de cajou n'ont pas le même comportement lors de la MFT (Figure 33). En effet la résistance de colmatage du lot JBSE09 reste quasiment constante quelle que soit la P_{tm} appliquée. Pour les autres lots (JBSE10 et JBSE11), les résistances de colmatage augmentent en fonction de P_{tm} , indiquant probablement un colmatage compressible.

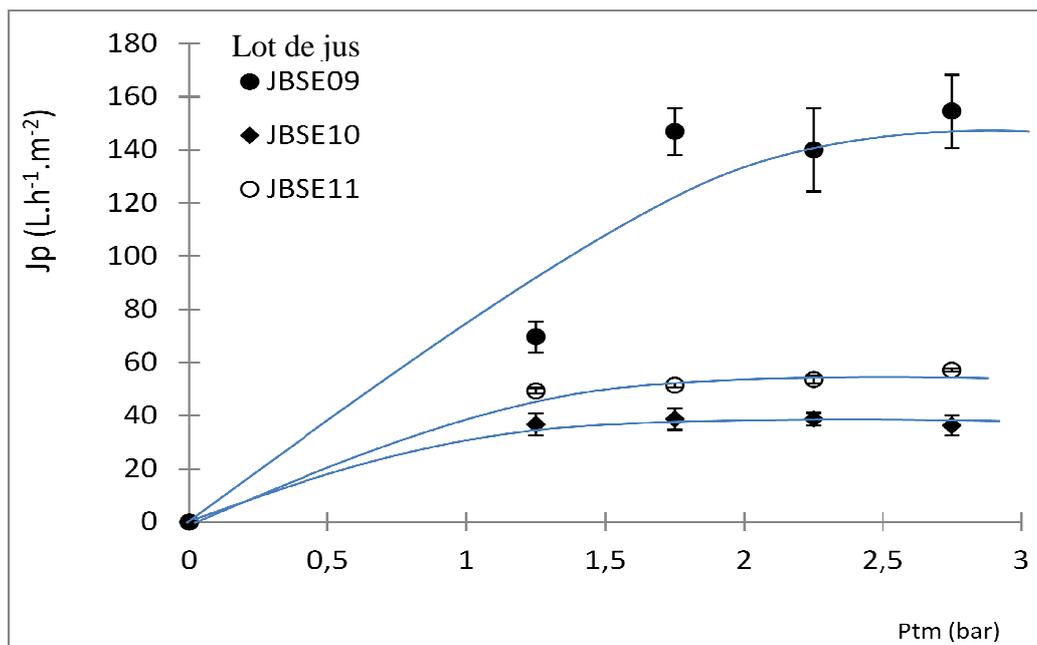


Figure 32 : Densité de flux de perméat (J_p) lors de la microfiltration tangentielle de différents lots de jus de pomme de cajou en fonction de la pression membranaire (P_{tm}) sur pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$; $FRV = 1$).

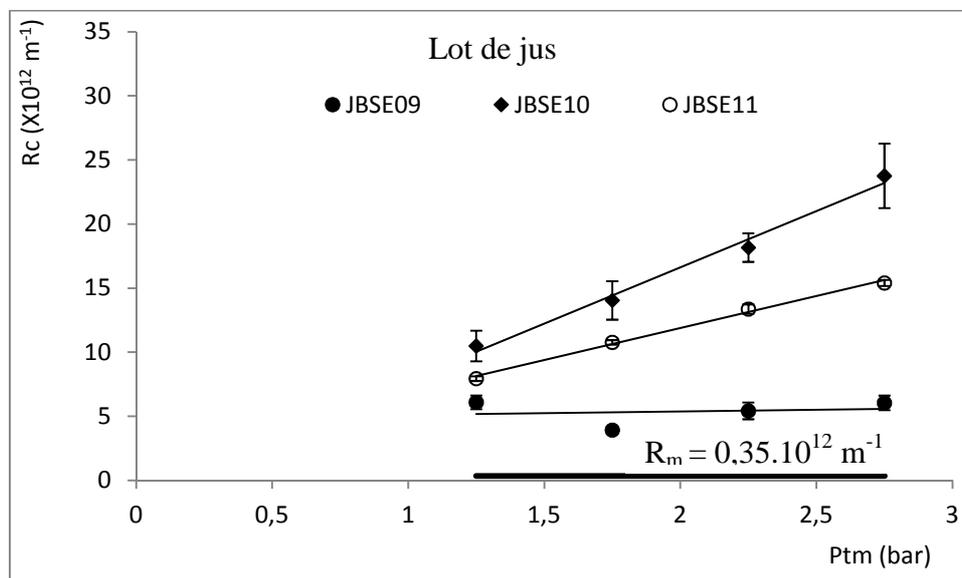


Figure 33 : Résistance hydraulique de colmatage (R_c) en fonction de la pression transmembranaire (P_{tm}) lors de la MFT de différents lots de jus de pomme de cajou sur pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$; $FRV = 1$).

Pour expliquer cette différence de comportement des différents lots lors de la MFT, nous nous sommes basés sur les principales caractéristiques des différents jus (Tableau 21). Le jus JBSE09 a un extrait sec soluble (ESS) et une teneur en solides en suspension (SIS) faibles par rapport aux jus JBSE10 et JBSE11. La teneur en ESS des jus influence leur viscosité et donc leur densité de flux lors la MFT (Ibarz *et al.* 1994). Quant aux solides insolubles en solution (principalement constitués de fragments de parois cellulaires), ils sont responsables du colmatage des membranes lors des procédés de MFT des jus de fruits (Vaillant *et al.* 2005; Nandi *et al.* 2011). Enfin le jus JBSE09 contient moins de polyphénols que les 2 autres. Les polyphénols en association avec les protéines forment des agrégats colloïdaux qui peuvent colmater la membrane lors de la MFT des jus de fruits riches en tanins (El Rayess *et al.* ; Ulbricht *et al.* 2009; Rayess *et al.* 2011). Ces trois remarques pourraient alors expliquer le pouvoir colmatant plus élevé des 2 autres jus par rapport au jus JBSE09.

Tableau 21 : Caractéristiques physico-chimiques de différents lots de jus brut de pomme de cajou.

(Moyenne et écart type obtenus sur 3 répétitions et pas de différence significative entre les moyennes qui ont le même nombre d'étoiles).

| | JBSE09 | JBSE10 | JBSE11 |
|--|---------------|----------------|-----------------|
| pH | 4,17 (0,20)* | 3,87 (0,20)* | 4,05 (0,29)* |
| Acidité (g d'acide malique.kg⁻¹) | 1,41 (0,05)* | 2,60 (0,06)** | 2,57 (0,09)** |
| ESS (g.kg⁻¹) | 60 (2)* | 100 (2)** | 91 (2)** |
| Vitamine C (mg.kg⁻¹) | 1 009 (19)* | 1 459 (19)** | 1 428 (22)** |
| Polyphénols totaux (g d'acide gallique.kg⁻¹) | 991 (40)* | 1 250 (10)** | 1 116 (11)*** |
| Turbidité (NTU) | 8 450 (230)* | 15 946 (999)** | 13 847 (500)*** |
| SIS (g.kg⁻¹) | 7,88 (0,50)* | 13,08 (0,60) | 8,70 (0,46) |
| Viscosité (mPa.s) à 35°C | 5,1 (0,4)* | 7,3 (0,7)** | 6,12 (0,4)*** |
| Jp (L.h⁻¹.m⁻²) à 1,75 bar | 147 (9) | 39 (4) | 51 (1) |

En conclusion de cette étude, nous remarquons que la densité de flux de perméat varie considérablement en fonction des lots de jus utilisés. Elle est comprise entre 39 et 147 L.h⁻¹.m⁻² à FRV 1 à une Ptm optimale de 1,75 bar.

III.3.2. Influence de la liquéfaction enzymatique à FRV 1

Les résultats concernant la liquéfaction enzymatique réalisée sur le lot JBSE09 pour tester les préparations enzymatiques sont résumés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Impact de la liquéfaction enzymatique sur la densité de flux de perméat à différentes pression membranaire lors de la microfiltration tangentielle (lot JBSE09, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35^{\circ}\text{C}$; $\text{FRV} = 1$).

| Enzyme | Dose (mg.kg^{-1}) | Densité de flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) | | |
|--------------------------|------------------------------|--|----------|----------|
| | | 1,75 bar | 2,25 bar | 2,75 bar |
| Jus brut | 0 | 147 (9) | 140 (16) | 154 (13) |
| Pectinex | 400 | 136 (11) | 158 (11) | 164 (10) |
| Celluclast | 400 | 136 (8) | 147 (7) | 153 (13) |
| Cytolase | 400 | 120 (8) | 125 (8) | 136 (12) |
| Rapidase | 400 | 153 (13) | 175 (15) | 186 (16) |
| Pectinex+Rapidase | 200+200 | 180 (16) | 218 (20) | 207 (18) |

Le seul traitement enzymatique qui a une influence significative sur la densité de flux de perméat est le mélange Pectinex-Rapidase. Cette préparation enzymatique augmente la densité de flux de 22 à 56% en fonction de la pression transmembranaire. Il y a donc un effet synergique entre la Pectinex et la Rapidase. En effet, les jus traités séparément avec ces deux enzymes ne donnent pas des densités de flux significativement différentes de celles du jus brut. Cependant lorsque le jus est traité avec ces deux enzymes associées, la densité de flux obtenue est élevée (surtout à la Ptm optimale) et significativement différente de celle de l'extrait brut (Figure 34). Pour expliquer cet effet synergique, nous nous sommes basés sur le profil enzymatique des différentes enzymes utilisées. La Pectinex est une préparation enzymatique riche en pectinase tandis que la Rapidase est riche en pectinase et en hémicellulase. En effet la Pectinex contient des activités enzymatiques polygalacturonase (20,7), pectine-méthyl-estérase (4,8), mannanase (3,1) et galactanase (1,2). Quant à la rapidase, elle contient des activités polygalacturonases (38,3), des pectine-méthyl-estérases (7,5), des exo-arabinase (2,7) des xylanases (2,3) et β -glucosidases (1,67) (Tableau 14). Lorsque ces deux préparations enzymatiques sont utilisées ensemble, elles ont alors un large spectre d'action.

Les études réalisées par (Voragen *et al.* 1980) sur les parois des pommes ont montré que l'association des enzymes pectinolytiques et cellulases permet de dégrader la parois avec une synergie maximale. La solubilisation des SIS a été pratiquement totale lorsque ces auteurs ont utilisé un mélange contenant à la fois des cellulases (Cx et C1) et des pectinases. Ils ont trouvé que 75% des acides uroniques et 43% des oses neutres sont ainsi solubilisés. Des effets synergiques similaires ont été mentionnés par (Vaillant *et al.* 1999) lors de la clarification par microfiltration tangentielle de jus de fruit de la passion.

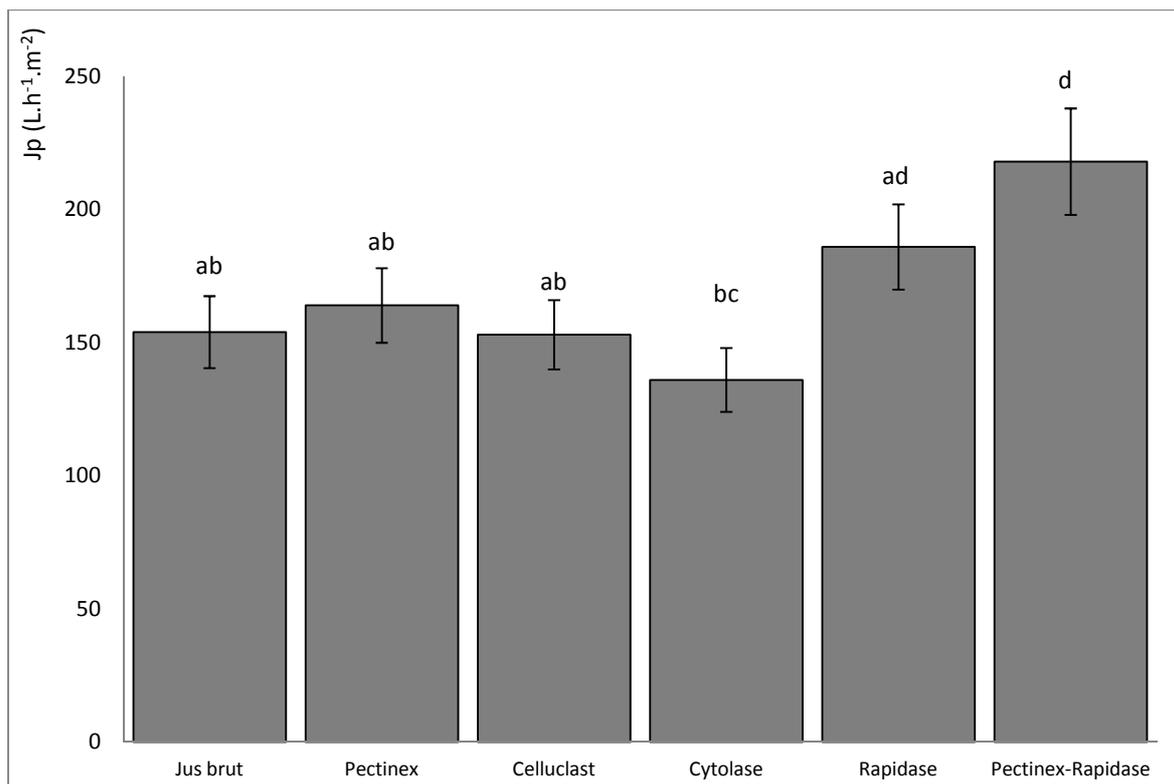


Figure 34 : Densité de flux de perméat des différents jus après liquéfaction enzymatique à la (lot JBSE09, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35^\circ\text{C}$; $\text{FRV} = 1$, $P_{\text{tm}} = 2,25 \text{ bar}$).

Moyenne et écart type obtenus sur 3 répétitions.

Les moyennes ayant le(s) même(s) lettres ne sont pas significativement différentes à 5%.

Les principales caractéristiques du jus brut (JBSE09) et du jus enzymé avec le mélange Pectinex et Rapidase (JBPR 09) sont très proches (Tableau 23). Elles ne permettent pas d'expliquer la différence de densité de flux observée lorsque le jus brut de pomme de cajou est traité avec le mélange enzymatique. En effet, la liquéfaction enzymatique utilisée ne diminue ni la teneur en SIS, ni la teneur en sucres ni la teneur en polyphénols du jus de pomme de cajou. Toutefois la viscosité du jus diminue de 25% et sa turbidité augmente de 19%.

Les résultats de la figure 35 montrent que l'hydrolyse des polysides pariétaux par la préparation enzymatique utilisée (Rapidase-Pectinex) conduit à une diminution de la taille des particules en suspension dans le jus. En effet, 12% des particules du jus enzymé ont un diamètre inférieur à 20 μm contre seulement 7% pour le jus brut non enzymé. Le diamètre moyen des particules en suspension passe de 143 μm dans le jus brut à 111 μm dans le jus enzymé.

Tableau 23 : Principales caractéristiques comparatives entre un jus brut sans enzyme (JBSE09), un jus enzymé (Pectinex-Rapidase) de pomme de cajou et des perméats obtenus par MFT ($U = 6 \text{ m}^{-1}$, $T=35\pm 2^\circ\text{C}$, FRV 1).

| Paramètres | Jus brut | Jus enzymé Pectinax Rapidase | Perméat jus brut | Perméat jus enzymé |
|---|-------------|---------------------------------|---------------------|-----------------------|
| pH | 4,17 (0,20) | 4,03 (0,05) | 4,27 (0,21) | 4,23 (0,18) |
| Acidité (g d'acide malique.kg ⁻¹) | 1,41 (0,05) | 1,43 (0,08) | 1,40 (0,08) | 1,40 (0,06) |
| ESS (g.kg ⁻¹) | 60 (2) | 61 (2) | 60 (<1) | 60 (<1) |
| Vitamine C (g.kg ⁻¹) | 1 009 (19) | 1 020 (16) | 990 (10) | 960 (12) |
| Polyphénols totaux (mg d'acide gallique.kg ⁻¹) | 991 (40) | 1 012 (29) | 130 (10) | 270 (20) |
| Turbidité (NTU) | 8 450 (230) | 10 022 (500) | 27 (1) | 7,2 (0,2) |
| SIS (g.kg ⁻¹) | 7,88 (0,50) | 8,18 (0,46) | 0 | 0 |
| Viscosité (mPa.s) | 5,12 (0,41) | 3,82 (0,29) | 1,2 (0,08) | 1,3 (0,07) |

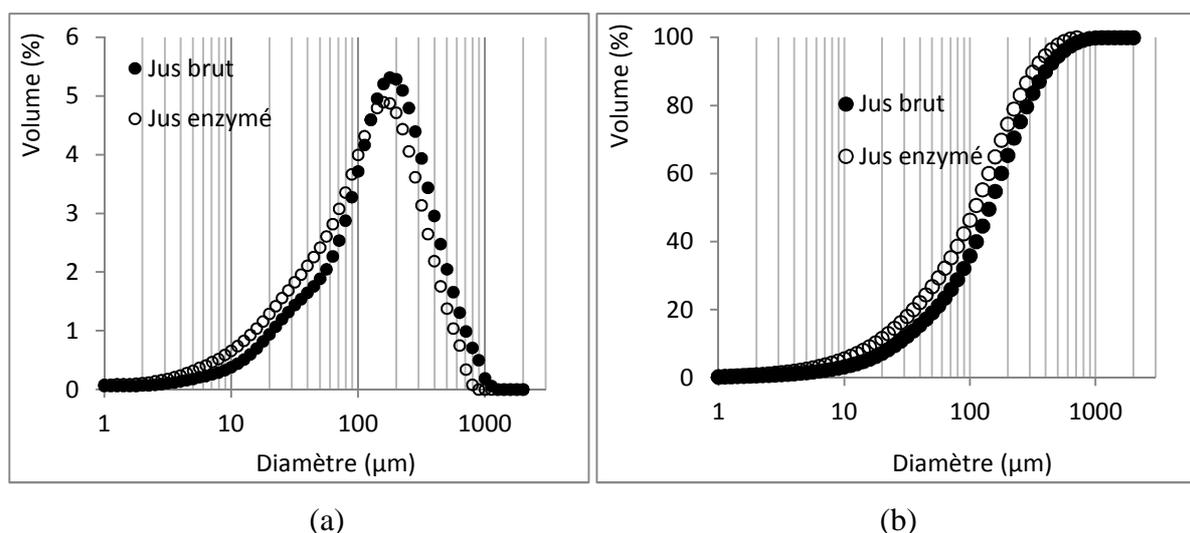


Figure 35 : Effet de la préparation enzymatique (Rapidase-Pectinase) sur la granulométrie de la fraction insoluble de jus de pomme de cajou lot JBSE09 : (a) distribution volumique des diamètres (b) volume cumulé en fonction du diamètre.

Concernant l'effet du traitement enzymatique sur le colmatage de la membrane, la figure 36 montre que R_c du jus traité avec la Pectinex+Rapidase diminue de 17 à 38% en fonction de la Ptm. Cela implique donc que la préparation enzymatique permet de diminuer le colmatage de la membrane.

