Ultrafiltration sur membrane minérale de laits acidifiés à divers pH par voie biologique ou chimique et de coagulum lactique

H. ATTIA, M. BENNASAR et B. TARODO DE LA FUENTE

*Laboratoire de Technologie alimentaire
Centre de Génie et Technologie alimentaire
Groupe de Recherche et Développement sur les Membranes
U.S.T.L., Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France*

Résumé

La performance (débit de perméation) et l'efficacité (taux de rétention en matières azotées totales) de l'ultrafiltration du lait en fonction du pH sont étudiées sur une membrane minérale de microfiltration MEMBRALOX (CERAVÉR) en alumine de diamètre moyen de pores 0,2 μm . L'acidification (chimique ou biologique) se traduit au début ($\text{pH} > 6$) par une chute importante des performances suivie ensuite de deux améliorations : une brusque vers le pH 5,5 et l'autre progressive vers les pH de précipitation ; les débits sont en général meilleurs lors de l'acidification biologique. Les rétentions azotées sont stables pour les $\text{pH} > 6$ et meilleures dans le cas de l'acidification chimique (95 à 96 %) que dans le cas de l'acidification biologique (94 à 95 %) ; elles diminuent ensuite progressivement mais restent correctes même à pH 4,5 (91 % acidification biologique, 93,5 % acidification chimique). Le pH 5,5, signalé par une variation brusque des performances, se caractérise également par un changement important des propriétés physico-chimiques des caséines et correspond à un état de transition remarquable entre les structures micellaire et du coagulum.

L'étude des conditions opératoires de l'ultrafiltration sans concentration du coagulum biologique a permis de définir des valeurs optimales de fonctionnement :

- Pression transmembranaire : 0,5 M Pa
- Vitesse tangentielle : 5 m/s
- Température produit : 50 °C

La faisabilité de l'opération de concentration par ultrafiltration jusqu'à un extrait sec total non gras de 22 % de ce coagulum dans de bonnes conditions (débit et rétention azotée) est démontrée.

Mots clés : Microfiltration - Filtration tangentielle - Ultrafiltration - Membrane - Lait - Acidification chimique - Acidification biologique - Coagulum lactique.

Summary

Ultrafiltration on a mineral membrane of biologically or chemically acidified milks (with varying pH) and of lactic coagulum.

The performance (permeation flow) and efficiency (total nitrogen retention rate) of the ultrafiltration of milk in function of pH were studied on a MEMBRALOX (CERAVER) mineral microfiltration membrane in alumina with an average pore diameter of 0.2 μm . Acidification (chemical or biological) first ($\text{pH} > 6$) took the form of a considerable decrease in performance followed by two improvements : a sharp increase towards pH 5.5 and a gradual one towards precipitation pH values : flows were generally better with biological acidification. Nitrogenous retention was stable with $\text{pH} > 6$ and better with chemical (95 to 96 %) than with biological (94 to 95 %) acidification ; it then fell progressively but remained acceptable even at pH 4.5 (91 % with biological acidification, 93.5 % with chemical acidification). pH 5.5 was marked by a sharp variation in performance and also a considerable change in the physico-chemical properties of caseins, corresponding to noteworthy transition between micellar structure and coagulum.

Study of the operating conditions of ultrafiltration without concentration of biological coagulum led to definition of optimum operation values :

- transmembrane pressure : 0,5 M Pa
- tangential velocity : 5 m/s
- temperature of material : 50 °C

The feasibility of concentration by ultrafiltration to obtain a total non-fat dry extract of 22 % of this coagulum under satisfactory conditions (flow and nitrogen retention) is demonstrated.

Key words : Microfiltration - Tangential filtration - Ultrafiltration - Membrane - Milk - Chemical acidification - Biological acidification - Lactic coagulum.

Introduction

Depuis quelques années, les procédés à membranes (microfiltration, ultrafiltration et osmose inverse) ont trouvé dans l'industrie laitière un des secteurs privilégiés d'application. La teneur en eau du lait ainsi que les importantes différences de taille entre ses différents constituants (KESSLER, 1981), le prédisposent en effet à diverses opérations de séparation sur membrane. Ainsi, en 1969, MAUBOIS *et al.* proposent de concentrer le lait par ultrafiltration avant coagulation. Depuis, plusieurs applications ont été envisagées dans le domaine laitier, telles que : la préconcentration du lait pour la fabrication de yaourt (CHAPMAN *et al.*, 1974), sa standardisation en protéines à l'usine (RONKILDE POULSEN, 1978), son utilisation pour la fabrication de lait concentré sucré (SERPA-ALVAREZ *et al.*, 1979), son ultrafiltration à la ferme (BENARD *et al.*, 1981), etc. En 1982, MANN a passé en revue les divers produits laitiers fabriqués par ultrafiltration.

La majorité des surfaces membranaires installées dans l'industrie laitière mondiale est constituée par des membranes polymères (MAUBOIS, 1983). L'ap-

parition récente sur le marché des membranes minérales dites de 3^e génération, supportant des pertes de charges élevées et permettant le traitement de produits à haute viscosité, contribuera à l'essor que connaissent actuellement ces opérations de séparation et à leur intégration comme une étape essentielle dans les procédés de transformation de l'industrie laitière (DABAJI, 1983).

Ces membranes devraient s'avérer intéressantes en particulier pour le traitement des coagulum acides. En effet, les premiers essais de concentration par ultrafiltration de lait suivis d'acidification du pré-fromage obtenu ont mis en évidence la présence d'un excès d'acidité dans le produit fini.

