

N° 25/2005-M/CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI**  
**BOUMEDIENE (USTHB) ALGER**



**FACULTE DE CHIMIE**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**  
**EN : CHIMIE**

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par

**SEDKAOUI YUCEF**

**THEME :**

***DESACIDIFICATION ET CLARIFICATION DE JUS D'AGRUMES***  
***PAR DES PROCÉDES MEMBRANAIRES***

*Soutenu publiquement le : 13 /12/ 2005, devant le jury composé de :*

<b>Mr C. CHELGHOU</b>	Professeur à l'USTHB	<b>Président</b>
<b>Mr D. E. AKRETCH</b>	Professeur à l'USTHB	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Mr M. AMARA</b>	Maître de conférence à l'USTHB	<b>Examineur</b>
<b>Mme F. SADI</b>	Maître de conférence à l'USTHB	<b>Examineur</b>
<b>Mlle H. TAZKA</b>	Chargée de recherche à l'INRAA-Alger	<b>Examineur</b>
<b>Mr Z. MESSAOUDI</b>	Directeur de Fabrication NCA – ROUIBA	<b>Invité</b>

# Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire à la faculté de Chimie (USTHB) sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur D.E. AKRETCHÉ que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli dans son équipe. Son attention et ses recommandations mesurées, m'ont permis de mener à bien ces recherches. J'ai particulièrement apprécié sa rigueur et sa passion dans le domaine de la recherche. Sa gentillesse et ses encouragements ont été les clés de la construction de ce mémoire.

Monsieur le Professeur C. CHELGHOUM me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici la preuve de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements vont également à Madame F. SADI (Maître de Conférences à l'USTHB) qui a accepté de juger ce travail, ses conseils et critiques seront sans aucun doute d'un grand apport scientifique.

Je remercie chaleureusement Monsieur M. AMARA (Maître de Conférences à l'USTHB) et Madame H. TAZKA (Chargée de Recherche à l'INRAA) pour l'honneur qu'ils me font d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Z. MESSAOUDI, Directeur de production à la N.C.A. de Rouiba pour avoir pris part au jury de soutenance.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel et travailleurs de la NCA de Rouiba, qui m'ont ouvert leur porte en particulier Monsieur Zahir MESSAOUDI qui m'a toujours accueilli chaleureusement.

Que les membres du laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire soient assurés de toute ma reconnaissance en particulier Salim AMRATE, Omar AROUS, Omar SOUILAH, Khelidja KHIDER, Merdoud Ouarda et Berdous Dalila.

Enfin, que tous ceux qui m'ont ouvert leur porte et offert leur amitié soient assurés de ma reconnaissance.

# Dédicaces

À mes très chers parents

À ma sœur

À mes frères

À mes amis

## **SOMMAIRE**

# **INTRODUCTION GENERALE**

1

## **CHAPITRE I : Les procédés membranaires et l'industrie**

<b>Agroalimentaire</b>	4
I.1. Introduction	5
I.2 Les procédés membranaires	5
<b>I.2.1. Les procédés baromembranaires</b>	6
I.2.1.1. La microfiltration	7
I.2.1.2. L'ultrafiltration	8
I.2.1.3. La nanofiltration	10
I.2.1.4. L'osmose inverse	11
I.2.1.5. La pervaporation	13
I.2.1.6 La distillation membranaire	14
I.2.1.7 La distillation osmotique	14
I.2.2. Facteurs limitants	14
I.2.2.1. Le colmatage	15
I.2.2.2. La polarisation de concentration	15
I.2.3. Les procédés électromembranaires	15
I.2.3.1. Principe de l'électrodialyse	15
I.2.3.2. Caractéristiques d'une membrane d'électrodialyse	16
I.2.3.3. Equation du transport membranaire	18
I.2.3.4. Limites de la technique	18
I.2.4. Régénération et nettoyage des membranes	19
I.2.4.1. Types de nettoyage	19
I.2.4.2. Solutions de nettoyage	19
I.2.4.3. La désinfection	20
I.3. Application des procédés membranaires dans l'industrie agroalimentaire	20
<b>CHAPITRE II. L'industrie des jus</b>	24
II.1.Introduction	25
II.2. Application des procédés membranaires dans l'industrie des jus	26
II.3. Les agrumes	29

II.3.1. Synthèse bibliographique des agrumes	30
II.3.1.1. Les genres d'agrumes et leurs espèces	30
II.3.1.2. Histoire des agrumes	31
II.3.1.3. Anatomie des agrumes	32
II.3.1.4. Caractéristiques des principales variétés d'agrumes	33
II.3.2. L'agrumiculture en Algérie	39
II.3.2.1. Histoire	39
II.3.2.2. Superficie des agrumes	39
II.3.2.3 Répartition variétale	40
II.3.3. Les oranges et leur jus	41
II.3.3.1. Procédés d'extraction du jus d'orange	41
II.3.3.2. Pasteurisation	42
II.3.3.3. Conditionnement	42
II.3.3.4. Concentration	42
II.3.3.5. Composition chimique du jus d'orange	43
II.3.4. Application des procédés membranaires dans l'industrie de jus d'agrumes	48
<b>CHAPITRE III. Partie expérimentale</b>	<b>52</b>
III.1. But du travail	53
III.2. Echantillonnage	54
III.3. Dispositifs expérimentaux	54
III.3.1 L'ultrafiltration	54
III.3.2. L'électrodialyse	55
III.4. Membranes	57
III.4.1. Membranes d'ultrafiltration	57
III.4.2. Membranes d'électrodialyse	58
III.5. Nettoyage et désinfection	58
III.6. Analyses	59
III.6.1. Dosage de l'acidité titrable	59
III.6.2. Dosage des sucres	60
III.6.2.1. Les sucres libres	60

III.6.2.2. Le glucose total	60
III.6.2.3 Le saccharose	
III.6.3. Mesure de la viscosité	61
III.6.4. Mesure par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	62
<b>CHAPITRE IV. Résultats et discussions</b>	63
IV.1. Traitement d'un jus d'orange par ultrafiltration	64
IV.1.1. Jus d'orange reconstitué	64
IV.1.2. Jus d'orange frais	70
IV.1.3. Conclusion	75
IV.2. Traitement d'un jus de citron	76
IV.2.1. Désacidification par ultrafiltration	76
IV.2.2. Désacidification par électrodialyse	77
IV.2.1.1. Solution de rinçage non acide	77
IV.2.1.2. Solution de rinçage acidifiant	79
IV.2.2.3. Influence de la solution de rinçage sur le taux de désacidification	82
IV.2.1.4. Colmatage des membranes	83
IV.2.3. Conclusion	87
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	88
<b><i>BIBLIOGRAPHIE</i></b>	90

## **INTRODUCTION GENERALE :**



L'effet bénéfique pour la santé d'une consommation de fruits et par suite de leur jus est l'un des points importants qui ressort des études épidémiologiques de ces dernières années [1,2].

Ces produits végétaux exerceraient leurs effets par le biais de la fraction non énergétique : fibres, minéraux, micronutriments. Ils peuvent être considérés de ce fait comme des aliments fonctionnels, mais avec une très grande diversité d'impacts au niveau de la sphère digestive, du foie et de la circulation sanguine. Ils contribuent significativement à la fourniture de minéraux et micronutriments et ils jouent un rôle clé dans la protection antioxydante [3]. Ils ont également d'autres effets spécifiques par leur pouvoir alcalinisant et leur richesse en phytomicronutriments variés [4-7].

A travers les âges, l'homme a appris à récolter, conserver et surtout transformer les aliments qu'il fait pousser. Il a mis au point différents procédés pour les conserver ou pour améliorer leurs caractéristiques, diminuant ou augmentant ainsi parfois leur valeur nutritionnelle. La consommation de fruits comme les agrumes est l'un de ces exemples.

Au début, il les consomme en tant que fruits frais durant la saison. Plus tard, il apprit à en faire des jus qu'il consomme immédiatement avant qu'ils se dégradent. Ensuite, à l'échelle industrielle, l'évolution de ses connaissances en matière de production de fruits, de transformation et de stockage, lui a permis de les déguster toute l'année. Cependant, la qualité de ces jus est directement influencée par les méthodes de fabrications souvent archaïques. La modernisation des industries agroalimentaires qui introduisent de nouveaux procédés tels que les techniques membranaires, est le seul moyen d'assurer une production de jus de bonne qualité à un coût réduit.

Aujourd'hui, le marché des jus de fruits est en pleine expansion et la concurrence est très importante. Les consommateurs sont plus exigeants et demandent une qualité de jus qui se rapproche le plus possible de celui qui est fraîchement pressé. L'apparence du jus, son goût, sa texture et sa valeur nutritionnelle sont autant de labels de qualité à respecter. Si la filtration frontale traditionnelle est toujours présente dans le secteur, les procédés de séparation sur membranes occupent une place de plus en plus importante de par les avantages qu'ils offrent au niveau de la reproductibilité des résultats, de la réduction des coûts et de la technologie peu encombrante. Les technologies à membranes permettent également la concentration des jus sans contrainte thermique et à l'avenir probablement leur pasteurisation à froid.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de ces techniques sur l'élimination des sucres et des acides à partir de jus d'orange frais et reconstitués issus de l'unité NCA de Rouiba et de jus de citron frais.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à présenter brièvement les techniques membranaires appliquées à l'industrie agroalimentaire.

Dans le second chapitre, nous nous sommes intéressés à l'industrie des jus d'agrumes. Nous avons donné une vue générale sur les agrumes et les oranges en particulier. Ensuite, les applications les plus importantes des procédés membranaires dans le traitement des jus d'agrumes ont été présentées.

Dans le troisième chapitre, nous avons décrit les cellules d'ultrafiltration et d'électrodialyse que nous avons utilisées, ainsi que les principales caractéristiques des membranes.

Enfin, dans le quatrième chapitre, les résultats obtenus lors des traitements des jus par ultrafiltration et électrodialyse sont présentés et discutés.

**CHAPITRE I :**  
**Les procédés membranaires et l'industrie agroalimentaire**

## **I.1. Introduction :**

L'industrie agro-alimentaire est relative à l'élaboration, à la transformation et au conditionnement des produits d'origine principalement agricole destinés à la consommation humaine et animale. Elle est à la fois un secteur traditionnel s'appuyant sur un savoir-faire historique et d'une industrie de pointe faisant appel à des technologies nouvelles. Parmi ces technologies nouvelles, les techniques de séparation par membranes répondent aux nouvelles préoccupations d'économies d'énergie et de matières premières, en couplant dépollution et valorisation. De ce fait, elles sont utilisées très fréquemment dans les divers secteurs de l'industrie agro-alimentaire comme la concentration de produits, la stérilisation, la clarification, la désacidification ou la désalcoolisation des boissons ainsi que le traitement des effluents (dépollution, récupération et valorisation des sous produits). Ces techniques sont utilisées seules, couplées entre elles ou avec des procédés conventionnels.

Cependant, quelques problèmes se posent encore. En effet en pratique, l'usage de ces techniques peut se voir limité en raison de la stabilité chimique restreinte des membranes mises en œuvre vis-à-vis des fluides à traiter. De plus, des problèmes importants résident dans les phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration de la membrane. Ce sont les principaux inconvénients qui limitent l'extension de ces techniques membranaires.

## **I.2. Les procédés membranaires :**

Une membrane est une barrière sélective de quelques centaines de nanomètre à quelques millimètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force motrice, va permettre ou empêcher le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare, la phase traversant la membrane est appelée perméat, tandis que celle retenue par la membrane est appelée rétentat.

La perméabilité des membranes a été mise en évidence dès le XVIII<sup>e</sup> siècle (Abbe Jean-Antoine Nollet, 1735). Elle correspond à l'ensemble des taux de perméabilités aux différentes substances contenues dans une solution. La force motrice provient de gradients de pression, de concentration, de potentiel électrique ou encore de température.

Le développement industriel des procédés membranaires ne date que des années 1960[8]. Cependant, nous allons nous intéresser uniquement aux principales techniques membranaires rencontrées dans l'industrie agro-alimentaire. Les procédés membranaires peuvent être classés

suivant la nature des membranes utilisées, selon la force motrice ou encore selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer.

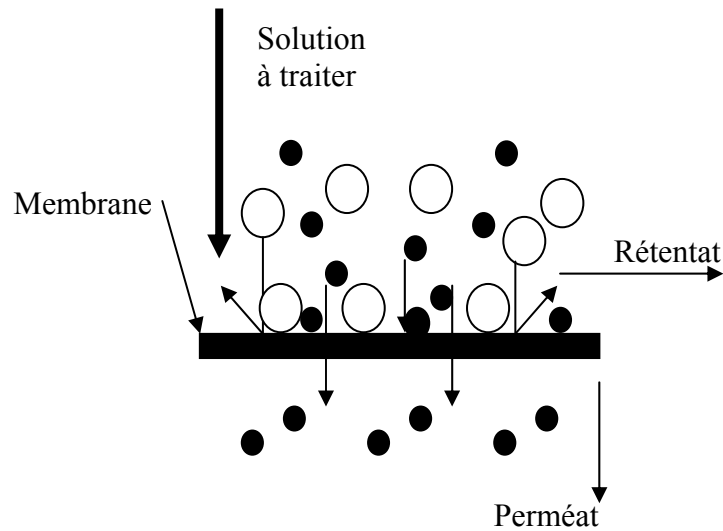
Nous avons choisi de présenter ces procédés en prenant comme critère de classification, la force motrice utilisée : les procédés baromembranaires, où la pression hydrostatique est la force motrice, et les procédés électromembranaires où on utilise une différence de potentiel électrique comme force motrice.

### **I.2.1. Les procédés baromembranaires :**

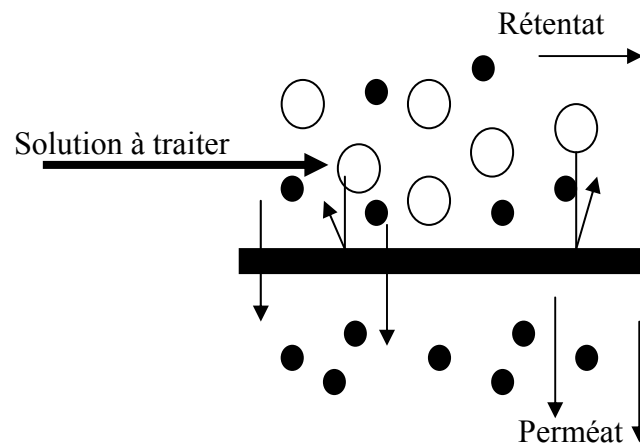
La microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) sont des techniques de séparation en phase liquide au moyen de membranes semi-perméables. Bien que ces techniques soient très voisines, il est possible de différencier leur mécanisme. La MF, l'UF et dans une moindre mesure la NF peuvent être considérées comme un tamisage moléculaire (effet tamis), dans le cas de l'osmose inverse le mouvement des molécules à travers la membrane est dû au phénomène de solubilisation-diffusion.

Dans le cas de la pervaporation et la distillation membranaire, une différence de température de part et d'autre de la membrane induit la présence d'une phase vapeur. De même pour la distillation osmotique, un gradient de potentiel chimique donne lieu à l'existence d'un gradient de pression qui induit le transfert d'eau en phase vapeur.

Ces différentes techniques sont mises en œuvre en mode tangentiel, alors que lors d'une filtration classique, en mode frontal (Figure I.1a), la suspension à traiter est amenée perpendiculairement à la surface de la membrane. Dans ce dernier cas, une accumulation de matière se produit et forme une couche qui diminue la porosité et, par la même le débit de filtration [9]. Afin d'éviter ce genre de problèmes, la filtration tangentielle apparaît comme une alternative (Figure I.1b). Au fur et à mesure de son passage, le perméat, composé du fluide et des solutés s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le rétentat contenant les particules et solutés de taille supérieure au diamètre des pores est récupéré en sortie. Le débit du flux d'alimentation crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant.



**Figure I.1a** : Filtration en mode frontal.



**Figure I.1b** : Filtration en mode tangential.

### I.2.1.1. La microfiltration :

La microfiltration traite des suspensions et non des solutions. Elle consiste à éliminer les espèces ou particules dont la taille se situe généralement entre 0.2 et 10 $\mu$ m.

Les pressions appliquées sont comprises entre 0.1 et 5 bars [10]. Les membranes utilisées sont poreuses avec des diamètres de pore de 0.1 à 10  $\mu$ m généralement en polyamide ou en polypropylène ou encore inorganiques en oxydes métalliques ou céramiques. La membrane est

caractérisée par son pouvoir d'arrêt absolu ou diamètre nominal moyen qui est le diamètre de la plus grosse particule sphérique indéformable capable de la traverser dans des conditions normalisées [11].

#### **I.2.1.2. L'ultrafiltration :**

L'ultrafiltration est employée pour séparer les matières dissoutes, concentrer des solutions macromoléculaires ou des émulsions en ne laissant passer à travers la membrane que le solvant et les solutés de faible masse molaire dont la taille varie entre 10 et 100 nm, la pression appliquée en amont de la membrane est comprise entre 0.5 et 9 bars [10]. Les membranes utilisées sont des membranes poreuses de diamètre de pores 1 à 100 nm, en polysulfone (PS), polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou minérales en alumine  $Al_2O_3$  ou en carbone, ou de type composite (Zircone  $ZrO_2$  sur support carbone macroporeux ou sur alumine, ou oxyde de titane  $TiO_2$  sur alumine.)

Dans le cas de l'ultrafiltration, les membranes sont caractérisées vis à vis des fluides à traiter par leur sélectivité et leur flux.

##### **a) Sélectivité :**

En ultrafiltration le seuil de coupure (SC) ou point de coupure, est défini par la masse molaire de la plus petite macromolécule arrêtée par la membrane (à 90 ou 95 % selon les fabricants) dans des conditions données. Dans le cas des macromolécules, l'unité de la masse molaire utilisée est le dalton, tel que  $1Da = 1 \text{ g/mol}$ .