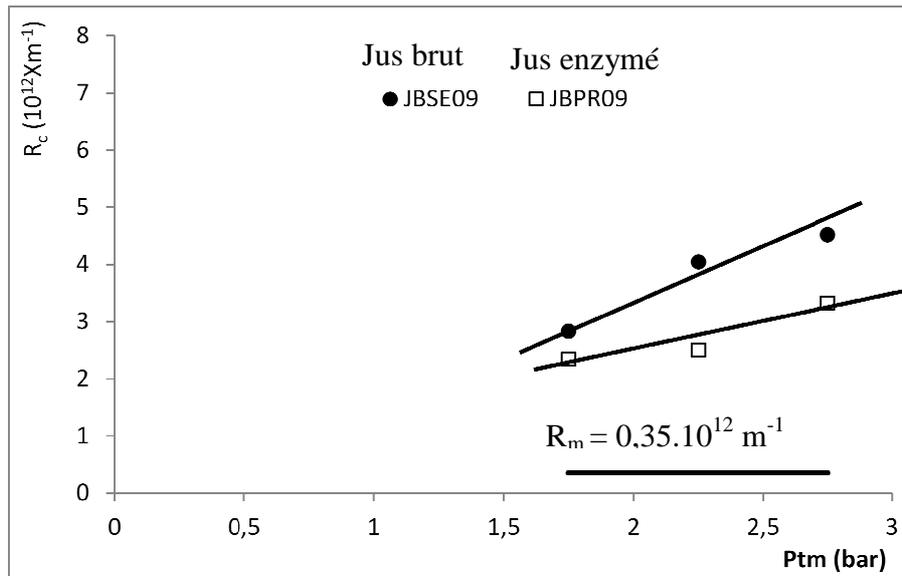


Figure 36 : Résistance hydraulique de colmatage (R_c) en fonction de la pression transmembranaire (P_{tm}) lors de la MFT entre le jus brut et le jus traité avec le mélange enzymatique Pectinex+Rapidase sur pilote de laboratoire (lot JBSE09, $U = 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, FRV 1)

Concernant l'impact de la microfiltration tangentielle sur la qualité du produit (Tableau 23), la membrane retient comme on pouvait s'y attendre, quasiment toutes les particules du jus. En effet, la turbidité est passée de 8 000 à 10 000 dans les jus initiaux à moins de 30 NTU dans les jus microfiltrés (perméats). Cela correspond à une clarification supérieure à 99%. Quant à la rétention des polyphénols par la membrane, elle est de 87% pour le jus brut. Cette rétention importante est plutôt positive car elle devrait contribuer à la diminution de l'astringence du jus de pomme de cajou. Des travaux similaires réalisés sur du jus de pomme de cajou du Brésil ont montré que la membrane céramique pouvait retenir jusqu'à 99% des polyphénols (Abreu *et al.* 2005). En effet, ces composés sont probablement fortement associés à la fraction insoluble du jus. La rétention des polyphénols n'est plus que de 73% pour le jus enzymé montrant que l'hydrolyse des fragments pecto-cellulosiques par les enzymes contribue à solubiliser davantage les polyphénols. Les acides organiques, la vitamine C et les sucres se retrouvent par contre dans le perméat.

En conclusion, il ressort de cette étude que la préparation enzymatique Pectinex-Rapidase à la dose de $200 + 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ et à la P_{tm} de 2,25 bar à FRV 1, conduit à des densités de flux élevées (supérieur à $200 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). Cette préparation enzymatique diminue le colmatage de la membrane de 38% à P_{tm} optimale (2,25 bar). Le jus clarifié obtenu présente des

caractéristiques physico-chimiques voisines de celles du jus brut mise à part pour les polyphénols.

III.3.3. Microfiltration tangentielle à FRV croissant

Les résultats des J_p obtenues à FRV croissant en utilisant le pilote de laboratoire indiquent que J_p diminue lorsque le FRV augmente (Figure 37). Cette diminution est importante pour les FRV compris entre 1 et 2. En fonction de la P_{tm} utilisée, la baisse de J_p est comprise entre 25 et 44%. Entre FRV 2 et 4, la diminution de J_p est comprise entre 12 et 16%. Enfin entre les FRV 4 et 8, la diminution de la densité de flux ne varie plus que de 2 à 3%.

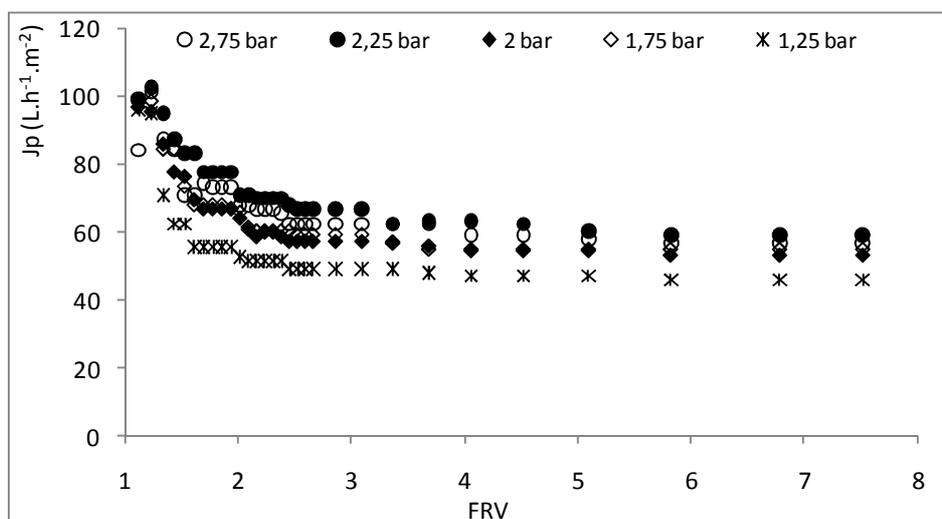


Figure 37 : Densité de flux de perméat (J_p) en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) du jus de pomme de cajou enzymé avec la Rapidase et la Pectinase durant la MFT à différentes pressions membranaires (P_{tm}) sur un pilote de laboratoire (lot JBSE11, $U = 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$).

Comparativement aux essais à FRV 1 où une stabilité de la densité de flux de perméat est observée après 40 min de microfiltration, les densités de flux de perméat des essais à FRV croissant diminuent continuellement en fonction du FRV. Cela est dû à la concentration du rétentat en particules ou autres constituants retenus par la membrane qui augmente au fur à mesure que le FRV augmente.

Il ressort de l'analyse des différentes courbes de l'évolution de la densité de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire à différents FRV (Figure 38), que P_{tm} a très peu d'effet sur J_p dans la zone de pression testée. La P_{tm} optimale est située entre 1 et 2 bar pour tous les FRV.

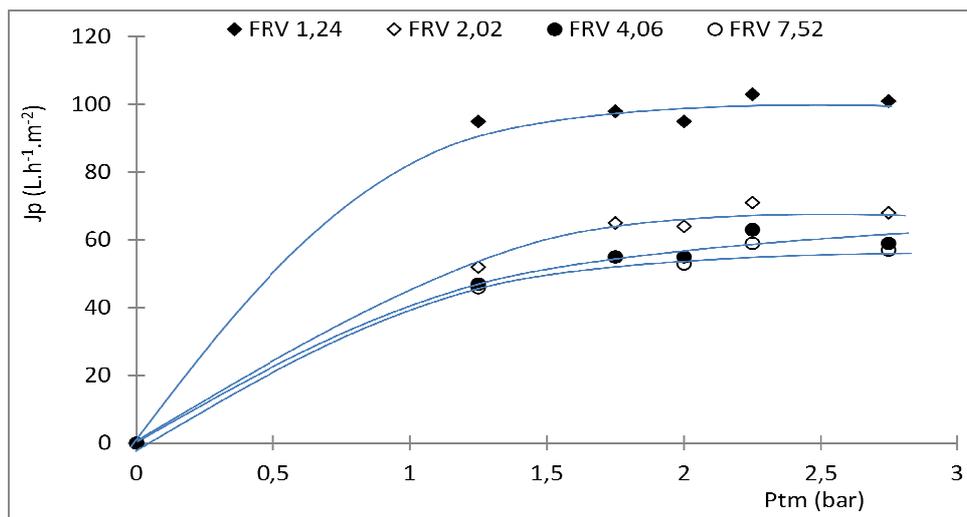


Figure 38 : Densité de flux de perméat (J_p) en fonction de la pression transmembranaire (P_{tm}) à différents FRV du jus enzymé avec la rapidase et la pectinase lors de la microfiltration tangentielle sur un pilote de laboratoire (lot JBSE11, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$).

En termes de résistance hydraulique de colmatage (Figure 39), les résistances augmentent avec le FRV. Pour un même FRV, la résistance de la membrane augmente linéairement avec la pression membranaire. A partir des pentes des droites obtenues (Figure 40), nous constatons que l'impact positif de la P_{tm} est d'autant plus grand que le FRV augmente. Il semble toutefois se stabiliser au-delà de FRV 4.

En conclusion, il ressort de cette étude que le jus brut enzymé avec la Pectinex-Rapidase à la concentration de $200 + 200 \text{ mg.kg}^{-1}$ donne une densité de flux de perméat de $55 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à FRV 7,5 avec une pression transmembranaire optimale de 1,5 bar.

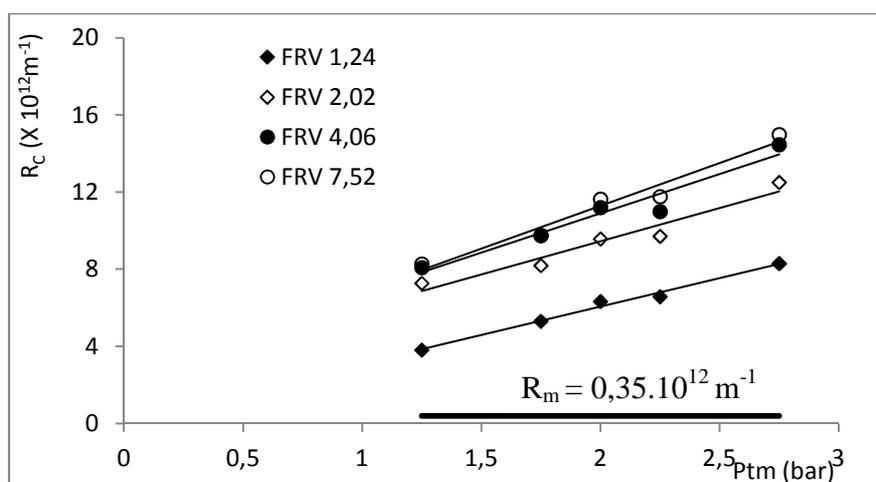


Figure 39 : Résistance hydraulique de colmatage en fonction de la pression transmembranaire du jus de pomme de cajou enzymé lors de la MFT sur pilote de laboratoire à différents FRV (JBPR11, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$).

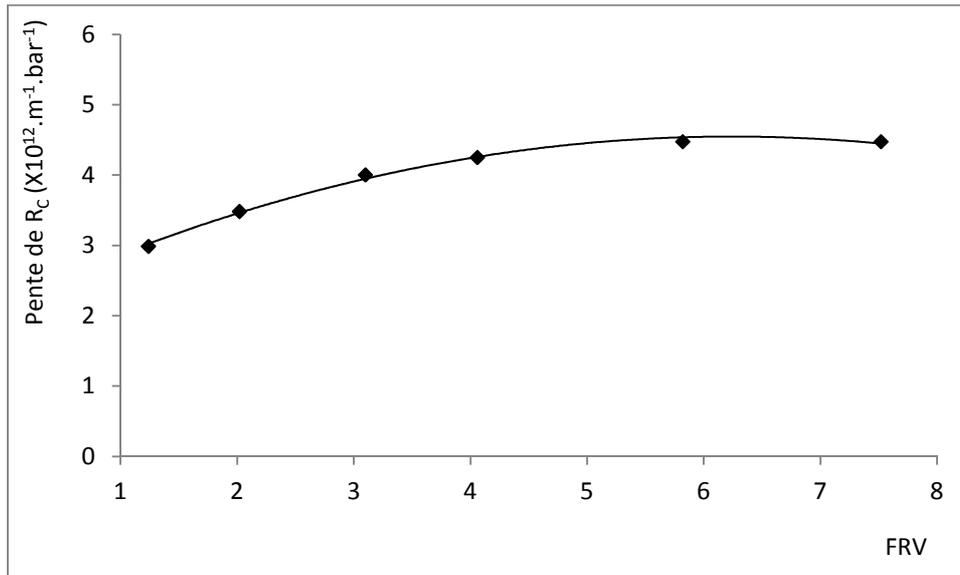


Figure 40 : Pente de la résistance hydraulique de colmatage par rapport à la pression transmembranaire en fonction du FRV du jus de pomme de cajou enzymé lors de la MFT sur pilote de laboratoire (JBPR11, $U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$).

III.3.4. Validation de la microfiltration tangentielle sur pilote semi industriel

Pour la validation semi industrielle du procédé, nous avons choisi les meilleures conditions opératoires obtenues sur le pilote de laboratoire. Ainsi 4 essais ont été réalisés à la vitesse tangentielle de 6 m.s^{-1} et à la P_{tm} de 1,4 bar.

L'évolution de la densité de flux de perméat en fonction du FRV, peut être divisée en deux parties (Figure 41). La première partie est caractérisée par une baisse de la densité de flux de perméat entre les FRV 1 et 3. Quant à la deuxième partie, elle correspond à une pseudo-stabilisation (baisse très faible de J_p en fonction du FRV au-delà du FRV 3). La baisse de la densité de flux semble être fonction de la perméabilité initiale de la membrane. Ainsi pour une perméabilité initiale de $314 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ (membrane très propre), J_p chute de 123 (FRV 1) à $75 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (FRV 3). Quant à la perméabilité de $212 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ (membrane moins propre) ; J_p passe de 63 (FRV 1) à $50 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (FRV 3).

Pour vérifier si la différence de densité de flux de perméat observée entre ces essais est liée à la perméabilité initiale de la membrane, nous avons représenté les différentes résistances hydrauliques de colmatage en fonction du FRV (Figure 42). Nous constatons que les résistances hydrauliques de colmatage sont différentes. Les variations observées ne dépendent

donc pas seulement de la perméabilité initiale de la membrane mais aussi de la composition des différents jus.

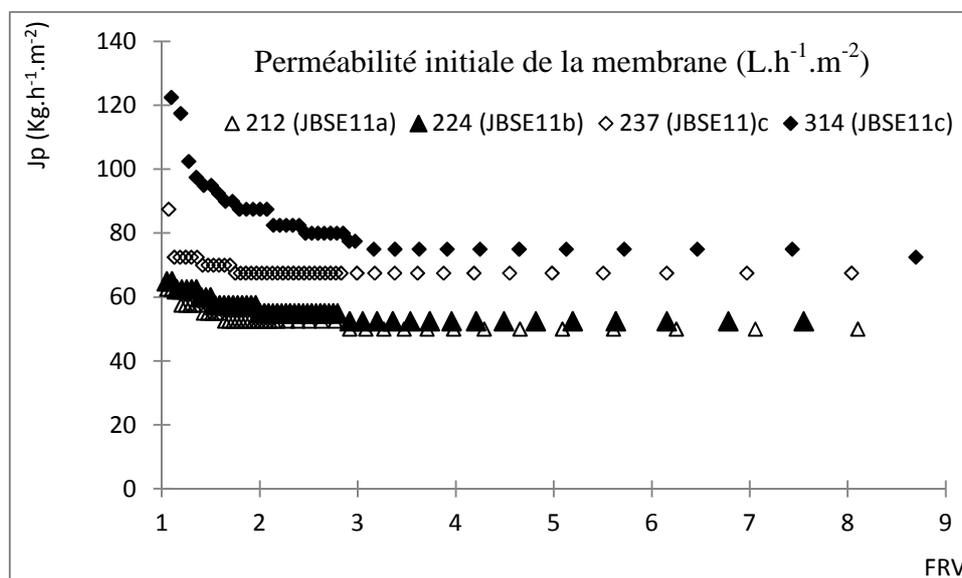


Figure 41 : Densité de flux de perméat en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) du jus de pomme de cajou durant la microfiltration tangentielle pour différentes perméabilité à l'eau de la membrane sur un pilote semi industriel (lot JBSE11, $U = 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $P_{tm} = 1,4 \text{ bar}$).

Le même jus (JBSE11c) a été utilisé pour faire la MFT aux perméabilités membranaires de 237 et 314 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$. (Tableau 24). La même résistance de colmatage est donc logiquement obtenue à partir de FRV 3 pour les 2 essais. Les 2 autres jus utilisés pour les essais aux perméabilités membranaires de 212 et 224 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ conduisent à des résistances de colmatage plus élevées. Ces jus présentent des teneurs en ESS et en polyphénols plus élevées que le précédent. Toutefois, les critères de composition utilisés pour comparer ces 3 jus restent très proches. Ils n'apparaissent donc pas ici comme suffisamment discriminants en termes de pouvoir colmatant.

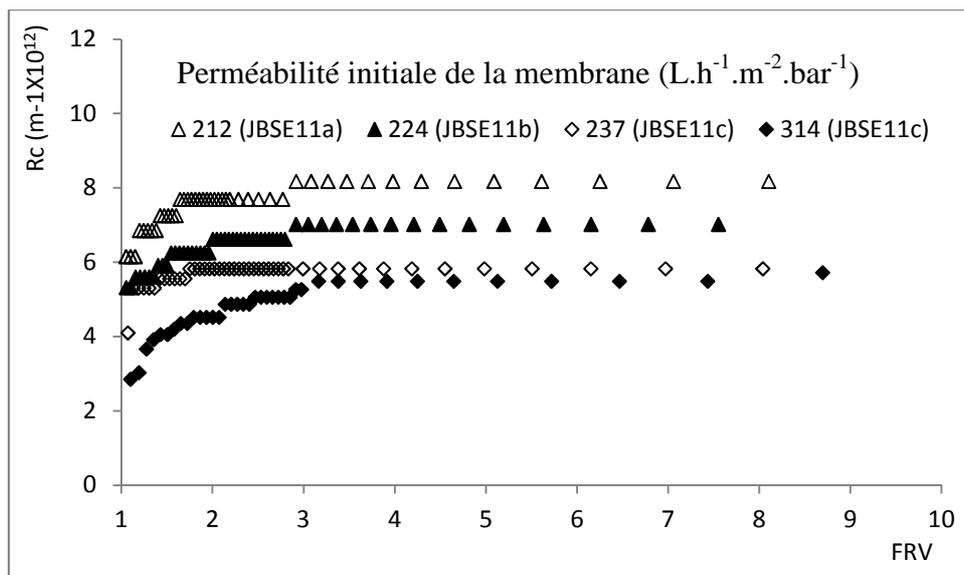


Figure 42 : Résistance hydraulique de colmatage (R_c) en fonction du FRV pour différentes perméabilité à l'eau de la membrane au cours de la microfiltration du jus de pomme de cajou sur un pilote semi industriel (lot JBSE11, $U = 6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $PTM = 1,4 \text{ bar}$).

Tableau 24 : Principales caractéristiques des jus de pomme de cajou traités lors de la MFT.

| | JBSE11 (a) | JBSE11 (b) | JBSE11 (c) | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Perméabilité membranaire initiale ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) | 212 | 224 | 237 | 314 |
| PH | 3,87 (0,01) | 3,97 (0,02) | 3,83 (0,02) | 3,83 (0,02) |
| Acidité ($g \cdot kg^{-1}$) | 2,75 (0,12) | 2,64 (0,08) | 2,77 (0,04) | 2,77 (0,04) |
| ESS ($g \cdot kg^{-1}$) | 101 (1) | 134 (1) | 96 (1) | 96 (1) |
| SIS ($g \cdot kg^{-1}$) | 19,8 (0,1) | 19,9 (0,1) | 19 (0,3) | 19 (0,3) |
| Vitamine C ($mg \cdot kg^{-1}$) | 1 855 (21) | 2 059 (8) | 1 749 (95) | 1 749 (95) |
| Polyphénol ($g \cdot kg^{-1}$) | 2 403 (117) | 2 863 (158) | 2 310 (105) | 2 310 (105) |
| Turbidité (NTU) | 6 400 (361) | 6 900 (436) | 6700 (265) | 6700 (265) |
| Viscosité (mPa.s) à 35°C | 7,6 (0,4) | 9,8 (0,9) | 6,9 (0,2) | 6,9 (0,2) |

La validation sur le pilote semi industriel a permis d'obtenir une densité de flux de perméat (J_p) de $70 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ à FRV 8 à la pression transmembranaire (P_{tm}) de 1,4 bar pour une vitesse tangentielle de $6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

En conclusion, la microfiltration tangentielle est un procédé efficace permettant de diminuer voire supprimer l'astringence du jus de pomme de cajou. Les sucres, les acides et la vitamine C ne sont pas retenus par la membrane. Le traitement enzymatique optimal (mélange de

Pectinex et de Rapidase à la dose de 200 + 200 mg.kg⁻¹) a permis d'augmenter la densité de flux de 55% et de diminuer la résistance de colmatage de 38% à la pression transmembraire de 2,25 bar.