Ce défaut a pour origine la rétention du calcium lié aux caséines lors de l'ultrafiltration du lait (BRULÉ *et al.*, 1974) et sa libération ensuite lors de l'acidification qui aboutit à une teneur accrue de 50 à 60 % (BRULÉ *et al.*, 1975) se traduisant par une élévation du pouvoir tampon de la phase aqueuse et une production supplémentaire d'acide lactique pour atteindre la valeur souhaitée du pH dans le produit fini. Le traitement direct des coagulum acides, rendu possible grâce à la grande résistance mécanique des membranes minérales, évite ce défaut puisque le calcium, totalement solubilisé dans ce cas, se partage entre la phase aqueuse du caillé et l'ultrafiltrat et se retrouve dans le concentré à une teneur identique à celle du produit fini traditionnel. Dès 1982, MAHAUT *et al.* ont donné des éléments de fabrication de divers fromages frais par ultrafiltration sur membranes minérales SFEC de coagulum de lait de vache, et plus récemment (MAHAUT *et al.*, 1986) ont proposé la fabrication d'un fromage type pâte molle par ultrafiltration de lait de chèvre acidifié et coagulé sur des membranes de même nature.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier l'ultrafiltration des laits acidifiés et des coagulum acides sur une membrane de microfiltration en alumine de la Société CERAVER. Les avantages de cette membrane résident dans sa géométrie originale (multicanal), dans sa résistance exceptionnelle aux agents chimiques ($0 < \text{pH} < 14$), aux solvants, aux oxydants (chlore), à la température et à la pression, ce qui lui confère une facilité de nettoyage et désinfection, la possibilité de traiter des produits très chargés ou visqueux et une durée de vie élevée (BENNASAR *et al.*, 1984).

Les résultats observés seront interprétés d'après les hypothèses sur le mécanisme de fonctionnement des membranes minérales en filtration tangentielle proposé par BENNASAR (1984) faisant intervenir en particulier des résistances hydrauliques supplémentaires par rapport à celle de la membrane, dues à un colmatage externe initial et un colmatage interne progressif par les constituants de la solution traitée.

I. Matériels et méthodes

A. Lait

Lait de commerce sec (FRANCE LAIT), qualité bas chauffage, écrémé, reconstitué à 10 % (poids/volume) dans de l'eau permutée, 24 heures avant usage et gardé au repos à 4 °C.

1. Acidification chimique

Le lait sec dissous dans de l'eau permutée est acidifié par une solution d'acide lactique PROLABO Rectapur (0,1N ou 0,2N suivant que le pH de l'échantillon doit être supérieur ou inférieur à 5,27). Le volume est ensuite ajusté avec de l'eau permutée à la concentration de 10 % (poids/volume) et le pH est mesuré au moment de l'essai.

L'acidification a lieu à une température de 20 °C et en gardant constants le régime d'agitation et le débit de l'ajout d'acide.

2. Acidification biologique

Réalisée par ensemencement direct d'un ferment lactique mésophile lyophilisé à une dose de 5 % (ferment MA 400, Laboratoire HUMEAU). La température d'incubation est maintenue à 25 °C, jusqu'à l'obtention du pH désiré. L'ultrafiltration est alors réalisée à 50 °C. Aucune évolution significative du pH n'est observée pendant cette opération.

B. Membrane minérale

Il s'agit d'une membrane MEMBRALOX multicanal, fournie par la Société CERAVER. Sa fabrication et ses propriétés physico-chimiques et structurales ont fait l'objet d'une communication à FILTRA 84 par la Société CERAVER (GILLOT et GARCERA, 1984). Rappelons que l'élément filtrant multicanal comprend un support en alumine et une couche filtrante de même nature de diamètre moyen de pores 0,2 μm .

C. Installation d'ultrafiltration

La solution à ultrafiltrer contenue dans un bac d'alimentation est mise en pression par une pompe volumétrique à débit variable. La vitesse est imposée par une pompe de circulation volumétrique et à débit variable également.

La température est maintenue par un échangeur thermique.

Les essais sans concentration sont effectués sur un volume de 12 litres de produit avec recyclage du rétentat et du perméat dans le bac d'alimentation.

Les essais de concentration sont réalisés à partir d'un volume initial de produit de 45 litres, avec récupération séparée du perméat.

Nous désignons par :

- P = la pression transmembranaire moyenne (M Pa)
- θ = la température du produit (°C)
- u = la vitesse tangentielle de circulation (m/s)
- J_u = le débit de filtrat ($l/h.m^2$)
- t = le temps de filtration (mn)

D. Méthodes d'analyses

● L'azote total est dosé selon la méthode officielle de KJELDAHL avec un appareil TECATOR KJELTEC et les matières azotées totales (MAT) correspondantes sont calculées à l'aide du facteur 6,38.

● L'azote non protéique (NPN) est déterminé par dosage selon KJELDAHL de la fraction protéique soluble dans l'acide trichloracétique à 12 % de concentration finale.

● L'extrait sec total est mesuré par dessiccation à l'étuve à une température de 102 à 104 °C, jusqu'à poids constant.

● Le calcium est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique sur un appareil VARIAN TECHTRON-AA6.

● Le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre CORNING 125.

