



HAL
open science

Intérêt de la nanofiltration dans la production de poudres de lactosérum déminéralisées

Romain Jeantet, P Schuck, Marie-Hélène Famelart, JI Maubois

► **To cite this version:**

Romain Jeantet, P Schuck, Marie-Hélène Famelart, JI Maubois. Intérêt de la nanofiltration dans la production de poudres de lactosérum déminéralisées. *Le Lait*, 1996, 76 (3), pp.283-301. hal-00929486

HAL Id: hal-00929486

<https://hal.science/hal-00929486>

Submitted on 11 May 2020

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

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

Intérêt de la nanofiltration dans la production de poudres de lactosérum déminéralisées*

R Jeantet, P Schuck, MH Famelart, JL Maubois

*Laboratoire de recherches de technologie laitière,
Inra, 65, rue de Saint-Brieuc, 35042 Rennes cedex, France*

(Reçu le 19 septembre 1995 ; accepté le 20 décembre 1995)

Résumé – Cette étude a pour objectif de montrer l'intérêt de la nanofiltration sur membrane (NF) dans la production de poudres de lactosérum acide de caséinerie chlorhydrique déminéralisées. La NF permet d'obtenir à un facteur de concentration volumique égal à 4 un concentré de 19 – 21 % de matière sèche, déminéralisé de 40 à 48 %, avec des pertes en protéines inférieures à celles observées en électrodialyse et en échange d'ions. La forte sélectivité de cette déminéralisation se traduit par la réduction de 53 à 86 % (avec diafiltration) des ions monovalents et de 3 à 17 % (avec diafiltration) des ions divalents d'intérêt nutritionnel. La transmission des ions monovalents serait régie principalement par effet de dialyse de Donnan. L'aptitude au séchage par atomisation du lactosérum acide déminéralisé par NF est améliorée par rapport au témoin, au plan de la qualité de la poudre obtenue, de la facilité de mise en œuvre et du coût énergétique des opérations technologiques réalisées. La réduction des teneurs en minéraux monovalents serait responsable de l'amélioration du rendement de cristallisation du lactosérum de 31 % sans diafiltration à 60 % avec diafiltration. De ce fait, l'hygroscopicité des poudres obtenues après NF est deux fois à trois fois inférieure (avec diafiltration) à celle de la poudre témoin. Enfin, l'introduction d'une étape de NF se traduit par une diminution de 44 % de l'énergie totale consommée (installation industrielle). Ces éléments devraient largement contribuer au développement du procédé dans l'industrie laitière.

nanofiltration / évaporation sous vide / séchage / lactosérum acide / déminéralisation / cristallisation / hygroscopicité / poudre

Summary – **Nanofiltration benefit for production of spray-dried demineralized whey powder.** *The benefit of nanofiltration membrane process (NF) is evidenced for production of demineralized acid casein whey spray-dried powder. At volume concentration ratio VCR = 4, NF enables whey concentration up to 19–21 % dry matter, with simultaneous demineralization in the 40–48 % range and lower protein losses than reported for electrodialysis and ion exchange. The selective separation of charged species leads to 53–86% (with diafiltration) monovalent ion reduction and 3–7% (with diafiltration) divalent ion reduction. Monovalent ion transmission would be mainly governed by Donnan dialysis effect. The spray-drying of nanofiltered acid whey is improved compared to the reference whey, in terms of powder quality, process efficiency and energy consumption. The reduction of mineral content leads to an increase in lactose crystallization yield of 31% without diafiltration, to 60% with diafiltration. So, the hygroscopicity of whey powder is two times lower with nanofiltration, and three*

* Une nomenclature se trouve en fin d'article.

times lower with nanofiltration diafiltration. Moreover, incorporation of NF into current industrial process enables 44% energy savings. These benefits should contribute to a fast penetration of nanofiltration technology in the world dairy industry.

nanofiltration / vacuum evaporation / spray-drying / acid whey / demineralization / hygroscopicity / crystallization / powder

INTRODUCTION

La forte minéralisation des lactosérums acides, de 12 à 20 % de la matière sèche selon Pearce (1992), est à l'origine de difficultés dans les technologies de stabilisation de ce co-produit dans les industries fromagère et caséinière. La cristallisation du lactose dans les concentrés obtenus par évaporation sous vide est ralentie dans ce type de lactosérum : son rendement est abaissé et la dispersion de taille des cristaux est élargie (Modler et Lefkovitch, 1986). Le séchage par atomisation de ces concentrés est relativement délicat, avec de forts risques de mottage et de colmatage (Alais, 1984). Les poudres résultantes sont hygroscopiques, et donc se conservent mal. De plus, leur utilisation en nutrition humaine est très limitée par leur déséquilibre nutritionnel (Batchelder, 1987).

La réfaction des prix de vente des lactosérums acides par rapport aux lactosérums doux a conduit à réaliser leur déminéralisation préalablement à leur séchage, soit par électrodialyse (ED), soit par traitement sur résines échangeuses d'ions (EI) (Hoppe et Higgins, 1992). Ces deux technologies sont largement utilisées au niveau industriel, mais il leur est reproché : la lourdeur des investissements requis, des coûts de fonctionnement élevés, et surtout des volumes d'effluents particulièrement conséquents et polluants (Pearce et Marshall, 1991). La déminéralisation des lactosérums par nanofiltration sur membrane (NF) (Eriksson, 1988) pallie la plupart de ces inconvénients et le développement de cette nouvelle technologie dans l'industrie laitière mondiale a connu un taux de croissance élevé ces dernières années. Selon

Van der Horst (1995), plus de 20 000 m² de membranes de NF seraient d'ores et déjà installés. La NF sur membrane permet en effet de réaliser en une seule opération la concentration en matière sèche du lactosérum (jusqu'à des teneurs de l'ordre de 20 à 22 %) et sa déminéralisation (entre 25 à 60 % généralement ; 90 % avec diafiltration - Gregory, 1987 ; Kelly et al, 1992 ; Kelly et Kelly, 1995) avec des pertes en lactose comprises entre 1 et 6 %. De plus, le transfert des molécules étant gouverné, lors de la NF, par des mécanismes d'exclusion stérique et ionique (Rautenbach et Gröschl, 1990 ; Yaroschuk et Staude, 1992 ; Garem et Jeantet, 1995), la déminéralisation observée est plus sélective qu'en électrodialyse. Les réductions obtenues pour les ions monovalents et divalents varient respectivement entre 40 et 90 % d'une part, et entre 5 et 20 % d'autre part (Jelen, 1991 ; Kelly et al, 1992 ; Kelly et Kelly, 1995).

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'impact d'une préconcentration par NF suivie éventuellement d'une diafiltration de lactosérum de caséinerie chlorhydrique sur les aptitudes au séchage par atomisation et sur les qualités des poudres obtenues, et ce par rapport à des poudres témoins issues de l'atomisation de concentrés obtenus par évaporation sous vide. Nous nous sommes également attachés à déterminer l'énergie consommée pour la réalisation de chacune des trois catégories de poudres.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Schéma technologique

Le schéma technologique est présenté sur la figure 1.

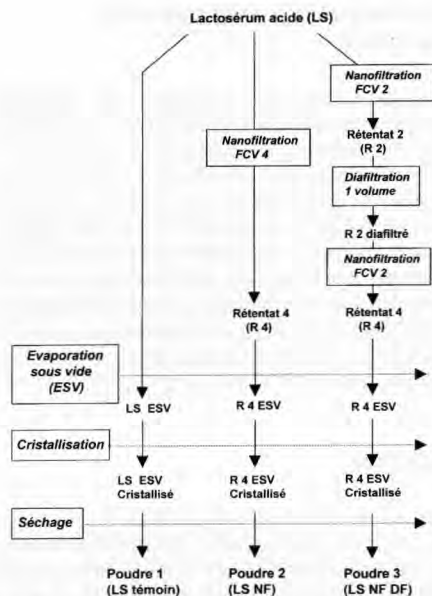


Fig 1. Schéma technologique. Technological diagram.

À chaque étape, des échantillons étaient prélevés et conservés à 4 °C. Les essais n'ont pas été répétés, mais les déterminations analytiques ont été doublées.

Lactosérum acide utilisé

Le lactosérum acide utilisé était issu de caséinerie chlorhydrique, débourbé sur un décanteur Guinard (Chateauroux, France), et provenant de la laiterie du Mont-St-Michel (St-Brice en Coglès, France). Pour chacun des deux essais comportant une étape de nanofiltration (poudres 2 et 3), 1200 L de lactosérum étaient mis en œuvre. L'essai de référence (poudre 1) était réalisé avec 600 L de lactosérum.

Nanofiltration du lactosérum acide

L'équipement de NF était un pilote UO1-Lab (Filtration Engineering, New Hope, Minnesota, États-Unis). Les membranes de nanofiltration utilisées étaient des membranes spirales organiques Desal 5 (Desalination Systems, Escondido, Californie, États-Unis) d'aire membranaire 7,9 m² ; et de seuil de coupure 200 Da. Les ca-

ractéristiques de ces membranes sont les suivantes : perméabilité à l'eau égale à 5,7 L h⁻¹ m⁻²bar⁻¹, rétention R du lactose = 98 %, R (MgSO₄) = 98 % et R (NaCl) = 50 % (concentration = 1 g L⁻¹, pression = 7 10⁵ Pa).