III. 3.5. Recherche de corrélations entre les principales caractéristiques, les densités de flux de perméat et de résistance de colmatage des différents jus de pomme de cajou lors de la MFT

Pour évaluer l'existence de corrélation entre les principales caractéristiques des différents jus de pomme de cajou d'une part et les densités de flux de perméat et les résistances de colmatage obtenues à différents FRV d'autre part, une analyse statistique de la matrice de corrélation a été effectuée (Tableau 25). Les résultats sont présentés dans le tableau 26. Pour l'interprétation de ces résultats, nous considérons que la corrélation est très significative si p-value est inférieure ou égale à 5%.

Nous constatons tout d'abord qu'il n'existe aucune corrélation significative entre les caractéristiques des jus et les densités de flux de perméat et ce, quel que soit le FRV.

Au niveau des résistances de colmatage, des coefficients négatifs significatifs assez élevés (de l'ordre de -0,7) sont mis en évidence avec l'acidité du jus pour les FRV supérieurs ou égaux à 4 (p-value de 5 à 6%). Il semble donc y avoir un lien entre la résistance de colmatage des jus et leur teneur en acides organiques, les jus plus acides étant moins colmatants. Cette tendance se retrouve logiquement avec la teneur en acide ascorbique qui est elle-même fortement corrélée à l'acidité titrable. Une corrélation positive significative est finalement notée entre la viscosité et la résistance de colmatage à FRV 1. Toutefois, cette corrélation n'est pas retrouvée pour les FRV supérieurs. Elle doit donc être considérée avec précaution.

Au bilan, nous n'avons donc mis en évidence que très peu de corrélations significatives entre les paramètres choisis pour caractériser les jus et leur pouvoir colmatant. Il est clair que ces paramètres de composition sont très largement insuffisants pour expliquer les effets sur les performances de la microfiltration. La recherche d'autres paramètres plus pertinents s'avère donc nécessaire pour prévoir le pouvoir colmatant des jus.

Tableau 25 : Récapitulatif des principales caractéristiques des jus de pommes de cajou traités par MFT et des différentes densités de flux de perméat (Jp) et résistances de colmatage (Rc).

| Différents jus | pH | Acidité (g d'ac mal 100g ⁻¹) | ESS (g.100g ⁻¹) | SIS (g.100g ⁻¹) | Vitamine (g.100g ⁻¹) | Polyphénol (g.100g ⁻¹) | Turbidité (NTU) | Viscosité (mPa.s) | Jp FRV1,1 L.h ⁻¹ .m ⁻² | Jp FRV2 L.h ⁻¹ .m ⁻² | Jp FRV4 L.h ⁻¹ .m ⁻² | Jp FRV6 L.h ⁻¹ .m ⁻² | Jp FRV8 L.h ⁻¹ .m ⁻² | Rc FRV1,1 (m ⁻¹) | Rc FRV2 (m ⁻¹) | Rc FRV4 (m ⁻¹) | Rc FRV6 (m ⁻¹) | Rc FRV8 (m ⁻¹) |
|----------------|------|--|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------|---|--|--|--|--|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| JBSE09 | 4,17 | 1,41 | 60 | 7,88 | 1 009 | 991 | 8 450 | 5,12 | 146,9 | | | | | 3,9E+12 | | | | |
| JBPR09 | 4,03 | 1,43 | 61 | 8,18 | 1 020 | 1012 | 10022 | 3,82 | 180 | | | | | 3,1E+12 | | | | |
| JBSE10 | 3,87 | 2,6 | 100 | 13,08 | 1459 | 1250 | 15 946 | 7,27 | 38,7 | | | | | 1,4E+13 | | | | |
| JBSE11 | 4,05 | 2,57 | 91 | 8,7 | 1428 | 1116 | 13847 | 6,12 | 51,45 | | | | | 1,1E+13 | | | | |
| JBPR11 | 3,98 | 2,61 | 90 | 10,42 | 1420 | 1160 | 13850 | 5,42 | 98 | 65 | 55 | 55 | 55 | 5,3E+12 | 8,2E+12 | 9,8E+12 | 9,8E+12 | 9,8E+12 |
| JB | 4,05 | 1,53 | 52 | 7,78 | 780 | 1201 | 8 033 | 3,24 | 215,45 | 42,27 | 36,55 | 36,55 | 36,27 | 2,6E+12 | 1,5E+13 | 1,7E+13 | 1,7E+13 | 1,7E+13 |
| JD | 3,9 | 1,46 | 56 | 3,32 | 795,2 | 118 | 233 | 2,05 | 152,72 | 47,73 | 40,09 | 39 | 38,73 | 3,9E+12 | 1,3E+13 | 1,5E+13 | 1,6E+13 | 1,6E+13 |
| JM | 4,06 | 1,49 | 56 | 0 | 789,6 | 0 | 6 | 1,13 | 2536,36 | 176,59 | 110 | 108 | 105 | 0 | 3,9E+12 | 6,5E+12 | 6,7E+12 | 6,9E+12 |
| JBSE11 (a) | 3,87 | 2,75 | 101 | 19,8 | 1 855 | 2403 | 6 400 | 7,45 | 62,5 | 52,5 | 50 | 50 | 50 | 6,2E+12 | 7,7E+12 | 8,2E+12 | 8,2E+12 | 8,2E+12 |
| JBSE11 (b) | 3,97 | 2,64 | 134 | 19,9 | 2 059 | 2863 | 6 900 | 9,84 | 65 | 55 | 52,5 | 52,5 | 52,5 | 5,3E+12 | 6,6E+12 | 7,0E+12 | 7E+12 | 7E+12 |
| JBSE11 (c) | 3,83 | 2,77 | 96 | 19 | 1 749 | 2310 | 6700 | 6,93 | 80 | 67,5 | 67,5 | 67,5 | 67,5 | 4,7E+12 | 5,8E+12 | 5,8E+12 | 5,8E+12 | 5,8E+12 |

Tableau 26 : Facteurs de corrélation et p-value (entre parenthèses) entre les principales caractéristiques, les densités de flux de perméat (Jp) et les résistances de colmatage (Rc) des jus de pommes de cajou traités par MFT

| | PH | Acidité | ESS | SIS | Vitamine | Polyphénol | Turbidité | Viscosité |
|---------------------|--------------|---------------------|--------------|--------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------------|
| Jp (FRV 1,1) | 0,57 (0,14) | -0,53 (0,18) | -0,46 (0,25) | -0,65 (0,08) | -0,51 (0,20) | -0,60 (0,11) | -0,56 (0,14) | -0,61 (0,11) |
| Jp (FRV 2) | 0,34 (0,41) | -0,27 (0,52) | -0,28 (0,51) | -0,45 (0,26) | -0,29 (0,49) | -0,43 (0,28) | -0,46 (0,25) | -0,44 (0,28) |
| Jp (FRV 4) | 0,13 (0,75) | -0,0 (0,94)3 | -0,09 (0,84) | -0,23 (0,59) | -0,06 (0,88) | -0,22 (0,60) | -0,37 (0,37) | -0,23 (0,58) |
| Jp (FRV 6) | 0,12 (0,77) | -0,01 (0,98) | -0,07 (0,87) | -0,20 (0,63) | -0,04 (0,92) | -0,20 (0,63) | -0,35 (0,40) | -0,21 (0,61) |
| Jp (FRV 8) | 0,11 (0,80) | 0,01 (0,98) | -0,05 (0,91) | -0,19 (0,66) | -0,02 (0,95) | -0,18 (0,66) | -0,33 (0,42) | -0,20 (0,64) |
| Rc (FRV 1,1) | -0,50 (0,21) | 0,68 (0,07) | 0,67 (0,07) | 0,68 (0,06) | 0,68 (0,06) | 0,63 (0,10) | 0,55 (0,16) | 0,72 (0,04) |
| Rc (FRV 2) | 0,26 (0,54) | -0,54 (0,16) | -0,50 (0,21) | -0,35 (0,39) | -0,53 (0,17) | -0,33 (0,42) | 0,03 (0,94) | -0,37 (0,37) |
| Rc (FRV4) | 0,38 (0,36) | -0,69 (0,06) | -0,63 (0,09) | -0,53 (0,18) | -0,68 (0,06) | -0,50 (0,20) | -0,07 (0,88) | -0,53 (0,18) |
| Rc (FRV 6) | 0,37 (0,37) | -0,70 (0,06) | -0,64 (0,09) | -0,54 (0,17) | -0,69 (0,06) | -0,52 (0,19) | -0,09 (0,83) | -0,54 (0,16) |
| Rc (FRV8) | 0,37 (0,36) | -0,71 (0,05) | -0,65 (0,08) | -0,55 (0,16) | -0,70 (0,05) | -0,53 (0,18) | -0,10 (0,81) | -0,55 (0,15) |

III. 4. Détermination de la fraction colmatante du jus de pomme de cajou et mise en place de tests simples de filtrabilité

III.4.1. Détermination de la fraction colmatante

Les résultats de la figure 43, montrent une baisse rapide de la densité de flux entre les FRV 1 et 3 pour tous les différents jus. Au-delà de FRV 3, la densité de flux se stabilise.

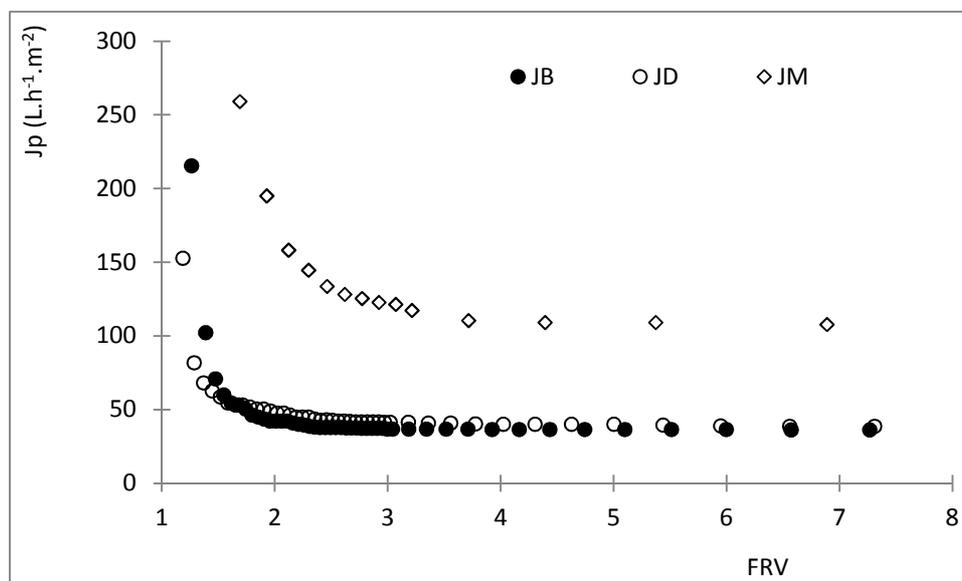


Figure 43 : Densité de flux de perméat (J_p) en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) entre jus brut (JB), décanté (JD) et microfiltré (JM) lors de la microfiltration tangentielle sur un pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $P_{tm} = 2 \text{ bar}$).

La représentation de la densité de flux de perméat en fonction de la P_{tm} (Figure 44), fait apparaître une pression transmembranaire optimale située entre 1 et 2 bar pour les jus JB et JM. Au delà de cette P_{tm} , la densité de flux de perméat reste constante quelle que soit la pression transmembranaire appliquée. Quant au jus JD, la densité de flux est proportionnelle à la pression transmembranaire et ne présente pas d'optimum dans la zone de P_{tm} testées. Le jus microfiltré (JM) conduit logiquement à des densités de flux plus élevées ($116 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) que les jus brut (JB) et décanté (JD) ($40 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) à la P_{tm} de 2 bar et à FRV 8.

Les principales caractéristiques des différents jus sont présentées dans le tableau 27. Le jus décanté (JD) contient 57% de SIS, 92% de MIA, 90% de tannins, 44% d'azote total et 97% de particules de moins par rapport au jus brut (JB). Sa viscosité est aussi 23% plus faible. Malgré la nette différence de composition observée entre ces deux jus, les densités de flux de perméat obtenues restent très proches, voisine de $40 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ dans la zone de pression et de FRV

explorée. Le jus microfiltré (JM), quant à lui ne contient plus ni tannins ni SIS ni MIA. La teneur en azote est réduite de 50% par rapport au jus brut.

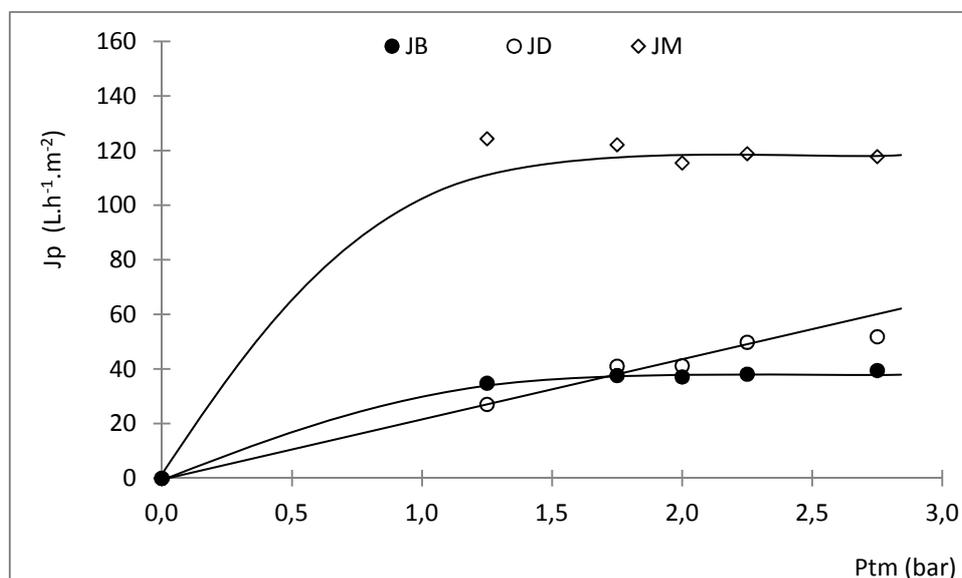


Figure 44 : Densité de flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire des jus brut (JB), décanté (JD) et microfiltré (JM) pendant la microfiltration tangentielle sur pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, FRV 8).

Tableau 27 : Principales caractéristiques des différents jus de pommes de cajou microfiltrés pour l'étude de la fraction colmatante.

| | JB | JD | JM |
|--|---------------|--------------|--------------|
| pH | 4,05 (0,29)* | 3,90 (0,21)* | 4,06 (0,15)* |
| Acidité Titrable (g d'acide malique.kg ⁻¹) | 1,53 (0,04)* | 1,46 (0,05)* | 1,49 (0,03)* |
| ESS (g.kg ⁻¹) | 52 (2)* | 56 (2)* | 56 (2)* |
| SIS (g.kg ⁻¹) | 7,78 (0,46*) | 3,32 (0,19)* | 0** |
| Tanins (mg.kg ⁻¹) | 1 201 (7)** | 118 (1)* | 0 |
| MIA (mg.kg ⁻¹) | 198,1 (7,8)** | 14,0 (1,1)* | 0 |
| Viscosité (mPa.s) à 35°C | 3,24 (0,18) | 2,05 (0,15) | 1,13 (0,04) |
| Turbidité (NTU) | 8 033 (907)** | 233 (15)* | 6 (<1)* |
| Vitamine C (mg.kg ⁻¹) | 780 (26) | 795 (6) | 790 (39) |
| Azote total (mg.kg ⁻¹) | 210 | 117 | 106 |

Les résistances hydrauliques de colmatage (R_c) ont été calculées et sont représentées en fonction de la P_{tm} sur la figure 45.

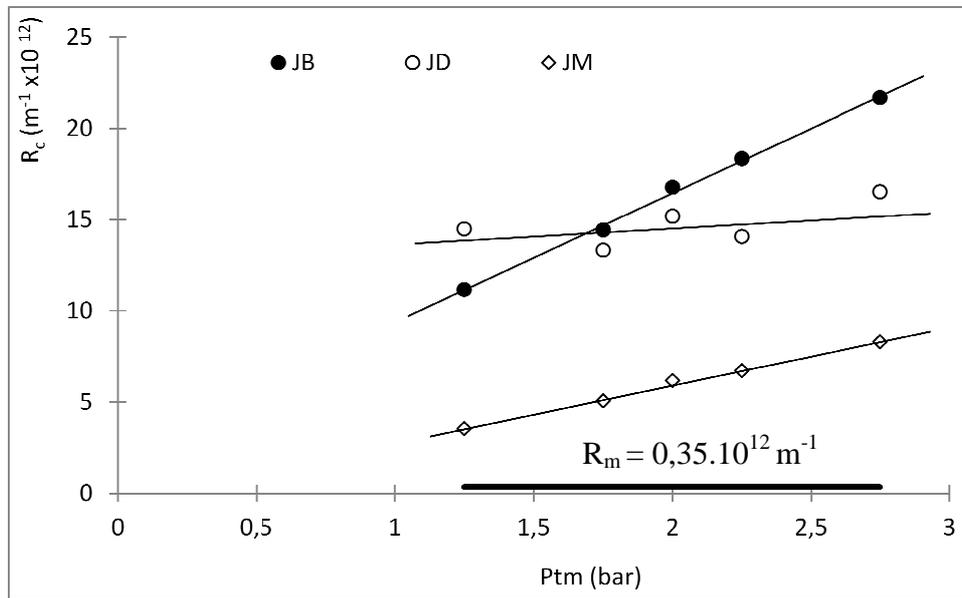


Figure 45 : Résistances hydrauliques de colmatage (R_c) en fonction de la pression transmembranaire (P_{tm}) lors de la microfiltration tangentielle de différents jus de pomme de cajou ($U = 6 m.s^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ C$; FRV 8).

Les résistances hydrauliques de colmatage des jus brut (JB) et microfiltré (JM) sont proportionnelles à la P_{tm} appliquée. Concernant le jus décanté (JD), la résistance hydraulique de colmatage est quasiment constante quelle que soit la P_{tm} appliquée.

La résistance de colmatage du jus brut peut être subdivisée en trois résistances comme nous l'avons expliqué dans la partie matériel et méthodes. D'après la figure 21, la résistance de colmatage du jus microfiltré (JM) correspond à $R_{soluble}$. Quant à la résistance de colmatage du jus décanté (JD), elle est composée du $R_{colloïdale}$ et du $R_{soluble}$. Enfin, la résistance de colmatage du jus brut est la somme des trois résistances ($R_{insoluble}$, $R_{colloïdale}$, et $R_{soluble}$). Le suivi de l'évolution de ces résistances lors de la MFT des différents jus, est réalisé grâce à leur représentation en fonction de P_{tm} et pour différents FRV (Figure 46).