— Définition du taux de rétention en matières azotées totales (T_{MAT})

$$T_{MAT} = \left(1 - \frac{C_p}{C_o}\right) \cdot 100$$

— C_p = concentration en azote total du perméat, g/kg.

— C_o = concentration en azote total du produit initial, g/kg.

— Définition du facteur de concentration volumique (F_V)

$$F_V = \frac{V_I}{V_R}$$

— V_I = Volume initial du produit, l.

— V_R = Volume du rétentat, l.

II. Résultats et discussions

A. Effets du pH sur les performances d'ultrafiltration du lait

1. Ultrafiltration du lait (pH 6,62)

L'essai est effectué dans les conditions ci-après :

— Pression transmembranaire : 0,5 M Pa

— Vitesse tangentielle : 3 m/s

— Température : 50 °C

— Durée : 90 mn

— Facteur de concentration volumique : 1

Les variations des débits et des taux de rétention en fonction du temps sont données sur la figure 1.

Fig. 1

Débit d'ultrafiltrat (J_u) et taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) en fonction du temps (t) (lait, pH 6,62).

Conditions expérimentales : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

Ultrafiltrate flux (J_u) and retention rate of nitrogen (T_{MAT}) versus time (t) (milk, pH 6.62).

Experimental conditions : $P = 0.5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

Nous observons une légère chute initiale du débit d'ultrafiltration (J_u) qui se stabilise rapidement après un temps t d'environ 5 minutes. Le taux de rétention en matières azotées totales (T_{MAT}) est très élevé (supérieur à 95 %).

Les résultats observés font penser à un colmatage externe rapide formé par la rétention mécanique de macromolécules de taille importante (micelles de caséines) avec peu ou pas de colmatage interne. Ce colmatage externe ou dépôt atteint rapidement (5 minutes) un état d'équilibre tel que l'apport des solutés vers la membrane est égal à la diffusion inverse de ces solutés sous l'effet du gradient de concentration qui s'établit.

Ce dépôt est de nature protéique (caséines et protéines du sérum) et saline (VETIER *et al.*, 1986 ; VETIER, 1986) et sa compacité explique les taux de rétention en matières azotées très élevés. Les valeurs et l'allure du débit de filtration sont voisines de celles déjà observées par BENNASAR (1984) dans des conditions identiques.

2. Ultrafiltration des laits acidifiés chimiquement (acide lactique)

Les essais sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires indiquées au § 1.

Les variations des débits et des taux de rétention en fonction du temps sont représentées sur les figures 2 et 3. Les évolutions des performances de l'ultrafiltration montrent deux tendances différentes :

- Pour les laits acidifiés à pH 5,94 et 5,62, nous observons des débits initiaux ne représentant que 20 % de ceux du lait normal (pH 6,62). Ces débits chutent très légèrement pendant les 10 premières minutes avant de se stabiliser (fig. 2).

Fig. 2

Influence du pH (acidification chimique) sur le débit d'ultrafiltrat (J_u) en fonction du temps (t).

Conditions expérimentales : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

Influence of pH (chemical acidification) on ultrafiltrate flux (J_u) versus time (t).

Experimental conditions : $P = 0.5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

Les taux de rétention en matières azotées sont proches et stables dans le temps, à un niveau légèrement supérieur à celui du lait normal (fig. 3).

● Pour les laits acidifiés à pH 5,46 ; 5,27 ; 4,90 ; 4,59, les débits initiaux sont supérieurs à ceux du lait normal (à pH 4,59, le débit initial est de 2,5 fois celui du lait normal). Ces débits chutent ensuite considérablement pendant les premières 25 minutes (fig. 2).

Les taux de rétention azotée baissent avec l'acidification mais restent supérieurs à 93 % au palier, même à pH 4,59 (fig. 3).

Dans la première gamme de pH (5,94 ; 5,62), l'acidification se traduit par une diminution de l'hydratation des micelles avec une réduction de leur taille et de leur charge et une désintégration partielle de leur structure par solubilisation minérale. Il pourrait alors y avoir rapidement formation d'une part d'un colmatage externe dense par les particules caséiniques et d'autre part d'un colmatage interne par précipitation de phosphate de calcium tricalcique à 50°C (température d'ultrafiltration) comme cela a d'ailleurs été observé par HAYES *et al.* (1974) lors de l'ultrafiltration de lactosérum. Cela expliquerait la faiblesse et la stabilisation rapide des débits ainsi que l'amélioration de la rétention azotée.

Fig. 3

Influence du pH (acidification chimique) sur le taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) en fonction du temps (t).

Conditions expérimentales : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

Influence of pH (chemical acidification) on retention rate of nitrogen (T_{MAT}) versus time (t).

Experimental conditions : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

ERNSTROM *et al.* (1980) ont observé une hausse de rétention azotée de 1 % avec du lait à pH 5,7 ultrafiltré sur une membrane polymère.

Dans la seconde gamme de pH ($\text{pH} < 5,46$), l'amélioration des débits et la chute de la rétention azotée font penser à l'existence d'un dépôt de surface plus poreux. De nombreux paramètres physico-chimiques vont affecter les caséines du lait et entraîner leur précipitation. La coagulation est totale aux environs de pH 4,6 et les flocons de caséines formeraient alors un dépôt de porosité initiale importante mais qui diminuerait en fonction du temps, ce qui se traduirait par la baisse du flux et l'élévation du taux de rétention.

3. Ultrafiltration des laits acidifiés biologiquement (ferments lactiques)

Les essais sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (cf. § 1).