Les nanofiltrations de lactosérum acide étaient réalisées à une vitesse d'écoulement tangentiel, V, de 1,10 ± 0,06 m s⁻¹. La pression transmembranaire appliquée, PT, était égale à (26,2 ± 1,1) 10⁵ Pa pour l'essai LS NF (durée opératoire : 3 h 30) et à (25,4 ± 1,2) 10⁵ Pa pour l'essai LS NF DF (durée opératoire : 5 h). La température, T, était régulée à 45 ± 2 °C par l'échangeur multitubulaire de la boucle. Le facteur de concentration volumique (FCV) était calculé selon :

$$FCV = \frac{V_i}{V_i - V_{nf}} \quad (1)$$

où V_i et V_{nf} sont respectivement le volume initial de lactosérum mis en œuvre et le volume de nanofiltrat extrait. Le FCV final était de 3,8 ± 0,1.

La diafiltration en continu à 1 volume (essai LS NF DF) était réalisée sur le rétentat à FCV 2 avec de l'eau distillée (conductivité ≤ 18,3 mΩ cm⁻¹), les essais préliminaires ayant montré que le paramètre J.FCV (produit du flux de perméation, J, par le FCV), inversement proportionnel au temps de diafiltration (Pierre et al, 1992) était maximal pour cette valeur de FCV.

Suivi du colmatage et de la sélectivité

Les résistances hydrauliques membranaires R (m⁻¹) (initiale R_m ; de colmatage réversible R_r ; de colmatage irréversible R_{ir}) étaient calculées selon Daufin et al (1991) à partir des flux de perméation obtenus sur eau filtrée avant et après essai, à trois niveaux de PT : 5, 10 et 15 10⁵ Pa, avec V = 0,8 ± 0,05 m s⁻¹ et T = 25 ± 1 °C.

La résistance de colmatage normée R_r/R_m était calculée selon :

$$\frac{R_r}{R_m} = \frac{\left(\frac{P_{Te}}{\eta J} - R_m\right)}{R_m} \quad (2)$$

avec η viscosité dynamique du nanofiltrat à 45 °C, non différente de celle de l'eau distillée (nanofiltrat : 0,63 ± 0,04 10⁻³ Pa s ; eau : 0,60 ± 0,03 10⁻³ Pa s), J flux de perméation et PTe pression transmembranaire efficace calculée selon :

$$P_{Te} = PT - \sigma_m \cdot \Delta \pi \quad (3)$$

avec σ_m coefficient de réflexion de la membrane, qui vaut 0,95 (Schirg et Widmer, 1992), et $\Delta\pi$ (Pa) différence de pression osmotique entre rétentat et nanofiltrat, corrélée lors d'essais préliminaires au FCV à l'aide d'un osmomètre Roebling (Bioblock, France). L'équation de corrélation était de :

$$\Delta\pi = 3,1 \cdot 10^5 \times \text{FCV} + 2,8 \cdot 10^5 \quad (4)$$

$$(r^2 = 0,98)$$

Ainsi, R_t/R_m était calculé à partir des valeurs de J et de PT enregistrées au cours des nanofiltrations.

Les rétentions expérimentales R (%) de chacun des constituants étaient calculées selon :

$$R = \frac{C_r - C_{nf}}{C_r} \cdot 100 \quad (5)$$

où C_r et C_{nf} sont respectivement les concentrations du constituant dans le rétentat et le nanofiltrat. De plus, les taux de réduction T_R (%) en chacun des constituants des poudres 2 et 3 (obtenues avec une étape de nanofiltration ou de nanofiltration - diafiltration) par rapport à la poudre 1 de référence étaient mesurés selon :

$$T_r = \frac{\left(\frac{C_1}{EST_1} - \frac{C_j}{EST_j} \right)}{\frac{C_1}{EST_1}} \cdot 100 \quad (6)$$

qui peut également s'écrire :

$$T_R = \left(1 - \frac{C_j \cdot EST_1}{C_1 \cdot EST_j} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

où C_1 et EST_1 sont respectivement la concentration du constituant et l'extrait sec total de la poudre 1 de référence, et C_j et EST_j la concentration du même constituant et l'extrait sec total d'une des deux autres poudres.

Concentration par évaporation sous vide

Une partie du lactosérum acide était directement concentrée par évaporation sous vide (ESV) dans l'installation Bionov (Rennes, France), ainsi que le rétentat R4 concentré et le rétentat R4 concentré et diafiltré par nanofiltration. L'appareil utilisé était un évaporateur sous vide double effet (Laguilhare, Rueil Malmaison, France) à flot tombant ayant une capacité évaporatoire de 180 kg h⁻¹. Les paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau I. Préalablement au séchage, les concentrés subissaient une étape de cristallisation à 10 °C pendant 16 à 17 h.

Séchage

Les différents concentrés étaient atomisés dans une tour de séchage MSD (Multi-Stage Dryer) ou multiple effet (Niro Atomizer France, Rueil Malmaison, France) ayant une capacité évaporatoire de 70 à 100 L h⁻¹, dans l'installation Bionov (Rennes, France). Les trois poudres étaient obtenues dans les mêmes conditions de séchage. Seule la température moyenne de l'air d'entrée était différente entre les trois essais : elle était respectivement de 248 °C pour les concentrés LS témoin et LS NF et de 255 °C pour le concentré LS NF DF. La température moyenne de l'air de sortie était de 96 °C, celle du lit statique de 90 °C, celle de la première partie du vibro-fluidiseur de 60 °C et celle de la deuxième partie du vibro-fluidiseur de 30 °C. Pour tous les concentrés, les fines étaient recyclées en haut de tour et les débits d'air étaient constants. La pression de pulvérisation était de 1 10⁷ Pa, obtenue par buse sous pression de liquide avec un orifice n° 68 (diamètre intérieur : 0,78 mm) et un divergent n° 421, correspondant à un angle de pulvérisation de 62°.

Tableau I. Paramètres de concentration par évaporation sous vide.
Evaporation concentration parameters.

Essai	Température 1 ^{er} faisceau (°C)	Température 2 ^e faisceau (°C)	Débit entrée (L h ⁻¹)	FCV
LS témoin	68	40	300	8,0
LS NF	54	30	260	2,3
LS NF DF	58	33	240	2,1

Consommation énergétique

La consommation énergétique E (kWh par kg d'eau éliminé) de la nanofiltration était calculée soit pour une installation industrielle (0,006 kWh par kg d'eau éliminé ; Anonyme, 1994), soit pour l'installation pilote utilisée à partir de la relation :

$$E = t \frac{P}{V_{nf}} \quad (8)$$

avec t durée opératoire (h), V_{nf} volume de nanofiltrat extrait et P puissance de l'installation (kW), égale à :

$$P = PC \cdot Q_R \quad (9)$$

avec PC perte de charge à l'installation (Pa) et Q_R débit de circulation du rétentat ($m^3 s^{-1}$).

En ce qui concerne la concentration par évaporation sous vide, la consommation énergétique était calculée soit pour le pilote Bionov (0,47 kWh par kg d'eau éliminé ; Leleu, 1992), soit pour un appareil industriel à cinq effets avec thermo-compresseur (0,1 kWh par kg d'eau éliminé ; Westergaard, 1994).

Pour le séchage par atomisation, la consommation énergétique massique (CEM) est l'énergie dépensée pour éliminer 1 kg d'eau lors du séchage. Elle était calculée à partir du rapport entre la variation enthalpique massique (ΔH) de l'air humide, avant et après batterie, exprimée en kJ/kg d'air sec et la variation du taux d'humidité de l'air (Δn) exprimée en kg d'eau/kg d'air sec. L'ensemble des valeurs obtenues selon Bimbenet (1978) et Masters (1991) est présenté dans le tableau II.

À l'aide de toutes ces données, la consommation énergétique a été calculée pour les trois poudres réalisées.

Déterminations analytiques

Les échantillons étaient caractérisés par les analyses suivantes : le pH, à 20 °C à l'aide d'un pH-mètre Radiometer ; l'acidité Dornic (A°D) selon la norme AFNOR NF V 04-350 (1985) ; l'extrait sec total (EST) par dessiccation à l'étuve (102-105 °C) pendant 5 h (poudre) ou pendant 7 h (liquide) ; la matière azotée totale (MAT ; azote total x 6,38) par la méthode de Kjeldahl et à l'aide du Técator (Humeau, Nantes, France) ; l'azote non protéique (NPN ; azote total x 6,38) par dosage de l'azote total du surnageant obtenu après précipitation de la totalité des protéines en présence d'acide trichloroacétique à 12 % (p/p) (Rowland, 1938) ; le lactose par la méthode décrite par Acton (1977) ; les cendres par incinération de la matière sèche dans un four à 550 °C selon la méthode de l'AOAC (1945). Les concentrations en cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) étaient déterminées par spectrométrie d'absorption atomique avec un équipement Varian AA 300 (Sunnyvale, États-Unis) selon la méthode préconisée par Brulé et al (1974). Les concentrations en proton H^+ , utilisées dans les calculs de rétention (rapport des concentrations), étaient calculées à partir des mesures de pH, en faisant l'hypothèse que les coefficients d'activité du proton sont peu différents pour le nanofiltrat et le rétentat. Les teneurs en phosphore étaient déterminées selon la norme FIL-IDF n°33C (1987) et celles de chlorure par conductimétrie avec une électrode à Ag (chloride analyzer 926-Ciba Corning Diagnostics, Halstead, Royaume-Uni). La caractérisation biochimique des poudres était réalisée après reconstitution dans de l'eau distillée à un EST de 100 g kg^{-1} .