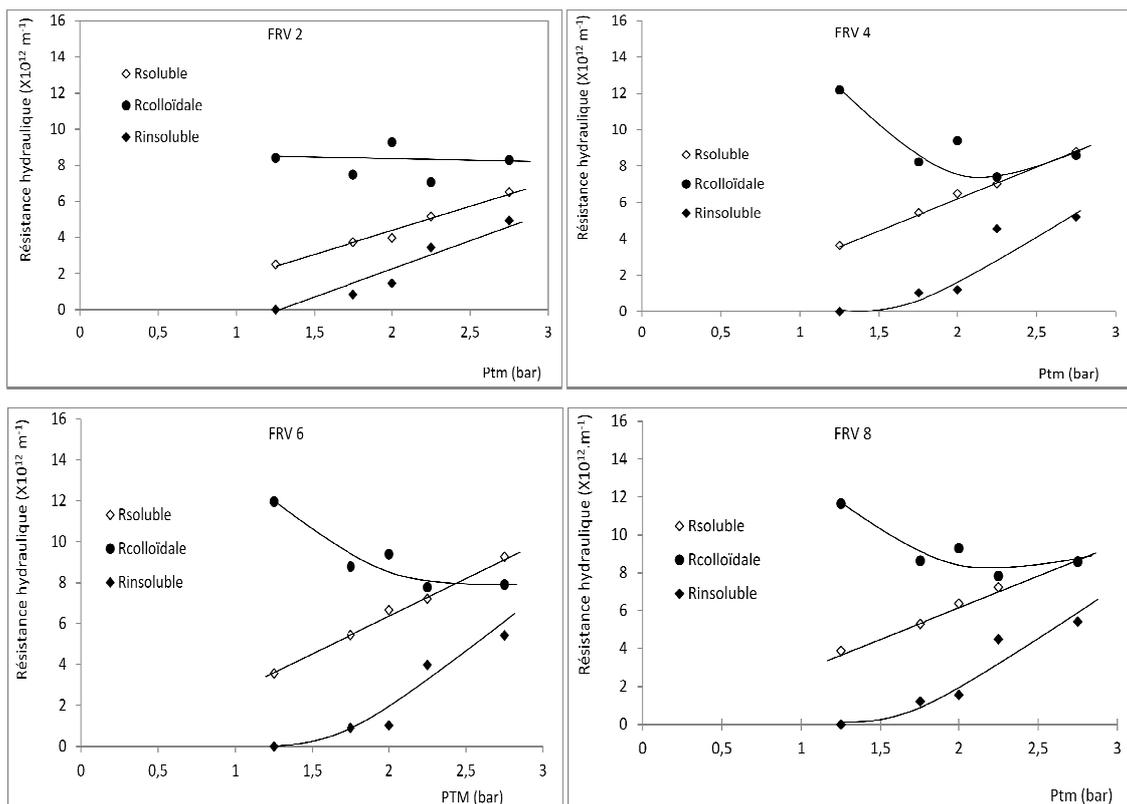


Figure 46 : Évolution des différentes résistances hydrauliques de colmatage en fonction des pressions transmembranaires à différents FRV lors de la MFT de jus de pomme de cajou sur pilote de laboratoire ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$).

A l'analyse des résultats de la figure 46, $R_{\text{colloïdale}}$ est toujours supérieure aux deux autres résistances quels que soit Ptm et FRV. La fraction colloïdale est donc responsable en grande partie du colmatage de la membrane lors de la MFT du jus de pomme de cajou. Elle constitue la principale fraction colmatante du jus. $R_{\text{insoluble}}$ est faible contrairement à ce qu'on pouvait penser. Enfin R_{soluble} est loin d'être négligeable.

Concernant l'effet de Ptm sur l'évolution de ces différentes résistances, nous remarquons que $R_{\text{insoluble}}$ augmente avec Ptm. Cela pourrait s'expliquer par le phénomène de compressibilité du colmatage externe qui se forme sur la surface de la membrane. L'augmentation de R_{soluble} avec Ptm est surprenante. Ce comportement pourrait être dû à un colmatage de type gel par les pectines solubles qui serait également compressible. Enfin sans que l'on puisse l'expliquer, $R_{\text{colloïdale}}$ diminue avec la pression sauf pour FRV 2 où elle est constante.

L'effet du FRV sur la répartition de ces 3 résistances a été évalué à une Ptm de 2 bar (Figure 47). La résistance liée à la fraction colloïdale représente 55% de la résistance de

colmatage totale et ce pour tous les FRV supérieur à 4. La fraction soluble contribue à la résistance totale à raison de 40%. La fraction insoluble quand à elle, intervient peu (moins de 10%).

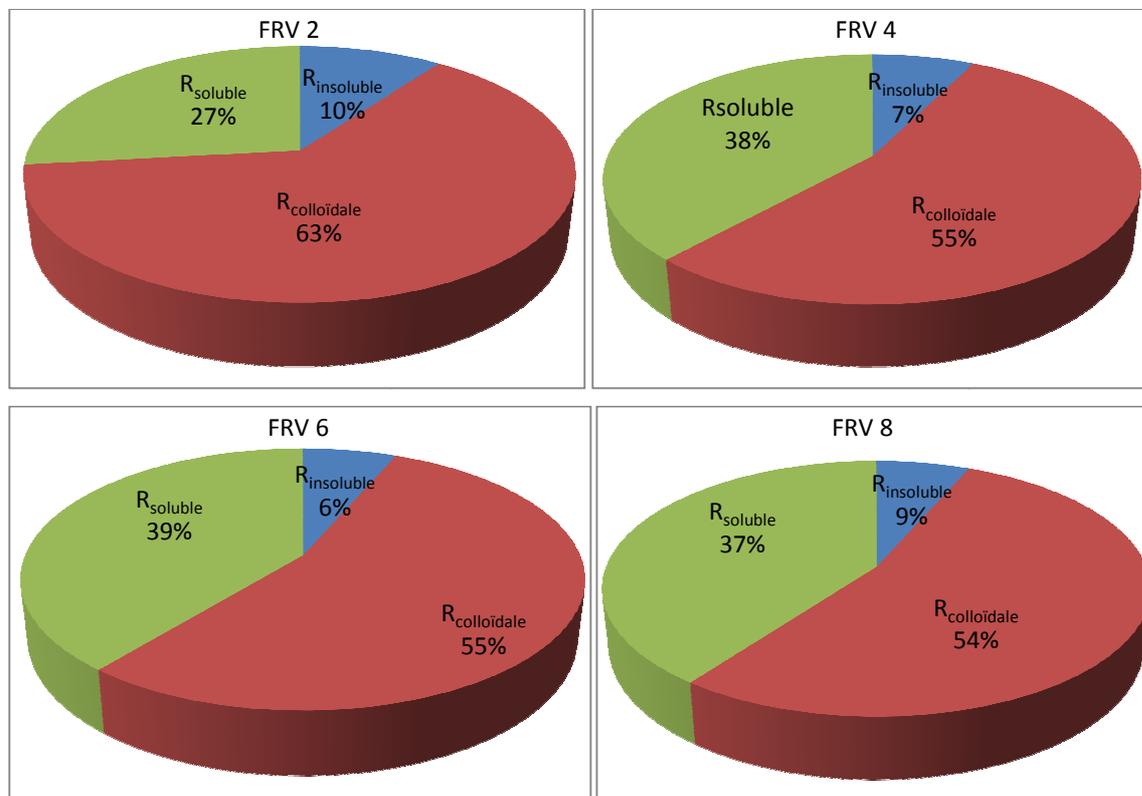


Figure 47 : Répartition des résistances de colmatage des différentes fractions colmatantes à différents FRV lors de la MFT du jus brut de pomme de cajou ($U = 6 \text{ m.s}^{-1}$; $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $P_{tm} = 2 \text{ bar}$).

III. 4.2. Résultats des tests simples de filtrabilités

Concernant les résultats obtenus sur la cellule de filtration Amicon à la pression de 2 bar (Figure 48a), les densités de flux moyennes observées lors de la filtration des jus JB, JD et JM sont respectivement de 1 865, 33 et 3 929 $\text{L.h}^{-1}\text{m}^{-2}$. Cela signifie que les flux cumulés de perméat (J_p) du jus brut (JB) et du jus microfiltré (JM) sont respectivement 57 et 119 fois supérieurs à celui du jus décanté (JD). D'après ces résultats, en termes de filtrabilité décroissante, les jus sont classés respectivement selon l'ordre JM, JB et JD. Si l'on compare aux résultats obtenus à 2 bar en MFT, la filtration frontale révèle des différences de densité de flux entre JB et JD qui ne sont pas révélés en filtration tangentielle à cette même pression. Le

dépôt de la fraction particulaire en filtration frontale limite l'organisation compacte des colloïdes sur le filtre ou même éventuellement leur adsorption dans la porosité.

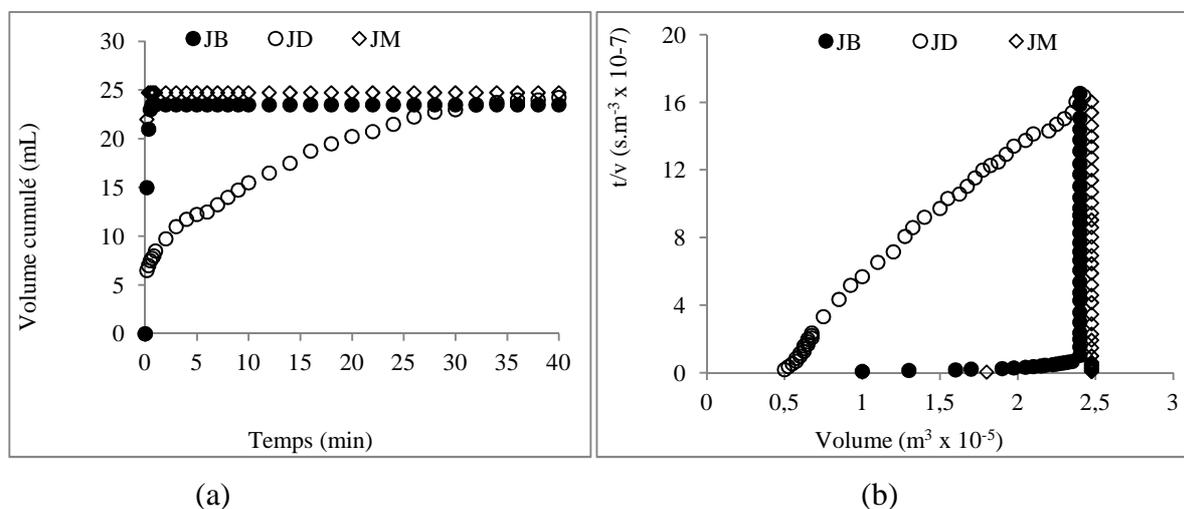


Figure 48 : Évolution du volume cumulé au cours du temps (a) et du rapport temps sur volume en fonction du volume lors de la filtration frontale de différents jus de pomme de cajou sur cellule de filtration Amicon contenant une membrane d'acétate de cellulose de $0,2 \mu m$ à la pression de 2 bar.

Pour confirmer cette remarque, les résistances spécifiques de filtration (SRF) des trois jus ont été déterminées à partir des pentes des courbes de la Figure 48b et représentées sur la Figure 49. Les SRF du jus décanté (JD) et du jus microfiltré (JM) sont respectivement 33,5 et 1,8 fois supérieures à celle du jus brut (JB).

Pour expliquer les différences observées entre la filtrabilité de ces trois jus, nous nous sommes basés sur leur composition. Le jus brut (JB) contient des fragments cellulaires avec des parois pectocellulosiques rigides. Lors de la filtration frontale, il va se former un gâteau structuré qui favorisera la filtration. Quant au jus décanté (JD), il est riche surtout en colloïdes qui pourraient former un gâteau moins perméable avec obstruction partielle ou totale des pores de la membrane. Cela a pour conséquence de diminuer la filtrabilité. Enfin concernant le jus microfiltré (JM) il ne contient que des composés solubles ce qui expliquerait sa densité de flux très élevée lors sa filtration.

Ces données comparées à celles obtenues pendant la MFT montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre les résultats de ces deux types de filtration (MFT et filtration sur cellule Amicon). En filtration frontale en cellule Amicon, c'est le jus décanté qui se distingue en

manifestant le SFR le plus élevé, tandis qu'en filtration tangentielle, c'est le jus microfiltré qui se détache avec une résistance au colmatage nettement inférieure. Les mécanismes impliqués dans le colmatage membranaire sont par conséquent différents pour ces deux modes de filtration.

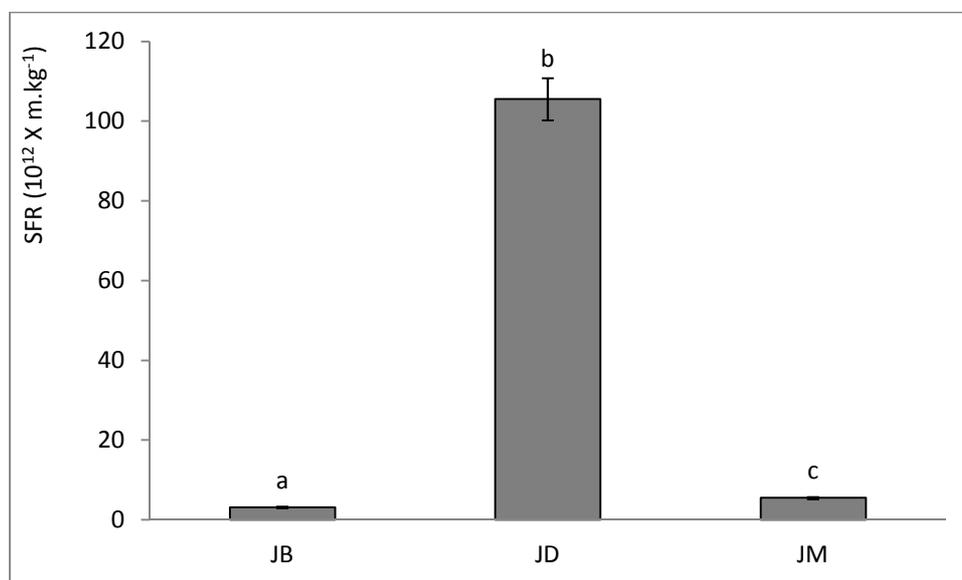


Figure 49 : Résistance spécifique de différents jus de pomme de cajou lors de la filtration sur cellule Amicon sur membrane acetate de cellulose de $0,2 \mu\text{m}$ ($\Delta P = 2 \text{ bar}$).

Les résultats des essais réalisés sur le CST-mètre, sont présentés sur la figure 50.

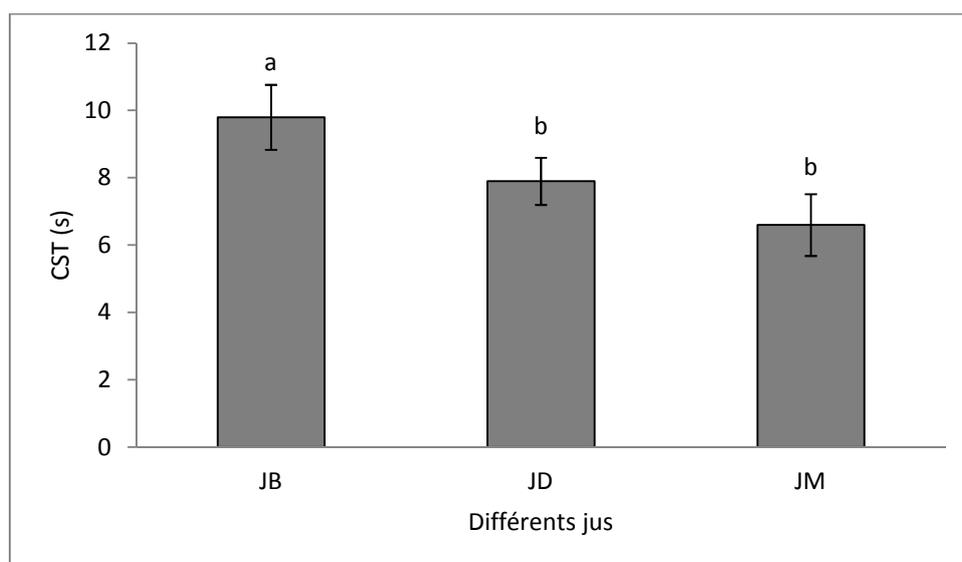


Figure 50 : Temps de succion capillaire (CST) de différents jus de pommes de cajou. Moyenne et écart type réalisés sur 3 répétitions.

Il n'y a pas de différence significative entre le temps de succion capillaire (CST) du jus décanté (JD) et du jus microfiltré (JM). Par contre celui du jus brut (JB) est significativement plus élevé. Le CST est censé rendre compte de la filtrabilité du jus : plus il est faible, meilleurs seront les flux de filtration. Dans notre cas, le jus décanté et le jus microfiltré ayant pratiquement les mêmes CST devraient conduire aux mêmes J_p . Pourtant, nous trouvons des valeurs de densités de flux, à la P_{tm} de 2 bar, de 40 et 116 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ respectivement pour les jus JD et JM en MFT. Cela démontre l'impossibilité de prédire la densité de flux des jus de pommes de cajou par la mise en place des tests de filtrabilité sur CST-mètre. Ce type de mesure qui rend compte du pouvoir de succion capillaire du gâteau, ne semble pas adapté pour prédire le pouvoir colmatant de jus en MFT.

Il ressort de cette étude que les deux tests de filtrabilité choisis ne permettent pas de prédire le comportement de jus de fruits lors des essais de MFT. Ils ne rendent pas compte du pouvoir colmatant des jus en microfiltration tangentielle. Les résultats de la cellule Amicon et du CST-mètre ne sont même pas corrélés entre eux. Des investigations complémentaires s'avèrent nécessaires pour mettre au point d'autres tests simples de filtrabilité afin de prévoir le comportement des jus en microfiltration. La mise au point de ces tests devra s'appuyer sur la compréhension des mécanismes qui interviennent dans le colmatage des membranes.

III. 5. Préconcentration par nanofiltration et par osmose inverse

III.5.1. Performances des procédés et impact sur la qualité du produit

Les résultats des densités de flux de perméat (J_p) obtenus en NF et OI en fonction de la pression transmembranaire (P_{tm}) sont représentés dans la figure 51.

Concernant les membranes de nanofiltration, la membrane DL conduit à des flux 1,2 à 1,4 fois plus élevés que la membrane DK. Ces résultats sont en accord avec la perméabilité à l'eau de ces deux membranes qui sont respectivement de 5,7 et 4,3 $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ (Tableau 16). Quant à l'effet de P_{tm} sur J_p , nous remarquons qu'en dessous de 10 bar, J_p est nulle pour les deux membranes. De 10 à 20 bar nous observons une augmentation exponentielle de J_p et enfin, de 20 à 30 bar, J_p augmente linéairement à raison de 2,6 $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ pour la membrane DL et 2,2 $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ pour la membrane DK. Les meilleures J_p sont obtenues à 30 bar pour les deux membranes. Ces allures sont courantes en

NF. Les travaux réalisés par (Bánvölgyi *et al.* 2006) sur la concentration du jus de cassis en NF montrent par exemple des allures identiques.

Quand aux J_p elles sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature. En effet les travaux réalisés par (Cissé *et al.* 2011) sur la concentration d'extrait d'*Hibiscus sabdariffa* ont montré que les J_p sont compris entre 5 et 40 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ en fonction de P_{tm} pour différentes membranes de NF. Ces chercheurs ont obtenus les meilleures J_p (35 -38 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) à 30 bar avec trois types de membranes de nanofiltration (DL, DK et UT 60).