Les courbes des débits en fonction du temps sont reproduites sur la figure 4 et les taux de rétention en matières azotées correspondants sur la figure 5.

Comme pour l'acidification chimique, deux gammes de pH peuvent être considérées : $6,6 > \text{pH} > 5,5$ et $5,5 > \text{pH} > 4,4$.

Fig. 4

Influence du pH (acidification biologique) sur le débit d'ultrafiltrat (J_u) en fonction du temps (t).

Conditions expérimentales : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_v = 1$; $\theta = 50^\circ\text{C}$.

Influence of pH (biological acidification) on ultrafiltrate flux (J_u) versus time (t).

Experimental conditions : $P = 0.5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_v = 1$; $\theta = 50^\circ\text{C}$.

Nous remarquons, cependant, que dans l'ensemble, les débits sont meilleurs que ceux obtenus lors de l'ultrafiltration des laits acidifiés chimiquement tandis que les taux de rétention sont par contre moins bons.

Dans la première gamme de pH, c'est surtout la diminution des dimensions des micelles qui va conditionner les performances et l'efficacité de l'ultrafiltration.

Dans la seconde gamme de pH, l'établissement de nouvelles liaisons probablement électrostatiques et hydrophobes (LENOIR, 1985) et la précipitation des caséines seraient les facteurs déterminant les débits et les taux de rétention azotée.

Fig. 5

Influence du pH (acidification biologique) sur le taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) en fonction du temps (t).

Conditions expérimentales : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ\text{C}$.

Influence of pH (biological acidification) on retention rate of nitrogen (T_{MAT}) versus time (t).

Experimental conditions : $P = 0.5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ\text{C}$.

La comparaison des courbes de débits entre laits acidifiés chimiquement (fig. 2) et biologiquement (fig. 4) est en faveur de ce dernier et semble indiquer la présence d'un réseau plus poreux du dépôt lors de l'acidification biologique. Nous pouvons proposer des explications en nous référant aux différences de structure et de composition entre les deux types de préparation.

Ainsi dans l'acidification chimique, l'agitation obligatoire empêche la formation de liaisons intermoléculaires entre les caséines, ce qui est par contre possible avec l'acidification biologique. Par ailleurs, les ferments acidifiants permettent l'obtention de solutions plus homogènes que celles obtenues chimiquement. Or l'homogénéité des dimensions et de la répartition des particules joue un rôle important au niveau des caractéristiques géométriques des milieux poreux telles que la porosité et les facteurs de circularité et tortuosité (RIVET, 1981). De façon générale, lorsque cette homogénéité est grande, la résistance hydraulique du dépôt diminue.

Enfin, les bactéries lactiques ($0,5\text{-}1 \mu\text{m}$) participent à l'édification du colmatage externe lors de l'ultrafiltration des laits acidifiés biologiquement et par l'intermédiaire de leur paroi, elles peuvent avoir des interactions chimiques avec les grains d'alumine et (ou) les protéines du lait.

4. Comparaison des comportements des laits acidifiés chimiquement et biologiquement lors de l'ultrafiltration

Pour visualiser la transition entre les deux gammes de pH évoquées précédemment, nous avons représenté les variations des performances et de l'efficacité en fonction du pH des laits acidifiés chimiquement et biologiquement.

Les allures des débits et des taux de rétention azotée au palier (90 mn), dans les conditions opératoires indiquées plus haut (§ 1), en fonction du pH sont présentées sur les figures 6 et 7.

Fig. 6

Influence du pH sur le débit d'ultrafiltrat (J_u) au palier (acidification chimique et biologique).

Conditions expérimentales : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

Influence of pH on ultrafiltrate flux (J_u) at the plateau (chemical and biological acidification).

Experimental conditions : $P = 0.5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$; $\theta = 50^\circ \text{C}$.

Nous observons une chute importante des performances avec l'acidification suivie d'une amélioration brusque vers le pH 5,5. Après une tendance à la stabilisation ou même une légère baisse dans le cas de l'acidification biologique, les débits recommencent à augmenter en atteignant les pH de précipitation.

Les taux de rétention azotée, stables jusqu'à pH voisin de 6, diminuent ensuite surtout pour le lait acidifié par voie biologique où il n'est plus que de 91 % environ à pH 4,5.

Fig. 7

Influence du pH sur le taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) au palier (acidification chimique et biologique).

Conditions expérimentales : $P = 0,5$ M Pa ; $u = 3$ m/s ; $F_V = 1$; $\theta = 50$ °C.

Influence of pH on retention rate of nitrogen (T_{MAT}) at the plateau (chemical and

Experimental conditions : $P = 0.5$ M Pa ; $u = 3$ m/s ; $F_V = 1$; $\theta = 50$ °C.

Ces observations peuvent être rapprochées de divers travaux concernant les propriétés physico-chimiques des laits acidifiés. Ainsi, TARODO DE LA FUENTE et ALAIS (1975), ont montré une diminution de l'hydratation des caséines jusqu'à pH 5,8 qu'ils expliquent par une réduction de leur charge. A pH inférieur, ils constatent au contraire, une augmentation de cette hydratation avec un maximum vers le pH 5,5 suivie d'une nouvelle chute qu'ils attribuent aussi à une modification de la charge. Le maximum d'hydratation à pH 5,5 a depuis été confirmé par SNOEREN *et al.* (1984).