Pour une séparation donnée, la membrane d'ultrafiltration est caractérisée par une courbe de rétention où le taux de rétention ou de rejet (TR) est porté en fonction de la masse molaire du soluté retenu (Figure I.2). Les molécules ont des formes variées et ne s'assimilent pas à des sphères de sorte qu'il est possible que des espèces de masse moléculaire inférieure au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masse moléculaire supérieure la traversent. De plus, les membranes comportent des pores non cylindriques dont les diamètres équivalents se répartissent suivant une distribution plus au moins large [10]. De se fait, on préfère parler de zone de coupure de la membrane, c'est à dire que la membrane retient partiellement les molécules dont la masse molaire est comprise entre deux valeurs définis.

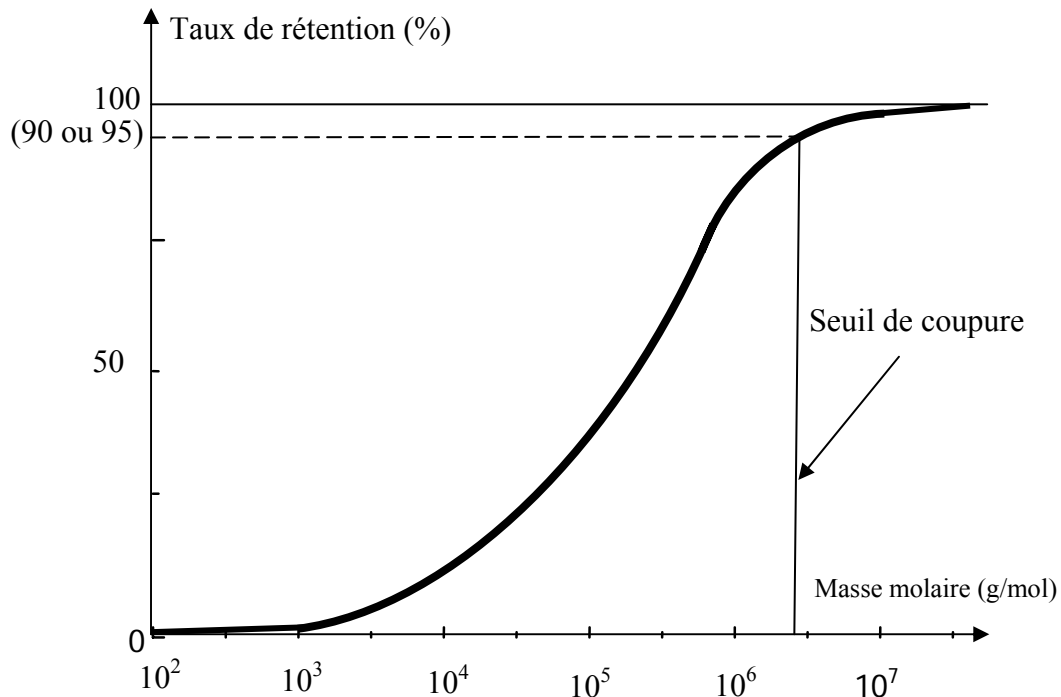
Pour un soluté donné, le taux de rétention est donné par la relation suivante :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (I.1)$$

Où :

$C_0$  : concentration de soluté dans le fluide à traiter.

$C_p$  : concentration de soluté dans le perméat.



**Figure I.2 :** *Courbe de rétention .*

**b) Flux :**

Le transfert de masse à travers la membrane peut être décrit par un mécanisme capillaire. Ce mécanisme se base sur le modèle du tamis moléculaire qui suppose la membrane comme étant une masse poreuse constituée de capillaires ou de canaux cylindriques droits qui en fonction de leur dimension arrêtent ou permettent le passage de certaines molécules. Le flux de perméation est exprimé par la loi de Poiseuille :

$$J = \frac{N\pi r^4}{8\mu} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta X} \quad (I.2)$$

J : flux de perméat ( $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )

N : nombre de pores par unité de surface

r : rayon moyen (m)

$\mu$  : Viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

$\Delta P$  : pression transmembranaire (bar)

$\Delta X$  : épaisseur de la membrane (m)

Le flux d'un fluide à travers la membrane est exprimé usuellement en  $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  ou en  $\text{m.s}^{-1}$  (avec  $1 \text{ m.s}^{-1} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ).

Le flux de solvant pur est décrit par la loi de Darcy :



$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_M} = L_p \cdot \Delta p \quad (I.3)$$

$\Delta p$  : pression transmembranaire.

$\mu$  : Viscosité dynamique du solvant.

$R_M$  : résistance intrinsèque de la membrane.

$L_p$  : perméabilité hydraulique de la membrane.

En effet, la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont les trois principaux critères de succès d'une membrane.

### I.2.1.3. La nanofiltration :

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, elle a été décrite sous le vocable d'hyperfiltration et se trouve englobée avec l'osmose inverse. Actuellement, elle est considérée comme une technique à part entière. Elle permet la séparation de composés dont la taille est de l'ordre du nanomètre. La pression appliquée se situe entre 4 et 20 bars [10]. Les membranes utilisées en nanofiltration, suivant leur nature organique ou minérale, sont à la limite entre les membranes poreuses et denses. Elles sont constituées de polymères ou d'oxydes métalliques et ont une structure asymétrique [12], cette structure est constituée de trois parties :

- Un support macroporeux offrant une bonne résistance mécanique.
- Une ou plusieurs couches intermédiaires, méso ou macroporeuses, qui assurent la liaison entre le support et la couche active.
- Une couche active d'épaisseur faible souvent inférieure au micron avec des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre, c'est dans cette couche que se produit la séparation par nanofiltration. Le pouvoir de séparation de la couche active peut être considéré comme la conséquence d'un effet de barrière sélective qui dépend de la taille des solutés, mais aussi, à des effets de charges électriques de surface découlant de la nature chimique des polymères dans le cas des membranes organiques. Pour les membranes minérales, les oxydes minéraux ont un caractère amphotère et changent de signe de la charge fixe selon le pH du milieu en contact.

De fait, que la taille des pores est de l'ordre de nanomètre, dans l'équation (II.3) décrivant le flux de solvant, il convient d'ajouter un terme lié à la pression osmotique d'autant plus important que la taille des pores diminue, ainsi, le flux est donné par :

$$J = L_p (\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (I.4)$$

$\Delta p$  : Pression transmembranaire.

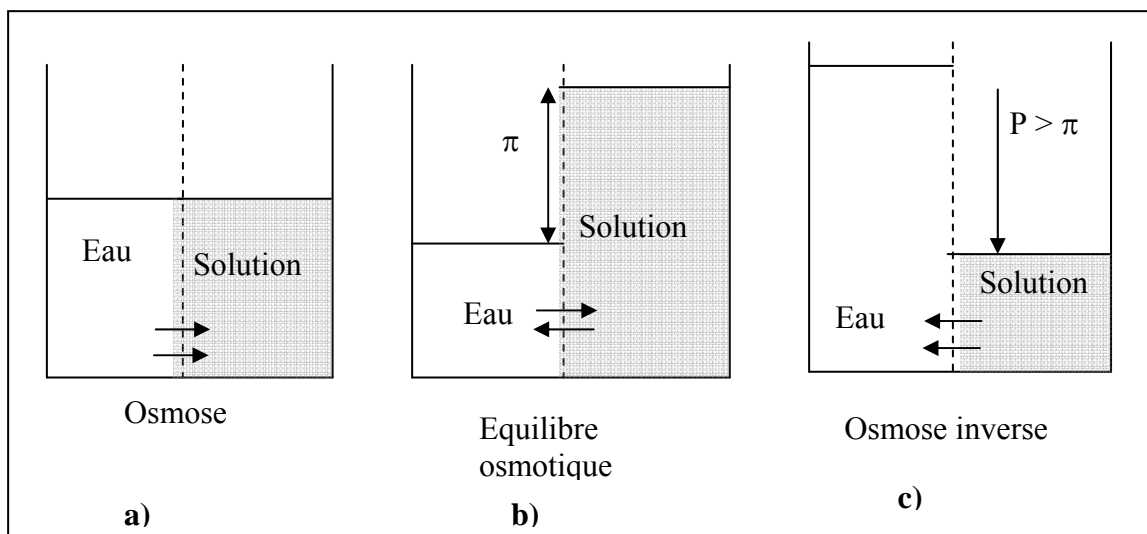
$\Delta \pi$  : Pression osmotique.

$L_p$ : Coefficient de perméabilité au solvant.

$\sigma$  : Coefficient de réflexion est un nombre sans dimension variant entre 0 et 1, caractéristique du soluté considéré. Pour  $\sigma = 0$ , le transfert est de type convectif comme en ultrafiltration, alors que pour  $\sigma = 1$ , il est de type purement diffusif tel qu'en OI.

#### I.2.1.4. L'osmose inverse :

L'OI résulte d'une osmose naturelle, non seulement contrariée mais encore inversée par une pression mécanique supérieure à la pression osmotique de la solution traitée. On appelle osmose le transfert de solvant (l'eau le plus souvent des cas) à travers une membrane semi-perméable (laisse passer le solvant mais non le soluté) sous l'action d'un gradient de concentration entre deux compartiments (contenant deux solutions de concentration différentes). Le flux de solvant est dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée (Figure I.3a). Si l'on essaie d'empêcher ce flux, en appliquant une pression sur la solution concentrée, le flux diminue, au moment où la pression appliquée est telle que le flux de solvant s'annule ; c'est la pression osmotique (Figure I.3b). Une augmentation de la pression au-delà de la pression osmotique se traduit par un flux en sens inverse du flux osmotique, c'est-à-dire de la solution concentrée vers la solution diluée : c'est le phénomène d'osmose inverse (OI) (Figure I.3c).



**Figure I.3 :** Phénomène de l'osmose inverse

Les membranes utilisées en OI sont des membranes organiques denses où les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur sélectivité résulte d'un mécanisme de solubilisation-diffusion (seuls les substances solubles dans la membrane sont susceptibles de la traverser) [13]. Les pressions appliquées sont comprises entre 20 et 80 bars [10]. La pression osmotique peut être calculée en première approximation en assimilant le comportement des molécules du soluté à celle de molécules gazeuses.

Dans le cas d'une solution diluée, la loi des gaz parfaits (Van't Hoff, 1887) [14] peut être appliquée. Elle exprime que la pression osmotique  $\pi$  exercée par le soluté est égale à la pression que ce corps aurait exercé à l'état gazeux parfait dans le même volume  $V$  et à la même température  $T$  :

$$\pi.V = N_j.R.T \quad (I.5)$$

$N_j$  : nombre de moles de soluté  $j$ .

$R$  : constante des gaz parfaits.

$T$  : température absolue.

Si le soluté est dissocié en  $i$  ions, la pression osmotique est  $i$  fois supérieure. En notant que :

$$C_j = \frac{N_j}{V} \quad (I.6)$$

Tel que  $C_j$  représente la concentration du soluté  $j$ .

On aura :

$$\pi = i.C_j.R.T \quad (I.7)$$

Dans le cas de l'OI, le flux de solvant à travers la membrane est de la forme :

$$J = A_p (\Delta p - \Delta \pi) \quad (I.8)$$

$A_p$  : perméabilité au solvant

$\Delta p$  : pression transmembranaire

$\Delta \pi$  : Différences des pressions osmotiques régnant sur les deux cotés de la membrane.

### **I.2.1.5. La pervaporation :**

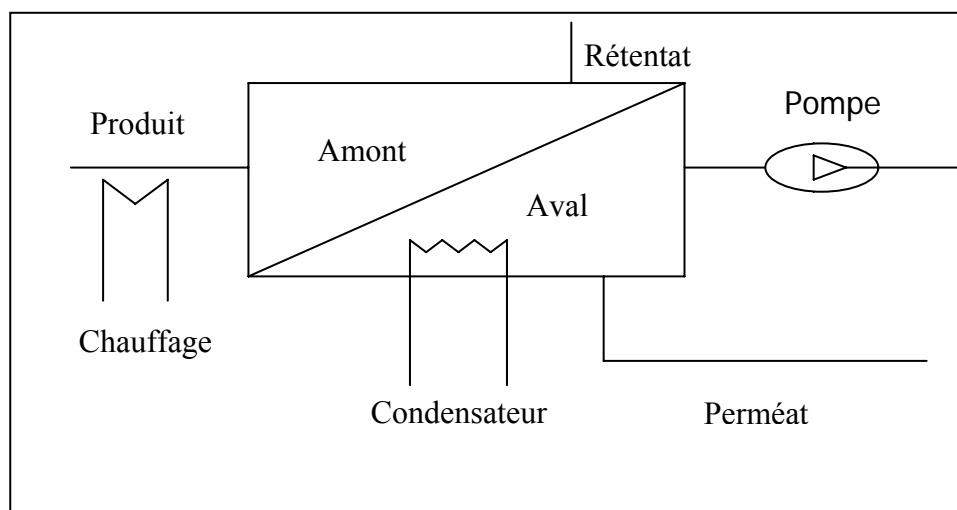
Le vocable de pervaporation a été évoqué pour la première fois par Kober en 1917 [13]. La pervaporation est un procédé de séparation liquide-vapeur. C'est une séparation des constituants d'un mélange liquide homogène par passage à travers une membrane à perméabilité sélective sous l'action d'un gradient de pression dont le perméat est vaporisé et qui est appelé pervaporat. Une face de la membrane (face amont) est au contact d'un mélange liquide (rétentat) et l'autre face (face aval)

est au contact d'une phase vapeur (perméat vapeur). Le perméat vapeur est ensuite collecté après condensation sur une paroi froide.

L'évaporation des constituants ayant traversés la membrane est obtenue soit en maintenant sous vides la face aval, soit en balayant cette face par un gaz vecteur (air, azote).

Les membranes utilisées sont asymétriques généralement de types composites. Pour réduire l'épaisseur de la couche active qui est une couche dense, elle est soutenue par un support macroporeux de porosité croissante de l'amont vers l'aval de la membrane. Le type de membrane utilisée dépend du produit à traiter. Pour l'élimination de l'eau (composé polaire) d'un milieu riche en composés organiques (alcool, cétone...), on utilise des membranes de type hydrophile tels des films cellulosiques ou polyamidinique.

D'autre part les membranes hydrophobes (silicone, polyéthylène) sont employées pour l'élimination de composants organiques. La pervaporation peut être représentée par la Figure I.4.

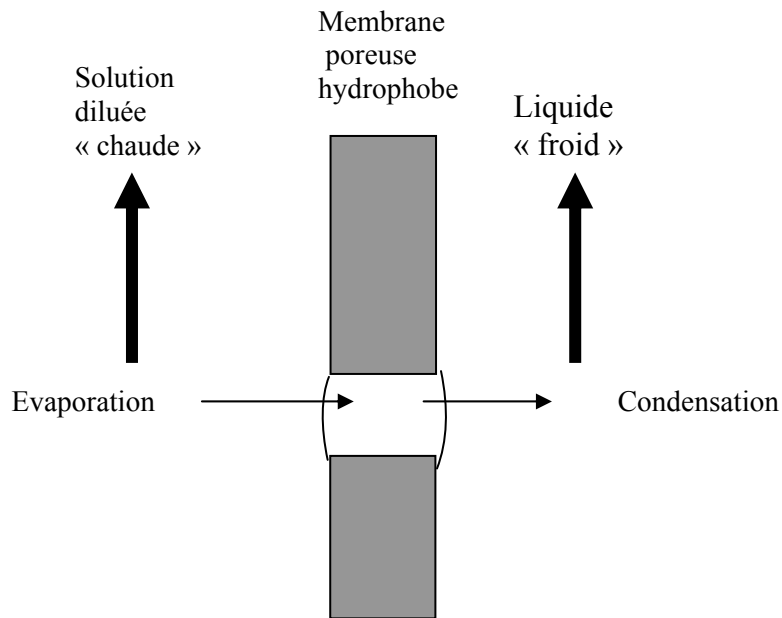


**Figure I.4 :** *Schéma d'un module de Pervaporation*

#### **I.2.1.6. La distillation membranaire :**

La distillation membranaire [15], consiste à faire circuler de part et d'autre d'une barrière poreuse hydrophobe une solution très diluée qu'on veut concentrer et un autre liquide de température plus faible. Le gradient thermique créé induisant une différence de pression de vapeur saturante, il y aura évaporation du côté de la solution, ensuite, transport des molécules d'eau en phase vapeur au travers des pores, qui subissent une condensation du côté basse température.

(Figure I.5).



**Figure I.5 :** Schéma de la distillation membranaire [16].

### **I.2.1.7. La distillation osmotique :**

L'idée de la distillation osmotique [17] ou évaporation osmotique [18] ou encore appelé extraction par membrane gazeuse [19] est de faire circuler tangentielle à la membrane poreuse hydrophobe une solution saline fortement concentrée. La différence entre les potentiels chimiques de l'eau et des composés volatils de part et d'autre de la membrane crée un gradient de pression partielle en vapeur d'eau induisant un transfert de molécules d'eau sous formes vapeur au sein des pores vers le compartiment aval[20].

### **I.2.2. Facteurs limitants :**

Comme nous l'avons précisé, deux phénomènes principaux limitent le transfert de matière à travers les membranes, à savoir le colmatage et la polarisation de concentration.

#### **I.2.2.1. Le colmatage :**

Les petites particules et les macromolécules peuvent être retenues à l'intérieur de la membrane et bloquer certains pores. Elles sont adsorbées sur la surface externe des micropores et s'y déposent en formant un gel ou un dépôt.

### **I.2.2.2. La polarisation de concentration :**

Ce phénomène résulte de l'accumulation massive des composés retenus au voisinage de la membrane provenant de leur entraînement par le flux de perméat. La polarisation est d'autant plus intense que :

- Le flux de perméat est important.
- Les composés retenus par la membrane rétrodiffusent moins vite au sein du rétentat.