Le degré de cristallisation des concentrés de lactosérum était déterminé selon la méthode n° B3a de Niro Atomizer (1978), sur les concentrés obtenus après évaporation sous vide (ESV) et

Tableau II. Consommation énergétique massique (CEM).
Specific heat consumption and heat consumption ratio

Poudre	ΔH	Δn	CEM ($\Delta H/\Delta n$)	
	(kJ/kg d'air sec)	(kg d'eau/kg d'air sec)	(kJ/kg d'eau)	(kWh/kg d'eau)
1	233	0,059	3949	1,10
2	233	0,059	3949	1,10
3	241	0,062	3887	1,08

les concentrés reconstitués dans de l'eau distillée à partir des poudres à un EST de 400 g kg⁻¹.

La caractérisation physique des poudres était réalisée par les mesures : de solubilité (IS), selon la méthode normalisée de la FIL-IDF (1988), (résultat donné en % (v/v) de matière soluble ; (reproductibilité : ± 0,5 %) ; de dispersibilité (ID) selon la méthode n° A6c de Niro Atomizer (1978) (reproductibilité : ± 0,5 %) ; de mouillabilité (IM) selon la méthode n° A5a de Niro Atomizer (1978) (reproductibilité : ± 1,5 s). La détermination de l'activité de l'eau (a_w) et des isothermes d'adsorption était réalisée à l'aide d'un a_w-mètre Novasina RTD-33 TH-2 thermostaté (Pfäffikon, Suisse ; reproductibilité : ± 0,5 %) et les profils granulométriques des poudres à l'aide d'un tamiseur à courant d'air Alpine A 200 LS (Évry, France) (20 g - 3 min). La masse volumique apparente et tassée ainsi que les indices de fluidité et de déferlement étaient déterminés à l'aide du Powder Characteristics Tester, modèle PT-N, Hosokawa Micron (Évry, France) issu des travaux de Carr (1965).

Les analyses microbiologiques étaient réalisées selon la norme AFNOR NF V 04-015 (1984).

Les mesures rhéologiques des solutions obtenues après reconstitution des poudres à 400 g kg⁻¹ et des concentrés de cristallisation étaient effectuées à 40 °C à l'aide d'un viscosimètre rotatif à cylindres coaxiaux équipé d'une géométrie « système 0 » (Rhéomat 30, Contraves, Zurich, Suisse). Les solutions reconstituées thermostatées à 40 °C pendant 10 min dans la géométrie étaient soumises à un cisaillement (à une vitesse de déformation, dγ/dt de 954 s⁻¹) pendant 2 min, puis leurs contraintes de cisaillement étaient déterminées entre dγ/dt = 3,8 s⁻¹ et dγ/dt = 954 s⁻¹, puis à nouveau à dγ/dt = 3,8 s⁻¹. Les viscosités des concentrés avant cristallisation étaient mesurées, sans cisaillement préalable, de dγ/dt = 3,8 s⁻¹ à 954 s⁻¹. À partir de la loi d'Ostwald :

$$\sigma = K \cdot \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^n \quad (10)$$

où σ est la contrainte de cisaillement (Pa) ; K, l'indice de consistance ; la vitesse de déformation (s⁻¹) et n, l'indice de comportement, nous avons déterminé les indices K et n d'après la représentation graphique :

$$\log \sigma = \log K + (n) \cdot \log \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) \quad (11)$$

Le caractère thixotrope des concentrés était estimé par la différence entre la première et la deuxième mesure de la contrainte à

$$\frac{d\gamma}{dt} = 3,8 \text{ s}^{-1}.$$

RÉSULTATS

Performances hydrauliques

Le flux de perméation J, le FCV et la résistance de colmatage normée R_f/R_m sont représentés en fonction du volume de nanofiltrat V_{nf} sur les figures 2a (LS NF) et 2b (LS NF DF). Les flux moyens observés lors des essais LS NF et LS NF DF étaient respectivement de 31 L h⁻¹ m⁻² et 39 L h⁻¹ m⁻². Pour les deux essais, l'augmentation du FCV de 1 à 4 se traduisait par une réduction du flux de perméation de 106 ± (1 L h⁻¹ m⁻² à 3 L h⁻¹ m⁻² (LS NF) et 10 L h⁻¹ m⁻² (LS NF DF). Lors de l'essai LS NF DF, J atteignait 4 L h⁻¹ m⁻² à FCV 2,5 (166 L m⁻² filtrés) et à FCV 3 (178 L m⁻² filtrés), et deux décolmatages séquentiels de la membrane étaient nécessaires pour atteindre FCV 4. Ces décolmatages étaient réalisés par rinçage de la membrane avec de l'eau préalablement filtrée sur cartouche profilée Pall de 5 μm (Saint-Germain-en-Laye, France), à 25 °C et à une vitesse d'écoulement tangentiel V de 1,1 m s⁻¹, sans pression transmembranaire. Ils permettaient d'éliminer la majeure partie du colmatage de la membrane : R_f/R_m baissait respectivement de 22,4 à 3,3 et de 26,9 à 4,8 pour les séquences B et C, ce qui correspond à une augmentation de J de 4 L h⁻¹ m⁻² à 49 L h⁻¹ m⁻² (B) et de 4 L h⁻¹ m⁻² à 30 L h⁻¹ m⁻² (C).

La résistance hydraulique de la membrane propre et les résistances normées de colmatage sont données dans le tableau III. Le colmatage final de la membrane était plus important lors de l'essai LS NF (52,2 contre 11,3), aucune séquence de décolmatage n'ayant été réalisée lors de cet essai. La part de colmatage total réversible était légèrement supérieure lors de l'essai LS NF par rapport à l'essai LS NF DF, la

Tableau III. Résistance membranaire initiale R_m et résistances normées R/R_m (voir Matériel et méthodes).

Clean membrane resistance R_m and normalized fouling resistances R/R_m (see Materials and Methods).

Essai	R_m (10^{13} m^{-2})	$\frac{R_f}{R_m}$	$\frac{R_{fi}}{R_m}$	$\frac{R_r}{R_m}$
LS NF	5,7	52,2	0,1	52,1
LS NF DF	5,5	11,3	0,3	11,0

différence étant toutefois non significative : 99,7 % contre 97,5 %.

Fractionnement du lactosérum acide

Les tableaux IV a et b présentent les compositions chimiques et minérales des rétentats, nanofiltrats et diafiltrats de nanofiltration, avant et après concentration par évaporation (ESV) et cristallisation, et des poudres 1, 2 et 3 qui en sont issues. Le tableau V donne les bilans matières des essais LS NF et LS NF DF pour un volume de lactosérum acide mis en œuvre de 1000 L, correspondant à un poids de 1026 kg (masse volumique $\varphi = 1026 \text{ kg m}^{-3}$).

La préconcentration de 1026 kg de lactosérum acide par NF (FCV = $3,8 \pm 0,1$) permettait d'obtenir 281 (LS NF) à 291 kg (LS NF DF) de concentré à un EST de 206 g kg^{-1} et 191 g kg^{-1} , respectivement. La masse volumique ρ du rétentat déterminée à FCV 4 était pour les deux essais de $1085 \pm 5 \text{ kg m}^{-3}$. Les bilans matières montrent que les cendres représentent de 78,1 % (LS NF) à 76,3 % (LS NF DF) de l'EST du nanofiltrat et du nanofiltrat - diafiltrat, qui était respectivement de 5,3 et $4,5 \text{ g kg}^{-1}$. Pour les deux essais, les ions monovalents (Na^+ , K^+ et Cl^-) représentaient de 66 % à 67 % de l'EST des nanofiltrats. Le complément à 100 % est constitué d'azote non protéinique (NPN, de 15,2 % à 17,4 %) et de lactose (de 5,7 % à 8,5 %).

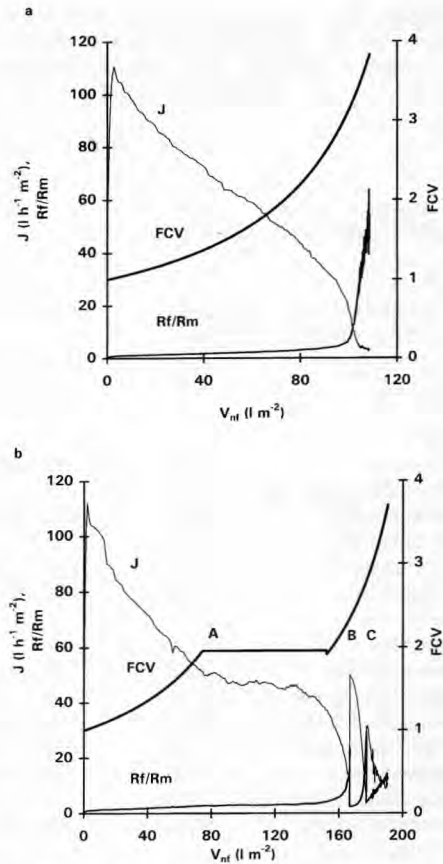


Fig 2. Performance de nanofiltration lors de la fabrication des poudres 2 et 3 : flux de perméation J , résistance normalisée de colmatage R_f/R_m et FCV en fonction du volume filtré V_{nf} (L m^{-2}) ; **a** : poudre 2 ; **b** : poudre 3. A : diafiltration continue à un volume à FCV 2 ; B, C : décolmatages séquentiels par rinçage (voir Résultats).