KUDRYAVTSEVA et PATKUL (1973) ont observé une augmentation du diamètre micellaire à partir du pH 5,4 qu'ils justifient par le début de la précipitation acide. SNOEREN *et al.* (1984) ont étudié la voluminosité des caséines sédimentées par centrifugation et trouvent un maximum à pH 5,5 confirmant ainsi les travaux de DARLING (1982). GOUDEDRANCHE *et al.* (1980) ont mesuré la viscosité d'un rétentat de fromage Saint-Paulin pour différents pH. Ils trouvent une diminution de ce facteur jusqu'au pH 5,5. En ce point, la viscosité augmente rapidement pour atteindre les 2/3 de la valeur initiale. Les auteurs relient cet accroissement de viscosité à l'élévation du nombre de particules par désintégration des micelles et submicelles.

Récemment, ROEFS *et al.* (1985) ont étudié la dissociation des caséines en fonction du pH. Ils ont montré que toutes les fractions isolées ont un maximum de solubilité vers le pH 5,4. Ces mêmes auteurs ont quantifié les caséines sédimentées par centrifugation à 60 000 g pendant 2 heures à différents pH. Ils observent qu'une quantité importante de caséines (55 %) devient soluble (non centrifugeable) à un pH proche de 5,4.

Les variations en fonction du pH de ces différents paramètres physico-chimiques des caséines du lait sont cohérentes avec celles que nous avons trouvées pour les débits d'ultrafiltration et permettent de conclure que :

- Les performances et l'efficacité du procédé d'ultrafiltration dépendent étroitement de l'état physico-chimique des caséines (hydratation, charge, taille, etc.), de la rhéologie de la solution traitée (viscosité) et du degré de solubilité de ses différents constituants. Ces paramètres déterminent la porosité et le diamètre des pores du dépôt ainsi que les mouvements de transfert du solvant vers la membrane et de rediffusion des molécules vers la solution.

- L'ampleur des effets de l'acidification sur les propriétés des caséines atteint son maximum vers le pH 5,4-5,5. Ces valeurs délimiteraient la zone de transition entre la structure micellaire et celle bien distincte, du coagulum. C'est pour ce même pH que nous observons des variations rapides du taux de rétention en matières azotées et surtout du débit d'ultrafiltration.

B. Ultrafiltration du coagulum lactique biologique (pH 4,4)

Pour un facteur de concentration volumique égal à 1, nous avons vu (fig. 4) que les performances sur coagulum biologique (pH 4,4) sont meilleures que celles sur lait (pH 6,62). Les rétentions azotées sont par contre moins bonnes (fig. 5).

Nous allons rechercher tout d'abord les conditions optimales de fonctionnement (pression, vitesse tangentielle, température) et nous procéderons ensuite à la concentration d'un coagulum jusqu'à une teneur en extrait sec de 220 g/kg correspondant à celle d'un fromage type pâte fraîche.

1. Etude des conditions opératoires

— Influence de la pression transmembranaire

Les essais sont réalisés pour une gamme de pression allant de 0,3 à 0,7 M Pa, dans les conditions opératoires suivantes :

- $u = 3 \text{ m/s}$
- $\theta = 50^\circ\text{C}$
- $t = 90 \text{ mn}$
- $F_v = 1$

La meilleure performance (environ 100 l/h.m² au palier) est observée à 0,5 M Pa (fig. 8). Au-delà, l'effet bénéfique de la pression selon la loi de POISEUILLE est limité par le tassement du dépôt et l'augmentation de la pression osmotique. La rétention azotée (fig. 8) augmente avec la pression (93 % à 0,5 M Pa) par suite de la baisse de porosité du dépôt, due à son tassement.

Fig. 8

Influence de la pression transmembranaire (P) sur le débit d'ultrafiltrat (J_u) et le taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) en fonction du temps (coagulum biologique, pH : 4,4).

Conditions expérimentales : $u = 3$ m/s ; $F_V = 1$; $\theta = 50$ °C.

Influence of transmembrane pressure (P) on ultrafiltrate flux (J_u) and retention rate of nitrogen (T_{MAT}) versus time (biological coagulum, pH : 4.4).

Experimental conditions : $u = 3$ m/s ; $F_V = 1$; $\theta = 50$ °C.

Fig. 9

Influence de la vitesse tangentielle de circulation (u) sur le débit d'ultrafiltrat (J_u) et le taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) en fonction du temps (t) (coagulum biologique, pH : 4,4).

Conditions expérimentales : $P = 0,5$ M Pa ; $F_V = 1$; $\theta = 50$ °C.

Influence of tangential flow rate (u) on ultrafiltrate flux (J_u) and retention rate of nitrogen (T_{MAT}) versus time (t) (biological coagulum, pH : 4.4.)

Experimental conditions : $P = 0.5$ M Pa ; $F_V = 1$; $\theta = 50$ °C.

— *Influence de la vitesse tangentielle de circulation*

Le paramètre vitesse est étudié pour une gamme de 2,3 à 5 m/s dans les conditions ci-après :

- $P = 0,5 \text{ M Pa}$
- $\theta = 50^\circ\text{C}$
- $t = 90 \text{ mn}$
- $F_v = 1$

Les débits d'ultrafiltration augmentent avec la vitesse (fig. 9) jusqu'à 150 l/h.m^2 au palier à 5 m/s, par suite de la diminution de l'épaisseur du dépôt (CLIFTON, 1982). Ce même effet est sans doute à l'origine de la baisse de rétention azotée constatée quand la vitesse augmente (92 % à 2,3 m/s contre 89 % à 5 m/s) (fig. 9). Les particules ont moins de chance d'être piégées à cause du moindre chemin parcouru dans le dépôt externe.