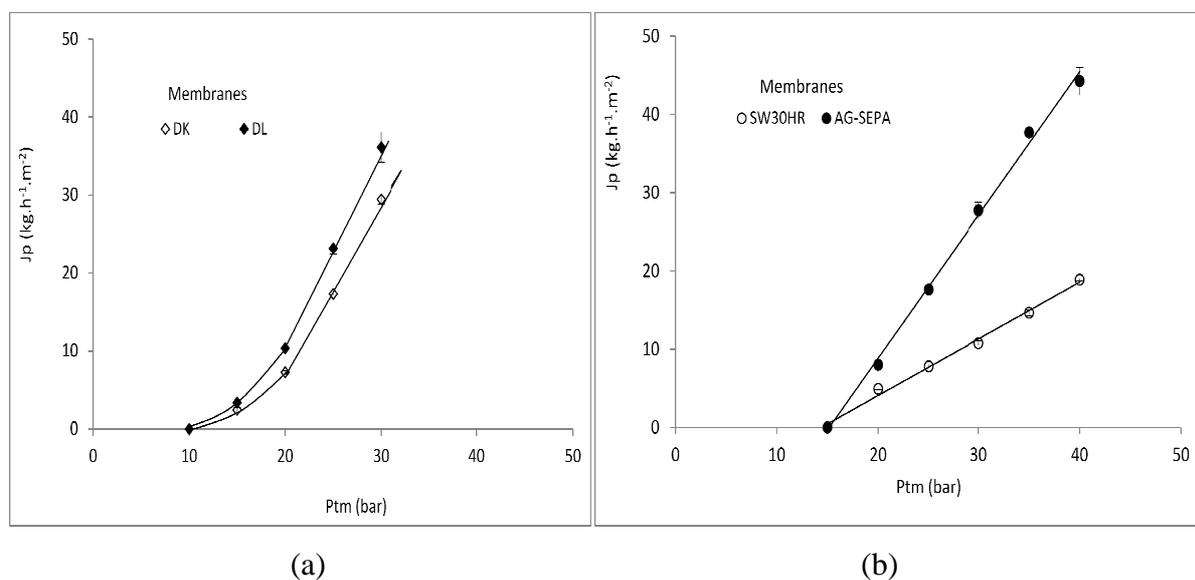


Figure 51 : Densité de flux de perméat en fonction de la pression membranaire lors de la nanofiltration (a) et de l'osmose inverse (b) du jus de pomme de cajou clarifié sur un pilote de laboratoire (FRV 1, $T = 35^\circ\text{C}$).

Quant aux membranes d'osmose inverse, la membrane AG-SEPA conduit à des J_p 1,6 à 2,3 fois plus élevées que la membrane SW30HR en fonction de P_{tm} . Là encore, ces résultats semblent logiques si nous nous référons aux perméabilités à l'eau des deux membranes qui sont respectivement de 5,6 et 1,4 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Concernant l'effet de P_{tm} sur J_p , en dessous de 15 bar, J_p est nulle. De 15 à 40 bar une augmentation linéaire de 1,8 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ pour la membrane AG-SEPA et 0,8 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ pour la membrane SW30HR est observée. Les meilleures J_p sont obtenues à 40 bar pour les deux membranes.

L'effet de ces procédés sur la qualité du produit est représenté sur la figure 53. La rétention en extrait sec total est imparfaite pour les deux membranes de nanofiltration. A 15 bar, le taux de rétention en ESS n'est que de 72 à 80%. Il augmente progressivement avec P_{tm} pour atteindre

95% à 30 bar. Ce comportement est classique en nanofiltration. En effet les travaux réalisés par (Cissé *et al.* 2011) pour concentrer les anthocyanes dans des extraits d'*Hibiscus sabdariffa* ont montré que les membranes de nanofiltration utilisées avaient un taux de rétention compris entre 20 et 100% en fonction du type de membrane et de Ptm. En revanche la rétention est totale avec les deux membranes d'osmose inverse quelle que soit Ptm (99 - 100%). L'objectif de cette étude étant de concentrer le jus de pomme de cajou, il semble plus judicieux d'utiliser les membranes d'osmose inverse pour la préconcentration. En effet, la moins bonne rétention des solutés par les membranes de nanofiltration est davantage susceptible de modifier la qualité du jus de pomme de cajou. La membrane qui donne des résultats intéressants en termes de qualité et de performances est la membrane AG-SEPA. Elle permet d'atteindre 44 L.h⁻¹.m⁻² à 40 bar avec un taux de rétention d'extrait sec soluble de 100%. Toutefois, en comparant les énergies consommées (Tableau 28) pour produire un litre de perméat, la membrane DL présente un léger avantage avec 418 Wh contre 455 Wh pour la membrane AG-SEPA. Compte tenu des densités de flux élevées obtenues avec la membrane AG-SEPA et de sa rétention totale de l'ESS et de la vitamine C, cette membrane a été choisie pour la validation de la préconcentration du jus de pomme de cajou par procédé baromembranaire. Ce choix a été aussi motivé par une rétention de 100% de la teneur en vitamine C par cette membrane à 40 bar (Tableau 28).

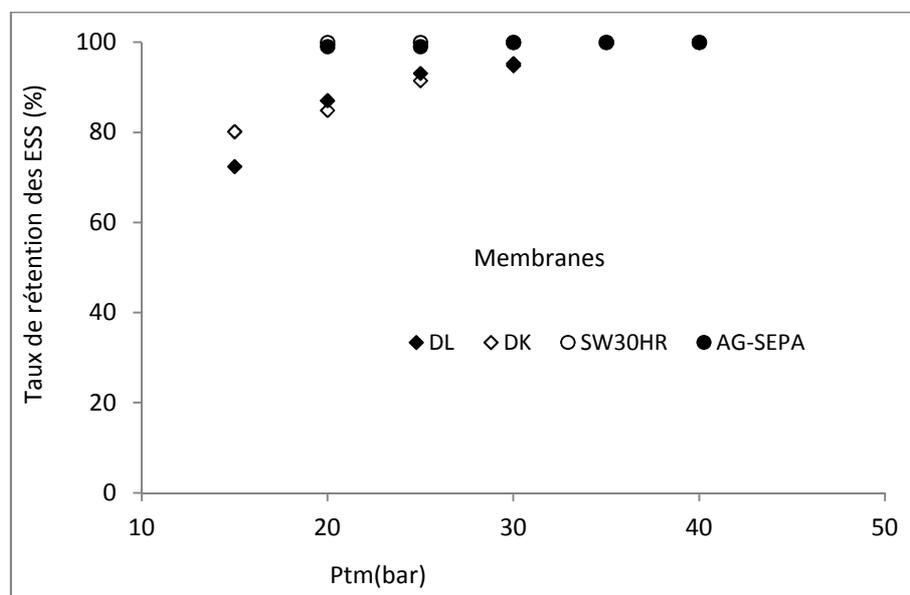


Figure 52 : Taux de rétention en Extrait Sec Soluble (ESS) du jus de pommes de cajou en fonction de la pression membranaire et des différentes membranes de nanofiltration et d'osmose inverse.

Tableau 28 : Comparaison des membranes de nanofiltration et d’osmose inverse en terme de performances, taux de rétention et consommation énergétique.

| | J_{op} (kg.h ⁻¹ .m ⁻²) | ΔP_{op} (bar) | R_{ESS} (%) | $R_{vit C}$ (%) | E_L (Wh L ⁻¹) |
|---------|---|-----------------------|---------------|-----------------|-----------------------------|
| DK | 29,4 | 30 | 95 | 96 | 513 |
| DL | 36,2 | 30 | 95 | 96 | 418 |
| SW30HR | 18,9 | 40 | 100 | 100 | 1067 |
| AG-SEPA | 44,3 | 40 | 100 | 100 | 455 |

III.5.2. Validation semi-industrielle de la pré-concentration du jus de pomme de cajou par osmose inverse

L’évolution de J_p en fonction du FRV présente une allure classique (Figure 53). La densité de flux de perméat diminue considérablement entre FRV 1 et 1,5 en passant de 38 à 14 kg.h⁻¹.m⁻². Ensuite J_p diminue progressivement pour atteindre des valeurs inférieures à 10 kg.h⁻¹.m⁻².

Plusieurs phénomènes sont responsables de la baisse de la densité de flux au cours de la concentration : le colmatage de la membrane qui contribue à diminuer la perméabilité du système, l’augmentation de la pression osmotique liée à l’augmentation de l’ESS qui diminue la force motrice (pression efficace) et enfin l’augmentation de la viscosité du concentré qui est moins favorable aux transferts d’eau côté rétentat. Pour évaluer le phénomène dominant de cette importante baisse de densité de flux, la pression osmotique (Π) a été évaluée à partir de la relation empirique de THIJSEN, qui a été établie pour des jus sucrés (équation 15).

$$\Pi \text{ (bar)} = \frac{133,75 \times \text{ESS} \text{ (%)}}{100 - \text{ESS} \text{ (%)}} \quad \text{Équation 14}$$

Les valeurs de ESS_0 et ESS_f étant respectivement de 6,5 et 21,1%, les valeurs de Π_0 et Π_f sont alors respectivement de 9,3 et 35,8 bar. En émettant l’hypothèse que la diminution de J_p n’est due qu’à la diminution de la force motrice alors nous pouvons poser l’équation 16.

$$\frac{J_{p0}}{J_{pf}} = \frac{(P_{tm} - \Pi_0)}{(P_{tm} - \Pi_f)} \quad \text{(Équation 15)}$$

En considérant cette hypothèse la J_{p_f} théorique obtenue est de $5,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Or J_{p_f} expérimental est de $5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Nous pouvons donc dire que la diminution de la force motrice est largement prédominante sur l'effet viscosité et colmatage.

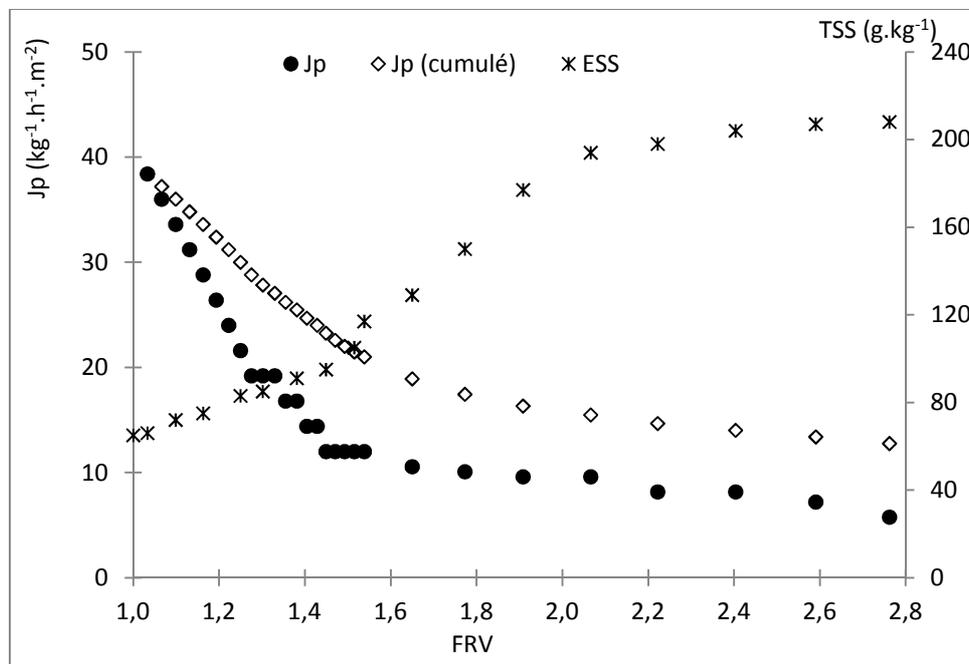


Figure 53 : Évolution de la densité de flux de perméat et de l'extrait sec soluble du rétentat en fonction du FRV lors de la préconcentration par osmose inverse du jus de pomme de cajou clarifié sur pilote semi industriel (membrane AG-SEPA, $P_{tm} = 40 \text{ bar}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$).

Dans les conditions de travail choisies, l'osmose inverse a permis de concentrer environ 3 fois le jus de pomme de cajou clarifié avec une densité de flux perméat cumulée voisine de $10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

L'étape d'osmose inverse n'a pas d'influence sur l'acidité titrable et la teneur en vitamine C (Tableau 29). La membrane retient les acides organiques, les sucres et la vitamine C contenus dans le jus. Aucune dégradation significative de la vitamine C n'est mise en évidence lors de la concentration. Le potentiel vitaminique du jus est donc conservé.

Tableau 29 : Effet de l'osmose inverse sur la qualité du jus.

| | ESS ($\text{g}.\text{kg}^{-1}$) | pH | Acidité titrable ($\text{g d'ac mal.kg ESS}^{-1}$) | Vitamine C (g.kg ESS^{-1}) |
|------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| Jus Microfiltré | 65,3 (0,6) | 4,05 (0,12) ^d | 21,1 (0,3) ^c | 14,14 (0,22) ^a |
| Jus Préconcentré | 211, 3 (0,6) | 4,17 (0,21) ^d | 20,4 (0,3) ^c | 13,85 (0,10) ^a |

III.6. Concentration par évaporation osmotique

III.6.1. Performance de l'évaporation osmotique

D'après les résultats de la figure 54, l'évaporation osmotique, permet de concentrer six fois le jus de pomme de cajou car l'extrait sec soluble (ESS) est passé de 107 à 580 g.kg⁻¹. Il est à noter que durant les premières 120 min, le flux évaporatoire cumulé passe de 3 à 1,5 kg.h⁻¹.m⁻², l'extrait sec passant de 100 à 250 g.kg⁻¹. Il se stabilise ensuite entre 1,2 et 1,1 kg.h⁻¹.m⁻² jusqu'à l'obtention d'un extrait sec soluble de 580 g.kg⁻¹.

La diminution du flux évaporatoire au début de l'opération est probablement liée à la mise en place d'un état d'équilibre. Elle n'est pas liée à la diminution du coefficient de transfert d'eau en phase liquide côté jus. En effet, il n'apparaît aucune corrélation entre le flux et la viscosité du concentré qui varie peu jusqu'à 300 g.kg⁻¹ d'ESS puis augmente de façon exponentielle au-delà. Dans les conditions utilisées, la résistance principale au transfert d'eau est très probablement localisée dans la membrane ou dans la phase liquide côté saumure comme suggéré par (Cissé *et al.* 2011) qui ont travaillé sur une installation similaire.

De façon surprenante, les densité de flux instantanées ne sont pas stables et présentent de fortes et brutales variations tout le long de l'essai. La courbe obtenue est donc très bruitée, toutes les conditions opératoires étant maintenues constantes par ailleurs. A première vue, les valeurs de flux mesurées semblent se répartir aléatoirement autour d'une valeur moyenne. Toutefois, en examinant plus en détail les résultats, nous constatons que ce phénomène est lié à une régulation imparfaite de la concentration en CaCl₂ de la saumure (Figure 54). Dans cet essai, la concentration de la saumure est censée être maintenue constante par ajouts réguliers de sel dans le bac saumure.

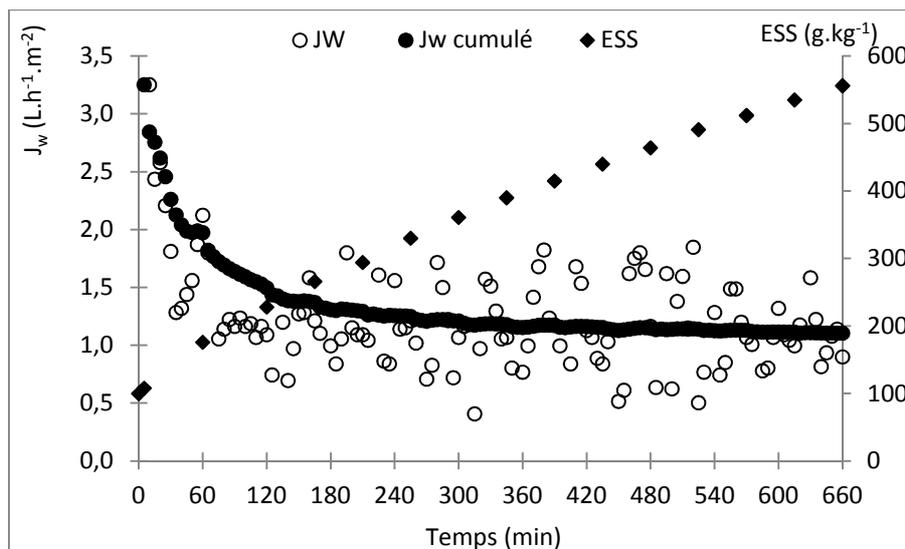
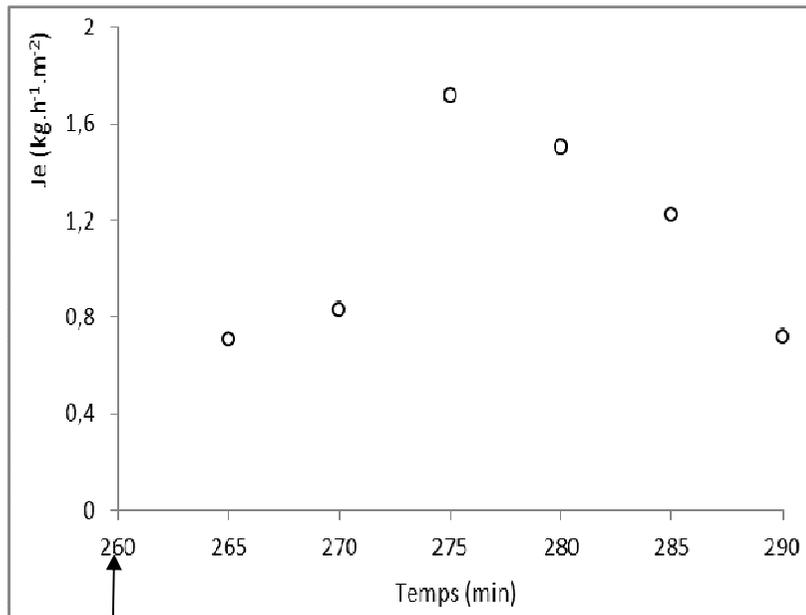
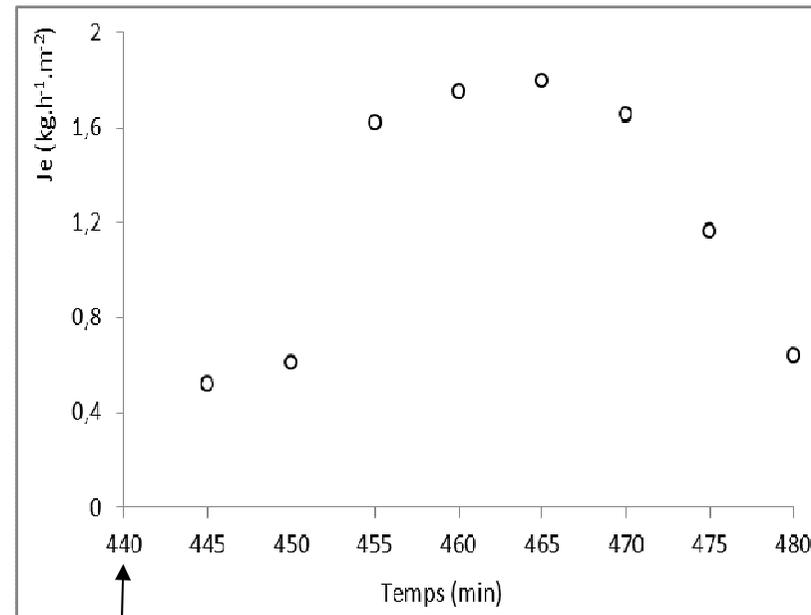


Figure 54 : Extrait sec soluble, flux évaporatoire d'eau et flux évaporatoire cumulé en fonction du temps de l'évaporation osmotique du jus de cajou.

Lorsque 4 kg de sel de CaCl_2 sont ajoutés, la saumure est saturée au bout de 10 min. Cela se répercute sur le flux évaporatoire qui augmente pour atteindre un maximum correspondant à la saturation effective de la saumure (6 M). Ensuite, il diminue progressivement lorsque la saumure se dilue jusqu'au rajout de sel suivant. Nous obtenons alors des oscillations comme l'illustre la figure 55. Ces oscillations de flux évaporatoire pourraient aisément être évitées en rajoutant du sel plus fréquemment dans le bac d'alimentation afin de mieux maintenir constante la concentration de la saumure au cours de l'essai.