Performance of nanofiltration for the manufacture of powders 2 and 3: permeation flow rate J , normalized fouling hydraulic resistance R_f/R_m and FCV as a function of filtered volume V_{nf} (L m^{-2}); **a**: powder 2; **b**: powder 3. A: 1 volume continuous diafiltration at FCV 2; B, C: sequential rinsing (see Results section).

Les bilans matières mettaient en évidence un déficit d'azote total (MAT) de 0,76 kg (LS NF ; tableau V) et 1,12 kg (LS NF DF ;

Tableau IV a. Composition chimique des différents produits obtenus pour la fabrication des poudres de référence (1) et de rétentats de nanofiltration sans (2) ou avec (3) diafiltration.
Chemical composition of the different products obtained for the manufacture of the reference (1), nanofiltered (2) and nanofiltered-diafiltered (3) acid whey powders.

Produit	pH	A° D	EST (g kg ⁻¹)	MAT x 6,38 (g kg ⁻¹)	NPN x 6,38 (g kg ⁻¹)	Cendres (g kg ⁻¹)	Lactose (g kg ⁻¹)
Lactosérum acide	4,44	43	62,1	7,1	1,6	7,4	47,4
Écart type/moyenne (%)	0,7	4,8	3,2	2,8	0,7	0,4	2,3
<i>Témoin</i>							
Lactosérum ESV	3,85	385	496,9	55,3	12,5	55,8	379,2
Lactosérum ESV cristallisé	3,47	348	486,4	56,4	12,0	56,9	368,3
Poudre 1	4,46	84	974,6	110,0	24,9	109,3	751,0
<i>NF</i>							
Rétentat R 4	3,87	135	205,6	23,1	3,5	14,8	170,1
Nanofiltrat moyen NF 4	4,21	5	5,3	0,9	0,9	4,1	0,3
Rétentat ESV	3,63	210	476,5	51,0	8,2	33,4	392,8
Rétentat ESV cristallisé	3,64	290	478,9	50,9	8,0	33,4	393,4
Poudre 2	4,36	57	981,2	107,8	17,2	66,3	805,5
<i>NF / DF</i>							
Rétentat R 2	4,38	75	112,3	12,6	2,2	9,9	88,8
Nanofiltrat moyen NF 2	4,31	4	5,1	0,8	0,8	4,1	0,3
Rétentat R 2 DF	4,46	72	110,1	12,2	1,7	7,6	86,8
Diafiltrat moyen DF	4,90	5	4,2	0,6	0,6	3,1	0,3
Rétentat R 4	4,08	115	191,3	21,1	2,9	11,5	160,2
Nanofiltrat moyen NF 4	4,04	9	4,0	0,6	0,6	2,7	0,7
Rétentat ESV	3,79	192	397,0	42,6	5,7	22,9	329,2
Rétentat ESV cristallisé	3,69	191	398,6	42,4	5,4	22,7	330,9
Poudre 3	4,39	51	977,5	104,0	13,0	56,7	809,4

tableau V) dans le rétentat au cours de la nanofiltration du lactosérum acide. Ces pertes d'azote total, ramenées à la teneur initiale en MAT, sont respectivement de 10,4 % et 15,4 %. Le tableau V montre cependant que ces pertes sont dues majoritairement à l'élimination d'une fraction du NPN dans le nanofiltrat : le NPN du nanofiltrat représente en effet de 76 % (LS NF DF) à 90 % (LS NF) de la perte d'azote. Le complément à 100 % est dû à une perte de protéines ((MAT-NPN) x 6,38) dans le rétentat, qui correspond à 1,8 % (LS NF) et

5,5 % (LS NF DF) des protéines du lactosérum de départ.

La perte de lactose dans le rétentat, de 1,7 % (LS NF) à 4,1 % (LS NF DF), est due dans une large mesure à un écart par défaut du bilan matière rétentat. Le lactose du nanofiltrat ne représente en effet que 0,5 % (LS NF) et 1 % (LS NF DF) du lactose du produit initial.

Les rétentions moyennes des ions ont été calculées à partir des concentrations des rétentats et de celles des nanofiltrats selon l'équation 5 (tableau VI). Les cations mono-

Tableau IV b. Composition minérale des différents produits obtenus pour la fabrication des poudres de référence (1) et de rétentats de nanofiltration sans (2) ou avec (3) diafiltration.

Mineral composition of the different products obtained for the manufacture of the reference (1), nanofiltered (2) and nanofiltered-diafiltered (3) acid whey powders.

Produit	Ca (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Cl (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)
Lactosérum acide	1,22	0,72	0,40	1,51	2,59	0,11
Écart type/moyenne (%)	2,8	4,2	0,9	0,6	0,8	2,6
<i>Témoin</i>						
Lactosérum ESV	8,92	5,48	2,91	11,83	-	0,80
Lactosérum ESV cristallisé	9,17	5,73	3,06	12,15	-	0,83
Poudre 1	18,02	11,35	6,20	24,00	41,38	1,62
<i>NF</i>						
Rétentat R 4	3,67	2,14	0,38	1,56	4,25	0,35
Nanofiltrat moyen NF 4	0,17	0,13	0,39	1,48	1,69	0,005
Rétentat ESV	9,41	4,89	0,97	3,99	-	0,89
Rétentat ESV cristallisé	8,35	-	0,95	3,58	-	0,80
Poudre 2	16,90	9,90	1,91	7,41	19,50	1,59
<i>NF / DF</i>						
Rétentat R 2	2,10	1,24	0,42	1,69	3,30	0,19
Nanofiltrat moyen NF 2	0,15	0,08	0,35	1,33	1,84	0
Rétentat R2 DF	1,98	1,15	0,19	0,74	1,96	0,19
Diafiltrat moyen DF	0,16	0,11	0,29	1,07	1,34	0,01
Rétentat R 4	3,15	1,77	0,17	0,63	2,60	0,31
Nanofiltrat moyen NF 4	0,24	0,20	0,22	0,87	1,01	0,01
Rétentat ESV	6,57	3,90	0,39	1,47	-	0,66
Rétentat ESV cristallisé	6,55	3,89	0,38	1,46	-	0,66
Poudre 3	15,80	9,45	0,95	3,47	12,60	1,57

valents Na⁺, K⁺ et H⁺ étaient faiblement retenus (rétentions comprises entre 11 % et -74 % (C_{nf} > C_r)), alors que le Ca²⁺ et le Mg²⁺ étaient fortement retenus (rétentions comprises entre 85 % et 98 %). Ces niveaux de rétention sont en accord avec les réductions observées pour chaque ion. Le calcul des taux de réduction T_R en cendres par rapport à la poudre 1 de référence selon l'équation 7 montrait en effet que les niveaux de déminéralisation atteints lors des essais LS NF et LS NF DF étaient respectivement de 40 % et 48 %. À partir des

valeurs du tableau IV b, les taux de réduction T_R étaient également calculés pour les différents minéraux. Les résultats, donnés dans le tableau VII, montrent que la déminéralisation observée est, pour les deux essais, hautement sélective : les cations monovalents (Na⁺ et K⁺) et le Cl⁻ sont respectivement réduits de 69 % et 53 % sans diafiltration, et de 85 % et 70 % avec diafiltration. Dans le même temps, les concentrations en cations divalents (Ca²⁺ et Mg²⁺) et en phosphates ne sont réduites que de 3 à 17 %.

Tableau V. Bilan matière des essais LS NF et LS NF DF pour 1 000 L de lactosérum initial.
Mass balance of the LS NF and LS NF DF runs for 1000 L processed acid whey.

	<i>Lactosérum acide</i>		<i>Lactosérum nanofiltré (FCV 3,8)</i>				<i>Lactosérum nanofiltré (FCV 3,7) diafiltré (FCV 2 ; 520 L d'eau)</i>			
			<i>Rétentat</i>		<i>Nanofiltrat</i>		<i>Rétentat</i>		<i>Nanofiltrat + Diafiltrat</i>	
	<i>% EST</i>	<i>kg</i>	<i>% EST</i>	<i>kg</i>	<i>% EST</i>	<i>kg</i>	<i>% EST</i>	<i>kg</i>	<i>% EST</i>	<i>kg</i>
MAT	11,4	7,26	11,3	6,50	17,4	0,68	11,0	6,14	15,2	0,85
NPN	2,6	1,66	1,7	1,01	17,4	0,68	1,5	0,84	15,2	0,85
Lactose	76,3	48,61	82,7	47,80	5,7	0,22	83,7	46,62	8,5	0,48
Cendres	11,9	7,58	7,2	4,14	78,1	3,08	6,0	3,35	76,3	4,29
Ca	2,0	1,27	1,8	1,03	3,2	0,13	1,6	0,92	3,9	0,21
P	1,2	0,76	1,0	0,60	2,5	0,10	0,9	0,52	2,7	0,15
Na	0,6	0,38	0,2	0,11	7,4	0,29	0,1	0,05	6,6	0,36
K	2,4	1,53	0,8	0,44	27,9	1,10	0,3	0,18	25,7	1,41
Cl	4,2	2,68	2,1	1,19	31,9	1,26	1,4	0,76	33,4	1,84
Mg	0,2	0,13	0,2	0,10	0,1	0,00	0,2	0,09	0,2	0,01
EST	99,6	63,71	101,2	57,77	100	3,95	100,8	55,67	100	5,60
Eau		962,29		223,23		741,05		235,33		1249,40
Total		1026		281		745		291		1255

On observait de plus, lors des deux essais, une baisse du pH dans le rétentat R4 jusqu'à pH 3,87 (LS NF) et 4,08 (LS NF DF).