— *Influence de la température du produit*

L'effet de la température est étudié pour une gamme de 35 à 60°C dans les conditions opératoires suivantes :

- $P = 0,5 \text{ M Pa}$
- $u = 3 \text{ m/s}$
- $t = 90 \text{ mn}$
- $F_v = 1$

Les variations des débits et des taux de rétention en fonction du temps sont données sur la figure 10. Les performances augmentent avec la température, de 40 l/h.m^2 à 35°C à 120 l/h.m^2 à 60°C tandis que les taux de rétention azotée diminuent de 92,5 % à 90 % dans les mêmes conditions. Ces résultats peuvent être attribués à la diminution de viscosité du produit, à l'augmentation des coefficients de diffusion et des solubilités des constituants dans la membrane et la solution (EVANS et GLOVER, 1974) ainsi qu'à un accroissement de la taille des agrégats et des espaces qui les séparent dans le dépôt (DEJMEK, 1975).

2. Etude de la concentration

Le coagulum est concentré jusqu'à un extrait sec de 220 g/kg, soit un facteur de concentration volumique proche de 5, dans les conditions opératoires suivantes :

- $u = 3,8 \text{ m/s}$
- $\theta = 50^\circ\text{C}$
- $P_{\text{initiale}} = 0,5 \text{ M Pa}$, évoluant ensuite avec la perte de charge (ΔP) le long de la membrane en fonction de la concentration du produit.

La figure 11 montre une baisse du flux qui se stabilise vers 55 l/h.m^2 pour un extrait sec proche de 150 g/kg ; soit un facteur de concentration volumique d'environ 2,5. Ce palier correspond très probablement à l'état d'équilibre dans la formation du dépôt.

Cette stabilisation a été observée par BENNASAR (1984) sur lait écrémé et entier pour un facteur de concentration voisin de 2, par MAHAUT *et al.* (1982)

Fig. 10

Influence de la température du produit (θ) sur le débit d'ultrafiltrat (J_u) et le taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) en fonction du temps (t) (coagulum biologique, pH : 4,4).

Conditions expérimentales : $P = 0,5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$.

Influence of temperature of product (θ) on ultrafiltrate flux (J_u) and retention rate of nitrogen (T_{MAT}) versus time (t) (biological coagulum, pH : 4.4.)

Experimental conditions : $P = 0.5 \text{ M Pa}$; $u = 3 \text{ m/s}$; $F_V = 1$.

Fig. 11

Débit d'ultrafiltrat (J_u) et pertes de charges (ΔP) en fonction de l'extrait sec total du rétentat (EST) (coagulum biologique, pH : 4,4).

Conditions expérimentales : $u = 3,8 \text{ m/s}$; $\theta = 50^\circ\text{C}$; $P_{initiale} = 0,5 \text{ M Pa}$.

Ultrafiltrate flux (J_u) and pressure drop (ΔP) versus total solid content of retentate (EST) (biological coagulum, pH : 4.4).

Experimental conditions : $u = 3.8 \text{ m/s}$; $\theta = 50^\circ\text{C}$; $P_{initial} = 0.5 \text{ M Pa}$.

sur coagulum lactique à un facteur de concentration de 2,25 et par BRESLAU (1982) sur lait entier pour un facteur de concentration compris entre 2 et 3. La remontée des débits après ce minimum serait due à une augmentation des pertes de charges donc de la pression transmembranaire le long de la membrane provoquée par l'accroissement de la viscosité du rétentat (fig. 11).

Le taux de rétention en matières azotées augmente de 89 à 92 % lorsqu'on passe d'un extrait sec total de 100 à 175 g/kg puis il chute à 91 % pour 220 g/kg (fig. 12).

Fig. 12

Taux de rétention en matières azotées (T_{MAT}) et teneur en calcium des filtrats (Ca_F) en fonction de l'extrait sec total du rétentat (EST). (Coagulum biologique, pH : 4,4). Conditions expérimentales : $u = 3,8$ m/s ; $\theta = 50$ °C ; $P_{initiale} = 0,5$ M Pa.

Retention rate of nitrogen (T_{MAT}) and calcium content of ultrafiltrate (Ca_F) versus total solids content of retentate (EST) (biological coagulum, pH : 4.4).

Experimental conditions : $u = 3.8$ m/s ; $\theta = 50$ °C ; $P_{initial} = 0.5$ M Pa.

L'augmentation de rétention correspond comme précédemment à la mise en place du dépôt dont l'épaisseur est accentuée par la concentration du produit (MERSON et GINETTE, 1972). La fuite de matières azotées serait due à l'élévation de la pression osmotique transmembranaire par suite de la concentration sélective des protéines au niveau de la couche filtrante (RAUTENBACH et HOLTZ, 1980).

Il faut remarquer que ces taux de rétention azotée, qui peuvent paraître faibles, sont en réalité proches de 99 % exprimés en matières protéiques. Cela s'explique par la part importante de l'azote non protéique dans le cas du coagulum lactique (2,6 g/kg) qui se retrouve en totalité dans le filtrat.