Ajout de
4 kg de CaCl_2



Ajout de
4 kg de
 CaCl_2

Figure 55 : Influence de l'ajout de CaCl_2 sur le flux évaporatoire instantané lors de l'évaporation osmotique du jus de pomme de cajou.

III.6.2. Effet de l'évaporation osmotique sur la qualité du jus et comparaison avec l'évaporation sous vide.

Les résultats des principales caractéristiques des jus avant et après le procédé d'évaporation osmotique sont présentés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Effet de l'évaporation osmotique sur la qualité du jus.

| | ESS (g.kg ⁻¹) | pH | Acidité titrable (g d'ac mal.kg ESS ⁻¹) | Vitamine C (g.kg ESS ⁻¹) |
|-------------------------|---------------------------|-------------|--|---|
| Jus Brut | 100 (1) | 4,03 (0,22) | 20,8 (0,2) ^d | 15,00 (0,49) ^a |
| Jus Microfiltré | 100 (1) | 4,05 (0,12) | 21,1 (0,3) ^d | 14,14 (0,22) ^b |
| Jus Concentré par EO | 583 (2) | 4,21 (0,21) | 20,4 (0,3) ^d | 12,83 (0,26) ^c |

L'étape d'évaporation osmotique n'a pas d'influence sur l'acidité titrable. Cependant une perte de 9% de la vitamine C est observée. Cette perte pourrait être due aux conditions de réalisation de l'essai d'évaporation osmotique. En effet, lors de l'essai, aucune précaution particulière n'a été prise contre l'oxydation du jus. L'appareil est rempli au départ avec 60 L de jus microfiltré, puis toutes les 45 min le bac d'alimentation est ouvert afin d'ajouter la quantité de jus correspondante à l'eau évaporée. De l'air est ainsi régulièrement entraîné dans le bac d'alimentation qui peut alors oxyder la vitamine C.

L'évaporation osmotique (EO), permet donc de concentrer jusqu'à 6 fois le jus de pomme de cajou avec une rétention totale de l'ESS. Cependant il y a une légère perte de vitamine C (9%). Cette perte est due aux conditions de réalisation de l'essai : introduction continue de l'air, temps de traitement long (12 h). Ces pertes devraient pouvoir être réduites en utilisant un gaz inerte (N₂) au niveau du bac d'alimentation pour protéger le produit des dégradations oxydatives liées à l'oxygène.

Afin de comparer ces résultats avec le procédé de concentration industriel de référence, 3 essais d'évaporation sous vide ont été réalisés aux températures de 40, 60, 80°C jusqu'à un ESS de 600 g.kg⁻¹. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 31. La concentration par évaporation sous vide n'a pas d'influence sur l'acidité quelle que soit la température. Cependant, elle influe sur la teneur en vitamine C. Ce procédé induit des pertes croissantes en fonction de la température utilisée. Les pertes sont respectivement de 13, 15 et 21% à 40, 60

et 80°C. La qualité vitaminique du produit est donc plus affectée par rapport à celui concentré par évaporation osmotique.

Tableau 31 : Effet de l'évaporation sous vide sur la qualité du jus de pomme de cajou.

| | ESS (g.kg⁻¹) | pH | Acidité titrable (g d'acide malique.kg ESS⁻¹) | Vitamine C (g.kg ESS⁻¹) |
|---------------------------|------------------------------------|-------------|---|---|
| Jus microfiltré | 100 (1) | 4,05 (0,12) | 21,1 (0,3) ^d | 14,14 (0,49) ^a |
| Jus concentré par EV à 40 | 649 (2) | 4,21 (0,22) | 20,7 (0,3) ^d | 12,37 (0,24) ^b |
| Jus concentré par EV à 60 | 618 (2) | 4,19 (0,13) | 20,5 (0,5) ^d | 12,06 (0,32) ^{bc} |
| Jus concentré par EV à 80 | 586 (2) | 4,22 (0,20) | 20,4 (0,3) ^d | 11,23 (0,26) ^c |

III.7. Impacts des différents procédés sur la teneur en composés d'arôme et sur la couleur du jus de pomme de cajou

II.7.1. Impacts des différents procédés sur la teneur en composés d'arôme

Pour évaluer l'impact des différents procédés sur les composés d'arômes pendant la clarification et la concentration du jus de pomme de cajou, nous nous sommes basés sur la distance aromatique telle qu'elle a été définie dans la partie « Matériel et Méthodes ». Les résultats sont résumés dans le tableau 32. Seuls ont été pris en compte les composés d'arôme qui ont présenté des aires de pic répétables c'est à dire avec des coefficients de variation inférieurs à 10%.

A l'analyse de ces données nous constatons que l'étape de la clarification modifie le profil aromatique du jus (distance aromatique de 121). Compte tenu de la température de traitement utilisé (35°C), une perte par volatilisation est peu probable. Certains composés d'arôme pourraient être retenus par la membrane car associés à la fraction insoluble (adsorption). La préconcentration par osmose inverse modifie peu le profil aromatique car la distance aromatique n'est que de 101. L'évaporation osmotique pour laquelle une distance aromatique est de 377 est obtenue influe considérablement sur le profil aromatique du jus de pomme de cajou. Toutefois cette valeur est plus faible comparée à celles obtenues par évaporation sous vides (457 à 460 en fonction de la température). Cela nous permet de conclure que le procédé d'EO permet d'obtenir un jus concentré présentant un profil aromatique moins altéré comparé aux concentrés de références traités par évaporation sous vide.

Tableau 32 : Comparaison des différentes teneurs en $\mu\text{g.L}^{-1}$ des composés d'arôme des jus de pomme de cajou obtenus par différents procédés.

| N° | Nom des composés d'arôme | Tr (min) | JB | JC | JOI | JEO | JEV 40 | JEV 60 | JEV 80 |
|----|---------------------------------------|----------|-----|--------------|---------------|---------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | Ethanol | 3,58 | 180 | 146 | 69 | 23 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | Butanoate d'éthyle | 5,10 | 22 | 8 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 3-carène | 7,35 | 33 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | Pentanoate de propyle | 7,86 | 8 | 3 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 2-Buténoate d'éthyle | 8,17 | 23 | 14 | 7 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 3-méthyl pentanoate d'éthyle | 8,60 | 11 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 3-méthyl-1-butanol | 10,04 | 36 | 40 | 44 | 47 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 2-méthyl-2-buténoate d'éthyle | 10,61 | 79 | 35 | 10 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | Octanal | 12,49 | 30 | 10 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | Cis-3-hexène | 16,47 | 22 | 21 | 11 | 9 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 3-Octanol | 17,01 | 8 | 18 | 22 | 24 | 21 | 22 | 22 |
| 12 | 3-méthyl butanoate cis-3-hexényle | 20,45 | 42 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | Benzaldehyde | 21,28 | 41 | 41 | 60 | 17 | 68 | 101 | 89 |
| 14 | 2-hydroxy-4-méthylpentanoate d'éthyle | 21,47 | 422 | 512 | 590 | 88 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | Octanol | 23,40 | 34 | 29 | 18 | 15 | 0 | 0 | 0 |
| | Distance aromatique | | | JB-JC | JC-JOI | JC-JEO | JC-JEV 40 | JC-JEV 60 | JC-JEV 80 |
| | | | | 121 | 101 | 377 | 457 | 460 | 459 |

JB : Jus brut, JC : Jus clarifié par MFT, JOI : Jus concentré par OI, JEO : jus concentré par EO, JEV 40 : Jus concentré par évaporation sous vide à 40°C, JEV 60 : Jus concentré par évaporation sous vide à 60°C, JEV 80 : Jus concentré par évaporation sous vide à 80°C.

III.7.2. Suivi de la couleur lors des différents procédés de traitement du jus de pomme de cajou

La couleur est un paramètre primordial qu'il est important de maîtriser lors du traitement des jus. Elle a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption dans le visible. Les résultats sont consignés sur la figure 56.

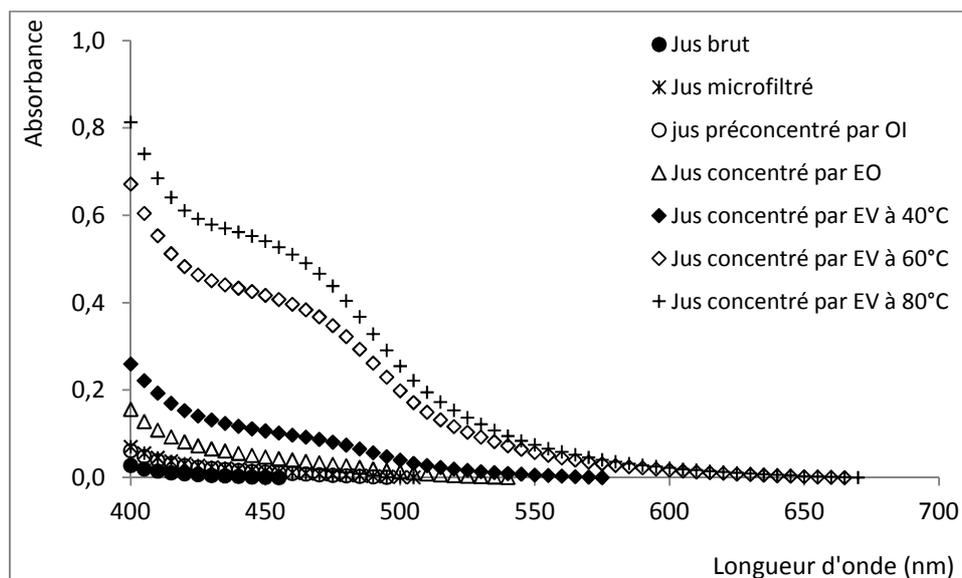


Figure 56 : Spectre d'absorption des différents jus de pommes de cajou (mesures réalisées après filtration sur membrane de 0,45 μm et après redilution au même extrait sec soluble).

L'analyse de ces courbes montre que les jus brut, microfiltré, préconcentré par osmose inverse et concentré par évaporation osmotique présentent des spectres très similaires. Par conséquent ils ont la même couleur. Il n'y a pas de formation de nouveaux composés colorés lors des procédés de microfiltration, d'osmose inverse et d'évaporation osmotique. Par contre, les jus concentrés, obtenus par évaporation sous vide à différentes température présentent une absorbance élevée entre 400 et 480 nm. Plus la température d'évaporation est haute plus l'absorbance est importante. Cette gamme de longueur d'ondes est caractéristique des composés issus de la réaction de Maillard. L'évaporation sous vide génère donc ces réactions de brunissement non enzymatique qui conduisent à la formation de mélanoidines, composés bruns foncés. Le jus de pommes de cajou étant riche en sucres réducteurs, ces sucres réagissent avec les acides aminés des protéines du jus lors du traitement thermique et donnent des composés colorés. Ces réactions sont nettement mises en évidence à partir de 60°C et semblent être déjà présentes à 40°C.

CONCLUSION

CONCLUSION

En initiant ce travail sur la valorisation de la pomme de cajou par les procédés membranaires, nous nous étions proposé de développer un procédé de production du jus de pomme de cajou concentré ayant des caractéristiques organoleptiques et nutritionnelles proches du fruit frais mais non astringent. Les principaux résultats obtenus et conclusions issues de ce travail sont repris de façon synthétique.

La caractérisation a montré que le jus de pomme de cajou est riche en vitamine C ($1,5 \text{ g.kg}^{-1}$) et en polyphénols totaux ($2,4 \text{ g.kg}^{-1}$). Ces polyphénols totaux se trouvent sous forme de tanins condensés responsable de l'astringence. Les sucres sont constitués à 98% de glucose et de fructose. Ces deux sucres étant très fermentescibles et réducteurs, cela explique d'une part la nécessité de transformer les pommes de cajou immédiatement après la récolte sinon elles fermentent et d'autre part la formation de composés bruns (mélanoidines) lors des traitements thermiques du jus. L'étape d'extraction du jus par pression ne génère pas de dégradation significative des composés d'intérêt. Toutefois, certains d'entre eux se répartissent différemment dans le jus et les tourteaux de presse. Le rendement d'extraction dépend de la pression qu'exerce la presse à vis sur les pommes de cajou. Parmi les 50 composés d'arôme identifiés dans le jus de fruit, les esters sont quantitativement les plus abondants. Ils représentent environ 30 % de l'aire totale des pics. Une concentration élevée de styrène a été mesurée dans le produit. Ce composé semble provenir du fruit et ne pas être lié à une contamination par les matériaux plastiques en contact. Ce résultat doit toutefois être confirmé. Comme perspective à cette étude, nous recommandons une caractérisation plus complète des pommes de cajou en fonction des zones de production et des périodes de récolte. En effet d'importantes variations de teneurs en vitamine C et en sucres ont déjà été mises en évidence à ce niveau.

La microfiltration tangentielle sur membrane céramique de diamètre de pores $0,2 \mu\text{m}$, a permis d'éliminer entre 73% et 100% des polyphénols initialement contenus dans le jus de pomme de cajou. Le jus clarifié obtenu n'est plus astringent. Les sucres, la vitamine C et la plupart des composés d'arôme ne sont pas retenus par la membrane. Ce procédé permet d'obtenir un jus limpide non astringent ayant les caractéristiques aromatiques et nutritionnelles proches du fruit frais. Pour une vitesse tangentielle de 6 m.s^{-1} et une Ptm de 1,4 bar, la densité de flux de perméat est de $70 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à FRV 8. Ce flux est intéressant du

point de vue industriel. La liquéfaction enzymatique avec un mélange de Rapidase et de Pectinex à la dose de 200 + 200 mg.kg⁻¹, permet d'améliorer la densité de flux de perméat de plus de 55%. Toutefois en fonction de la composition des jus de pomme de cajou, les densités de flux varient souvent du simple au triple.

L'étude sur la fraction colmatante du jus de pomme de cajou a montré que la résistance de colmatage due aux colloïdes est la plus importante par rapport à celles générées par les fractions insoluble et soluble. Cette affirmation est vérifiée quels que soit P_{tm} et FRV. La fraction colloïdale constitue donc la principale fraction colmatante du jus de pomme de cajou. A la P_{tm} de 2 bar, elle est responsable de plus de 50% du colmatage de la membrane. Pour approfondir cette étude, des essais sur différents types de jus contenant des fractions colloïdales variables et bien caractérisées seraient nécessaires.

Les résultats obtenus à partir des 2 tests de filtrabilité choisis (résistance spécifique de filtration en configuration frontale sur cellule Amicon et pouvoir de succion capillaire sur CST-mètre) pour prédire les densités de flux de perméat lors des essais en MFT ne permettent pas de rendre compte du pouvoir colmatant des jus en MFT. Les résultats ne sont pas corrélés entre eux. L'étude sur la cellule Amicon a été réalisée sur une membrane en acétate de cellulose qui a le même diamètre de pore que la membrane céramique utilisée pour la MFT mais qui était constitué d'un matériau différent. En perspective il serait intéressant de réaliser cette étude avec d'autres types de membrane qui ont une configuration proche des membranes céramiques utilisées pour la MFT et sur plusieurs types de jus (orange, ananas, pamplemousse pomme raisin etc.). Des investigations complémentaires sont aussi nécessaires pour mettre au point d'autres tests simples de filtrabilité afin de prévoir le comportement des jus en MFT. La mise au point de ces tests devra s'appuyer impérativement sur la compréhension des mécanismes qui interviennent dans le colmatage des membranes.

Concernant la pré-concentration du jus de pomme de cajou, la membrane AG-SEPA d'osmose inverse est la mieux adaptée avec une densité de flux de perméat cumulée de 10 kg.h⁻¹.m⁻² à FRV 3 et à 35°C. Elle permet de concentrer le jus de pomme de cajou jusqu'à un ESS de 211 g.kg⁻¹ avec une rétention totale de l'ESS, de la vitamine C et des acides organiques. Les membranes de nanofiltration testées, ont une rétention des solutés d'intérêt comprise entre 72 et 80%. Ce procédé apparait moins adapté car la rétention est imparfaite et la consommation énergétique n'est pas avantageuse par rapport à l'osmose inverse.

L'évaporation osmotique a permis de concentrer le jus de pomme de cajou de 107 à 580 g.kg⁻¹ d'ESS avec des flux évaporatoires de 1,2 kg.h⁻¹.m⁻². Le jus concentré par EO comparativement à celui obtenu par traitement thermique (évaporation sous vide), est nettement plus proche du jus brut en terme de qualité hormis pour l'astringence. Nous observons cependant une perte de 9% de la teneur en vitamine C qui serait due à l'oxydation par l'oxygène de l'air. L'utilisation d'un gaz inerte au niveau du bac d'alimentation pourrait réduire cette perte en protégeant le jus des oxydations. La couleur du concentré n'est pas modifiée par le procédé. Quant au profil aromatique il est modifié mais est plus proche du jus initial comparé aux profils aromatiques obtenus par évaporation sous vide à différentes températures.

Quelques perspectives plus générales peuvent être proposées à la suite de cette étude.

En vue d'une future application industrielle de tout ou partie du procédé, il reste encore indispensable d'en valider la faisabilité économique. Des informations plus précises sur le marché des jus de fruits clarifiés doivent également être collectées. Afin de compléter le procédé, une étape supplémentaire de désaromatisation du jus de pomme cajou pourrait être envisagée. Le jus obtenu, aromatiquement neutre mais naturellement riche en vitamine C, pourrait alors être plus aisément utilisé dans la formulation de diverses boissons.

Enfin pour prévoir l'impact de variabilité la matière première sur les performances de la MFT ou pour optimiser efficacement les prétraitements enzymatiques, la recherche de paramètres de composition pertinents permettant d'évaluer le pouvoir colmatant des jus est cruciale. La complexité et la variété des phénomènes mis en jeu dans le colmatage (transferts par convection à travers la membrane, rétro-diffusion liée à des surconcentrations locales, entrainement hydrodynamique dû aux fortes contraintes de cisaillement, interactions physico-chimiques entre la membrane et les constituants et entre les constituants eux-mêmes, etc.) constituent toutefois une difficulté majeure à ce niveau.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdul Hakim, B. (2001). "Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration." Desalination **137**(1-3): 133-139.
- Aboabboud, M. and S. Elmasallati (2007). "Potable water production from seawater by the reverse osmosis technique in Libya." Desalination **203**(1-3): 119-133.
- Abreu, D., Pinto, Fernando, Antonio (2012). Etude d'un procédé intégrant la microfiltration tangentielle pour la production d'extraits concentrés en caroténoïdes à partir de pommes de cajou. Sciences des procédés - Sciences des aliments. Montpellier, Université de Montpellier 2. Doctorat: 98 pages.
- Abreu, F., A. M. Perez, M. Dornier and M. Reynes (2005). "Potentialités de la microfiltration tangentielle sur membranes minérales pour la clarification du jus de pomme de cajou." Fruits **60**: 33-40.
- Afonso, M. D., A. M. B. Alves and M. Mohsen (2002). "Crossflow microfiltration of marble processing wastewaters." Desalination **149**(1-3): 153-162.
- Agenson, K. O., J.-I. Oh and T. Urase (2003). "Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process." Journal of Membrane Science **225**(1-2): 91-103.
- Aguiar, I. B., N. G. M. Miranda, F. S. Gomes, M. C. S. Santos, D. d. G. C. Freitas, R. V. Tonon and L. M. C. Cabral (2012) "Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation." Innovative Food Science and Emerging Technologies (article in press doi:10.1016/j.ifset.2012.05.003).
- Al-haj Ali, M., A. Ajbar, E. Ali and K. Alhumaizi (2009). "Modeling the transient behavior of an experimental reverse osmosis tubular membrane." Desalination **245**(1-3): 194-204.
- Al-Wazzan, Y., M. Safar and A. Mesri (2003). "Reverse osmosis brine staging treatment of subsurface water." Desalination **155**(2): 141-151.
- Ali, F., M. Dornier, A. Duquenoy and M. Reynes (2003). "Evaluating transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant." Journal of Food Engineering **60**(1): 1-8.
- Alkhatim, H. S., M. I. Alcaina, E. Soriano, M. I. Iborra, J. Lora and J. Arnal (1998). "Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes." Desalination **119**(1-3): 177-183.