Évaporation sous vide

La concentration par évaporation sous vide du lactosérum acide témoin (EST entrant : 62,1 g kg⁻¹ ; tableau IV a) était réalisée à une température de 1^{er} faisceau de 68 °C, afin d'obtenir un concentré à FCV 8,0 correspondant à un EST de 496,9 g kg⁻¹ (tableau IV a). La concentration par évaporation sous vide du lactosérum nanofiltré (EST entrant : 205,6 g kg⁻¹ ; tableau IV a) nécessitait beaucoup moins de vapeur puisque la température du 1^{er} faisceau n'était que de 54 °C pour un FCV final de 2,3 correspondant à un EST de 476,5 g kg⁻¹ (tableau IV a). Le FCV du lactosérum acide nanofiltré - diafiltré (EST entrant :

191,3 g kg⁻¹ ; tableau IV a) était encore inférieur (FCV 2,1, ce qui correspondait à un EST de 397,0 g kg⁻¹ ; tableau IV a). La concentration de l'ensemble des éléments des différents lactosérums abaissait le pH de 0,59 unité pour le lactosérum acide témoin, de 0,81 unité pour le lactosérum nanofiltré et de 0,65 unité pour le lactosérum nanofiltré - diafiltré (tableau IV a).

Cristallisation

La figure 3a représente la proportion de lactose cristallisé en fonction du temps pour les concentrés ESV obtenus lors des trois essais. Les concentrés de lactosérums témoin et nanofiltré présentaient une cristallisation du lactose plus rapide que le concentré de lactosérum nanofiltré - diafiltré. Au bout de 15 h, le taux de cristallisation était respectivement de 51 et 55 % pour les essais témoin et LS NF : le rendement de

Tableau VI. R (% , voir Matériel et méthodes) en différents minéraux des rétentats au cours des essais LS NF et LS NF DF.*R values (% , see Material and Methods) for minerals from retentates during LS NF and LS NF DF runs.*

<i>Essai</i>	<i>Étape</i>	<i>Ca</i>	<i>P</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>Mg</i>	<i>H</i>
LS NF	NF FCV 4	85	78	-24	-23	34	93	-55
LS NF DF	NF FCV 2	90	90	9	11	33	97	-32
	DF	92	90	-52	-44	32	98	-66
	NF FCV 4	92	89	-31	-37	57	97	-74

Tableau VII. T_R (% , voir Matériel et méthodes) en différents minéraux des poudres 2 et 3.*T_R values (% , see Material and Methods) for minerals from powders 2 and 3.*

<i>Poudre</i>	<i>Ca</i>	<i>P</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>Mg</i>
2	7	13	69	69	53	3
3	13	17	85	86	70	3

Tableau VIII. Consommation énergétique rapportée à 1000 L (ie, 1026 kg) de lactosérum traité.
Energy consumption for 1000 L (ie, 1026 kg) processed whey.

<i>Essai</i>	<i>kg eau éliminé</i>	<i>Énergie (kWh/kg eau)</i>		<i>Énergie totale (kWh)</i>		
		<i>pilote</i>	<i>industrie</i>	<i>pilote</i>	<i>industrie</i>	
<i>Témoin</i>						
ESV	898	0,47 ^a	0,10 ^b	422,1	89,8	
Séchage	63	1,10 ^c	1,10	69,3	69,3	
			<i>Total</i>	491,4	159,1	
<i>NF</i>						
NF FCV 4	745	0,017 ^d	0,006 ^e	12,7	4,5	
ESV	160	0,47	0,10	75,2	16,0	
Séchage	62	1,10 ^c	1,10	68,2	68,2	
			<i>Total</i>	156,1	88,7	
<i>NF/DF</i>						
NF FCV 2	481	0,007 ^d	0,006	3,4	2,9	
DF	519	0,011 ^d	0,006	5,7	3,1	
NF FCV 4	255	0,024 ^d	0,006	6,1	1,5	
ESV	151	0,47	0,10	71,0	15,1	
Séchage	83	1,08 ^c	1,08	89,6	89,6	
			<i>Total</i>	175,8	112,2	

^a Leleu, 1992. ^b Westergaard, 1994. ^c cf Tableau II. ^d Calculé à partir de l'équation 8. ^e Anonyme, 1994.

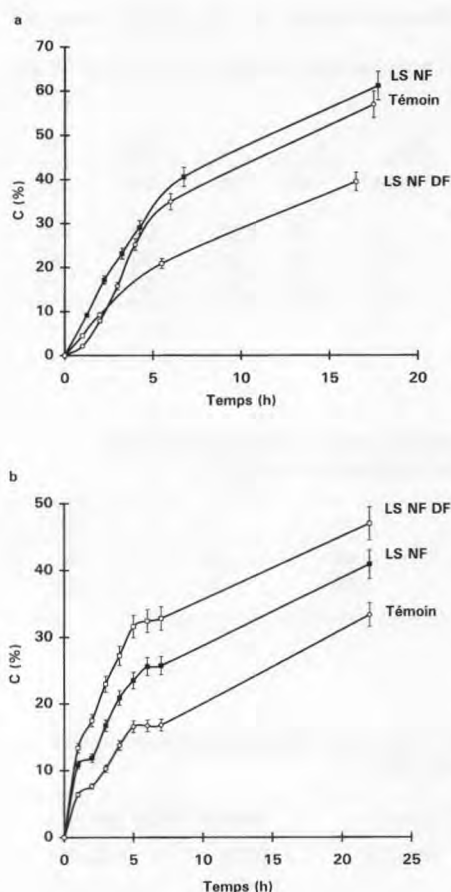


Fig 3. Degré de cristallisation du lactose C (%) en fonction du temps pour les trois concentrés obtenus. L'incertitude est donnée par les barres verticales. **a** : à l'EST initial des concentrés ; **b** : après reconstitution à partir des poudres à un EST de 400 g kg⁻¹.

Lactose crystallization rate C (%) as a function of time for the three different concentrates. The accuracy is given by the vertical bars a : at initial total solid content of the concentrates; b : after reconstitution from powder at 400 g kg⁻¹ total

cristallisation du lactosérum nanofiltré était donc augmenté de 8 % par rapport au témoin, la différence étant toutefois non significative. En revanche, le taux de cristallisa-

tion n'était que de 36 % pour l'essai LS NF DF dans les mêmes conditions, correspondant à une diminution du rendement de cristallisation de 29 % par rapport au témoin.

Après reconstitution à partir des poudres 1, 2 et 3 à un même EST (400 g kg⁻¹), la figure 3b montre que les pourcentages de lactose cristallisé au bout de 15 h étaient respectivement de 25 %, 33 % et 40 % pour les essais LS témoin, LS NF et LS NF DF. Cela correspondait à une augmentation du rendement de cristallisation par rapport au témoin de 31 % pour le concentré de lactosérum nanofiltré et de 60 % pour le concentré de lactosérum nanofiltré - diafiltré.

Viscosité des concentrés obtenus

Les concentrés injectés en tour avaient des valeurs de viscosité de 1044 à 44 mPa s, de 2942 à 77 mPa s et de 4474 à 98 mPa s respectivement pour le témoin, le LS NF et le LS NF DF, dans l'intervalle des vitesses de déformation de 3,8 à 954 s⁻¹. Les concentrés présentaient des caractères rhéofluidifiants et thixotropes. En procédant aux mesures de contrainte des solutions après un cisaillement de 954 s⁻¹, ce caractère thixotrope disparaissait.

Les solutions reconstituées à 400 g kg⁻¹, et préalablement cisailées à $\dot{\gamma}/dt = 954 \text{ s}^{-1}$ pendant 2 min, avaient des valeurs de viscosité allant de 70 à 7 mPa s, de 96 à 7 mPa s et de 368 à 11 mPa s respectivement pour le témoin, le LS NF et le LS NF DF. Les solutions montraient un comportement rhéofluidifiant, de plus en plus marqué du témoin ($n = 0,56$), au LS NF ($n = 0,52$) et au LS NF DF ($n = 0,35$) (fig 4).