Cette surconcentration se traduit par une augmentation de la viscosité au voisinage de la membrane et donc à une diminution du flux de perméat (MF, UF et NF). De même cette surconcentration engendre une forte augmentation de la pression osmotique et donc une diminution de flux membranaire en OI.

Le choix des conditions de travail permet de minimiser ces deux problèmes. Une augmentation du débit d'alimentation se traduit par une augmentation de la vitesse de passage de la solution vers la membrane, et donc une réduction de l'effet de polarisation, de plus, la réduction de la vitesse de filtration (ou vitesse de perméation) réduit les risques de colmatage, ce qui amène à opérer à plus faibles pressions transmembranaires. Une élévation de la température entraîne une diminution de la viscosité.

### **I.2.3. Les procédés électromembranaires :**

#### **I.2.3.1. Principe de l'électrodialyse :**

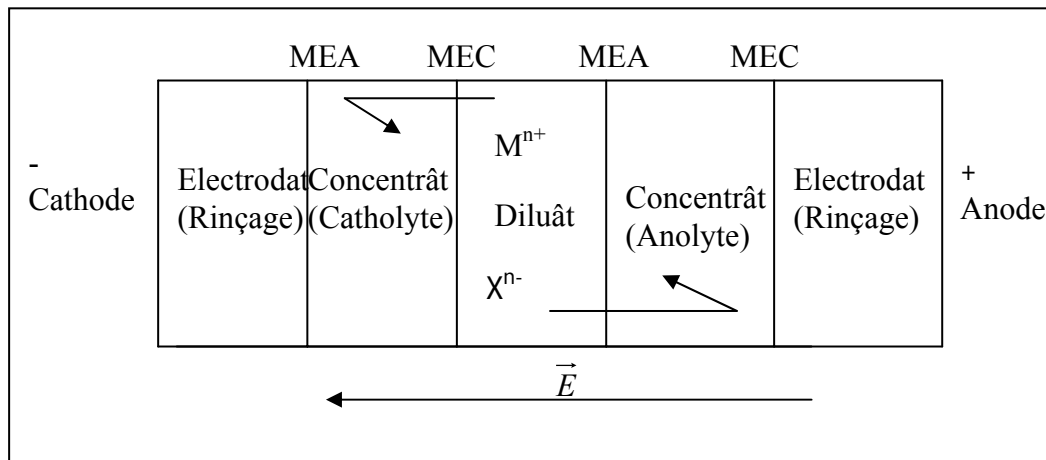
Les procédés électromembranaires sont des procédés membranaires dont la force de transfert est une différence de potentiel électrique [21-23]. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable par diffusion, la force motrice étant un gradient de concentration.

Les solutés dissous diffusent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane [8].

L'électrodialyse est une technique de séparation sélective des espèces dissoutes ionisées dans une solution par migration des ions à travers une membrane sous l'action d'un champ électrique.

Les membranes mises en jeu sont des membranes organiques denses fonctionnalisées appelées membranes échangeuses d'ion (MEI) ou membranes perméables aux ions (MPI). Elles sont sélectives les unes aux cations et imperméables aux anions, c'est les membranes échangeuses de cations (MEC) ou membranes perméables aux cations (MPC), les autres se comportent de manière inverse et représentent les membranes échangeuses d'anions (MEA) ou membranes perméables aux anions (MPA). Ces membranes sont placées alternativement entre deux

compartiments qu'elles séparent, un compartiment central de dilution et un compartiment de concentration. Aux extrémités sont logées les électrodes (Figure I.6) [24].



**Figure I.6 :** Schéma de l'électrodialyse.

On distingue deux types de membranes, les membranes homogènes et les membranes hétérogènes. Les premières, ont une composition tout à fait analogue à celle des résines échangeuses d'ions, alors que les secondes sont fabriquées à partir d'un mélange de résines échangeuses d'ions finement broyées et d'une solution de polymère.

Récemment, sont apparues les membranes bipolaires (MBP) constituées d'une face échangeuse de cations et d'une face échangeuse d'anions. Leur propriété essentielle est de dissocier l'eau sous l'effet d'un champ électrique et de produire un flux de protons à partir de la face échangeurs de cations et flux d'ions  $\text{OH}^-$  à partir de la face échangeuse d'anions.

### I.2.3.2. Caractéristiques d'une membrane d'électrodialyse :

Une membrane d'électrodialyse est caractérisée par :

#### a) Permsélectivité :

La sélectivité des membranes provient de groupes ioniques fixes (fonctionnels) sur les membranes dites co-ions, et des ions de signe opposé qui sont en solution dites contre-ions.

La permsélectivité décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration des contre-ions en empêchant celle des co-ions. La perméabilité de la membrane dépend essentiellement de sa capacité d'échange, c'est-à-dire de la concentration des ions fixés dans celle-ci. Elle est donnée par le nombre de sites ioniques fixés par gramme de membrane sèche ou par nombre de mole d'ions (d'équivalents) échangés par mètre carré de membrane. Elle peut être déterminée par titrage acido-basique.

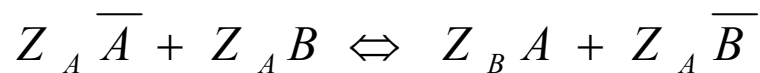
La sélectivité n'est jamais parfaite, elle dépend de la nature des ions mis en jeu et des conditions de travail.

La permsélectivité P, est définie par :

$$P = \frac{\bar{t} - t}{1 - t} \quad (\text{II.9})$$

Où  $\bar{t}$  et  $t$  sont respectivement les nombres de transport du contre-ion dans la membrane et dans la solution. La permsélectivité est comprise entre 0 et 1, une membrane est d'autant plus sélective que P se rapproche de 1, ce qui correspond à  $\bar{t} = 1$ .

Considérons une membrane échangeuse de cation (d'anion) dont les sites échangeurs sont occupés par les cations (anions) A. si l'on place cette membrane dans une solution contenant à la fois des cations (anions) A et des cations (anions) B, un équilibre d'échange va s'établir entre la membrane et la solution qui la baigne. Les cations (anions) A initialement présents dans la membrane sont partiellement remplacés les cations (anions) B suivant la réaction d'échange suivante :



Où  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$  représentent les cations (anions) dans la membrane et A et B les cations (anions) dans la solution.

La réaction d'échange peut être décrite par la constante d'équilibre appelée constante d'échange qui est donnée par l'expression thermodynamique suivante :

$$K = \frac{\bar{a}_A | Z_B | a_B | Z_A}{\bar{a}_B | Z_A | a_A | Z_B}$$

Où  $a$  et  $\bar{a}$  sont respectivement les activités de l'ion métallique dans la solution et dans la membrane.

### **b) Gonflement d'une membrane :**

Le gonflement des membranes est dû à la pénétration du solvant au réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane [25].



**c) Diffusion et autodiffusion :**

Si une membrane est placée entre deux solutions de concentrations différentes d'un même électrolyte, même en absence de courant électrique, les ions traversent la membrane, il y a diffusion ionique du milieu le plus concentré vers le plus dilué de manière à équilibrer les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane. Quand les concentrations sont identiques de part et d'autre de la membrane, on parle de flux d'auto-diffusion.

**d) Exclusion ionique et potentiel de Donnan :**

La perméabilité sélective à un seul type d'ion est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane, les co-ions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre avec les contre-ions de charges opposées mobiles en solution pour garantir la neutralité électrique de la membrane. Les ions libres en solution de même charge que celles des co-ions sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan [26]. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente : le potentiel de Donnan.

**e) Résistance électrique :**

La résistance électrique détermine le besoin en énergie électrique pour l'utilisation dans un procédé électromembranaire. De ce fait, elle doit être la plus petite possible de manière à ce que son utilisation n'entraîne pas une grande consommation d'énergie électrique. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation.

Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique dans des conditions déterminées (température, électrolyte, concentration, etc.).

**I-2-3-3 Equation du transport membranaire :**

Le transport membranaire est le plus souvent traité à partir de l'équation de Nernst-Planck [27]. Le flux d'une espèce  $i$  au cours d'un transfert à travers la membrane échangeuse d'ion représente la quantité de matière qui traverse perpendiculairement, à la vitesse  $v$ , une surface unité  $S$  d'une membrane échangeuse d'ions par unité de temps. Il peut être représenté par l'équation :

$$\Delta J_j = \frac{\Delta n}{S \Delta t} \quad (I.10)$$

$S$  : surface de la membrane

$\Delta n$  : la variation du nombre de mole de l'espèce  $i$  dans l'anolyte durant l'intervalle de temps  $\Delta t$ .

#### **I.2.3.4. Limites de la technique :**

Certaines contraintes techniques limitent les performances de l'électrodialyse en plus des imperfections de la sélectivité de la membrane. En effet, la séparation par membrane n'est pas déterminée uniquement par ces propriétés mais aussi par des paramètres opératoires. Une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur et provoque un échauffement important qui peut détériorer le matériel (cellule, membrane). Il existe une différence de potentiel limite associée à une intensité de courant limite ou densité de courant limite à ne pas dépasser. Essentiellement, le colmatage et la polarisation de concentration sont aussi les principaux inconvénients.

Le colmatage peut se produire à la surface ou à l'intérieur de la membrane par formation de dépôts organiques ou minéraux.

La polarisation de concentration est due à la variation de flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane par variation de son nombre de transport, cette variation se produit au voisinage de l'interface membranaire. Le nombre de transport du contre-ion dans la membrane est plus grand que celui en solution, ceci provoque une augmentation de la concentration du contre-ion du côté du concentrât et une diminution de sa concentration du côté dilué.

Il faut opérer à une densité de courant inférieure à celle de densité de courant limite pour éviter ces problèmes.

#### **I.2.4. Régénération et nettoyage des membranes :**

Le nettoyage et la désinfection sont des opérations fondamentales dans l'industrie agro-alimentaire où des normes sévères pour la sécurité alimentaire sont imposées [21]. Les membranes installées doivent être nettoyées tous les jours, dans la majorité des cas [29-31]. En fait quand le flux de perméation descend en dessous d'une valeur limite, il faut effectuer un nettoyage, et une désinfection afin d'éviter un développement bactérien.

##### **I.2.4.1. Types de nettoyage :**

Le nettoyage peut être :

**a) Physique :** il s'agit soit de réinjecter à contre courant du perméat ou de l'air comprimé, soit fermer le circuit du perméat tout en maintenant le régime normal dans le circuit du rétentat. Le perméat sous pression réalise un nettoyage par contre-pression sur la partie colmatée de la membrane.

**b) Chimique :** (Acide, base, chlore, détergent) il est le plus répandu. L'agent de nettoyage doit être efficace pour éliminer le colmatant et inoffensif vis à vis des membranes.

**c) Enzymatique :** il est utilisé lorsque le nettoyage chimique ne permet pas de restaurer totalement les performances des membranes, ou lorsque les réactifs chimiques risquent de détériorer la membrane.

#### **I.2.4.2. Solutions de nettoyage :**

Les solutions de nettoyage sont élaborées suivant la nature des colmatants et celle du matériau membranaire [29].

##### **a) Alcalins :**

Les plus utilisées sont des hydroxydes (soude et potasse), des carbonates, des bicarbonates et des phosphates. Les hydroxydes saponifient la matière grasse et hydrolysent les protéines. Ils peuvent être utilisés avec l'hypochlorite de sodium à  $\text{pH} > 11$  et  $T < 50^\circ\text{C}$ . Les carbonates agissent comme régulateurs de pH, alors que les phosphates, sont des dispersants qui solubilisent les carbonates et les protéines en émulsifiant les graisses.

##### **b) Acides :**

Les plus utilisés sont les acides nitrique et phosphorique. Ils solubilisent les précipités de sels minéraux. Leur efficacité est très limitée sur les dépôts organiques.

##### **c) Tensioactifs :**

Ils augmentent la mouillabilité de la surface filtrante et favorisent le contact entre l'agent de nettoyage et le dépôt.

##### **d) Enzymes :**

Elles sont utilisées généralement pour les membranes en acétate de cellulose (contraintes de pH et de température). Elles sont efficaces mais leur action est lente.

#### **I.2.4.3. La désinfection :**

La désinfection utilise des bactéricides, fongicides et virucides, qui sont adaptés aux micro-organismes à détruire. Les désinfectants les plus utilisés sont les oxydants halogénés et oxygénés (eau de Javel, eau oxygénée et acide peracétique). Cependant, il faut vérifier la sensibilité des matériaux membranaires vis à vis du désinfectant. Pour les membranes minérales, on peut faire une stérilisation par vapeur ou par l'eau surchauffée (températures élevées).

Les opérations, de nettoyage et de désinfection, sont précédées d'une étape de rinçage à l'eau pour éliminer le fluide restant de la filtration (dans la membrane et dans l'installation). Un rinçage final après les différents nettoyages est effectué pour éliminer toute trace des agents de nettoyage.

### **I.3. Applications des procédés membranaires dans l'industrie agro-alimentaire :**

L'intérêt pour les procédés membranaires ne cesse de croître dans l'industrie agro-alimentaire. Ils représentent une alternative intéressante aux procédés traditionnels. Parmi, les multiples applications possibles des procédés membranaires dans l'industrie agro-alimentaire, on retrouve celle de l'industrie des jus où ces procédés occupent une place très intéressante. D'autres domaines agroalimentaires utilisent aussi les membranes, nous allons en donner un léger aperçu.

L'industrie laitière, est sans doute, la filière qui a eu la part la plus importante d'applications, et qui est à l'origine de la plupart de développements des applications de technologies membranaires en industrie agroalimentaire. De nombreux travaux ont eu lieu dans ce sens, parmi lesquels, l'épuration bactérienne du lait. Les micro-organismes contaminent le lait en altérant sa composition chimique, le lactose est transformé en acide lactique et les protéines sont hydrolysées en peptides et acides aminés. Le traitement du lait par microfiltration a permis la réduction de ces micro-organismes en assurant la perméation des autres constituants [32,33]. La concentration et la purification de la caséine, qui est la principale protéine du lait, par microfiltration où un concentré protéique est transformé en produits fromagers [34,35].

Les effluents de l'industrie laitière préoccupent le monde industriel et scientifique en raison de considérations liées tant au respect de l'environnement qu'à l'évolution des réglementations et à la consommation de l'eau et de produits chimiques [36]. Le plus important des effluents est le lactosérum, qui est le coproduit de transformation du lait en fromage ou en caséine. Jusqu'à la fin des années 60, il est considéré comme un déchet. La DBO<sub>5</sub> du lactosérum est de 30 à 50 g/l étant très élevée [36].

Le traitement du lactosérum par procédés membranaires permet d'une part de réduire sa charge polluante et d'autre part la valorisation de produits qui peuvent être recyclés dans la chaîne de traitement, soit vendus comme matière première à d'autres industries (le lactosérum contient environ 65 g d'extrait sec par litre dont 70 à 80 % est du lactose, 9 % des protéines soit environ 6 g/l qui correspond à 20 % des protéines du lait, et des minéraux 8 à 20 % [36]). De nombreux travaux ont été effectués, clarification-délépation par microfiltration [37,38], et fractionnement de lactosérum en ses protéines individuelles par microfiltration [39]. L'utilisation de l'ultrafiltration dans l'industrie laitière a permis de séparer les différents constituants du lactosérum, en éliminant sélectivement des petites molécules (eau, sels et lactose principalement) et donc de concentrer les

protéines : les grosses micelles de caséine, qui sont utilisées dans la fabrication du fromage (lactosérum).

La forte minéralisation du lactosérum (8 à 20 %) est à l'origine de nombreuses difficultés lors de sa transformation. La déminéralisation par électrodialyse est largement utilisée [11]. Récemment, la sélectivité des membranes de nanofiltration ouvre de nombreuses perspectives de concentration et de déminéralisation sélective et simultanée, les ions monovalents sont éliminés dans le perméat, alors que les ions multivalents et les molécules organiques sont retenus [40]. La préconcentration du lactosérum par osmose inverse permet d'économiser le coût de son transport vers les sites de transformation [41].

Le secteur de protéines végétales et animales est un secteur en expansion dans lequel les procédés membranaires servent d'une part à concentrer des macromolécules vis à vis de l'eau et de petites molécules, ce qui valorise des protéines qu'il n'est pas possible de récupérer par d'autres techniques [42]. D'autre part, le traitement des effluents, extraction et fractionnement des protéines où l'ultrafiltration et l'osmose inverse sont largement utilisés à l'exemple du traitement des effluents d'amidonnerie- glutennerie et de fermentation alcoolique de l'amidon dans l'industrie des céréales [38].

A l'exemple des autres secteurs industriels, l'industrie des ovo produits, où on distingue trois types de produits : le blanc, le jaune et l'œuf entier, les procédés membranaires ont été utilisés dans divers applications [38]. Parmi ces applications la concentration du blanc d'œuf par ultrafiltration [43,44], ou par osmose inverse est également économiquement intéressante [45,46].

L'une des remarquables applications des procédés membranaires dans la dépollution des effluents de l'industrie agroalimentaire qui se fait partout dans le monde, est le traitement du sang des abattoirs. Le sang, qui est régulièrement consommé par de nombreuses sociétés pastorales, en particulier d'Afrique, est hautement nutritif. Il est riche en protéines, il a une valeur biologique élevée et contient de nombreux autres nutriments. De plus, il est particulièrement riche en fer. Transformé et consommé, généralement sous la forme de saucisse, il est une bonne source de nutriments. De ce fait, des efforts sont accentués ces dernières années pour la valorisation de ce sang [42] pour la nutrition d'une part, et d'autre part, pour réduire sa charge polluante. Le sang rejeté à une  $DBO_5$  de 167 g/l, et donc représente une grande pollution. Après traitement par l'ultrafiltration, la  $DBO_5$  du perméat est réduite à 0.53 g/l qui est une réduction de 99.7 %, après osmose inverse la  $DBO_5$  résiduelle est de 85 mg/l soit une réduction de 99.95 % [47].