- Almandoz, C., C. Pagliero, A. Ochoa and J. Marchese (2010). "Corn syrup clarification by microfiltration with ceramic membranes." Journal of Membrane Science **363**(1-2): 87-95.
- Alvarez, V., S. Alvarez, F. A. Riera and R. Alvarez (1997). "Permeate flux prediction in apple juice concentration by reverse osmosis." Journal of Membrane Science **127**(1): 25-34.
- Alves, V. D. and I. M. Coelho (2002). "Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters." Journal of Membrane Science **208**(1-2): 171-179.
- Alves, V. D. and I. M. Coelho (2004). "Effect of membrane characteristics on mass and heat transfer in the osmotic evaporation process." Journal of Membrane Science **228**(2): 159-167.
- Alves, V. D. and I. M. Coelho (2006). "Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study." Journal of Food Engineering **74**(1): 125-133.
- Alves, V. D., B. Koroknai, K. Bélafi-Bakó and I. M. Coelho (2004). "Using membrane contactors for fruit juice concentration." Desalination **162**(0): 263-270.
- Anonyme (2009). Documents internes de l'Autorité de Régulation du Coton et de l'Anacarde de Côte d'Ivoire ARECA. Ministère de l'Agriculture de la république de Côte d'Ivoire. Abidjan.
- Assunção, R. B. and A. Z. Mercadante (2003). "Carotenoids and ascorbic acid composition from commercial products of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.)." Journal of Food Composition and Analysis **16**(6): 647-657.
- Assunção, R. B. and A. Z. Mercadante (2003). "Carotenoids and ascorbic acid from cashew apple (*Anacardium occidentale* L.): variety and geographic effects." Food Chemistry **81**(4): 495-502.
- Atra, R., G. Vatai, E. Bekassy-Molnar and A. Balint (2005). "Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose." Journal of Food Engineering **67**(3): 325-332.
- Bailey, A. F. G., A. M. Barbe, P. A. Hogan, R. A. Johnson and J. Sheng (2000). "The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation." Journal of Membrane Science **164**(1-2): 195-204.
- Bamba, B., Sigui, Bruno (2007). Etude des rendements et du coût de production des unités de décorticage de noix de cajou de COPABO. Département Génie Chimique et Agro-Alimentaire. Yamoussoukro, Ecole Supérieure d'Agronomie de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny. Mémoire d'Ingénieur Agronome: 54 pages.

- Bánvölgyi, S., S. Horváth, E. Békássy-Molnár and G. Vatai (2006). "Concentration of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice with nanofiltration." Desalination **200**(1-3): 535-536.
- Barbe, A. M., J. P. Bartley, A. L. Jacobs and R. A. Johnson (1998). "Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation." Journal of Membrane Science **145**(1): 67-75.
- Belkacem, M., K. Bensadok, A. Refes, P. M. Charvier and G. Nezzal (2008). "Water produce for pharmaceutical industry: role of reverse osmosis stage." Desalination **221**(1-3): 298-302.
- Benfeldt, C. (2006). "Ultrafiltration of cheese milk: Effect on plasmin activity and proteolysis during cheese ripening." International Dairy Journal **16**(6): 600-608.
- Benítez, F. J., J. L. Acero, A. I. Leal and M. González (2009). "The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater." Journal of Hazardous Materials **162**(2-3): 1438-1445.
- Benítez, F. J., J. L. Acero, F. J. Real and C. García (2009). "Nanofiltration processes applied to the removal of phenyl-ureas in natural waters." Journal of Hazardous Materials **165**(1-3): 714-723.
- Bhattacharya, P., S. Dutta, S. Ghosh, S. Vedajananda and S. Bandyopadhyay "Crossflow microfiltration using ceramic membrane for treatment of sulphur black effluent from garment processing industry." Desalination **261**(1-2): 67-72.
- Biglari, F., A. F. M. AlKarkhi and A. M. Easa (2008). "Antioxidant activity and phenolic content of various date palm (*Phoenix dactylifera*) fruits from Iran." Food Chemistry **107**(4): 1636-1641.
- Blanpain, P. and M. Lalande (1997). "Investigation of fouling mechanisms governing permeate flux in the crossflow microfiltration of beer." Filtration & Separation **34**(10): 1065-1069.
- Bódalo-Santoyo, A., J. L. Gómez-Carrasco, E. Gómez-Gómez, F. Máximo-Martín and A. M. Hidalgo-Montesinos (2003). "Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater." Desalination **155**(2): 101-108.
- Bowen, W. R. and F. Jenner (1995). "Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review." Advances in Colloid and Interface Science **56**(0): 141-200.

- Brito, B., M. Rodriguez, I. Samaniego, M. Jaramillo, Isabelle and F. Vaillant (2008). "Characterising polysaccharides in cherimoya (*Annona cherimola* Mill.) purée and their enzymatic liquefaction." European Food Research and Technology **226**: 355-361.
- Campos, D. C. P., A. S. Santos, D. B. Wolkoff, V. M. Matta, L. M. C. Cabral and S. Couri (2002). "Cashew apple juice stabilization by microfiltration." Desalination **148**(1-3): 61-65.
- Carneiro, L., I. dos Santos Sa, F. dos Santos Gomes, V. M. Matta and L. M. C. Cabral (2002). "Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration." Desalination **148**(1-3): 93-98.
- Carrère, H., A. Schaffer and F. René (1998). "Cross-flow filtration of guar gum solutions: Experimental results." Separation and Purification Technology **14**(1-3): 59-67.
- Cassano, A., L. Donato and E. Drioli (2007). "Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling." Journal of Food Engineering **79**(2): 613-621.
- Cassano, A. and E. Drioli (2007). "Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation." Journal of Food Engineering **79**(4): 1397-1404.
- Cassano, A., E. Drioli, G. Galaverna, R. Marchelli, G. Di Silvestro and P. Cagnasso (2003). "Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes." Journal of Food Engineering **57**(2): 153-163.
- Cassano, A., B. Jiao and E. Drioli (2004). "Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process." Food Research International **37**(2): 139-148.
- Cassano, A., F. Tasselli, C. Conidi and E. Drioli (2009). "Ultrafiltration of Clementine mandarin juice by hollow fibre membranes." Desalination **241**(1-3): 302-308.
- Celere, M. and C. Gostoli (2004). "Osmotic distillation with propylene glycol, glycerol and glycerol-salt mixtures." Journal of Membrane Science **229**(1-2): 159-170.
- Chakraborty, S., B. C. Bag, S. DasGupta, J. K. Basu and S. De (2004). "Prediction of permeate flux and permeate concentration in nanofiltration of dye solution." Separation and Purification Technology **35**(2): 141-152.
- Chhaya, S. Mondal, G. C. Majumdar and S. De (2012). "Clarifications of stevia extract using cross flow ultrafiltration and concentration by nanofiltration." Separation and Purification Technology **89**(0): 125-134.
- Cho, C.-W., D.-Y. Lee and C.-W. Kim (2003). "Concentration and purification of soluble pectin from mandarin peels using crossflow microfiltration system." Carbohydrate Polymers **54**(1): 21-26.

- Cissé, M. (2007). Stabilisation, microfiltration tangentielle et concentration de différents jus de fruits tropicaux. Sciences et technologie des aliments. Dakar, Université cheick Anta Diop. Thèse de Doctorat: 209 pages.
- Cissé, M. (2010). Couplage des procédés membranaires pour la production d'extraits anthocyaniques: application à *Hibiscus sabdariffa*. UMR-Qualisud. Montpellier, SupAgro. Thèse de Doctorat. 201 pages
- Cissé, M., F. Vaillant, S. Bouquet, D. Pallet, F. Lutin, M. Reynes and M. Dornier (2011). "Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality." Innovative Food Science & Emerging Technologies **12**(3): 352-360.
- Cissé, M., F. Vaillant, D. Pallet and M. Dornier (2011). "Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.)." Food Research International **44**(9): 2607-2614.
- Cissé, M., F. Vaillant, A. Perez, M. Dornier and M. Reynes (2005). "The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation." International Journal of Food Science & Technology **40**(1): 105-116.
- Cissé, M., F. Vaillant, D. Soro, M. Reynes and M. Dornier "Crossflow microfiltration for the cold stabilization of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract." Journal of Food Engineering **106**(1): 20-27.
- Cissé, M., F. Vaillant, D. Soro, M. Reynes and M. Dornier (2011). "Crossflow microfiltration for the cold stabilization of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract." Journal of Food Engineering **106**(1): 20-27.
- Contreras-Calderón, J., L. Calderón-Jaimes, E. Guerra-Hernández and B. García-Villanova (2011). "Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia." Food Research International **44**(7): 2047-2053.
- Cornelissen, E. R., P. Sijbers, H. van den Berkmortel, J. Koning, A. De Wit, F. De Nil and J. F. Van Impe (2001). "Reuse of leachate waste-water using MEMBIOR technology and reverse osmosis." Membrane Technology **2001**(136): 6-9.
- Courel, M., E. Tronel-Peyroz, G. M. Rios, M. Dornier and M. Reynes (2001). "The problem of membrane characterization for the process of osmotic distillation." Desalination **140**(1): 15-25.
- Cuartas-Uribe, B., M. C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, M. I. Alcaina-Miranda and E. Soriano-Costa (2010). "Application of nanofiltration models for the prediction of

- lactose retention using three modes of operation." Journal of Food Engineering **99**(3): 373-376.
- Dababneh, A. J. and M. A. Al-Nimr (2003). "A reverse osmosis desalination unit." Desalination **153**(1-3): 265-272.
- De Brito, E. S., M. C. Pessanha de Araújo, L.-Z. Lin and J. Harnly (2007). "Determination of the flavonoid components of cashew apple (*Anacardium occidentale*) by LC-DAD-ESI/MS." Food Chemistry **105**(3): 1112-1118.
- de Bruijn, J. P. F., A. Venegas, J. A. Martínez and R. Bórquez (2003). "Ultrafiltration performance of Carbosep membranes for the clarification of apple juice." Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie **36**(4): 397-406.
- De Vries, J. A., F. M. Rombouts, A. G. J. Voragen and W. Pilnik (1982). "Enzymic degradation of apple pectins." Carbohydrate Polymers **2**(1): 25-33.
- Deng, H., Y. Xu, Q. Chen, X. Wei and B. Zhu (2011). "High flux positively charged nanofiltration membranes prepared by UV-initiated graft polymerization of methacrylateethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) onto polysulfone membranes." Journal of Membrane Science **366**(1-2): 363-372.
- Diabaté, G. (2002). Analyse du secteur de l'anacarde en Côte d'Ivoire: situation actuelle et perspectives de développement. Abidjan, Côte d'Ivoire: 34 pages.
- El Rayess, Y., C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, M. Mietton-Peuchot and A. Devatine (2012). "Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine." Innovative Food Science and Emerging Technologies (in press corrected proof doi: 10.1016/j.ifset.2012.09.002).
- Elez-Martínez, P. and O. Martín-Belloso (2007). "Effects of high intensity pulsed electric field processing conditions on vitamin C and antioxidant capacity of orange juice and gazpacho, a cold vegetable soup." Food Chemistry **102**(1): 201-209.
- Elzaawely, A. A., T. D. Xuan, H. Koyama and S. Tawata (2007). "Antioxidant activity and contents of essential oil and phenolic compounds in flowers and seeds of *Alpinia zerumbet* (Pers.) B.L. Burtt. & R.M. Sm." Food Chemistry **104**(4): 1648-1653.
- Fell, C. J. D. D. N. Richard and S. A. Stern, Elsevier (1995). Chapter 4 Reverse osmosis. Membrane Science and Technology. **2**: 113-142.
- Feng, Y. M., X. L. Chang, W. H. Wang and R. Y. Ma (2009). "Separation of galacto-oligosaccharides mixture by nanofiltration." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **40**(3): 326-332.

- Fu, L., B.-T. Xu, X.-R. Xu, R.-Y. Gan, Y. Zhang, E.-Q. Xia and H.-B. Li (2011). "Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits." Food Chemistry **129**(2): 345-350.
- Fukumoto, L. R., P. Delaquis and B. Girard (1998). "Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification." Journal of food science **63**: 845-850.
- Gaid, K. and Y. Treal (2007). "Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Véolia Water." Desalination **203**(1-3): 1-14.
- Galambos, I., J. Mora Molina, P. Járay, G. Vatai and E. Bekássy-Molnár (2004). "High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration." Desalination **162**(0): 117-120.
- Gan, Q. (2001). "Beer clarification by cross-flow microfiltration -- effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology." Chemical Engineering and Processing **40**(5): 413-419.
- García, E., J. M. Gozávez and J. Lora (2002). "Use of reverse osmosis as a preconcentration system of waste leaching liquid from the citric juice production industry." Desalination **148**(1-3): 137-142.
- Garruti, D., S. R. Maria, B. Franco, A. Maria, A. P. da, Silva, S. J. Natàlia and L. A. Gisele (2003). "Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by the Osme gas chromatography/olfactometry technique." Journal of the science of food and agriculture **83**: 1455 - 1462.
- Garruti, D. S., F. A. P. de Abreu, M. R. B. Franco, M. A. A. P. da Silva, L. P. B. Wender and P. Mikael Agerlin (2006)^a. The influence of fermentation temperature and sulfur dioxide on the volatile composition and flavour profile of cashew wine. Developments in Food Science, Elsevier. Volume **43**: 109-112.
- Garruti, D. S., M. R. B. Franco, M. A. A. P. da Silva, N. S. Janzantti and G. L. Alves (2006)^b. "Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GC-olfactometry." LWT - Food Science and Technology **39**(4): 373-378.
- Girard, B. and L. R. Fukumoto (1999). "Apple Juice Clarification Using Microfiltration and Ultrafiltration Polymeric Membranes." Agriculture and Agri-Food Canada **32**: 290-298.
- Gomes, S., S. A. Cavaco, M. J. Quina and L. M. Gando-Ferreira (2010). "Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling analysis." Desalination **254**(1-3): 80-89.

- Gostoli, C. (1999). "Thermal effects in osmotic distillation." Journal of Membrane Science **163**(1): 75-91.
- Govindasamy-Lucey, S., J. J. Jaeggi, A. L. Bostley, M. E. Johnson and J. A. Lucey (2004). "Standardization of Milk Using Cold Ultrafiltration Retentates for the Manufacture of Parmesan Cheese." Journal of Dairy Science **87**(9): 2789-2799.
- Havea, P. (2006). "Protein interactions in milk protein concentrate powders." International Dairy Journal **16**(5): 415-422.
- Hinkova, A., Z. Bubník, P. Kadlec and J. Pridal (2002). "Potentials of separation membranes in the sugar industry." Separation and Purification Technology **26**(1): 101-110.
- Hongvaleerat, C., L. M. C. Cabral, M. Dornier, M. Reynes and S. Ningsanond (2008). "Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation." Journal of Food Engineering **88**(4): 548-552.
- Hossain, M. A. and S. M. M. Rahman (2011). "Total phenolics, flavonoids and antioxidant activity of tropical fruit pineapple." Food Research International **44**(3): 672-676.
- Ibarz, A., C. Gonzalez and S. Esplugas (1994). "Rheology of clarified fruit juices. III: Orange juices." Journal of Food Engineering **21**(4): 485-494.
- Ikram, E. H. K., K. H. Eng, A. M. M. Jalil, A. Ismail, S. Idris, A. Azlan, H. S. M. Nazri, N. A. M. Diton and R. A. M. Mokhtar (2009). "Antioxidant capacity and total phenolic content of Malaysian underutilized fruits." Journal of Food Composition and Analysis **22**(5): 388-393.
- James, B. J., Y. Jing and X. Dong Chen (2003). "Membrane fouling during filtration of milk-- a microstructural study." Journal of Food Engineering **60**(4): 431-437.
- Jimenez-Lopez, A. J. E., N. Leconte, O. Dehainault, C. Geneste, L. Fromont and G. Gésan-Guizieu (2008). "Role of milk constituents on critical conditions and deposit structure in skim milk microfiltration (0.1 μm)." Separation and Purification Technology **61**(1): 33-43.
- Jiraratananon, R., D. Uttapap and P. Sampranpiboon (1998). "Crossflow microfiltration of a colloidal suspension with the presence of macromolecules." Journal of Membrane Science **140**(1): 57-66.
- Kaya, Y., H. Barlas and S. Arayici (2009). "Nanofiltration of Cleaning-in-Place (CIP) wastewater in a detergent plant: Effects of pH, temperature and transmembrane pressure on flux behavior." Separation and Purification Technology **65**(2): 117-129.

- Kelly, P. (2011). MILK PROTEIN PRODUCTS | Milk Protein Concentrate. Encyclopedia of Dairy Sciences (Second Edition). W. F. Editor-in-Chief: John. San Diego, Academic Press: 848-854.
- Kimura, S., S.-I. Nakao and S.-I. Shimatani (1987). "Transport phenomena in membrane distillation." Journal of Membrane Science **33**(3): 285-298.
- Koroknai, B., Z. Csanádi, L. Gubicza and K. Bélafi-Bakó (2008). "Preservation of antioxidant capacity and flux enhancement in concentration of red fruit juices by membrane processes." Desalination **228**(1-3): 295-301.
- Koroknai, B., K. Kiss, L. Gubicza and K. Belafi-Bako (2006). "Coupled operation of membrane distillation and osmotic evaporation in fruit juice concentration." Desalination **200**(1-3): 526-527.
- Koschuh, W., V. H. Thang, S. Krasteva, S. Novalin and K. D. Kulbe (2005). "Flux and retention behaviour of nanofiltration and fine ultrafiltration membranes in filtrating juice from a green biorefinery: A membrane screening." Journal of Membrane Science **261**(1-2): 121-128.
- Kosikowski, F. V. (1985). "Ultrafiltration of Milk on French Farms and in the Making of a New Specialty Cheese Industry." Journal of Dairy Science **68**(9): 2403-2410.
- Kozák, Á., S. Bánvölgyi, I. Vincze, I. Kiss, E. Békássy-Molnár and G. Vatai (2008). "Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **47**(7): 1171-1177.
- Kunz, W., A. Benhabiles and R. Ben-Aïm (1996). "Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes: a survey of current research and applications." Journal of Membrane Science **121**(1): 25-36.
- Laorko, A., Z. Li, S. Tongchitpakdee and W. Youravong (2011). "Effect of gas sparging on flux enhancement and phytochemical properties of clarified pineapple juice by microfiltration." Separation and Purification Technology **80**(3): 445-451.
- Lautié, E., M. Dornier, F. De Souza, M. and M. Reynes (2001). "Les produits de l'anacardier: caractéristiques, voies de valorisation et marchés." Fruits **56**: 235-248.
- Lawson, K. W. and D. R. Lloyd (1997). "Membrane distillation." Journal of Membrane Science **124**(1): 1-25.
- Lee, K. P., T. C. Arnot and D. Mattia (2011). "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential." Journal of Membrane Science **370**(1-2): 1-22.