Séchage

Le séchage des trois concentrés a été réalisé dans des conditions technologiques similaires, hormis la température de l'air d'entrée qui variait en fonction de l'EST du concentré entrant dans la tour d'atomisation. Ainsi plus l'EST était faible, plus cette

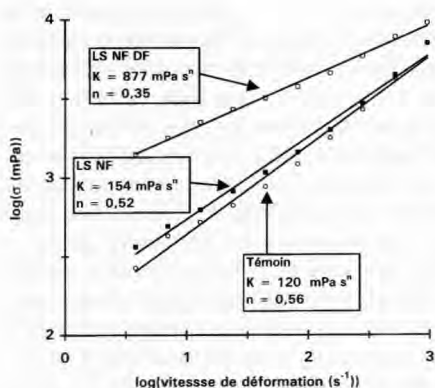


Fig 4. Contrainte de cisaillement des poudres remises en solution à 400 g kg^{-1} en fonction de la vitesse de déformation (après application d'un cisaillement de $d\gamma/dt$ de 954 s^{-1} pendant 2 min) comprise de 3,8 à 954 s^{-1} , en échelles logarithmiques.

Shear stress of reconstituted concentrate from powders at 400 g kg^{-1} as a function of the shear rate (after shear at $d\gamma/dt$ of 954 s^{-1} for 2 min) between 3.8 and 954 s^{-1} , in logarithmic scales.

température était levée (cf Matériel et méthodes). La température de l'air de sortie étant de 96°C , la teneur en eau des 3 poudres variait entre 2,6 et 1,9 % (tableau IV a). Le séchage des différents concentrés permet la concentration totale de leurs constituants dans les mêmes proportions dans les poudres (tableau IV a et b).

Caractérisation physique des poudres

Les caractéristiques physiques des trois poudres étaient les suivantes : la masse volumique apparente était comprise entre 537 et 551 kg m^{-3} ; la masse volumique tassée comprise entre 594 et 608 kg m^{-3} ; l'indice de dispersibilité compris entre 94,9 et 97,3 %, l'activité de l'eau comprise entre 0,16 et 0,21 ; l'indice de solubilité supérieur à 99,5 % et l'indice de mouillabilité était de 5 s. Le profil granulométrique des trois poudres montrait que 83 à 85 % des particules avaient une taille comprise entre 100 et

$250 \mu\text{m}$. Les trois poudres avaient en outre un comportement identique en termes de fluidité et de déferlement : l'indice de fluidité était égal à 68,0, et l'indice de déferlement compris entre 63,0 et 65,0.

La figure 5 montre que les trois poudres diffèrent au niveau des isothermes d'adsorption. En effet, la poudre de lactosérum acide témoin était la plus hygroscopique : à 80 % d'humidité relative, la teneur en eau était de 33,4 g pour 100 g de matière sèche. À cette même humidité relative, la poudre de lactosérum nanofiltré n'adsorbait que 13,1 g d'eau pour 100 g de matière sèche et la poudre de lactosérum nanofiltré - diafiltré seulement 10,1 g d'eau pour 100 g de matière sèche. Les poudres de lactosérum nanofiltré et nanofiltré - diafiltré sont donc respectivement de deux et trois fois moins hygroscopiques que la poudre de lactosérum acide témoin, quel que soit le niveau de l'humidité relative.

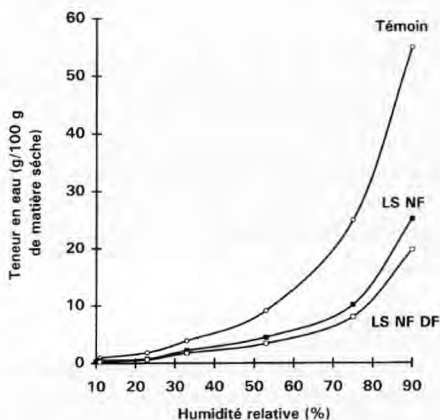


Fig 5. Isothermes d'adsorption des poudres en fonction de l'humidité relative (%). Teneur en eau exprimée pour 100 g de matière sèche. *Powder adsorption isotherm as a function of the relative moisture (%). Water content expressed for 100 g total solids.*

Caractérisation microbiologique des poudres

Pour les trois poudres réalisées, la flore totale aérobie mésophile était comprise entre 870 et 1100 UFC/g, la flore aérobie thermophile entre 800 et 1600 UFC/g et les spores de *Clostridium sulfito-réducteurs* étaient inférieures à 10 UFC/g. De plus dans ces 3 poudres, il y avait absence de flore psychrotrophe dans 0,1 g et de coliformes totaux dans 1 g.

Consommation énergétique

Les résultats de consommation énergétique des trois essais, calculée pour 1000 l (ie, 1026 kg) de lactosérum acide traité, sont donnés dans le tableau VIII. La consommation énergétique de l'essai LS NF était très largement inférieure à celle du témoin : la diminution de l'énergie totale consommée était respectivement de 44 % ou 68 % pour les configurations industrielle ou pilote. Ces différences spectaculaires sont dues au fait que la nanofiltration nécessite de 15 à 30 fois moins d'énergie par kg d'eau éliminé que l'évaporation sous vide.

L'essai LS NF DF présentait également une énergie totale consommée inférieure au témoin, l'introduction d'une étape de diafiltration nécessitant globalement de 19,7 kWh (175,8 - 156,1 ; échelle pilote) à 23,5 kWh (112,2 - 88,7 ; échelle industrielle) supplémentaires par rapport à l'essai LS NF.

DISCUSSION

Les résultats obtenus mettent en évidence l'intérêt d'une préconcentration du lactosérum acide par NF avant séchage, au plan des qualités de la poudre obtenue comme au plan du coût et de la conduite du procédé (diminution du mottage et du collage dans la chambre de la tour).

De par sa sélectivité, la NF offre la possibilité unique de concentrer les composés

valorisables du lactosérum (ie, lactose et protéines), tout en éliminant de 40 à 48 % de la matière minérale. Cette déminéralisation correspond à une forte réduction des ions monovalents, qui sont éliminés dans le nanofiltrat, alors que les ions divalents sont retenus par la membrane à plus de 80 %. Ces résultats sont en accord avec les performances de déminéralisation citées par Kelly et al (1992), et plus récemment par Kelly et Kelly (1995). Malgré cette réduction de la charge minérale, il se produit au cours de la NF et de l'ESV un accroissement de la force ionique et du pouvoir tampon des concentrés. Cela explique les baisses de pH observées au cours de ces étapes lors des trois essais.

La forte sélectivité observée s'explique par le fait qu'au cours de la NF, le calcium et les protéines (positivement chargées à pH $4,2 \pm 0,3$ < point isoélectrique) créent une couche dynamique de charge positive à la membrane : la forte rétention des co-ions (à savoir les cations) divalents est due aux interactions répulsives avec cette couche et à leur complexation avec le phosphate et le citrate. L'augmentation des concentrations des co-ions divalents et des protéines au cours de la NF a pour effet de retenir une partie des ions monovalents de signe opposé (contre-ions : Cl^- ; rétention > 0 , tableau VI), et d'accroître le passage des ions monovalents de même signe (co-ions : Na^+ , K^+ et H^+ ; rétention < 0 , tableau VI) afin de compenser le déséquilibre de charges créé dans le rétentat, selon un principe analogue à celui de la dialyse de Donnan (Donnan, 1911 ; Rautenbach et Gröschl, 1990 ; Jeantet et Maubois, 1995). La transmission des co-ions monovalents dans le nanofiltrat se fait simultanément à celle d'une partie des contre-ions (à savoir les anions) monovalents (ici le Cl^-), de manière à satisfaire à la condition d'électroneutralité.

La sélectivité de déminéralisation de ce procédé est en outre très supérieure à celle de l'électrodialyse (ED) : Higgins et Short

(1980) rapportent en effet que lors de la déminéralisation à 46 % d'un ultrafiltrat de lactosérum acide de caséinerie sulfurique par ED, les réductions d'ions monovalents (Na^+ , K^+ et Cl^-) calculées à partir de l'équation 7 sont de 58 ± 1 % et celle de cations divalents (Ca^{2+}) de 37 %. La NF permet donc de déminéraliser le liquide traité, tout en retenant les ions divalents d'intérêt nutritionnel, tels le calcium et le phosphore (tableau VII), à des niveaux supérieurs à ceux obtenus par ED.

Par ailleurs, les pertes d'azote et de protéines observées lors des nanofiltrations sont comparables à celles rapportées par de nombreux auteurs en ED et EI. Les résultats de Higgins et Short (1980) montrent une perte de NPN de 23 % lors de la déminéralisation à 46 % par ED d'un ultrafiltrat de lactosérum acide de caséinerie sulfurique. Selon Delaney (1976), les pertes de protéines par adsorption sur les membranes d'électrodialyse sont de 2 à 3 %. Delaney et Donnelly (1975) observent des pertes de protéines de 14 % lors de la déminéralisation de lactosérum de caséinerie chlorhydrique par EI à 95 %. Plus récemment, Potgieter et al (1987) rapportent des pertes de protéines de 4,4 à 27,4 % lors de la déminéralisation à 90 % par EI de lactosérum de Gouda.