Dans l'industrie de brasserie, l'application de la microfiltration tangentielle pour la clarification et la stérilisation de la bière sont importantes [48-51]. De même, ces techniques membranaires peuvent trouver des applications valorisantes en œnologie. La clarification et la

stabilisation microbiologique des vins par microfiltration [52], et la stabilité tartrique par électrodialyse [53,54] sont de bons exemples de ces applications.

L'utilisation des procédés membranaires dans l'industrie sucrière se développe de jour en jour. En particulier depuis la commercialisation des membranes minérales [55]. Les deux principales applications de ces procédés sont la clarification et la décoloration. Le sucre roux de canne, par exemple, est constitué de 94 à 98.5 % de saccharose. Il comprend également des impuretés de diverses natures, principalement des polysaccharides et des colorants [56]. Les polysaccharides sont l'amidon et les gommages, ils proviennent de la canne. L'amidon est le polysaccharide le plus répandu dans l'industrie sucrière, alors que, les gommages incluent tous les composants qui peuvent être précipités dans une solution d'alcool à 75 % [57], c'est à dire, la cellulose et les hémicelluloses.

Les colorants sont constitués d'un mélange complexe de composés organiques d'origines multiples. On distingue les pigments naturels de la canne et les colorants issus du procédé de fabrication [58]. En raison de gênes que ces différentes impuretés représentent à la cristallisation du sucre, ils sont éliminés. Des travaux ont montré que les membranes de microfiltration clarifient bien mais décolorent peu et ne retiennent pas les polysaccharides. Par contre avec les membranes d'ultrafiltration, la clarification est pratiquement totale, la décoloration est supérieure à 45 % et surtout la rétention en polysaccharides très efficace [55]. D'autres travaux de clarification et de décoloration de sucre de canne ont été effectués par ultrafiltration [59]. Depuis plusieurs décennies, les ions des métaux alcalins sont soupçonnés d'être mélassesgéniques. Ils retiennent le sucre dans la mélasse, qui est un résidu sirupeux non cristallisable de la fabrication du sucre utilisé pour l'alimentation du bétail, en l'empêchant de se cristalliser en sucre blanc [60]. Plusieurs auteurs ont confirmé cet effet des ions alcalins et alcalino-terreux [58-64]. Pour cela, différentes méthodes sont employées pour l'élimination de ces ions, parmi lesquelles, les résines échangeuses d'ions, des adsorbants synthétiques, coagulants et procédés membranaires [65-71]. De se fait, l'application de l'électrodialyse pour la déminéralisation est efficace avec des conditions optimales de pH, de taux de déminéralisation et de densité de courant [60]. La décoloration et la déminéralisation directes des solutions sucrées sont aussi réalisées par nanofiltration [72].

Le développement des procédés membranaires ouvre de nouvelles voies d'utilisation dans les différents secteurs de l'industrie agro-alimentaire ci-dessus, et en réduisant le coût d'exploitation.

**CHAPITRE II :**  
**L'industrie des jus**

## II.1. Introduction :

Le marché des jus de fruits est en pleine expansion, il représente un enjeu économique considérable pour de nombreux pays. Toute fois, la demande s'oriente vers des jus de fruits de bonnes qualités sensorielles, nutritionnelles et surtout d'hygiène et de sécurité (toxicité alimentaire d'origine bactérienne), et vers des produits de plus en plus diversifiés aux qualités proche de celles des fruits frais. Longtemps artisanale, la fabrication des jus de fruits fut limitée à la période de production des fruits, à cause d'une altération rapide du jus. Il fallait donc trouver un processus permettant d'éviter la fermentation spontanée des jus et offrant ainsi la possibilité d'étaler la fabrication des jus de fruits tout au long de l'année. Grâce aux progrès réalisés en technologies de stockage et de transformation des fruits, les consommateurs sont à même profiter de la saveur et de la valeur nutritive complète de fruits à longueur de l'année. Les procédés traditionnels sont toujours présents dans l'industrie des jus, à savoir dans l'extraction, la stabilisation et la concentration, pour lesquels les aspects organoleptiques sont des critères déterminant dans le choix de ces procédés. Le potentiel des procédés membranaires est important. Face aux procédés traditionnels, ils sont souvent plus respectueux de la qualité des jus, et leur application permet d'améliorer la qualité des jus.

De plus, l'utilisation de ces procédés a induit une réduction importante du coût de production (énergie, eau, adjuvant de filtration, etc).

On entend par jus de fruit tous produits provenant de la pression de fruits sains et mûrs, ne contenant pas plus de 1° d'alcool et non additionné d'anhydride sulfureux, de sel, de sucre ni d'acide ascorbique [73].

De nombreux fruits peuvent être utilisés comme les pommes, les raisins, les agrumes et les fruits tropicaux.

Dans la fabrication industrielle de jus, après la préparation et le broyage des fruits, deux étapes majeures sont nécessaires pour l'obtention de jus. Tout d'abord, l'extraction, durant laquelle les jus bruts sont produits à partir des purées. La rupture des membranes cellulaires contenant le jus se fait par un procédé physique (pression ou température), mais également par un procédé biochimique (hydrolyse enzymatique). La centrifugation, la filtration sous vide ou encore la décantation sont également utilisés. Ensuite, une étape d'affinage qui assure la clarification des jus bruts. Cette étape élimine partiellement ou totalement les particules grossières et les colloïdes en suspension ainsi que des molécules en solution responsables de la turbidité des jus. Les composés qui troublent le jus ou qui peuvent provoquer la reprise du trouble sont les polysaccharides (pectine, amidon, gommés), les protéines, les composés phénoliques (ou tannins), les cations polyvalents



(Fer, Cuivre, Aluminium, Calcium), et les lipides [74]. Plusieurs procédés traditionnels sont utilisés pour la clarification, seuls ou combinés.

- Les particules de diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$ , sont éliminées par décantation.
- Les agrégats ou les débris cellulaires de taille inférieure sont éliminés par centrifugation ou par filtration.

Par contre, les molécules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm sont impossibles à séparer par ces seuls procédés. L'utilisation d'enzymes et d'adjuvant de filtration permet de résoudre ce problème, mais l'opération de montage et de démontage difficiles génèrent des problèmes de pollution et de revalorisation [75].

Une étape de pasteurisation qui vise à stabiliser les jus est généralement effectuée par un traitement thermique. Il vise à tuer les micro-organismes (bactéries pathogènes) et à inactiver les enzymes qui pourraient altérer le produit ou le rendre impropre à la consommation humaine. De plus, pour réduire le coût de transport, de conservation et de manipulation, une concentration est envisagée, traditionnellement, elle est faite par évaporation.

Cependant, le chauffage des jus de fruits en particulier lors de la pasteurisation ou la concentration est responsable de la dégradation du jus, notamment d'une partie d'acide ascorbique et de produits aromatiques qui sont sensibles à la température [76]. Des travaux de clarification, de pasteurisation et de concentration à froid par filtration tangentielle sur membranes sont faits, seuls ou souvent précédé d'un traitement enzymatique.

## **II.2. Applications des procédés membranaires dans l'industrie des jus :**

Les procédés membranaires sont utilisés pratiquement pour tous les jus de fruits. Notre principal intérêt est l'application de ces procédés membranaires dans l'industrie des jus d'agrumes, nous allons citer quelques exemples d'applications hors la filière des jus d'agrumes.

L'une des filières qui a su le mieux profiter des avantages qu'offrent les procédés membranaires est celle des jus de pomme. En fait, dans la bibliographie, la majorité des publications sont relatives aux traitements de jus de pomme.

La production mondiale de pommes est de 40 millions de tonnes pour les années 1992 et 1993, dont 5 millions ont été transformés en jus [77,78].

Dans la fabrication traditionnelle de jus de pomme, les fruits passent par plusieurs étapes jusqu'à arriver au jus commercialisé.

Après une sélection rigoureuse, les pommes sont acheminées à l'usine. Après le nettoyage dans un équipement de lavage où elles sont brossées pour enlever la terre et les surfaces endommagées, vient l'étape de broyage et pressage, où les pommes propres sont râpées en petits

cubes pour faciliter l'extraction du jus par pressurage dans de grosses pompes hydrauliques. Ces presses agissent comme éléments filtrants qui retiennent la pelure (peau) et les pépins.

Une étape de clarification intervient ensuite pour enlever les dernières matières solides du jus de pomme afin de le rendre limpide et éclatant. Une fois le jus clarifié, on effectue une pasteurisation par la chaleur afin d'éliminer tout micro-organisme nuisible et assurer une longue conservation. Finalement, le jus pasteurisé est mis dans les contenants étanches qui sont ensuite fermés hermétiquement.

Afin de réduire le coût de transport et de stockage, le jus est concentré pour servir ultérieurement à la fabrication de jus par ajout d'eau éliminée.

Lors de la clarification traditionnelle du jus de pomme, des enzymes sont ajoutées au fruit pressé afin de réduire sa viscosité et d'éliminer les éléments susceptibles de gêner la filtration. Ces enzymes sont généralement des pectinase, hémicellulases, amylases et des polyphénol oxydases. Après action des enzymes de 4 à 12 h à température ambiante, le collage assure la formation de complexes insolubles. Pour cela, une quantité définie de gélatine, bentonite, tanins ou de fibre de cellulose est ajoutée au jus. Après décantation de 8 à 20 h, ces complexes sont définitivement éliminés du surnageant par filtration. L'utilisation d'adjuvants de filtration est nécessaire, comme les terres diatomées ou kieselguhr, la perlite ou les fibres de cellulose, qui ont la propriété d'être très adsorbants [79-81]. L'utilisation des procédés membranaires est une alternative intéressante à l'utilisation d'adjuvants, elle permet de réduire considérablement la durée des opérations [82]. De plus, les jus obtenus sont plus clairs et plus brillants que ceux clarifiés par les méthodes conventionnelles [83]. Les techniques membranaires utilisées sont généralement la microfiltration et l'ultrafiltration. Le choix des processus appropriés pour la clarification est dicté par, un bon flux de perméat, un colmatage des membranes minimum et surtout d'une bonne qualité de jus, alors on a souvent recours à un prétraitement [84]. De ce fait, l'ultrafiltration est couplée à un traitement enzymatique [85,86] ou un prétraitement avec de la bentonite [84].

La concentration du jus de pomme clarifié, est faite conventionnellement par évaporation jusqu'à 70 ou 75° Brix à température entre 45 et 90°C [83] (Le degré Brix définit l'extrait sec soluble. Il est exprimé en pourcentage pondéral (g/100g de jus) de solides totaux, ou en terme de pourcentage du contenu en saccharose. Il est obtenu après une lecture directe de l'indice de réfraction du jus à une température de 20 °C, ou corrigé en fonction de 20 °C si la lecture a été faite à une température différente). Lors de l'évaporation de l'eau, les petites molécules volatiles de composés aromatiques sont entraînées par la vapeur d'eau avant même la concentration du jus [83]. Généralement, pour éviter ce genre de problèmes, le jus de pomme est chauffé dans un étage évaporateur à 80 °C, la vapeur contenant les arômes et les molécules volatiles une fois récupérée,

elle est concentrée par distillation en une solution riche en arômes. Le jus désaromatisé est ensuite clarifié et concentré. Une fois le jus concentré, on lui additionne la solution riche en arômes [78,87]. Certains composés sensibles à la chaleur se dégradent à l'exemple de l'acide ascorbique.

Les procédés membranaires donnent la possibilité de travailler à froid, ce qui permet d'éviter la chauffe. La concentration de jus de pomme par osmose inverse, même si les coûts d'investissement, de maintenance et de fonctionnement sont importants en osmose inverse. De plus, les concentrations atteintes ne dépassent pas 25° Brix, du fait de l'augmentation de la viscosité et de la pression osmotique de la solution avec la concentration, un jus de pomme à 15° Brix à une pression osmotique de 20 bars [88]. On peut réduire la viscosité par élévation de la température, mais celle-ci est limitée à 50 °C afin de préserver les qualités organoleptiques de jus. Toute fois, un concentré à 20-25° Brix obtenu par osmose inverse est un bon produit initial avant une concentration plus importante par évaporation.

La concentration du jus de pomme a aussi été effectuée par nanofiltration à faible pression 8 à 12 bars et à des températures de 25 à 35° C avec réduction de colmatage [89]. La nanofiltration a l'avantage d'une réduction importante en consommation d'énergie par rapport à l'osmose inverse, soit une réduction de 21% [90].

Les fruits de la passion sont utilisés pour la production de jus concentré utilisé dans différents produits alimentaires pour son arôme et sa saveur agréable. Ils subissent plusieurs opérations telles que : clarification, pasteurisation, désacidification et concentration. La microfiltration tangentielle est utilisée pour séparer le jus des fibres de la pulpe, et éliminer les micro-organismes afin d'obtenir un jus clarifié et stérile qui peut être concentré par procédés non thermiques, à savoir les procédés membranaires. Enfin de concentration, la pulpe pasteurisée est ajoutée au jus afin d'améliorer ses propriétés sensorielles [91]. De même, la microfiltration peut être utilisée, après action enzymatique, pour clarifier le jus. Des membranes céramiques de taille de pores de 0.2 µm sont utilisées après action partielle des pectinase et cellulase qui agissent sur les polysaccharides qui influent sur le flux de perméat [92]. En raison de leur acidité élevée, qui limite toute addition aux aliments en tant qu'ingrédient aromatique, l'aromatisation des boissons par exemple, les jus de la passion subissent une désacidification. Cette désacidification peut se faire par méthode conventionnelle par précipitation du citrate de calcium après ajout de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Cette dernière n'est pas recommandée à cause de dégagement de  $\text{CO}_2$ . L'utilisation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entraîne quelques problèmes de précipitation en fin de processus qui sont dus à l'augmentation de la concentration en calcium. De même, l'utilisation des résines échangeuses d'ions donne un jus désacidifié d'une qualité pauvre en ce qui concerne les caractéristiques organoleptiques. L'avantage d'utiliser l'électrodialyse avec

membranes homopolaires ou bipolaires, est un procédé en continu sans ajout de réactifs et avec un jus final d'acidité réduite, le pH passe de 2.9 à 4 et avec une de bonnes qualités organoleptiques [93,94]. La concentration de jus de la passion se fait par ultrafiltration jusqu'à 20° Brix, puis par évaporation jusqu'à 70° Brix [82].

L'un des fruits tropicaux à saveur unique, l'ananas produit un jus qui est stérilisé et clarifié par microfiltration avec prétraitement enzymatique. Le jus obtenu est stable microbiologiquement et sans changement des composants du fruit (sucre, acidité.) [95].

Les jus de Kiwi, eux aussi s'ils ne sont pas consommables directement, peuvent servir de bases à des préparations fruitées, des produits diététiques ou cosmétiques. Les procédés membranaires sont intéressants pour la production de ces jus. Après action du pectinase, le jus depecténé est clarifié par ultrafiltration, ensuite par distillation osmotique, le jus est concentré jusqu'à 60° Brix à 25 °C [96].

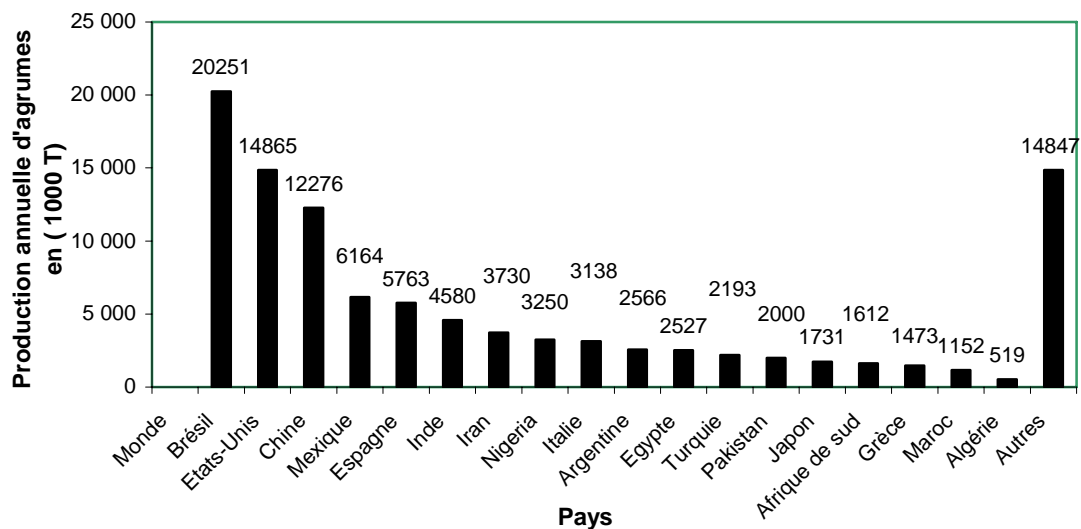
Plusieurs autres applications sont à signaler, parmi les quelles, la clarification et la concentration du jus de melon par procédés membranaires. Le jus de melon obtenu du fruit, est clarifié par microfiltration tangentielle, ensuite concentré par évaporation osmotique, pour obtenir un jus d'une qualité aussi bonne que celle du jus initial, excepté pour les caroténoïdes et les solides insolubles qui sont eux concentrés dans le rétentat [97].