Cette hausse de NPN est due aux actions protéolytiques soit des enzymes (protéases et peptidases) des bactéries lactiques, soit des enzymes thermorésis-

tantes d'éventuels germes psychrotrophes présents dans le lait initial (KIKUCHI *et al.*, 1973 ; MIRANDA et GRIPON, 1986).

La rétention de calcium est nulle (fig. 12), il n'y a donc pas de concentration de cet élément qui se trouve complètement solubilisé à pH 4,4.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons comme objectifs d'étudier en fonction du pH les performances et l'efficacité de l'ultrafiltration de laits acidifiés chimiquement (acide lactique) ou biologiquement (ferments lactiques), par comparaison avec celles obtenues lors de la même opération sur lait écrémé normal (pH 6,62) et de vérifier la faisabilité de l'ultrafiltration de coagulum acidifié biologiquement sur une membrane minérale en alumine de géométrie multicanal et de diamètre moyen de pores 0,2 μm .

Par rapport à l'ultrafiltration du lait, les laits acidifiés chimiquement ou biologiquement, donnent des débits de perméation faibles pour les pH supérieurs à 5,5 et par contre meilleurs pour les pH inférieurs à 5,5. Les débits sont plus élevés pour le lait acidifié biologiquement que pour celui acidifié chimiquement.

Le pH 5,5 caractérisé par un changement important des propriétés physico-chimiques des caséines (solubilité, voluminosité, hydratation, charge, viscosité) correspond à un état de transition remarquable entre les structures micellaire et du coagulum. Les taux de rétention azotée bien que tendant à baisser avec la diminution de pH restent satisfaisants, compte tenu de l'élévation de l'azote non protéique due à l'acidification biologique, même pour les pH de précipitation (91 % pour pH 4,4). Ces résultats prouvent l'importance de la structure du dépôt sur les performances et l'efficacité de l'opération.

Comme pour le cas du lait, nous montrons que l'ultrafiltration du coagulum lactique biologique est très dépendante des paramètres hydrodynamiques. Ainsi, l'augmentation de la vitesse, entraîne l'augmentation du débit de perméat et la baisse du taux de rétention des matières azotées. Le rôle bénéfique de la pression jusqu'à 0,5 M Pa sur le débit s'atténue et devient négatif pour les pressions élevées. Par contre les taux de rétention azotée s'améliorent avec l'élévation de la pression. L'accroissement de température se traduit par une hausse du flux et une baisse du taux de rétention azotée. L'étude de ces paramètres nous a conduit à définir les conditions optimales de fonctionnement (0,5 M Pa ; 50 °C ; 5 m/s).

Les essais de concentration par ultrafiltration du coagulum acidifié biologiquement dans ces conditions, ont permis d'atteindre un extrait sec de 220 g/kg, soit un facteur de concentration volumique de 5 fois avec des performances (55 l/h.m² en moyenne) et une rétention en matières azotées (91 % en moyenne) correctes. La membrane testée semble donc se prêter à l'égouttage des coagulum lactiques en vue de la fabrication des pâtes fraîches et des fromages blancs.

Dans l'avenir, nos travaux porteront sur la réduction des dépenses énergé-

tiques et l'amélioration des rendements et s'orienteront vers les trois axes suivants :

- étude de la structure et de la composition du colmatage qui devrait permettre d'améliorer les débits de perméation ;
- étude des prétraitements du lait initial et du caillé pour réduire la conversion de l'azote protéique en azote dialysable sans affecter la qualité organoleptique du produit final et améliorer les rétentions protéiques ;
- étude du comportement rhéologique et du régime d'écoulement des caillés à l'intérieur des canaux d'ultrafiltration afin d'optimiser les paramètres opératoires, la géométrie des membranes et la configuration des ultrafiltres.

Reçu le 13 octobre 1986.

Accepté pour publication le 14 mai 1987.

Références bibliographiques

- BENARD S., MAUBOIS J.L., TARECK A., 1981. Ultrafiltration-thermisation du lait à la production : aspects bactériologiques. *Lait*, 61 (608), 435-457.
- BENNASAR M., 1984. *Etude de l'ultrafiltration sur membranes minérales : application au lait*. Thèse, Univ. Montpellier.
- BENNASAR M., GARCERA D., GILLOT J., TARODO DE LA FUENTE B., 1984. *Etude d'une nouvelle membrane minérale appliquée à l'ultrafiltration du lait et optimisation de sa géométrie*. Congrès FILTRA 84, SFF, Paris, 2-4 octobre 1984.
- BRESLAU B.R., 1982. *Ultrafiltration, theory and practice*. Corn Refiners Association Scientific Conf., Lincolnshire, 16-18 juin 1982.
- BRULÉ G., MAUBOIS J.L., FAUQUANT J., 1974. Etude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. *Lait*, 54 (539-540), 601-615.
- BRULÉ G., MAUBOIS J.L., VANDEWEGHE J., FAUQUANT J., GOUEDRANCHE H., 1975. Utilisation de l'ultrafiltration sur membrane pour la fabrication de fromages du type pâte fraîche. *Rev. Lait. Fr.*, (328), 117-122.
- CHAPMAN H.R., BINES V.E., GLOVER F.A., SKUDDER P.J., 1974. Use of milk concentrated by ultrafiltration for making hard cheese, soft cheese and yoghurt. *J. Soc. Dairy Technol.*, 27 (3), 151-155.
- CLIFTON M., 1982. *Polarisation de concentration dans divers procédés de séparation à membrane*. Thèse, Univ. Toulouse.
- DABAJI M., 1983. Ultrafiltration : un pas de plus grâce aux membranes minérales. *Usine Nouv.*, (5), 6-8.
- DARLING D.F., 1982. *The effect of polymers on dispersion properties*. Ed. by F. TADROS, Academic Press, Netherland.
- DEJMEK P., 1975. *Concentration polarization in ultrafiltration of macromolecules*. Thesis, Univ. Lund, Suède.
- ERNSTROM C.A., SUTHERLAND B.J., JAMESON G.W., 1980. Cheese base for processing. A high yield product from whole milk by ultrafiltration. *J. Dairy Sci.*, 63 (2), 228-234.
- EVANS E.W., GLOVER F.A., 1974. Basic Principles of reverse osmosis and ultrafiltration. *J. Soc. Dairy Technol.*, 27 (3), 111-120.
- GILLOT J., GARCERA D., 1984. New ceramic filter media for cross-flow microfiltration and ultrafiltration. FILTRA 84, SFF, Paris, 2-4 octobre 1984.
- GOUEDRANCHE H., MAUBOIS J.L., DUCRUET P., MAHAUT M., 1980. Utilization of the new mineral UF membranes for making semi-hard cheeses. *Desalination*, 35, 243-258.