Les pertes en protéines observées lors de la NF s'expliquent par leur agrégation privilégiée à pH proche de 4,0, en particulier de l' α -lactalbumine (Bramaud et al, 1995), et devraient donc être nettement inférieures lors de la nanofiltration de lactosérum doux. Les agrégats formés s'accumuleraient à la membrane et en amont des espaceurs promoteurs de turbulences. Globalement, la vitesse moyenne de dépôt des protéines (pertes ramenées à l'aire membranaire et à la durée d'essai) serait donc de $4,0 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ lors de l'essai LS NF, et de $7,6 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ lors de l'essai LS NF DF. Ce chiffre supérieur peut s'expliquer en partie par l'élimination des protéines accumulées à la membrane

au cours des deux séquences de décolmatage B et C (fig 2b).

Dans cette étude, les paramètres de concentration par évaporation sous vide étaient définis de façon à obtenir des concentrés ayant sensiblement le même extrait sec, proche de 480 g kg^{-1} . Ce niveau de concentration correspond aux données industrielles (Pearce, 1992 ; Westergaard, 1994). Toutefois, il n'a pas pu être atteint lors de l'essai LS NF DF (tableau IV a), du fait d'une trop forte viscosité du concentré.

La viscosité maximale mesurée à la vitesse de déformation de $3,8 \text{ s}^{-1}$ était en effet de 1044, 2942, et 4474 mPa s pour les concentrés injectés en tour lors des essais témoin, le LS NF et le LS NF DF respectivement. À pH 4,2, les protéines du lactosérum ont une charge nette positive. La réduction de force ionique entraîne une augmentation des pK apparents des protéines et une augmentation de la charge positive des protéines. Cette charge positive accrue va entraîner, d'une part, une augmentation de l'hydratation des protéines, avec pour conséquence une augmentation de leur volume hydraté, et d'autre part, l'augmentation d'effets électro-visqueux (Scott-Blair, 1969). Cela peut permettre d'expliquer les valeurs croissantes de viscosité avec la réduction de force ionique. Par ailleurs, le caractère rhéofluidifiant et thixotrope, également observé pour des concentrés de protéines du lactosérum reconstitués à 40 % (Tang et al, 1993), ou pour des solutions de β -lactoglobuline (Lee et Rha, 1979), provient probablement de la rupture d'interactions de faible énergie entre protéines au cours du cisaillement. En effet, à ces concentrations protéiques élevées, les constituants peu distants interagissent les uns avec les autres. Les caractères rhéofluidifiant et thixotrope pourraient également provenir de la présence de nuclei de lactose : c'est en effet dans les solutions à cristallisation facilitée (LS NF DF), où la présence de ces nu-

clei est fortement probable, que ces caractères sont les plus marqués. En effet, le cisaillement peut provoquer la rupture des interactions existant entre les nuclei.

Les résultats de cristallisation obtenus lors de l'essai LS NF rejoignent les observations de Guu et Zall (1992), qui rapportent une augmentation de 8 à 10 % des rendements de cristallisation en lactose lors de la préconcentration de lactosérum doux par NF. Leur interprétation s'appuie sur le fait que la cristallisation du lactose est perturbée dans le lactosérum non déminéralisé par la formation de complexes peu stables avec le sodium et le potassium par rapport à ceux formés avec le calcium. En effet, les cations monovalents, et plus encore les divalents, ont des orbitales atomiques vides dans leur dernière couche électronique. Ces ions sont par conséquent capables d'établir des liaisons de faible énergie avec le lactose, en captant le doublet d'électrons libre de l'oxygène de ses groupes R-OH. La déminéralisation sélective par NF limiterait ce phénomène de compétition entre Na^+ ou K^+ et les nuclei formés pour les molécules de lactose libres, augmentant ainsi les rendements de cristallisation. Après reconstitution des concentrés à 400 g kg^{-1} à partir des poudres, on observait effectivement une relation étroite entre le niveau de réduction en ions monovalents et l'accroissement des performances de cristallisation. Le suivi de cristallisation au cours de l'essai LS NF DF ne permettait pas de mettre en évidence ce phénomène, car l'EST du concentré, donc la concentration en lactose, était très inférieur à ceux des essais témoin et LS NF : dans ce cas, le seuil de sursaturation en lactose n'était pas atteint aussi rapidement (Twieg et Nickerson, 1968 ; De Vilder, 1975 ; Smart, 1988).

L'étape de cristallisation avait deux objectifs majeurs : elle visait à améliorer l'aptitude au séchage d'une part, et à diminuer l'hygroscopicité des poudres obtenues d'autre part (De Vilder, 1975 ; Masters,

1991). L'amélioration de la cristallisation observée lors de l'essai LS NF a surtout été bénéfique au niveau du deuxième objectif. En effet, l'utilisation d'une tour MSD n'a pas permis de constater d'améliorations au séchage, puisque les conditions de séchage du lactosérum acide témoin étaient tout à fait acceptables sur un plan industriel. Néanmoins, la facilité de séchage de lactosérums partiellement déminéralisés par NF devrait s'observer plus nettement sur des tours d'atomisation 1 ou 2 temps.

Les poudres obtenues lors des trois essais diffèrent essentiellement au niveau de leur composition par leur teneur en cendres. Celle-ci ne représente que 6,7 % (LS NF) et 5,8 % (LS NF DF) de l'EST, contre 11,2 % pour le témoin. Ces niveaux de minéralisation sont inférieurs à la norme des lactosérums doux (Amariglio, 1986 ; Zall, 1992), ce qui offre de très larges perspectives de valorisation en alimentation animale ou humaine.

La très faible hygroscopicité des poudres LS NF et LS NF DF constitue également une amélioration de la qualité du produit déshydraté. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les poudres de lactosérums déminéralisés par électrodialyse ou échange d'ions (Morr, 1992). D'après les classes d'hygroscopicité proposées par Niro Atomizer (1978), les poudres nanofiltrées auraient la mention « peu hygroscopique » (10 à 15 % de teneur en eau à 80 % d'humidité relative), alors que le témoin serait considéré comme « très hygroscopique » (> 25 %). Ces résultats s'expliquent par les faibles teneurs en cendres (LS NF et LS NF DF) et par la meilleure cristallisation du lactose avant séchage (LS NF).

Par ailleurs, les trois poudres présentaient des aptitudes de reconstitution satisfaisantes : les indices de solubilité, dispersibilité et mouillabilité n'étaient pas modifiés par l'introduction de l'étape de NF. Les profils granulométriques et les indices de fluidité et de déferlement étaient également identiques, les conditions thermody-

namiques et les paramètres du séchage par atomisation étant inchangés pour les trois essais. Les variations de masses volumiques apparente et tassée peuvent s'expliquer par les variations de teneur en eau et d'activité d'eau des poudres (tableau IV a) (Pisecky, 1978).

Au plan de la mise en œuvre du procédé, la NF se déroulait à des flux de perméation moyens supérieurs à $30 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ à $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce niveau de perméation est satisfaisant, compte-tenu du fait que le dimensionnement des installations actuellement en place pour la préconcentration par NF du lactosérum doux se base sur une perméation moyenne de $20 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (résultats non présentés). Il convient cependant de rappeler que ces essais étaient réalisés avec un pilote ne comportant qu'un étage, dont les performances sont potentiellement inférieures à celles d'une installation multi-étages. Par ailleurs, la nature réversible du colmatage observé permet d'envisager des cycles de décolmatage séquentiels par rinçage tels que ceux réalisés durant l'essai LS NF DF. Ces rinçages pourraient être effectués avec le nanofiltrat extrait.

Du point de vue économique, l'essai LS NF DF est pénalisé par les consommations d'eau et d'énergie liées à la diafiltration. La consommation d'eau représente en effet 10 L d'eau par kg de poudre, pour une déminéralisation qui n'est supérieure que de 8% à celle de l'essai LS NF. D'autre part, les difficultés de concentration par ESV observées lors de l'essai LS NF DF, dues à la viscosité du concentré obtenu, se traduisent par une augmentation du coût énergétique dû au séchage : l'augmentation de consommation énergétique globale est de $0,35 \text{ kWh}$ à $0,41 \text{ kWh}$ par kg de poudre (configurations pilotes et industrielles). Ce procédé apparaît donc moins prometteur que l'essai LS NF. En effet, la préconcentration du lactosérum par NF permet d'envisager de 40 à 50% d'économie d'énergie dans le cadre d'une application industrielle, par rapport aux procédés utilisés

à ce jour (ESV avec ou sans préconcentration par osmose inverse, suivie d'un séchage par atomisation). Cet aspect devrait largement contribuer à la généralisation du procédé en industrie laitière.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été financée par l'association Bretagne Biotechnologie Agroalimentaire, la région Bretagne et les ministères de la Recherche et de l'Industrie. Les auteurs remercient F Gaucheron, Y Le Graet, MN Madec, S Méjean, R Pannetier et M Piot pour leur aide dans la réalisation de ces essais.