### **II.3. Les agrumes :**

Les agrumes sont des fruits du climat chaud [98]. Ils font partie des fruits les plus appréciés. Leur production est très répandue autour du globe. Selon les données statistiques de la FAO, en 2004, plus de 140 pays produisaient des agrumes [99]. Les principaux producteurs sont le Brésil, les Etats-Unis et les pays du bassin méditerranéen (Figure II.1). La consommation d'agrumes à l'état frais et transformé, est très répandue dans le monde. Les exportations d'agrumes frais représentent environ 8 % de la production mondiale [99]. A l'intérieur du bassin méditerranéen, les agrumes sont essentiellement produits pour le marché frais, alors que le Brésil et les Etats-Unis, sont les deux leaders dans le secteur des agrumes transformés. Le commerce des agrumes occupe la deuxième place dans les échanges mondiaux de produits végétaux, juste après le raisin [100]. Bien que les oranges soient le principal représentant de cette catégorie, avec environ 70% des agrumes produits, elles occupent une place de choix dans la consommation d'agrumes du fait de ses remarquables qualités organoleptiques et nutritionnelles. Les avancées technologiques sont parmi les principales raisons qui expliquent l'expansion de la production, du commerce des agrumes et de ses co-produits. Ces améliorations technologiques ont permis d'accroître l'efficacité à tous les niveaux de la filière, présence d'agrumes de bonne qualité, et l'évolution des techniques de

transport et de stockage a garanti une disponibilité des fruits tout au long de l'année. Pour sa part, la technologie de transformation est en pleine expansion même si les techniques traditionnelles persistent toujours.

Dans ce sous chapitre nous allons donner un aperçu général sur les agrumes, leur histoire, les principaux agrumes, leur anatomie, les caractéristiques des principales variétés... Ensuite, une vue sur l'industrie de transformation des agrumes en jus, et la place qu'occupent les procédés nouveaux, à savoir les procédés membranaires, vis à vis des techniques conventionnelles.



**Figure II.1 :** Principaux pays producteurs d'agrumes en 2002  
d'après les sources de la FAO.

### II.3.1. Synthèse bibliographique des agrumes : (selon R. LOUSSERT [101])

#### II.3.1.1. Les genres d'agrumes et leurs espèces :

Le mot «agrumes» d'origine italienne, est un nom collectif pluriel, qui désigne les fruits comestibles et par extension, les arbres qui les portent, appartenant au genre *Citrus*. Les principaux agrumes cultivés pour la production de fruits sont : les orangers, les mandariniers, les clémentiniers, les citronniers et les pomelos (dont le fruit est mieux connu sous le nom de pamplemousse). Le terme orangeraias désigne non seulement les plantations d'orangers mais, par extension, toute plantation d'agrumes constituant le verger agrumicole.

La famille des *Rutacées*, à laquelle appartiennent les agrumes, comprend, entre autres, les trois genres suivants :

- Le genre *Poncirus*
- Le genre *Fortunella*
- Le genre *Citrus*.

Le genre *Poncirus* ne renferme qu'une seule espèce : le *Poncirus trifolita*. Cette espèce est essentiellement utilisée en agrumiculture comme porte-greffe ; ses fruits ne sont pas comestibles.

Le genre *Fortunella* comprend six espèces dont deux seulement font l'objet de quelques cultures ; il s'agit du *Fortunella japonica* et du *Fortunella margarita*. Les fruits pour les espèces du genre *Fortunella* sont connus sous le nom de Kumquats et servent à la fabrication de fruits confits. Le genre *Citrus*, est le genre le plus important. C'est au sein de ce genre que se rencontrent les principales espèces cultivées qui sont :

- Les orangers : *Citrus sinensis*
- Les mandariniers : *Citrus reticulata*
- Les clémentiniers : *Citrus clementina*
- Les citronniers : *Citrus limon*
- Les pomelos : *Citrus paradisi*
- Les cédratiers : *Citrus medica*
- Les bigaradiers : *Citrus aurantium*.

Il existe de nombreuses autres espèces de Citrus telles que : les *Citrus unshiu* (les *satsuma* cultivés pour leur précocité et d'aspect voisin de celui des mandariniers) ; les *Citrus aurantifolia* (limes, limettes, limonettes..., espèces proches des citrons mais de fruits généralement plus petits).

### **II.3.1.2. Histoire des agrumes :**

Les agrumes sont originaires des pays du sud-est asiatique où leur culture se confond avec l'histoire des civilisations anciennes de la chine, qui les cultiva d'abord pour leurs parfums, puis pour leurs fruits. C'est avec le rayonnement des civilisations chinoises et hindoues que leur culture commença à se propager, au cours du premier millénaire av. J-C, à l'ensemble des pays du sud-est asiatique : sud du japon et archipel de Malaisie.

Les cédratiers furent probablement, les premiers agrumes cultivés en Méditerranée à l'époque des Mèdes, au VII siècle av. J-C, ainsi que le prouvent certains écrits sur tablettes d'argile retrouvés en Mésopotamie. Plus tard, les savants grecs contemporains d'Alexandre le Grand (IV siècle av. J-C) vantent les vertus des fruits du cédratier, comme alors sous le nom de «pommes de Médie ».

A la fin de notre premier millénaire, le médecin et philosophe Avicenne mentionne dans ses écrits la présence du cédratier et du bigaradier en Perse. Mais ce n'est qu'aux alentours de l'an 1400, bien après le voyage de Marco Polo en chine (1287), que les Portugais introduisent l'oranger en Méditerranée.

C'est à partir du bassin méditerranéen que les agrumes furent diffusés dans le monde.

### **II.3.1.3. Anatomie des agrumes :**

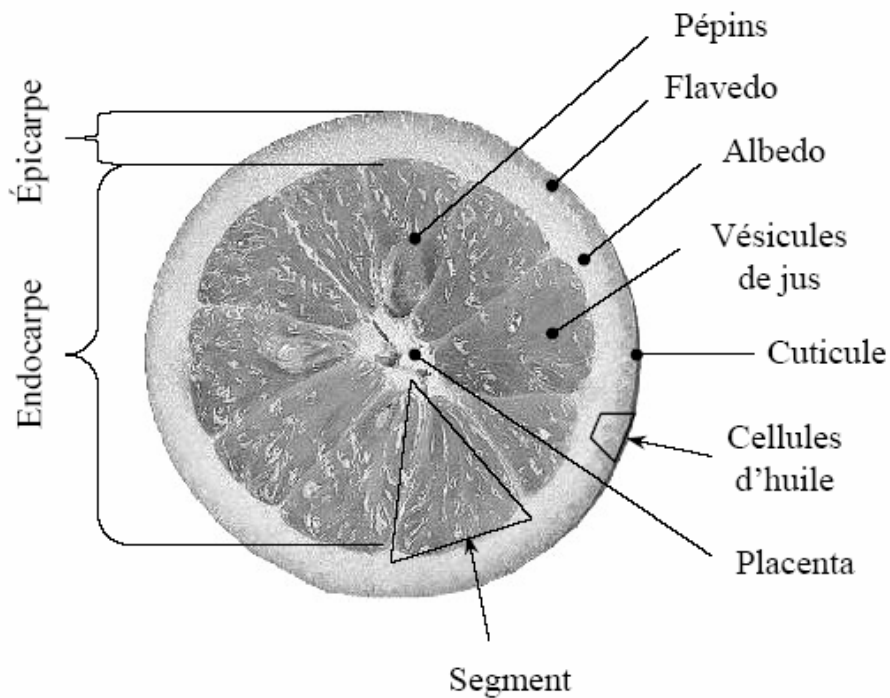
Les fruits des principales espèces et variétés de Citrus diffèrent par leur coloration, leur forme, leur grosseur, la composition de leur jus et leur époque de maturité. Cependant, tous les fruits des Citrus cultivés présentent la même structure anatomique, bien que les éléments composant cette structure varient avec l'espèce et la variété. On distingue les parties suivantes (Figure II.2) :

**a) L'écorce :** elle constitue la partie non comestible du fruit. Chez les oranges, les mandarines et les clémentines, elle reste peu développée, alors que chez les cédrats ou les pamplemousses elle constitue la majeure partie du fruit. Cette écorce est formée de l'épicarpe et du mésocarpe externe et interne. A maturité du fruit, c'est l'épicarpe (ou épiderme) qui se colore en orangé ou jaune. L'épicarpe et le mésocarpe externe constituent le flavédo, où se trouvent localisées les glandes oléifères riches en huiles essentielles. Le mésocarpe interne constitue l'albédo, plus ou moins épais, de couleur blanchâtre et de texture spongieuse.

**b) La pulpe :** C'est la partie comestible du fruit, elle est formée par l'endocarpe. Cet endocarpe est constitué par un ensemble de poils ou vésicules renfermant le jus, et qui sont regroupées en quartiers, le nombre de quartiers varie de 5 à 18 :

- 9 à 11 les oranges
- 8 à 11 pour les citrons
- 12 à 15 pour les pomelos

**c) Les pépins :** ils proviennent, comme tous les grains, de la fécondation ou fusion de deux cellules sexuelles, leur nombre est variable, non seulement en fonction de l'espèce et de variété, mais également suivant les conditions de la pollinisation.



**Figure II.2** : Caractéristiques morphologiques des agrumes [102].

#### II.3.1.4. Caractéristiques des principales variétés d'agrumes :

Dans ce paragraphe nous traiterons uniquement les orangers et les citronniers qui sont l'objet de notre travail

##### A. Les oranges (*Citrus sinensis*)

C'est l'espèce du genre *Citrus* la plus importante, tant par le nombre de variétés qu'elle renferme, que par l'importance de ses productions.

Les fruits sont de forme et de coloration variable suivant les variétés, ce qui permet de classer les oranges en trois groupes :

- les oranges blondes Navel
- les oranges blondes
- les oranges sanguines

##### 1. Les oranges blondes Navel :

Deux caractères essentiels les différencient des autres oranges :

- Présence au niveau de l'extrémité pistillaire d'un petit fruit rudimentaire appelé « Navel ».
- Groupe de variétés pratiquement sans pépins, est donc de grand intérêt commercial.



Les oranges Navel sont des fruits à maturation précoce (récolte de novembre à février), d'excellente qualité gustative, avec une chair à texture croquante de consommation facile car ils se pèlent bien et les quartiers sont bien séparés.

Il existe au sein de ce groupe plusieurs variétés, nées de mutations naturelles et repérées en orangerie. La variété Washington est reconnue pour être à l'origine de plusieurs variétés. Les oranges Navel s'adaptent mal aux climats chauds des régions tropicales et semi tropicales, leurs fruits manquent de coloration et d'acidité.

Les grandes régions de culture des oranges Navel sont : la Californie, le Brésil, l'Australie, l'Afrique de sud, l'Espagne et le Maroc. Les principales variétés sont :

### **1.1. Washington :**

Elle est aussi dénommée « Bahia ». C'est la variété la plus cultivée et la plus appréciée des consommateurs. Le fruit est relativement gros (200 à 250 g), de forme sphérique. L'extrémité où apparaît le navel est légèrement proéminente. Sa peau, d'épaisseur moyenne (5 mm), assure au fruit une bonne résistance aux transports. Sa chair croquante fine, sans pépins, renferme peu de jus mais de saveur très agréable.

Cette variété est appréciée pour sa précocité, elle se récolte de novembre à février et fait l'objet d'un important commerce d'exportation.

Par mutation, elle a donné les variétés *Thomson*, *Navelina* et *Navelate*.

### **1.2. Thomson :**

Cette variété se distingue de Washington par une maturation plus précoce, de 10 à 15 jours environ, une peau plus fine, donc plus grande fragilité au transport. Ses fruits ont une chair plus grossière et moins juteuse (surtout cultivé en Algérie et au Maroc).

### **1.3. Navelina :**

Cette variété a pris une certaine importance en particulier en Espagne. Elle est un peu précoce que Washington, ses fruits à peau plus lisse ont un épiderme bien coloré en orangé-rougeâtre.

### **1.4. Navelate :**

Cette mutation, découverte en Espagne en 1948, est comme son nom l'indique, un peu plus tardive que Washington, 15 à 20 jours. Elle présente la particularité de bien tenir ses fruits sur l'arbre ce qui permet d'établir la récolte en fonction du marché. Elle se plante surtout en Espagne.

## **2. Les oranges blondes :**

Ce groupe est composé d'une part des oranges blondes communes et, d'autre part, des oranges blondes fines.

Les oranges blondes communes regroupent toutes les oranges communes multipliées traditionnellement par semi direct (non greffées). Elles sont en général très productives, leurs fruits, souvent de petit calibre, renferment toujours de nombreux pépins, la chair est grossière.

Les rameaux de ces oranges communes sont généralement pourvus d'épines. Suivant leur région de culture, ces oranges sont dénommées *Beldi* en Afrique du nord, *Beladi* au Proche-Orient ou *Commune* en Espagne. Leur culture reste limitée car la présence de pépins et le petit calibre des fruits ne permettent pas d'assurer leur commercialisation.

Les oranges blondes fines regroupent les variétés sélectionnées pour la qualité des fruits, leur productivité et leur époque de production. Leurs fruits sont pratiquement sans pépins et de qualités gustatives supérieures aux oranges communes. Ils sont récoltés de décembre à la fin février pour variétés dites de saison, et jusqu'en juin pour les variétés tardives. Les variétés les plus cultivées en Méditerranée sont : *Salustiana*, *Hamlin*, *Cadenera*, *Shamouti*, *Valencia Late*.

### **2.1. Salustiana :**

Variété d'origine espagnole, est issue la mutation d'un bourgeon d'oranger commun. Ces fruits à maturation précoce se récoltent à la même période que ceux de Washington (fin novembre). Ils sont d'un poids moyen de 170 g, donc assez gros et de forme sphérique. Ils peuvent parfois présenter à leur extrémité apicale un navel peu développé. La peau, d'une épaisseur de 5 mm environ, renferme une pulpe de couleur orangée, séparée en quartiers par des membranes résistantes. Les fruits, pratiquement sans pépins, ont un jus très doux mais peu aromatique. Cette variété est très intéressante pour sa précocité et la bonne tenue de ses fruits sur l'arbre sans altération de la qualité. Elle peut se récolter de novembre à avril.

### **2.2. Hamlin :**

Variété originaire de Floride. Les fruits de Hamlin se récoltent de la fin novembre à la fin décembre. Ils sont de forme arrondie et d'un poids moyen de 140 g. mais la productivité parfois élevée de cette variété entraîne une diminution de calibre qui est préjudiciable à l'exportation des fruits. La peau de l'orange Hamlin est fine, peu épaisse (3 mm), ce qui le rend sensible aux manipulations. A noter également qu'à maturité les fruits chutent facilement. De plus actuellement, dans les pays où existent encore des orangeries de Hamlin, les fruits sont soit commercialisés sur les marchés internes, soit acheminés vers la transformation en jus, de fait de leur teneur élevée.

### **2.3. Shamouti :**

Variété originaire du Moyen-Orient, est aussi connue sous le nom *d'orange de Jaffa*. Elle est essentiellement cultivée dans son aire d'origine : Israël, Liban, Turquie et Chypre, où elle donne des fruits d'excellente qualité. En dehors de cette zone de culture, Shamouti s'est montrée décevante, peu productive, à chair grossière et souvent de top gros calibre. Son fruit, de forme ovale très caractéristique, se pèle bien et est agréablement parfumée et sans pépins.

### **2-4 Valencia Late :**

Cette variété est probablement la variété la plus cultivée dans le monde. Elle est en particulier remarquable pour sa tardiveté (récolte d'avril mai jusqu'en juin début juillet), et pour ses grandes facultés d'adaptation. Ses fruits sont au départ de forme arrondie, mais au moment de la récolte, ils ont une forme légèrement ovale du fait de l'élongation de leur épiderme au voisinage du pédoncule. Leur poids est environ 170 g. leur peau, ferme et résistante, a une épaisseur de 4 mm ce qui protège le fruit des chocs lors de manipulations. Coloré en orange clair, son épiderme a tendance à reverdir à la fin du printemps, en particulier avec l'apparition des premiers chaleurs. La pulpe pratiquement sans pépins est très riche en jus.

## **3. Les oranges sanguines :**

Elles diffèrent des oranges blondes par la présence de pigments qui en colorent l'épiderme et la pulpe.

Ce groupe se subdivise suivant l'intensité de la coloration en :

- oranges demi sanguines
- Oranges sanguines.

### **3.1. Les oranges demi sanguines :**

Chez ce groupe d'oranges, l'épiderme ainsi que la pulpe du fruit sont très faiblement colorés en rouge par quelques pigments. Parmi les variétés les plus cultivées, on peut citer :

#### **3.1.1. Double fine améliorée :**

Cette variété est aussi connue sous le nom de Grosse sanguine ou de Washington sanguine bien qu'elle n'ait aucun lien de parenté avec la variété Washington. Elle a pour origine une ancienne variété appelée Double fine, actuellement en régression, de laquelle est apparue par mutation.

Le fruit, de forme allongée, à un poids de 170 g, sa maturation s'effectue en hiver. Sa peau assez adhérente prend alors une belle coloration rouge orangée. Sa pulpe très légèrement sanguine est pratiquement sans pépins. A signaler que le fruit se dessèche rapidement sur l'arbre s'il n'est pas cueilli au moment de sa maturité. Cette variété est appréciée des agrumicultures pour sa bonne

productivité, pour sa précocité en tant qu'orange sanguine, et pour sa bonne résistance aux transports, ce qui en fait un excellent fruit d'exportation.

### **3.1.2. Maltaise demi-sanguine :**

Cette variété a aussi pour synonymes les noms de Portugaise ou de Portugaise demi sanguine. Elle est cultivée principalement en Tunisie où elle constitue l'essentiel des plantations d'oranges. Ses fruits, de forme arrondie, d'un poids moyen de 140 g, ont un épiderme coloré en orangé vif, lavé du rouge du côté de l'insolation. La peau à grain fin, peu épaisse, se pèle facilement. Sa chair est fine, juteuse, avec des qualités gustatives exceptionnelles acquises lorsque cette variété est cultivée dans les sols légers de Cap Bon de Tunisie. L'époque de maturation des fruits se situe en février-mars. A signaler qu'au Maroc, sous influence océanique, cette variété n'est pratiquement pas colorée, aussi elle est classée parmi les oranges blondes.

On peut reprocher aux fruits de chuter facilement à maturité et de ne présenter qu'une faible résistance aux transports.