- HAYES J.F., DUNKERLEY J.A., MULLER L.L., GRIFFIN A.T., 1974. Studies on whey processing by ultrafiltration. - II - Improving permeation rates by preventing fouling. *Aust. J. Dairy Technol.*, 29 (3), 132-140.
- KESSLER H.G., 1981. Ultrafiltration - Reverse osmosis - Electrodialysis. In : *Food engineering and dairy technology*. Ed. KESSLER R.G., KESSLER, Freising, RFA, 82-118.
- KIKUCHI T., DESMAZEAUD M., BERGERE J.L., 1973. Aptitude des streptocoques lactiques à la protéolyse. *Lait*, 53 (527), 369-385.
- KUDRYAVTSEVA T.A., PATKUL G.M., 1973. *Study of process of aggregation of casein complex particles during acid coagulation of milk*. Sovershenstvovanie technologicheskikh protsessov re molochnoi promyshlennosti, tome 1, Léninegrad, URSS.
- LENOIR J., 1985. Les caséines du lait. *Rev. Lait. Fr.*, (440), 17-23.
- MAHAUT M., MAUBOIS J.L., ZINK A., PANNETIER R., VEYRE R., 1982. Eléments de fabrication de fromage frais par ultrafiltration sur membranes de coagulum du lait. *Tech. Lait.*, (961), 9-13.
- MAHAUT M., KOROLCZUK J., PANNETIER R., MAUBOIS J.L., 1986. Eléments de fabrication de fromage de type pâte molle de lait de chèvre à caractère lactique par ultrafiltration de lait acidifié et coagulé. *Tech. Lait.*, (1011), 24-28.
- MANN E.J., 1982. Ultrafiltration of milk for cheesemaking. *Dairy Ind. Int.*, 47 (12), 11-12.
- MAUBOIS J.L., 1983. L'ultrafiltration sur membrane. *Biofutur*, (17), 97-100.
- MAUBOIS J.L., MOCQUOT G., VASSAL L., 1969. *Procédé de traitement du lait et de sous-produits laitiers*. Brevet Fr. (n° 2.052.121) du 18 juillet 1969.
- MERSON R.L., GINETTE L.F., 1972. Reverse osmosis in the food industry. In : *Industrial processing with membranes*, Ed. LACEY R.E., LOEB S., Wiley Interscience, New York, 191-221.
- MIRANDA G., GRIPON J.C., 1986. Origine, nature et incidences technologiques de la protéolyse dans le lait. *Lait*, 66 (1), 1-18.
- RAUTENBACH R., HOLTZ H., 1980. Effect of concentration dependance of physical properties on ultrafiltration. *Ger. Chem. Eng.*, (3), 180-185.
- RIVET P., 1981. *Guide de la séparation liquide-solide*. Ed. IDEXPO-SFF, Paris, France.
- ROEFS S.P.F.M., WALSTRA P., DALGLEISH D.G., HORNE D.S., 1985. Preliminary note on the change in casein micelles caused by acidification. *Neth. Milk Dairy J.*, 39, 119-122.
- RONKILDE POULSEN P., 1978. Feasibility of ultrafiltration for standardizing protein in milk. *J. Dairy Sci.*, 61 (6), 807-814.
- SERPA-ALVAREZ D., BENNASAR M., TARODO DE LA FUENTE B., 1979. Application de l'ultrafiltration à la fabrication de lait concentré sucré. *Lait*, 59 (587), 376-386.
- SNOEREN T.H.M., KLOK H.J., HOODYDONK A.C.M., DAMMAN A.J., 1984. The voluminosity of casein micelles. *Milchwissenschaft*, 39 (8), 461-463.
- TARODO DE LA FUENTE B., ALAIS C., 1975. Solvation of casein in bovine milk. *J. Dairy Sci.*, 58, 293-300.
- VETIER C., BENNASAR M., TARODO DE LA FUENTE B., 1986. Etude des interactions entre constituants du lait et membranes minérales de microfiltration. *Lait*, 66 (3), 269-287.
- VETIER C., 1986. *Etude du colmatage d'une membrane minérale de microfiltration par microscopie électronique à balayage et analyses physico-chimiques : application au lait*. Thèse. Univ. Montpellier.