RÉFÉRENCES

- Acton GH (1977) The determination of lactose in cheese. *Aust J Dairy Technol* 32, 111-112
- AFNOR (1984) Laits de conserve. Microbiologie. Norme NF V 04-015
- AFNOR (1985) Contrôle de la qualité des produits laitiers. Analyses physiques et chimiques. Norme NF V 04-350
- Alais C (1984) Les produits laitiers : problèmes techniques et problèmes alimentaires. In : *Science du lait*, 4^e edn, Sepaic, Paris
- Amariglio S (1986) *Contrôle de la qualité des produits laitiers. Analyses physiques et chimiques* 3^e ed. AFNOR, ITSV, Paris
- Anonyme (1994) Energy efficient technologies in the dairy industry. *Eur Dairy Mag* 1, 58-61
- AOAC (1945) Standard 559
- Batchelder BT (1987) Electrodialysis applications in whey processing. *Bull Int Dairy Fed* 212, 84-90
- Bimbenet JJ (1978) *Le séchage dans les industries agricoles et alimentaires*. Sepaic, Paris
- Bramaud C, Aimar P, Daufin G (1995) Thermal isoelectric precipitation of α -lactalbumin from a whey protein concentrate: Influence of protein calcium complexation. *Biotechnol Bioeng* 47, 121-130
- Brulé G, Maubois JL, Fauquant J (1974) Étude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. *Lait* 54, 600-615
- Carr RL Jr (1965) Evaluating flow properties of solids. *Chem Eng* 1, 163-168
- Daufin G, Labbé JP, Quémerais A, Michel F (1991) Fouling of an inorganic membrane during ultrafiltration of defatted whey protein concentrates. *Neth Milk Dairy J* 45, 259-272
- Delaney R (1976) Demineralization of whey. *Aust J Dairy Technol* 31, 12-17
- Delaney R, Donnelly J (1975) Membrane processing and ion exchange of dairy products: comparative aspects. *Int Symp Separation processes, ion exchange and freeze concentration in the dairy industry*, Paris, 13-14 mars

- De Vilder J (1975) Influence de la cristallisation du lactose dans le concentré de sérum sur l'hygroscopicité et l'agglomération de la poudre de sérum. *Rev Agric* 4, 953-975
- Donnan F (1911) Theorie der Membrangeleichgewichte und Membranpotentiale bei vorhandensein von nicht dialysierenden electrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen physiologie. (Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non dialysing electrolytes. A contribution to physical - chemical physiology). *Z Elektrochem Angew Phys Chem* 17, 572-581. Traduction intégrale dans *J Membrane Sci* 100 (1995), 45-55
- Eriksson P (1988) Nanofiltration extends in the range of membrane filtration. *Environ Prog* 7, 58-62
- FIL-IDF (1987) Détermination de la teneur en phosphate total dans les fromages. norme n°33C
- FIL-IDF (1988) Détermination de l'indice d'insolubilité. norme n°129 A
- Garem A, Jeantet R (1995) Fouling occurring during nanofiltration of dairy products. In: *Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes, Int Dairy Fed Special Issue 9504*, 71-79
- Gregory AG (1987) Desalination of sweet-type whey salt drippings for whey solids recovery. *Bull Int Dairy Fed* 212, 38-49
- Guu Y, Zall R (1992) Nanofiltration concentration effect on the efficacy of lactose crystallization. *J Food Sci* 57, 735-739
- Higgins J, Short J (1980) Demineralization by electro-dialysis of permeates derived from ultrafiltration of wheys and skim milk. *N Z J Dairy Sci Technol* 15, 277-288
- Hoppe G, Higgins J (1992) Demineralization. In: *Whey and lactose processing* (JG Zadow, ed), Elsevier, London
- Jeantet R, Maubois JL (1995) Sélectivité de membranes de nanofiltration : effet du pH, de la nature et de la concentration des solutions. *Lait* 75, 595-610
- Jelen P (1991) Nanofiltration - A new membrane processing application for demineralization in the dairy industry. *Can Inst Food Sci Technol J* 24, 200-202
- Kelly J, Kelly P (1995) Nanofiltration of whey: quality, environmental and economic aspects. *J Soc Dairy Technol* 48, 20-25
- Kelly PM, Horton BS, Burling H (1992) Partial demineralization of whey by nanofiltration. In: *New applications of membrane processes, Int Dairy Fed Special Issue 9201*, 130-140
- Lee C, Rha C (1979) Rheological properties of proteins in solution. In: *Food texture and rheology*, (P Sherman, ed). Academic Press, London
- Leleu R (1992) Opérations unitaires: évaporation. In: *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés J* 2320, Paris
- Masters K (1991) *Spray drying handbook*, 5th edn. Longman Scientific & Technical and John Wiley & Sons Inc, London
- Modler H, Lefkovich L (1986) Influence of pH, casein, and whey protein denaturation on the composition, crystal size and yield of lactose from condensed whey. *J Dairy Sci* 57, 160-164
- Morr C (1992) Whey utilization. In: *Whey and lactose processing*, (JG Zadow, ed). Elsevier, London
- Niro Atomizer (1978) *Méthodes d'analyses des produits laitiers déshydratés*. 4^e edn, Copenhagen, Danemark
- Pearce R (1992) Whey processing. In: *Whey and lactose processing*, (JG Zadow, ed). Elsevier, London
- Pearce R, Marshall S (1991) New ways with whey components. *Aust J Dairy Technol* 46, 105-107
- Pierre A, Fauquant J, Le Graet Y, Piot M, Maubois JL (1992) Préparation de phosphocaseinate natif par microfiltration sur membrane. *Lait* 72, 461-474
- Pisecky J (1978) Bulk density of milk powders. *Dairy Ind Int* 43 (2), 4-11
- Potgieter P, Mostert J, Downes T, de Haast J (1987) Demineralization of cheese whey using ammonium bicarbonate process. I. Evaluation of different resins. *N Z J Dairy Sci Technol* 22, 111-121
- Rautenbach R, Gröschl A (1990) Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination* 77, 73-84
- Rowland S (1938) The determination of the nitrogen distribution in milk. *J Dairy Res* 9, 42-46
- Schirg P, Widmer F (1992) Characterization of nanofiltration membranes for the separation of aqueous dye-salt solutions. *Desalination* 89, 89-107
- Scott-Blair G (1969) *Elementary rheology*. Academic Press, London
- Smart J (1988) Effect of whey components on the rate of crystallization and solubility of α -lactose monohydrate. *N Z J Dairy Sci Technol* 23, 275-289
- Tang Q, Munro P, Mc Carthy O (1993) Rheology of whey protein concentrate solutions as a function of concentration, temperature, pH and salt concentration. *J Dairy Res* 60, 349-361
- Twieg W, Nickerson T (1968) Kinetics of lactose crystallization. *J Dairy Sci* 51, 1720-1724
- Van der Horst C (1995) Fouling of inorganic membranes during processing of dairy products. In: *Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes, Int Dairy Fed, special issue 9504*, 36-52
- Westergaard V (1994) *Milk powder technology. Evaporation and spray drying*. 4th edn. Niro A/S, Copenhagen, Denmark
- Yaroshchuk A, Staude E (1992) Charged membrane for low pressure reverse osmosis properties and applications. *Desalination* 86, 115-134
- Zall R (1992) Sources and composition of whey and permeate. In: *Whey and lactose processing*, (JG Zadow, ed). Elsevier, London

Annexe - Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
A °D	Acidité Dornic	°D
C ₁	Concentration du soluté dans la poudre 1 de référence	g kg ⁻¹
C _j	Concentration du soluté dans les poudres 2 ou 3	g kg ⁻¹
C _{nf}	Concentration du soluté dans le nanofiltrat	g kg ⁻¹
C _r	Concentration du soluté dans le rétentat	g kg ⁻¹
CEM	Consommation énergétique massique	kJ/kg eau éliminé
E	Consommation énergétique	kWh
EST ₁	Extrait sec total de la poudre 1 de référence	g kg ⁻¹
EST _j	Extrait sec total des poudres 2 ou 3	g kg ⁻¹
ESV	Evaporation sous vide	-
FCV	Facteur de concentration volumique	-
J	Flux de perméation	L h ⁻¹ m ⁻²
K	Indice de consistance	Pa s ⁿ
LS NF	Essai de nanofiltration du lactosérum acide	-
LS NF DF	Essai de nanofiltration - diafiltration du lactosérum acide	-
MSD	Multi stage dryer	-
n	Indice de comportement	-
NF	Nanofiltration sur membrane	-
P	Puissance de l'installation	kW
PC	Perte de charge au module	Pa
PT	Pression transmembranaire appliquée	Pa
PTe	Pression efficace, calculée par l'équation Eq 3	Pa
QR	Débit de circulation rétentat	m ³ s ⁻¹
R	Rétention d'un soluté	%
R _f	Résistance hydraulique de colmatage global	m ⁻¹
R _{if}	Résistance hydraulique de colmatage irréversible	m ⁻¹
R _m	Résistance hydraulique de la membrane propre	m ⁻¹
R _{rf}	Résistance hydraulique de colmatage réversible	m ⁻¹
t	Durée opératoire	h
T	Température du fluide	°C
T _R	Taux de réduction du soluté calculé par l'équation Eq 7	%
V	Vitesse d'écoulement tangentiel	m s ⁻¹
V _i	Volume de fluide mis en oeuvre	L
V _{nf}	Volume de nanofiltrat extrait	L
dy/dt	Vitesse de déformation	s ⁻¹
η	Viscosité dynamique du solvant	-
σ	Contrainte de cisaillement	Pa s
σ _m	Coefficient de réflexion de la membrane	Pa
ρ	Masse volumique	-
Δn	Variation du taux d'humidité de l'air	kg m ⁻³
ΔH	Variation enthalpique massique de l'air humide	kJ/kg air sec
Δπ	Différence de pression osmotique entre compartiment rétentat et perméat	Pa