### **3.2. Les oranges sanguines :**

L'épiderme ainsi que la pulpe des fruits de ce groupe sont franchement colorés à maturité par la présence de nombreux pigments rouge-violacés. Ces variétés sont actuellement moins appréciées des consommateurs qui leur reprochent leur coloration très prononcée, ils préfèrent les variétés demi sanguines. Les variétés les plus cultivées sont :

#### **3.2.1. Sanguinelli d'Espagne :**

Variété aussi dénommée Sanguinelle nigra du fait de la coloration intense en rouge violacé de son épiderme et de sa pulpe. Ses fruits, de forme légèrement allongée, ont un poids moyen de 110 g. la peau est épaisse, résistante et très adhérente aux quartiers. La chair, assez grossière, renferme toujours quelques pépins. La pulpe, moyennement juteuse, donne un jus de coloration rouge et de saveur convenable mais sans pulpe.

#### **3.2.2. Moro et Tarocco :**

Ces deux variétés, d'origine sicilienne, ne sont pratiquement cultivées qu'en Italie. Moro arrive à maturité précocement, fin décembre – début janvier. Tarocco mûrit plus tard, vers le 15 février. Les fruits de Moro sont de forme souvent ovale et d'un poids moyen de 120 g, ceux de Tarocco sont de forme sphérique et d'un poids moyen de 150 g.

Les jus de ces deux variétés sont très colorés (coloration presque violette), abondants et de saveur très agréable.

## **B. Les citronniers : (*Citrus limon*)**

Ce sont généralement des arbres vigoureux, à grand développement si les conditions de culture leur sont favorables.

Les feuilles, de couleur vert clair, sont grandes, lancéolées avec un limbe légèrement dentelé à l'extrémité. Les fleurs, groupées en inflorescence, sont de grande taille et colorées en pourpre. Les floraisons sont plus ou moins remontantes suivant les variétés (floraisons dites des quatre saisons). Les fruits sont de forme ovale, avec un mamelon plus ou moins apparent à leurs extrémités. La peau fine est colorée en jaune à maturité du fruit, elle est très fortement adhérente aux quartiers et pourvue de nombreuses glandes oléifères renfermant des essences. La pulpe, de coloration jaune ou verdâtre, est généralement riche en acide citrique, ce qui lui donne sa saveur acide. Le citronnier craint le froid et les températures trop élevées. Sous climats aux étés sans excès de chaleur et aux hivers peu prononcés, ses floraisons remontantes sont abondantes, ce qui permet d'avoir des fruits pratiquement toute l'année. Sous climat plus contrasté (type climat continental), les fruits sont récoltés en automne et en hiver. La production de citrons en Méditerranée est localisée en Italie et plus spécialement en Sicile, et en Espagne dans la région de Murcie.

Les principales variétés cultivées sont : Euréka, Lisbonne, Verna et Femminello ovale.

### **1. Euréka**

Variété originaire de Californie, est la plus cultivée du fait de sa mise à fruit rapide et de ses floraisons très remontantes permettant la production des fruits aux printemps et en été. Ses fruits, de calibre moyen, sont pourvus d'un mamelon apical peu prononcé et se localisent souvent en bouquet à l'extrémité des rameaux. La pulpe donne un jus clair, acide et bien parfumé. On peut lui reprocher sa sensibilité au froid par rapport à d'autres variétés, comme par exemple Lisbonne.

### **2. Lisbonne :**

Variété originaire du Portugal, se distingue de la précédente par les caractères suivants :

- Arbre à port érigé et plus vigoureux.
- Mamelon apical très prononcé.
- Epiderme lisse ou très légèrement grumeleux.
- Bonne résistance au froid.

Cette variété non remontante, fleurit au printemps et donne des fruits très appréciés en hiver.

### **3. Verna :**

C'est la variété la plus cultivée en Espagne. Les arbres sont vigoureux et peu épineux. Greffée sur bigaradier, cette variété développe une excroissance caractéristique au-dessus de la ligne de greffe.

La récolte des fruits peut s'étaler sur une longue période allant de février à juillet. Dans certains cas, une deuxième récolte peut être effectuée en septembre-octobre.

Le fruit, de forme allongée, est caractérisé par une coloration jaune intense de son épiderme et un mamelon apical. Il contient généralement peu de pépins. L'épiderme des fruits d'hiver est épais et grumeleux, il diminue d'épaisseur et s'affine au fur et à mesure du grossissement des fruits. On peut reprocher aux fruits d'été leur grosseur excessive, ce qui est un handicap pour leur exportation.

#### **4. Femminello ovale :**

C'est la variété la plus cultivée en Italie du fait de ses floraisons très remontantes. On lui applique la technique du «forçage» qui consiste en arrêt des irrigations en juin- juillet, puis reprise des irrigations en août, ceci favorise une floraison groupée fin août début septembre pour avoir une récolte importante en hiver.

### **II.3.2. L'agrumiculture en Algérie.**

#### **II.3.2.1. Histoire :**

La culture d'agrumes existait en Algérie bien avant la venue des Français en 1830, limitée à plus d'une centaine d'hectares, dont la quasi-totalité est située à Blida. Mais avec l'occupation française, la culture d'agrumes a pris un essor remarquable avec la réalisation des plantations sur la Mitidja et l'Oranie et les plaines de Skikda et Annaba. Ceci a permis à cette culture de se développer et de s'introduire dans les habitudes alimentaires des Algériens.

#### **II.3.2.2. Superficies des agrumes :**

Le verger agrumicole algérien occupe actuellement 52 710 Ha (dont 4900 Ha plantés durant la campagne 2000/2001) soit 0.6 % de la superficie agricole utile (SAU) ; 42 250 Ha étaient en rapport, les 10 460 Ha restants sont soit des jeunes plantations ou soit improductifs.

Ce potentiel agrumicole est réparti par région comme suit (ITAF, 2003) :

- Centre                      32 829 ha soit : 62.3 %.
- Ouest                        12 245 ha soit : 23.2 %.
- Est                            7003 ha soit : 13.3 %.
- Sud                            633 ha soit : 1.2 %.

Au regard de leurs exigences pédoclimatiques, les agrumes sont principalement localisés sur les terres riches des zones potentielles :

- La plaine de Mitidja : 44 %.
- Le périmètre de la Mina et Bas Chélif : 14 %.
- Le périmètre de Bounamoussa et la plaine de Saf Saf (Skikda) : 16 %.
- La plaine de Habra (Mascara): 25 %.

### II.3.2.3. Répartition variétale :

Le verger agrumicole est constitué de tous les groupes Citrus avec prédominance des oranges et clémentines- mandarine qui occupent plus de 92 %, il y a lieu de noter la faiblesse des superficies en citronniers.

La répartition en pourcentage du total de la superficie qui est de 42 250 ha en 2002 est représentée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Répartition de la superficie en rapport des agrumes (ha)  
Selon le ministère de l'agriculture, 2002.

Groupe	Superficie	%
Oranges	28 190	66.7
Mandarines	1890	4.47
Clémentines	9260	21.9
Citrons	2820	6.67
Pomelos	90	0.21
Total	42 250	100

La gamme variétale des agrumes est très variée en Algérie, avec toutefois une dominance des oranges avec les variétés du groupe Navel caractérisées par leur précocité.

**Tableau II.2 :** Répartition des variétés des Oranges selon le Ministère d'agriculture, 2002

Variétés	Superficie (ha)	%
Thomson Navel	8359	29.6
Double fine Maltaise Sanguine	6141	21.6
Washington Navel	5612	19.9
Valencia late	3257	11.4
portugaise	2650	9.4
Sanguinelli	1720	6.1
Autres	451	1.6
Total	28190	100

### **II.3.3. Les oranges et leur jus :**

L'industrie du jus d'orange se divise en deux filières. Celle du jus d'orange frais (NFC) (non fait de concentré) et celle des jus d'oranges concentrés congelés « FCOJ » (Frozen Concentrated Orange Juice). Tout d'abord, l'industrie de jus frais, comporte plusieurs étapes qui peuvent se regrouper en trois grandes filières :

1. La production agricole et les opérations de récolte des fruits. Certains fabricants de jus de fruits utilisent les excédents de la production de fruits destinée à la consommation en l'état. Actuellement, les fruits utilisés pour faire du jus proviennent essentiellement d'aires de récolte spécifiques, ce qui permet de développer des fruits mieux adaptés à cette production.
2. L'industrie d'extraction et de conditionnement des jus.
3. La commercialisation des jus.

La qualité du jus d'orange dépend essentiellement des propriétés et de la qualité des oranges utilisées. Ces propriétés et qualités, sont dictées par la variété du fruit, le climat et la maturation du fruit [95]. De plus, les procédés d'extraction et de conditionnement influent considérablement sur la qualité des jus [96]. Plusieurs variétés d'oranges sont utilisées pour la fabrication de jus. Chaque variété produit un jus dont les propriétés physiques, chimiques et sensorielles lui sont spécifiques, parmi les variétés les plus importantes, on trouve « Hamlin », et la variété « Pera » originaire du Brésil [96].

#### **II.3.3.1. Procédé d'extraction du jus d'orange :**

Dans les installations industrielles, une fois les oranges sélectionnées et lavées, elles sont soumises au procédé d'extraction du jus. L'extraction du jus passe par trois opérations, le coupage ou perçage des oranges, extraction du jus puis son épuration [103]. Généralement, il existe deux façons différentes d'extraire le jus [104], qui donnent toutes les deux une excellente qualité [105].

La première, se déroule dans un extracteur appelé « FMC » dans lequel, une fois les oranges coupées en deux moitiés, elles sont pressées à l'aide de deux demis sphères perforées, l'une concave et l'autre convexe [103].

L'autre méthode, se fait dans un extracteur appelé « Brown » qui utilise un tuyau perforé qui est inséré dans les oranges et l'extraction du jus est assurée par un dispositif qui rappelle les doigts d'une main [103].

Dans les deux cas, on obtient le jus en exerçant une pression sur les oranges. Cette pression permet d'une part de contrôler le rendement en jus, et d'autre part sa qualité. En fait, une pression élevée, entraîne dans le jus un excès d'huiles provenant du flavédo des oranges, de pulpe et de



substances au goût amer provenant de l'albédo et des grains écrasés qui altèrent la qualité sensorielle du jus [106].

Dans l'étape de l'épuration, l'excès de pulpe, les morceaux de pépins et autres impuretés sont enlevées par tamisage.

#### **II.3.3.2. Pasteurisation :**

La pasteurisation a pour but de conserver les jus et de prolonger leur durée de conservation, et ceci après avoir éliminer les micro-organismes et inactiver les enzymes, qui pourraient altérer le jus. Certains microorganismes pathogènes telles que des bactéries dangereuses telles Salmonella et Escherichia coli 0157 :H7 présentent un risque majeur sur la santé du consommateur. Ils provoquent des problèmes de toxi-infections alimentaires. Escherichia coli 0157 :H7, peut provoquer ce qu'on appelle la colique hémorragique, dont les symptômes peuvent conclure des crampes d'estomac, des vomissements, de la fièvre et une diarrhée sanglante, cette maladie peut entraîner la perte permanente de la fonction rénale, voire même être mortelle dans certains cas [107]. La pasteurisation est effectuée avec des pasteurisateurs à plaques ou tubulaires où le jus est soumis à une température élevée pendant quelques secondes (92 à 94 s, selon le pH du jus) [104]. Après le traitement thermique, le jus est acheminé à la section de refroidissement des échangeurs de chaleur où il est porté à une température de 2°C [105]. Par flash pasteurisation, il est possible de pasteuriser le jus en 3 secondes à 107°C.

#### **II.3.3.3. Conditionnement :**

Une fois le jus pasteurisé, le jus peut être entreposé dans des réservoirs aseptiques munis d'un système de réfrigération pour longue durée afin de le mélanger à d'autres lots de jus, ou alors il est mis dans des emballages aseptiques pour la vente à la consommation.

#### **II.3.3.4. Concentration :**

La plus grande partie du marché de jus d'orange est occupée par le jus d'orange concentré congelé « FCOJ ». Les fruits sont pressés ensuite épaissis jusqu'à obtention d'une substance sirupeuse qui est pasteurisée et congelée. La concentration permet d'éliminer environ 80 % de l'eau contenue dans le jus. Plusieurs procédés sont utilisés :

- la concentration par voie thermique
- La concentration par le froid (exemple : lyophilisation, qui est une technique de déshydratation industrielle. Elle consiste à soumettre le jus à un traitement sous vide, à température très basse, pour congeler l'eau qu'il contient et l'éliminer ensuite à 90 %).

- La concentration par voie mécanique.
- La concentration par procédés membranaires (osmose inverse, pervaporation, distillation osmotique, distillation membranaire..., etc.)

Cependant, dans l'industrie de concentration de jus d'orange, la concentration par voie thermique reste la méthode la plus utilisée.

### II.3.3.5. Composition chimique du jus d'orange :

La composition du jus d'orange est très riche. Avec plus de 85 % d'eau. Environ 76 % de la matière sèche hydrosoluble du jus d'orange est constituée principalement de glucides et 21 % d'acides organiques, d'acides aminés, de sels minéraux, de vitamines et de lipides. Le reste, environ 3 % est constitué par les flavonoïdes, les composés volatils, les caroténoïdes, etc [102]. Le tableau ci-dessous représente la composition moyenne de ces éléments.

**Tableau II.3 :** *Composition chimique du jus d'orange.*

Constituants	unité	Quantité par 100 g du jus	Moyenne	Référence
Eau	g	87.0 - 92.0	88.3	[112,139]
Glucides	g	10.0 - 12.0	10.6	[139]
Protéines	g	0.58 - 1.29	0.91	[112,139]
Lipides	g	0.0 - 0.56	0.20	[102]
Cendres	g	0.25 - 0.48	0.35	[102]
Composés volatils	mg	30.0 - 45.0	37.0	[113]
Flavonoïdes	mg	80.0 - 118.0	99.0	[112]
Vitamines :				[102]
- Acide ascorbique	mg	44.5 - 68.8	55.5	[113]
- Niacine	mg	0.13 - 0.46	0.26	[102]
- $\beta$ -carotène	mg	0.04 - 0.37	0.13	[113]
- Acide pantothénique	mg	0.06 - 0.30	0.13	[102]
- Thiamine (B1)	mg	0.64 - 0.96	0.76	[113]
- Riboflavine (B2)	mg	0.01 - 0.06	0.02	[102]
- Pyridoxine (B6)	mg	0.02 - 0.09	0.04	[102]

### a) Les glucides :

La teneur en sucre peut varier selon la variété mais elle est de 8.5 à 12 % dans le fruit à maturité. Le saccharose, le glucose et le fructose sont les principaux glucides du jus d'orange, ce sont des sucres facilement assimilables qui fournissent de l'énergie rapidement à l'organisme. Mais on trouve aussi ceux de haut poids moléculaires, comme les pectines, les complexes de cellulose et hémicellulose, qui constituent une partie de la pulpe et les fibres du jus [108,109]. Le tableau ci-dessous donne la composition glucidique du jus.

**Tableau II.4** : Composition glucidique du jus d'orange (en g/ 100 g de jus).

Glucide	Unité	Moyenne	Intervalle	Référence
Saccharose	g	3.81	2.90 - 4.76	[117]
Glucose	g	2.08	1.32 - 2.92	[117]
Fructose	g	2.46	1.55 - 3.35	[117]
Solides solubles totaux	°Brix	12.3	8.10 - 17.7	[104]
Sucres totaux	g	9.15	6.32 - 14.3	[107]
Pectine soluble dans l'eau	mg	19.2	6.70 - 34.0	[115]
Pectine soluble dans NaOH	mg	37.4	24.7 - 80.0	[115]
Pectine totale	mg	56.9	34.0 - 109.6	[115]
Composés en suspension	mg	223.0	219.0 - 224.0	[103] [115]

### b) Acides organiques :

L'acidité du jus d'orange est due surtout à l'acide citrique et malique et, à moindre mesure, à l'acide succinique, ils donnent au jus son goût savoureux. Cette acidité dominée par l'acide citrique est généralement entre 0.5 et 1.1 g d'acide citrique /100 ml de jus, et elle se traduit par un pH entre 3.0 et 3.5 [104,110]. Le tableau ci-dessous donne l'acidité de quelques variétés d'oranges :

**Tableau II.5** : Concentration et propriétés des acides organiques du jus d'orange selon la variété d'orange (g/100 ml) [108] [111].

Variété	Valencia	Hamlin	Navel	Solubilité dans l'eau g/ 100 ml
Acide organique				
Citrique	0.22 - 0.98	0.17 - 0.70	0.56 - 0.72	50 - 100
Malique	0.06 - 0.26	0.15 - 0.31	0.11 - 0.15	10- 50
Succinique	0.00 - 0.54	0.02 - 0.24	0.18 - 0.90	1 - 10

### **c) Les vitamines :**

Les vitamines sont des substances organiques présentes dans les aliments à doses infimes, elles sont indispensables pour le fonctionnement de l'organisme et sont nécessaires au métabolisme. On les regroupe, non pas parce qu'elles sont chimiquement proches ou ont des rôles physiologiques similaires, mais parce que, comme leur nom l'indique, ce sont des facteurs vitaux de l'alimentation et qu'elles ont été découvertes lors de recherches sur les maladies résultant de leur carence. Enfin, elles ne peuvent se rattacher à aucun autre groupe d'aliments (glucides, lipides, protéines ou minéraux).

Le profil vitaminique de l'orange est dominé par une teneur élevée en vitamine C (acide ascorbique), elle est de 40 à 80 mg pour 100 g de jus, soit une moyenne de 50 mg. La vitamine C est renforcée par la présence de substances « vitamines P » (flavonoïdes et anthocyanes). Les autres vitamines hydrosolubles sont également présentes, toutes les vitamines du groupe B (voir tableau II.3). La provitamine A (certains caroténoïdes) peut atteindre 0.05 à 0.2 mg pour 100 g, selon les variétés, les plus colorées étant les plus riches. De petites quantités de vitamine E sont aussi présentes environ de 0.24 mg pour 100 g de jus.