- Liikanen, R., H. Kiuru, J. Peuravuori and M. Nyström (2005). "Nanofiltration flux, fouling and retention in filtering dilute model waters." Desalination **175**(1): 97-109.
- Locatelli, M., F. Travaglia, J. D. Coisson, A. Martelli, C. Stévigny and M. Arlorio (2010). "Total antioxidant activity of hazelnut skin (Nocciola Piemonte PGI): Impact of different roasting conditions." Food Chemistry **119**(4): 1647-1655.
- Mansouri, J. and A. G. Fane (1999). "Osmotic distillation of oily feeds." Journal of Membrane Science **153**(1): 103-120.
- Marisa M, W. (2006). "Ascorbic acid, vitamin A, and mineral composition of banana (*Musa* sp.) and papaya (*Carica papaya*) cultivars grown in Hawaii." Journal of Food Composition and Analysis **19**(5): 434-445.
- Massot, A., M. Mietton-Peuchot, C. Peuchot and V. Milisic (2008). "Nanofiltration and reverse osmosis in winemaking." Desalination **231**(1-3): 283-289.
- Matta, V. M., R. H. Moretti and L. M. C. Cabral (2004). "Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice." Journal of Food Engineering **61**(3): 477-482.
- Mavrov, V. and E. Bélières (2000). "Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes." Desalination **131**(1-3): 75-86.
- Mello, B. C. B. S., J. C. C. Petrus and M. D. Hubinger (2010). "Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration." Journal of Food Engineering **96**(4): 533-539.
- Michodjehoun-Mestres, L. (2009). Etude des composés phénoliques de la pomme cajou (*Anacardium occidentale* L.). Biochimie, chimie et technologie alimentaire. Montpellier, Université Montpellier II. Thèse de Doctorat: 97 pages.
- Michodjehoun-Mestres, L., J.-M. Souquet, H. Fulcrand, C. Bouchut, M. Reynes and J.-M. Brillouet (2009). "Monomeric phenols of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.)." Food Chemistry **112**(4): 851-857.
- Michodjehoun-Mestres, L., J.-M. Souquet, H. Fulcrand, E. Meudec, M. Reynes and J.-M. Brillouet (2009). "Characterisation of highly polymerised prodelphinidins from skin and flesh of four cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) genotypes." Food Chemistry **114**(3): 989-995.
- Nandi, B. K., B. Das, R. Uppaluri and M. K. Purkait (2009). "Microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membrane." Journal of Food Engineering **95**(4): 597-605.

- Nandi, B. K., R. Uppaluri and M. K. Purkait (2011). "Identification of optimal membrane morphological parameters during microfiltration of mosambi juice using low cost ceramic membranes." LWT - Food Science and Technology **44**(1): 214-223.
- Negrão Murakami, A. N., R. D. de Mello Castanho Amboni, E. S. Prudêncio, E. R. Amante, L. de Moraes Zanotta, M. Maraschin, J. C. Cunha Petrus and R. F. Teófilo (2011). "Concentration of phenolic compounds in aqueous mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil) extract through nanofiltration." LWT - Food Science and Technology **44**(10): 2211-2216.
- Noworyta, A., T. Koziol and A. Trusek-Holownia (2003). "A system for cleaning condensates containing ammonium nitrate by the reverse osmosis method." Desalination **156**(1-3): 397-402.
- Ortiz-Zárate, J. M., F. García López and J. I. Mengual (1991). "Non-isothermal water transport through membranes." Journal of Membrane Science **56**(2): 181-194.
- Othman, A., A. Ismail, N. Abdul Ghani and I. Adenan (2007). "Antioxidant capacity and phenolic content of cocoa beans." Food Chemistry **100**(4): 1523-1530.
- Ou, B., M. Hampsch-Woodill and R. L. Prior (2001). "Development and Validation of an Improved Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay Using Fluorescein as the Fluorescent Probe." Journal of Agricultural and Food Chemistry **49**(10): 4619-4626.
- Padilla, A. P. and E. L. Tavani (1999). "Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis." Desalination **126**(1-3): 219-226.
- Pap, N., S. Kertész, E. Pongrácz, L. Myllykoski, R. L. Keiski, G. Vatai, Z. László, S. Beszédes and C. Hodúr (2009). "Concentration of blackcurrant juice by reverse osmosis." Desalination **241**(1-3): 256-264.
- Perecin, T. N., L. C. A. S. Silva, M. N. C. Harder, A. C. S. Oliveira, R. Arevalo and V. Arthur "Evaluation of the effects of gamma radiation on physical and chemical characteristics of pineapple (*Ananas comosus* (L.) Meer) cv. Smooth Cayenne minimally processed." Progress in Nuclear Energy **53**(8): 1145-1147.
- Rai, P., G. C. Majumdar, S. Das Gupta and S. De (2007). "Effect of various pretreatment methods on permeate flux and quality during ultrafiltration of mosambi juice." Journal of Food Engineering **78**(2): 561-568.
- Rajagopalan, N. and M. Cheryan (1991). "Total Protein Isolate from Milk by Ultrafiltration: Factors Affecting Product Composition." Journal of Dairy Science **74**(8): 2435-2439.

- Ramos, J. E. T., T. C. Duarte, A. K. O. Rodrigues, I. J. Silva Jr, C. L. Cavalcante Jr and D. C. S. Azevedo "On the production of glucose and fructose syrups from cashew apple juice derivatives." Journal of Food Engineering **102**(4): 355-360.
- Rayess, Y. E., C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, M. Mietton-Peuchot and A. Devatine (2011). "Cross-flow microfiltration of wine: Effect of colloids on critical fouling conditions." Journal of Membrane Science **385–386**(0): 177-186.
- Redondo, J. A. (2001). "Brackish-, sea- and wastewater desalination." Desalination **138**(1–3): 29-40.
- Renard, C. M. G. C., A. G. J. Voragen, J. F. Thibault and W. Pilnik (1990). "Studies on apple protopectin: I. Extraction of insoluble pectin by chemical means." Carbohydrate Polymers **12**(1): 9-25.
- Rey, J.-Y. (1998). "La noix de cajou en Côte d'Ivoire en forte progression." Fruitrop **51**: 12-13.
- Riedl, K., B. Girard and R. W. Lencki (1998). "Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification." Journal of Membrane Science **139**(2): 155-166.
- Ripperger, S. and J. Altmann (2002). "Crossflow microfiltration - state of the art." Separation and Purification Technology **26**(1): 19-31.
- Rodrigues, R. B., H. C. Menezes, L. M. C. Cabral, M. Dornier, G. M. Rios and M. Reynes (2004). "Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*)." Journal of Food Engineering **63**(1): 97-102.
- Romero, J., H. Draga, M. P. Belleville, J. Sanchez, C. Combe-James, M. Dornier and G. M. Rios (2006). "New hydrophobic membranes for contactor processes -- Applications to isothermal concentration of solutions." Desalination **193**(1-3): 280-285.
- Rufino, M. d. S. M., R. E. Alves, E. S. de Brito, J. Pérez-Jiménez, F. Saura-Calixto and J. Mancini-Filho (2010). "Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil." Food Chemistry **121**(4): 996-1002.
- Sagne, C. (2008). Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse: application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distilleries. UMR 1145 génie industriel alimentaire, F-91300. Massy, AgroParisTech: 235 pages.
- Sagne, C., C. Fargues, B. Broyart, M.-L. Lameloise and M. Decloux (2009). "Modeling permeation of volatile organic molecules through reverse osmosis spiral-wound membranes." Journal of Membrane Science **330**(1-2): 40-50.

- Sagne, C., C. Fargues, R. Lewandowski, M.-L. Lameloise and M. Decloux (2008). "Screening of reverse osmosis membranes for the treatment and reuse of distillery condensates into alcoholic fermentation." Desalination **219**(1-3): 335-347.
- Sagne, C., C. Fargues, R. Lewandowski, M.-L. Lameloise, M. Gavach and M. Decloux (2010). "A pilot scale study of reverse osmosis for the purification of condensate arising from distillery stillage concentration plant." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **49**(4): 331-339.
- Santos, R. P., A. A. X. Santiago, C. A. A. Gadelha, J. B. Cajazeiras, B. S. Cavada, J. L. Martins, T. M. Oliveira, G. A. Bezerra, R. P. Santos and V. N. Freire (2007). "Production and characterization of the cashew (*Anacardium occidentale* L.) peduncle bagasse ashes." Journal of Food Engineering **79**(4): 1432-1437.
- Sarkar, B., S. DasGupta and S. De (2008). "Cross-flow electro-ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice." Journal of Food Engineering **89**(2): 241-245.
- Sarkar, B., S. DasGupta and S. De (2009). "Flux decline during electric field-assisted cross-flow ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice." Journal of Membrane Science **331**(1-2): 75-83.
- Schneider, K., W. Hölz, R. Wollbeck and S. Ripperger (1988). "Membranes and modules for transmembrane distillation." Journal of Membrane Science **39**(1): 25-42.
- Schweiggert, U., S. Hofmann, M. Reichel, A. Schieber and R. Carle (2008). "Enzyme-assisted liquefaction of ginger rhizomes (*Zingiber officinale* Rosc.) for the production of spray-dried and paste-like ginger condiments." Journal of Food Engineering **84**(1): 28-38.
- Shaw, P. E., M. Lebrun, M. Dornier, M. N. Ducamp, M. Courel and M. Reynes (2001). "Evaluation of Concentrated Orange and Passionfruit Juices Prepared by Osmotic Evaporation." Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie **34**(2): 60-65.
- Shaw, P. E., M. Lebrun, M. Dornier, M. N. Ducamp, M. Courel and M. Reynes (2001). "Evaluation of Concentrated Orange and Passionfruit Juices Prepared by Osmotic Evaporation." LWT - Food Science and Technology **34**(2): 60-65.
- Soro, D. (2002). Optimisation de la production des amandes entières blanches de cajou. Département Génie Chimique et Agro alimentaire. Yamoussoukro, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny. Mémoire d'ingénieur des Industries Agro-Alimentaires: 62 pages.

- Soro, D. (2008). Concentration par microfiltration tangentielle et caractérisation d'extraits caroténoïdiques de pomme de cajou. Institut des régions chaudes. Montpellier, SupAgro. Master Recherche Naval: 67 pages.
- Sridhar, S., A. Kale and A. A. Khan (2002). "Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent." Journal of Membrane Science **205**(1-2): 83-90.
- Tang, C. Y., Y.-N. Kwon and J. O. Leckie (2007). "Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physicochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements." Journal of Membrane Science **287**(1): 146-156.
- Tomaszewska, M., M. Gryta and A. W. Morawski (1995). "Study on the concentration of acids by membrane distillation." Journal of Membrane Science **102**(0): 113-122.
- Ulbricht, M., W. Ansorge, I. Danielzik, M. König and O. Schuster (2009). "Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides." Separation and Purification Technology **68**(3): 335-342.
- Ushikubo, F. Y., A. P. Watanabe and L. A. Viotto (2007). "Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice." Journal of Membrane Science **288**(1-2): 61-66.
- Vaillant, F. (2000). Clarification et concentration de jus de fruits tropicaux pulpeux associant traitements enzymatiques, microfiltration tangentielle et évaporation osmotique. Génie des procédés. Montpellier, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires. Doctorat: 247 pages.
- Vaillant, F., M. Cisse, M. Chaverri, A. Perez, M. Dornier, F. Viquez and C. Dhuique-Mayer (2005). "Clarification and concentration of melon juice using membrane processes." Innovative Food Science & Emerging Technologies **6**(2): 213-220.
- Vaillant, F., E. Jeanton, M. Dornier, G. M. O'Brien, M. Reynes and M. Decloux (2001). "Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation." Journal of Food Engineering **47**(3): 195-202.
- Vaillant, F., A. Millan, M. Dornier, M. Decloux and M. Reynes (2001). "Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration." Journal of Food Engineering **48**(1): 83-90.
- Vaillant, F., P. Millan, G. O'Brien, M. Dornier, M. Decloux and M. Reynes (1999). "Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction." Journal of Food Engineering **42**(4): 215-224.

- Vaillant, F., A. M. Pérez, O. Acosta and M. Dornier (2008). "Turbidity of pulpy fruit juice: A key factor for predicting cross-flow microfiltration performance." Journal of Membrane Science **325**(1): 404-412.
- Valdés, H., J. Romero, A. Saavedra, A. Plaza and V. Bubnovich (2009). "Concentration of noni juice by means of osmotic distillation." Journal of Membrane Science **330**(1-2): 205-213.
- Van der Bruggen, B., G. Cornelis, C. Vandecasteele and I. Devreese (2005). "Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry." Desalination **175**(1): 111-119.
- van der Horst, H. C. and J. H. Hanemaaijer (1990). "Cross-flow microfiltration in the food industry. State of the art." Desalination **77**: 235-258.
- Vasco, C., J. Ruales and A. Kamal-Eldin (2008). "Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador." Food Chemistry **111**(4): 816-823.
- Vera, E., J. Sandeaux, F. Persin, G. Pourcelly, M. Dornier and J. Ruales (2009). "Modeling of clarified tropical fruit juice deacidification by electrodialysis." Journal of Membrane Science **326**(2): 472-483.
- Vernhet, A., D. Cartalade and M. Moutounet (2003). "Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines." Journal of Membrane Science **211**(2): 357-370.
- Vincze, I., E. Bányai-Stefanovits and G. Vatai (2007). "Concentration of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) juice with membrane separation." Separation and Purification Technology **57**: 455-460.
- Vincze, I., É. Bányai-Stefanovits and G. Vatai (2007). "Concentration of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) juice with membrane separation." Separation and Purification Technology **57**(3): 455-460.
- Voragen, A. G. J., R. Heuting and W. Pilnik (1980). "Solulization of apple cell walls with polysaccharide degrading enzymes." Journal of applied biochemistry **2**: 452-458.
- Walha, K., R. B. Amar, P. Bourseau and P. Jaouen (2009). "Nanofiltration of concentrated and salted tuna cooking juices." Process Safety and Environmental Protection **87**(5): 331-335.
- Xu, N., Y. Zhao, J. Zhong and J. Shi (2002). "Crossflow Microfiltration of Micro-Sized Mineral Suspensions Using Ceramic Membranes." Chemical Engineering Research and Design **80**(2): 215-221.

- Yan, S. H., C. G. Hill Jr and C. H. Amundson (1979). "Ultrafiltration of Whole Milk." Journal of Dairy Science **62**(1): 23-40.
- Yu, J. and R. W. Lencki (2004). "Effect of enzyme treatments on the fouling behavior of apple juice during microfiltration." Journal of Food Engineering **63**(4): 413-423.
- Zepka, L. Q. and A. Z. Mercadante (2009). "Degradation compounds of carotenoids formed during heating of a simulated cashew apple juice." Food Chemistry **117**(1): 28-34.
- Zulueta, A., M. J. Esteve, I. Frasquet and A. Frígola (2007). "Vitamin C, vitamin A, phenolic compounds and total antioxidant capacity of new fruit juice and skim milk mixture beverages marketed in Spain." Food Chemistry **103**(4): 1365-1374.
- Zuritz, C. A., E. M. Puentes, H. H. Mathey, E. H. Pérez, A. Gascón, L. A. Rubio, C. A. Carullo, R. E. Chernikoff and M. S. Cabeza (2005). "Density, viscosity and coefficient of thermal expansion of clear grape juice at different soluble solid concentrations and temperatures." Journal of Food Engineering **71**(2): 143-149.

RÉSUMÉ

La pomme de cajou est une matière première qui n'est pas exploitée en Côte d'Ivoire alors qu'elle présente un potentiel nutritionnel important. Dans ce contexte, l'étude réalisée s'intéresse à la valorisation des pommes de cajou en jus de fruit. En partant du jus brut de pommes de cajou, il s'agit d'étudier un procédé qui couple plusieurs techniques membranaires pour la production de jus clarifiés et concentrés. Les températures modérées de traitement doivent permettre une meilleure préservation du potentiel vitaminique et sensoriel de la matière première. Les deux variétés de pommes de cajou étudiées sont riches en acide ascorbique ($1,2 \text{ g.kg}^{-1}$) et en composés phénoliques ($2,9 \text{ g.kg}^{-1}$). Avec un rendement optimal de 82%, l'extraction du jus par pression ne génère pas de dégradation significative des composés d'intérêt. Toutefois, certains d'entre eux se répartissent différemment dans le jus et les tourteaux de presse. Parmi les 50 composés d'arôme identifiés dans le jus de fruit, les esters sont quantitativement les plus abondants. Le traitement du jus de pomme de cajou par microfiltration tangentielle sur membranes tubulaires minérales ($0,2 \mu\text{m}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$) permet de clarifier le produit sans altérer sa teneur en acide ascorbique. La forte rétention des composés phénoliques en diminue l'astringence. Le prétraitement par liquéfaction enzymatique modifie les caractéristiques du jus et permet d'améliorer les performances de la filtration. Certaines des préparations enzymatiques testées présentent un effet synergique sur les densités de flux de perméat (Jp). Lors de la validation du procédé à l'échelle semi-industrielle, des Jp voisines de $70 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ont été obtenues à FRV 8. Les performances sont toutefois très variables d'un jus à l'autre et ne sont pas liées aux caractéristiques des jus mesurées. Les tests classiques de filtrabilité (résistance spécifique en filtration frontale et temps de succion capillaire) ne permettent pas non plus de prévoir le pouvoir colmatant des jus en microfiltration tangentielle. Une meilleure compréhension des phénomènes qui régissent le colmatage membranaire est indispensable pour développer un outil prévisionnel à ce niveau. La nanofiltration tangentielle et l'osmose inverse ont été ensuite utilisées pour pré-concentrer 2,5 à 3 fois le jus clarifié. L'osmose inverse présente l'avantage de retenir totalement les principaux solutés pour une consommation énergétique comparable à celle de la nanofiltration. Enfin, l'évaporation osmotique a permis de concentrer le jus clarifié environ 6 fois sans en altérer la couleur et en préservant plus de 90 % de l'acide ascorbique. Comparé à des concentrés de référence traités par évaporation sous-vide, le concentré obtenu présente un profil aromatique moins altéré. Au final, l'intérêt du procédé proposé est donc vérifié en terme de qualité nutritionnelle et organoleptique. En vue d'une application industrielle, son évaluation économique reste toutefois indispensable.

Mots clés : *Anacardium occidentale*, clarification, colmatage, concentration, microfiltration, nanofiltration, osmose inverse.

ABSTRACT

The cashew apple is a raw material which is not exploited in Côte d'Ivoire though it has an important nutritional potential. In this context, the study dealt with the processing of the cashew apple in fruit juice. Starting from the raw juice of cashew apples, a new process that coupled several membrane technologies was proposed for the production of clarified and concentrated juice. Moderate temperatures of treatment should allow a better preservation of the vitamins and sensory potential of the raw material. Both varieties of cashew apples studied were rich in ascorbic acid (1.2 g.kg^{-1}) and phenolic compounds (2.9 g.kg^{-1}). With an 82 percent optimum yield, juice extraction by pressure did not generate significant degradation of the compounds of interest. However, some of them are distributed differently in the juice and the press cake. Among the 50 aroma compounds identified in the fruit juice, the esters were the most abundant. Treatment of cashew apple juice by cross-flow microfiltration on inorganic tubular membranes ($0.2 \mu\text{m}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$), clarified the product without altering its ascorbic acid content. The high retention of phenolic compounds decreased astringency. Pretreatment with enzymatic liquefaction of juice improved the performance of the filtration. Some of the enzyme preparations tested exhibited a synergistic effect on the permeate flux (Jp). During the validation of the process at semi-industrial scale, Jp of $70 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ was obtained using a volumetric reduction ratio of 8. However, performances were highly variable from one juice to another and were not related to the measured characteristics of juice. Classical tests of filterability (specific resistance in dead-end filtration and capillary suction time) did not predict the fouling properties of juices in cross-flow microfiltration. A better understanding of the fouling phenomena is absolutely necessary to develop new predictive tests filterability. Nanofiltration and reverse osmosis were then used to pre-concentrate 2.5 to 3 times the clarified juice. Reverse osmosis allowed to retain entirely the major solutes with an energy consumption very close to nanofiltration. Finally, the clarified juice was concentrated 6 times using osmotic evaporation without altering the color and preserving more than 90% of ascorbic acid. Compared to standard concentrates treated by vacuum evaporation, the concentrate obtained has a less altered flavor profile. The interest of the suggested process was verified in terms of nutritional and sensorial quality. Its economic assessment remains essential for industrial application.

Keywords: *Anacardium occidentale*, clarification, fouling, concentration, crossflow microfiltration, nanofiltration, reverse osmosis.