### **d) Les sels minéraux :**

Les sels minéraux ont plusieurs fonctions dans l'organisme. Le sodium, le potassium et le chlore sont présents sous forme de sels dans les liquides biologiques où leur rôle consiste à maintenir la pression osmotique. Ils sont également présents dans de nombreux tissus. Par exemple, le calcium et le phosphore se combinent dans les os pour donner une rigidité au corps tout entier. Les minéraux se trouvent dans les liquides acides et basiques : le chlore est dans l'acide chlorhydrique gastrique. Ce sont aussi des constituants essentiels de certaines hormones comme l'iode de la thyroxine produite par la glande thyroïde. Le jus d'orange contient un très grand nombre de sels minéraux, certains sont abondants comme le potassium ou le phosphore et d'autres sous forme de traces (voir tableau II.6 ci-dessous). La concentration totale des sels minéraux du jus d'orange dépend de l'origine géographique des oranges [112]. De plus, la teneur en minéraux (celle du sodium, magnésium et du calcium) a tendance à diminuer à mesure que la saison avance [113].

**Tableau II.6 :** *Composition minérale du jus d'orange selon origine géographique (en mg/100 ml) [112].*

Elément	Floride	Brésil	Autres
Potassium	152.0 - 266.0	203.0 - 302.7	124.5 - 246.5
Phosphore	12.4 - 24.0	15.5 - 30.8	10.4 - 30.9
Magnésium	9.5 - 14.0	10.7 - 17.0	8.2 - 15.5
Calcium	6.7 - 12.3	7.7 - 12.0	8.7 - 15.0
Sodium	0.30 - 0.90	0.09 - 2.6	0.25 - 4.33
Fer	0.06 - 0.56	0.08 - 0.70	0.11 - 0.85
Bore	0.06 - 0.18	0.06 - 0.26	0.10 - 0.51
Zinc	0.02 - 0.05	0.03 - 0.05	0.02 - 0.05
Cuivre	0.02 - 0.05	0.02 - 0.04	0.01 - 0.04
Rubidium	0.03 - 0.07	0.26 - 0.67	0.06 - 0.37
Manganèse	0.02 - 0.03	0.02 - 0.08	0.02 - 0.09

**e) Protéines et acides aminés :**

L'azote organique constitue entre 0.6 et 1.3 % de la matière sèche soluble, il fait partie des acides aminés, des protéines à faibles poids moléculaires, des enzymes, des nucléotides, des acides nucléiques. La majeure partie se trouve sous forme d'acides aminés libres dans le jus [108].

Le nombre de Formol, obtenu par titrage, est un indice de la concentration d'acides aminés libres dans un échantillon de jus de fruit [113,114]. Dans le cas du jus d'orange, il est compris entre 17.9 et 30.1 avec une valeur moyenne de 24.0 [115].

**Tableau II.7** : Teneurs des acides aminés dans le jus (en mg /100 ml) [116].

Acide aminé	Moyenne	Intervalle
Proline	162.0	61.80 - 397.0
Asparagine	45.70	11.3 - 93.3
Arginine	41.40	8.9 - 95.3
Acide $\alpha$ -aminobutyrique	23.70	6.2 - 47.0
Acide aspartique	16.90	2.7 - 49.4
Serine	12.80	4.4 - 29.7
Acide glutamique	9.11	1.9 - 21.9
Alanine	8.80	3.4 - 18.3
Glutamine	3.50	0.9 - 8.8
Lysine	3.05	0.5 - 6.3
Glycine	2.72	1.2 - 5.8
Thréonine	2.13	0.7 - 5.0
Valine	1.53	0.3 - 6.2
Méthionine	1.26	0.1 - 4.2
Ornithine	1.20	0.3 - 9.
Histidine	0.86	0.3 - 4.3

#### **f) Limonoïdes et flavonoïdes :**

Les limonoïdes sont des terpènes qui se trouvent dans l'albêdo de l'orange à faible concentration qui dépend de la variété, de la période et de la région de la récolte. Le plus abondant dans le jus d'orange est le limonine, sa teneur peut atteindre 42 ppm dans le jus des oranges « Washington Navel » et entre 2 à 7 ppm pour les autres variétés. Des glucosides limoniques dérivent du limonine à des concentrations variant entre 80 et 320 ppm [112].

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques, qui sont : les flavonols, les flavones et les flavanones. Les flavonoïdes, présents chez les végétaux et en particulier chez les oranges [117], sont d'ailleurs déjà connus pour leur action protectrice [118]. Les flavonoïdes ont une action préventive sur le cancer et les maladies cardiovasculaires. Ils ont une activité antioxydante et anti-radicaux libres [119]. Les flavonoïdes jouent le rôle d'agents protecteurs de la vitamine C dans le jus d'orange [120]. La majorité des flavonoïdes du jus d'orange appartient au dernier groupe, celui des flavanones. Parmi ces derniers, certains sont responsables de l'amertume des jus appartenant au

groupe des hesperidosides comme la narangine [121]. De leur coté, les rutinosides qui diminuent le goût amer causer par les hesperidosides et les limonoides [112]. Dans le jus d'orange, on retrouve surtout les rutinosides comme la narirutine et l'hésperidine. Le tableau si dessous montre la teneur de quelques variétés d'oranges en flavanones.

**Tableau II.8** : Teneur en flavanones (en mg/l) dans de jus d'orange fraîchement pressé [122,123].

Variété	Narirutine	Hésperidine	Naringine	Neohesperidine
Valencia	49.6	256.3	0.0	0.0
Hamlin	89.1	363.3	0.0	0.0
Bahia	101.9	134.6	0.0	0.0
Tarocco et Sanguinello	40.0	195.0	0.6	1.4

#### **g) Les lipides :**

Les huiles contenues dans le jus proviennent principalement du flavédo, au moins 90 %, lors de l'extraction de jus et le reste de l'endocarpe. Pour 100 g de jus ayant 80 à 100 mg de lipides totaux, 4 à 6 mg proviennent de l'endocarpe [110]. Les lipides sont constitués essentiellement d'acides gras. A savoir, l'acide linoléique (27.8 à 35.2 %), acide oléique (24.1 à 26.7 %), acide palmitique (21.2 à 23.3 %) plus d'acides palmitoléique et linoléique à faibles proportions [108,124]. Les lipides ont un rôle important dans la flaveur du jus, du fait de la solubilité de la plupart des composés volatils dans les lipides.

#### **h) Les composés volatils :**

On compte plus de 200 composés volatils dans le jus d'orange [125]. Ces composés volatils, sont des substances aromatiques qui donnent au jus sa flaveur et ses propriétés sensorielles agréables, en fait ces composés se trouvent à des proportions équilibrées [126], contenant des carbures terpéniques tel que le limonène, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides, des esters, des acroléines, des oxydes...etc [102,127].

### **II.3.4. Application des procédés membranaires dans l'industrie du jus d'orange :**

Comme nous l'avons déjà précisé, les différents composés de jus sont sensibles aux procédés de fabrication. L'effet thermique est le facteur le plus influençant, notamment lors de la pasteurisation et la concentration. La pasteurisation est une étape intéressante et obligatoire. Cependant, l'utilisation de la chaleur détruit et transforme complètement le jus d'orange, en particulier la vitamine C et les systèmes cellulaires fonctionnels, les activités enzymatiques et les facteurs de protection de la vitamine C présents dans le jus fraîchement pressé. De plus ils induisent d'autres réactions indésirables comme la réaction de Maillard ou la dégradation de Strecker.

La réaction de Maillard ou encore connue sous le nom de brunissement non enzymatique, elle a été mise en évidence en 1912 par Louis Camille Maillard. C'est une réaction de condensation entre les groupements (NH<sub>2</sub>) des acides aminés constituant les protéines et les groupements carbonyles (CO) des sucres réducteurs. La réaction passe par deux grandes étapes :

- la synthèse de composés carbonylés très réactifs (furfurals, réductones...).
- la formation de polymères bruns, aussi appelés mélanoidines, et de composés très volatils et odorants.

Cette réaction cause des effets néfastes pour les produits alimentaires, tels que :

- Un brunissement non souhaité,
- L'apparition d'odeurs et de saveurs indésirables,
  - Des effets antinutritionnels comme l'inhibition de l'absorption intestinale de certains acides aminés vitaux.
  - La dégradation des composés indispensables à l'organisme humain, parmi lesquels figure l'acide ascorbique ou vitamine C.
  - Le dégagement de CO<sub>2</sub> peut provoquer une surpression dans les briques de jus de fruits et une mauvaise conservation de produit.

La dégradation de Strecker fait réagir les produits de l'oxydation obtenus par la réaction de Maillard avec des acides aminés pour donner du dioxyde du carbone et une aldéhyde ou cétone qui contiennent un moins d'atome du carbone en leur chaîne.



La pasteurisation détruit la flore microbienne mésophile présente naturellement dans le jus. Cette flore comprend des lactobacilles, avec en particulier *Lactobacillus plantarum*, *L. fermentum*, *L. fructivorans*, *Leuconostoc mesenteroides*, *L. paramesenteroides* [128,129]. Une flore lactique constituée des probiotiques, qui sont des organismes vivants qui ingérés en quantité convenable ont des effets bénéfiques sur la santé de l'hôte. Ce sont par exemple des lactobacillus, des bifides, ou des levures [130]. Les probiotiques transitent dans le tube digestif et n'y résident pas. Ils vont avoir un effet bénéfique sur le système immunitaire dans le cas particulier où la flore résidente n'est pas bonne. La destruction de cette flore lactique entraîne la perte des effets bénéfiques de la présence de probiotiques dans les jus d'orange. De même, une présence de prébiotiques qui sont eux aussi détruits par la chaleur. Ce sont des composants alimentaires non digestibles qui ont un effet bénéfique pour l'hôte en stimulant sélectivement la croissance d'une ou plusieurs bactéries dans le colon. De même, ils inhibent la croissance de bactéries pathogènes. L'inuline et les oligo-fructoses sont des prébiotiques qui sont également synthétisés par la microflore du colon humain [130] et ils sont présents dans les fruits [131]. La destruction de cette flore entraîne la perte des effets bénéfiques de la présence de probiotiques et des prébiotiques dans les jus d'orange.

Bien entendu, toutes ces dégradations causées lors de la pasteurisation, sont encore aggravées lors de la concentration par voie thermique (évaporation), notamment vis-à-vis des composés volatils, qui avec le dégagement de vapeur d'eau, va entraîner avec elle une bonne partie de ces composés volatils avant même d'avoir la concentration désirée.

Dans ce contexte, l'utilisation des procédés membranaires qui opèrent à températures ambiantes, peut résoudre ce genre de problèmes. C'est ainsi que pour la pasteurisation à froid, des travaux sont en cours pour l'utilisation de la microfiltration tangentielle, utilisée seule ou combinée avec d'autres techniques essentiellement enzymatiques. On recherche le choix des conditions de travail appropriées (matériaux membranaires organiques ou céramiques, tailles de pores, pression transmembranaire, prétraitements enzymatiques ou autres), qui permettent d'avoir un jus de bonne qualité microbiologique avec le moins d'altération en ce qui concerne ses propriétés organoleptiques et sensorielles tout en préservant les composés thermosensibles. Parmi de nombreux travaux, celui de la clarification et la pasteurisation à froid d'un jus d'orange, dans lequel le jus d'orange frais est traité par enzymage, ensuite, séparé par microfiltration avec membrane de taille de pore inférieure ou égale à 0.2  $\mu\text{m}$  en un perméat clarifié et stérile et un rétentat pulpeux. Ce perméat peut être concentré ou mélangé avec le rétentat une fois pasteuriser pour donner un jus avec des propriétés proches du jus initial [132]. L'utilisation des procédés membranaires intégrés pour la

clarification, pasteurisation et la concentration de jus d'agrumes (orange et citron) est une alternative aux procédés thermiques traditionnels [133]. De se fait, l'ultrafiltration permet de clarifier le jus brut, pour donner un jus limpide, qui est ensuite concentré par osmose inverse jusqu'à 15 à 20 °Brix, par distillation osmotique, il est ensuite concentré jusqu'à 60 à 63 °Brix. Tout on déterminant les paramètres opérationnels optimaux (type de membranes, conditions hydrodynamiques et nettoyage et régénération des membranes), on obtient un concentré qui garde ses propriétés (sa couleur, les arômes et activité antioxydants). Il préserve la fraîcheur du jus, il est d'une haute qualité et avec une valeur nutritive élevée contrairement au procédé thermique. De plus, le procédé intégré permet une réduction du temps de clarification, simplifie le procédé de clarification, augmente le volume du jus clarifié à température ambiante [133].

Le procédé Freshnote (Separasystems) [134], utilise en début de procédé une membrane d'ultrafiltration qui permet de séparer la pulpe du jus. Le filtrat obtenu est concentré au-delà de 60°Brix par combinaison de membrane d'osmose inverse à rétention élevée en début d'opération, et à rétention basse à la fin. Une fois, la pulpe pasteurisée elle est ajoutée au concentré, le produit final obtenu est de qualité assez proche de celle du jus fraîchement pressé [82]. Un autre procédé proche de Freshnote, combine l'ultrafiltration et l'osmose inverse pour clarifier, pasteuriser et concentrer le jus jusqu'à 20°Brix [135]. Ce procédé peut comprendre une résine échangeuse d'ions, pour retenir les acides et les composés indésirables. Le perméat de l'ultrafiltration contenant les molécules thermosensibles (arômes, acides et sucres) est concentré par osmose inverse, tandis que, le rétentat contenant des macromolécules non sensibles à la chaleur est pasteurisé pour être additionné au concentré d'osmose inverse à la fin.

D'autres procédés ont permis de concentrer le jus d'orange sans contraintes thermiques. Parmi ces procédés, la distillation osmotique, où le jus est concentré à 65°Brix voire même 75°Brix. La distillation membranaire est aussi étudiée pour la concentration du jus d'orange [136].

**CHAPITRE III :**  
**Partie expérimentale**

### III.1. But du travail :

Le ratio indique le rapport sucre sur acide. C'est un critère important qui détermine la qualité des oranges. On considère que les meilleures oranges sont celles qui ont un ratio compris entre 12 et 18. Pour une valeur du ratio inférieure à 12 l'orange possède un goût acide, tandis qu'une valeur supérieure à 18 est caractéristique d'un goût sucré.

Dans la partie expérimentale, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de procédés membranaires comme moyen de modifier la composition sucre - acide, et cela pour différentes raisons. En dehors du fait d'essayer d'atteindre un Ratio compris entre 12 et 18, notre objectif est aussi d'obtenir des jus sans sucres pour les diabétiques et des jus peu acides pour ceux qui ont des problèmes gastriques. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser l'ultrafiltration en premier temps, puis l'électrodialyse, comme techniques de traitement des jus d'agrumes choisis, à savoir l'orange et le citron. Ce travail consiste à définir les conditions optimales de travail pour l'utilisation de ces techniques. Ces conditions sont la nature de la membrane, la nature du jus utilisé et les conditions expérimentales (la force motrice, la pression et les solutions chimiques utilisées).

Selon les normes AFNOR, pour un jus d'orange, les valeurs limites permises de sucres et d'acides sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Caractéristiques d'un jus d'orange selon la norme AFNOR, 1986.

Constituants	Valeur limite
Sucres :	
Saccharose	5-50 g/l
Glucose	20-50 g/l
Fructose	20-50 g/l
Acides carboxyliques :	
Acide citrique	6-16 g/l
Acide L-Malique	0.6-4 g/l
Acide Succinique	Très faible.

L'acidité des oranges utilisées est faible, elle est dans la gamme d'acidité permise. Pour cela, nous avons utilisé l'électrodialyse uniquement pour la désacidification de jus de citron.

En ce qui concerne le jus de citron, il contient principalement de l'acide citrique qui intervient pour 95 % de l'acidité globale du jus. Sa teneur est de 6,08g pour 100g ce qui correspond à 60.8g pour 1l de jus.

### III.2. Echantillonnage :

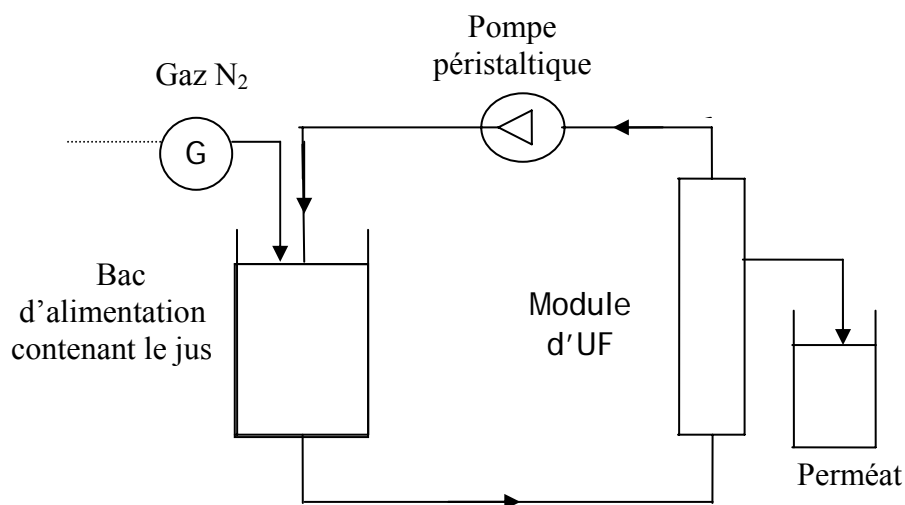
Pour les jus d'orange nous avons utilisé deux types de jus. Le premier provient de la Nouvelle Conserverie Algérienne (N.C.A) à Rouiba : c'est un jus reconstitué à partir d'un jus concentré congelé d'importation pour lequel nous avons fait des dilutions appropriées. Le second est un jus frais qui provient des oranges du marché local, il est obtenu au sein du laboratoire. Concernant le jus de citron, le citron provient du marché local et il est fraîchement pressé au laboratoire.

### III.3. Dispositifs expérimentaux :

Dans notre travail, nous avons utilisé des cellules de laboratoire qui sont représentées sur les figures III.1 à III.3.

#### III.3.1. Ultrafiltration :

Le mode de filtration utilisé est le mode discontinu (batch), dont lequel le rétentat est recirculé à l'aide d'une pompe, alors que le perméat est récupéré au fur et à mesure de sa sortie. La recirculation se poursuit jusqu'à épuisement du réservoir d'alimentation (Figure III.1). Le gradient de pression est assuré par le passage d'un gaz inerte (ici l'azote), qui exerce une pression sur le jus à traiter. La figure III.1 représente le montage d'ultrafiltration utilisé.



**Figure III.1 :** Schéma du montage de l'ultrafiltration

### Pompe utilisée :

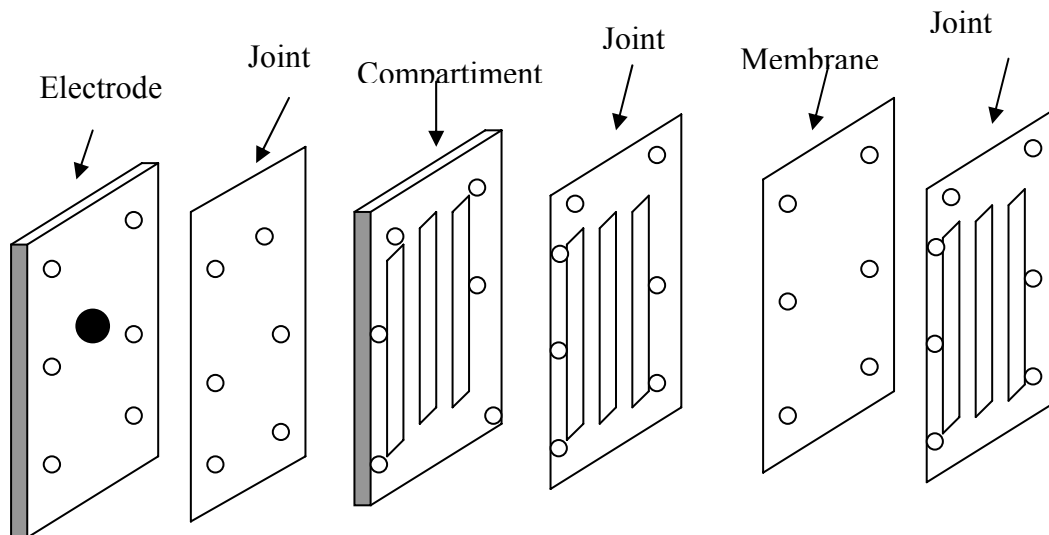
STROKE Model : BL7-8

Le bac d'alimentation est en Plexiglas.

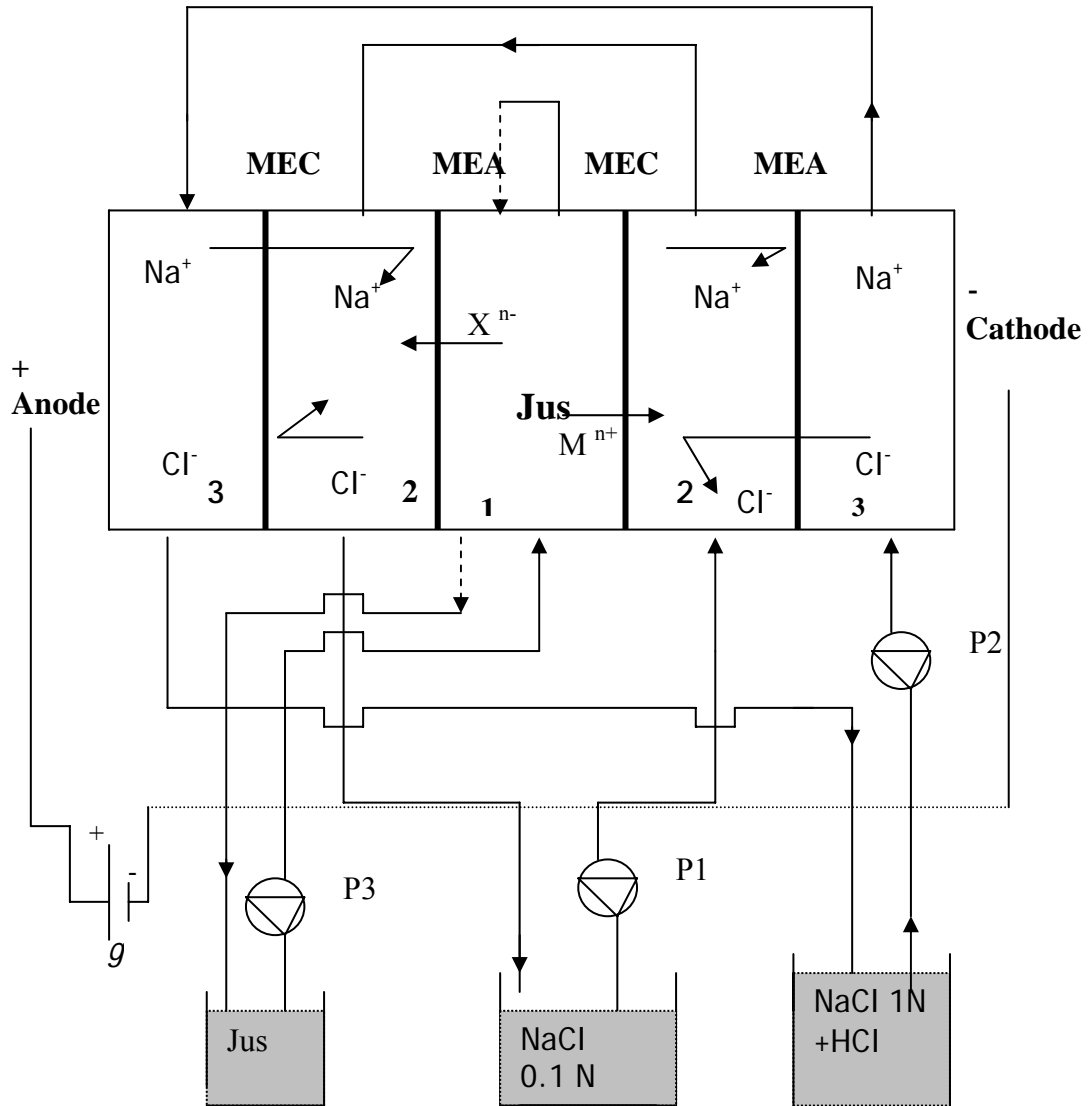
### III.3.2. L'électrodialyse :

La cellule d'électrodialyse est une cellule de type filtre presse de 9,7 cm de largeur et 12,7 cm de longueur (Figure III.2), de surface membranaire active de 33,8 cm<sup>2</sup>. Elle est constituée de trois compartiments limités par des membranes échangeuses d'ions alternativement échangeuses de cations et d'anions : un compartiment central (1) où est placé le jus à traiter, un compartiment de concentration (2) dans lequel sont récupérés les ions éliminés du jus et un compartiment de rinçage (3) (Figure III.3).

Les différents fluides se trouvant dans les trois compartiments circulent en continu à l'aide d'un système de pompes (trois pompes). Le jus circule dans le compartiment central jusqu'à avoir la désacidification souhaitée, alors que, dans le compartiment de concentration circule une solution de NaCl (0.1 N) qui assure la conductivité électrique. Une solution de NaCl (1N) circule dans le compartiment de rinçage pour neutraliser les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> issus de l'électrolyse de l'eau.



**Figure III.2 :** Une partie de la cellule d'électrodialyse.



**Figure III.3** : Schéma du montage d'électrodialyse utilisé.

- 1 : Compartiment central (d'alimentation)
- 2 : Compartiment de concentration (NaCl 0.1 M)
- 3 : Compartiment de rinçage (NaCl 1M + HCl).

**Pompes utilisées :**

P<sub>1</sub> WATSON MARLOW 313S.

P<sub>2</sub> Multifix; Type M80.

P<sub>3</sub> Master flex.

g Générateur de marque CONSORT. 300V-200 mA. Type E 802.

**pH mètre** : Cyberscan 500 (EUTECH Instruments).

### III.4. Membranes :

#### III.4.1. Membrane d'ultrafiltration :

Les membranes utilisées sont des membranes commercialisées, de deux types : organiques et minérales.

Les membranes organiques fabriquées par Sartorius (Sartocon® Micro. Germany), sont des membranes planes en polyéthersulfone de seuils de coupures de 4 nm et 5 nm. Ces membranes sont ménagées en unités fermées sous forme filtre/presse avec un matériau en polypropylène. Elles offrent la simplicité d'utilisation et une garantie de sécurité.

Quelques caractéristiques de ces membranes fournies par le constructeur sont regroupées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 :** *Caractéristiques des membranes organiques d'ultrafiltration utilisées.*

Volume à Traiter	Température Maximale °C	Pression Maximale (bars)	Surface Membranaire Active cm <sup>2</sup>	Résistance au pH
50 ml à 1 l	50	2	50	1 - 14

Les membranes minérales utilisées sont des membranes tubulaires commerciales. Leurs principales caractéristiques sont portées sur le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** *Caractéristiques des membranes minérales utilisées.*

membrane	composition	porosité	Aire membranaire cm <sup>2</sup>	Température °C	pH
1	Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4 µm	41.22	Pas de limite*	0-14**
2	ZrO <sub>2</sub> sur support en alumine	5 nm	36.68	Pas de limite*	0-14
3	Carbone sur Support alumine (Carbosep)	1.4 µm	38.65	Pas de limite*	0-14



(\*) Pas de limite en température pour la filtration des liquides.

(\*\*) Sauf pour (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl) très concentré.

### III.4.2. Membranes d'électrodialyse :

Il s'agit de membranes commerciales, fabriquées par Tokoyama Soda Inc., Japon. Ce sont des membranes échangeuses de cations CMX et des membranes échangeuses d'anions AMX. Les propriétés des membranes utilisées sont regroupées dans le tableau III.4 [129].

**Tableau III.4 :** *Caractéristiques générales des membranes ioniques utilisées.*

	CMX	AMX
Résistance électrique <sup>(a)</sup> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
Epaisseur (mm)	0.17-0.19	0.16 - 0.18
Capacité d'échange Meq/g de membrane sèche	1.5 - 1.8	1.4 - 1.7
Nombre de transport <sup>(b)</sup>	0.98<	0.98<
Contenance d'eau <sup>(c)</sup>	0.25 - 0.3	0.25 - 0.3
Force mécanique	élevée	Elevée

(a) Equilibrée avec une solution de NaCl 0.5 N à 25 °C

(b) Mesurer par électrophorèse avec de l'eau de mer à une densité de courant de 2 A/dm<sup>2</sup>

(c) Equilibrée avec une solution de NaCl 0.5 N.

### III.5. Nettoyage et désinfection:

Après l'utilisation des membranes, nous sommes souvent amenés à les nettoyer et les désinfecter. Cette opération comporte quatre grandes étapes : La première étape consiste à faire circuler de l'eau distillée dans le système pendant 15 minutes afin d'éliminer le reste du jus traité et en même temps bien rincer l'équipement. Dans la seconde étape, on fait circuler pendant 20 minutes de la soude diluée (environ 0.1 N) pour éliminer la matière organique avec quelques gouttes d'eau de javel pour empêcher un développement bactérien dans le système de filtration (membrane, tuyauterie, pompe et bac d'alimentation). Après avoir vidé le circuit de soude, on rince une nouvelle fois avec de l'eau distillée.

Pour l'élimination des sels minéraux qui peuvent précipiter, on fait circuler de l'acide nitrique dilué (0.01 N) pendant 20 minutes, puis on rince le circuit avec de l'eau distillée. La

dernière étape consiste à effectuer un rinçage final en faisant circuler de l'eau distillée pendant 30 minutes. Une fois le rinçage terminé, la membrane est prête pour une autre manipulation.

Nous avons opéré de la même façon pour toutes les membranes utilisées et ce, après chaque manipulation.

Les membranes ioniques, quant à elles, sont bien rincées avec de l'eau distillée après avoir été plongées pendant 24 heures dans de l'acide 1N.

### III.5. Analyses :

Les différentes analyses effectuées sont les suivantes :

#### III.5.1. Dosage de l'acidité titrable : (AFNOR, 1974)

L'acidité titrable d'un jus correspond à la somme des acides organiques et minéraux libres, à savoir l'acide citrique qui intervient à 95 %, malique et oxalique.

Le titrage de l'acidité se fait avec une solution d'hydroxyde de sodium en présence de phénophtaléine comme indicateur.

#### - Protocole expérimental

Prendre 25 ml de jus et les verser dans une fiole jaugée de 250 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, récemment bouillie et refroidie, puis rendre bien homogène. Prélever 10 ml dans un Bêcher, ajouter 2 gouttes de phénophtaléine et titrer avec de la soude (0.1N) tout en agitant jusqu'à obtention d'une coloration rose persistante pendant 30 secondes.

En tenant compte de la dilution opérée, l'acidité totale du jus exprimée en milliéquivalent, pour 100 ml ou 100 g de jus est donnée par la relation suivante :

$$\frac{250}{25} \times \frac{V_1}{10} \times \frac{100}{V_0} = 100 \times \frac{V_1}{V_0} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$V_0$  : volume, en ml, de la prise d'essai de jus.

$V_1$  : volume, en ml, de la solution d'hydroxyde de sodium 0.1 N utilisée.

On peut obtenir la quantité d'acide citrique dans le jus par la relation suivante :

$$X \text{ (g/l)} = V \text{ ml(NaOH 0.1 N)} \times 0.64 \quad (\text{III.2})$$

X (g/l) : quantité d'acide citrique dans le jus.

V (ml) : volume de NaOH utilisé pour le titrage.

0.64 : coefficient relatif à l'acide citrique obtenu en tenant compte de la masse molaire de l'acide et de sa valence.

### III.5.2. Dosages des sucres :

Dans ce dosage, on cherche la quantité de sucres réducteurs (ou libres) et les sucres totaux après hydrolyse. Le dosage se fait par une méthode iodométrique (méthode volumétrique) [130].

#### III.5.2.1. Sucres libres (glucose libre) :

Les sucres libres sont le glucose et le fructose, seul le glucose a des propriétés réductrices.

#### - Protocole expérimental

Prendre 10 ml de jus dans un erlenmeyer de 100 ml et ajouter 20 ml d'iode (0.05M) et 5 ml de NaOH (2N). Laisser réagir 30 mn à l'obscurité.

Ajouter à la solution 10 ml du HCl (2N) et doser avec du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3$  0.1 M). Lorsque la solution est devenue jaune pâle on ajoute de l'empois d'amidon. Le titrage est terminé lorsque la couleur de la solution devient incolore.

La quantité de glucose libre est donnée par la relation suivante :

$$C = \frac{10^{-3} - 0.05x}{0.01} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

C concentration en glucose dans le jus en mol/l.

x volume de thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) ajouté à l'équilibre.

Pour obtenir la concentration massique de glucose (g/l), il suffit de multiplier le résultat obtenu par la masse molaire du glucose qui est de 180 :

$$C = \frac{10^{-3} - 0.05x}{0.01} \times 180 \quad (\text{III.4})$$

### III.5.2.2. Glucose total :

Le dosage du glucose total se fait après hydrolyse.

On prend 10 ml de jus dans un erlenmeyer et 5 ml d'acide chlorhydrique (2 N). On chauffe l'erlenmeyer dans un bain-marie à 80°C pendant 20 minutes et on refroidit l'erlenmeyer. On procède ensuite de la même manière que pour le glucose libre. La quantité du glucose totale est donnée par la même relation que pour le glucose libre (III.3, III.4).

### III.5.2.3. Saccharose :

Une molécule de saccharose donnant une molécule de glucose, la concentration en saccharose s'obtient par la relation suivante :

$$C = C_1 - C_2 \quad (\text{III.5})$$

Telque:

C : concentration en saccharose mol/l.

C<sub>1</sub> : concentration en glucose total mol/l.

C<sub>2</sub> : concentration en glucose libre mol/l.

La masse molaire du saccharose étant de 342 g/mol, la concentration massique en saccharose C' en g/l est :

$$C' = C \times 342 \quad (\text{III.6})$$

### III.5.3. Mesure de la viscosité :

La viscosité est déterminée à partir de la méthode physique basée sur l'utilisation d'un viscosimètre capillaire d'OSTWALD fabriqué par PROLABO (verre de marque PYREX 0.87/11.011). Sous l'effet de dénivèlement, le fluide à traiter s'écoule d'un réservoir à un autre. On mesure alors le temps que met le ménisque pour passer d'une position A à une position B.

La viscosité est donnée par la relation suivante :

$$V = (T_2 \times 100) / T_1 \quad (\text{III.7})$$

Tel que :

V : viscosité du jus en centi-poise.

T<sub>1</sub> : temps exprimé en seconde de l'écoulement du solvant qui est de l'eau distillée dans le cas du jus.

T<sub>2</sub> : temps de l'écoulement en seconde du jus.

#### **III.5.4. Mesure par spectroscopie infrarouge (FT-IR):**

La spectroscopie IR à transformée de Fourier (FT-IR) est utilisée pour la comparaison des deux membranes anioniques vierge et colmatée et ce, pour déterminer la cause du colmatage.

L'appareil utilisé est de marque Spectrum One FT-IR Spectrometer fabriqué par PerkinElmer Instruments.

**CHAPITRE IV**  
**Résultats et discussion**

## **IV.1. Traitement d'un jus d'orange par ultrafiltration :**

### **IV.1.1. Jus d'orange reconstitué :**

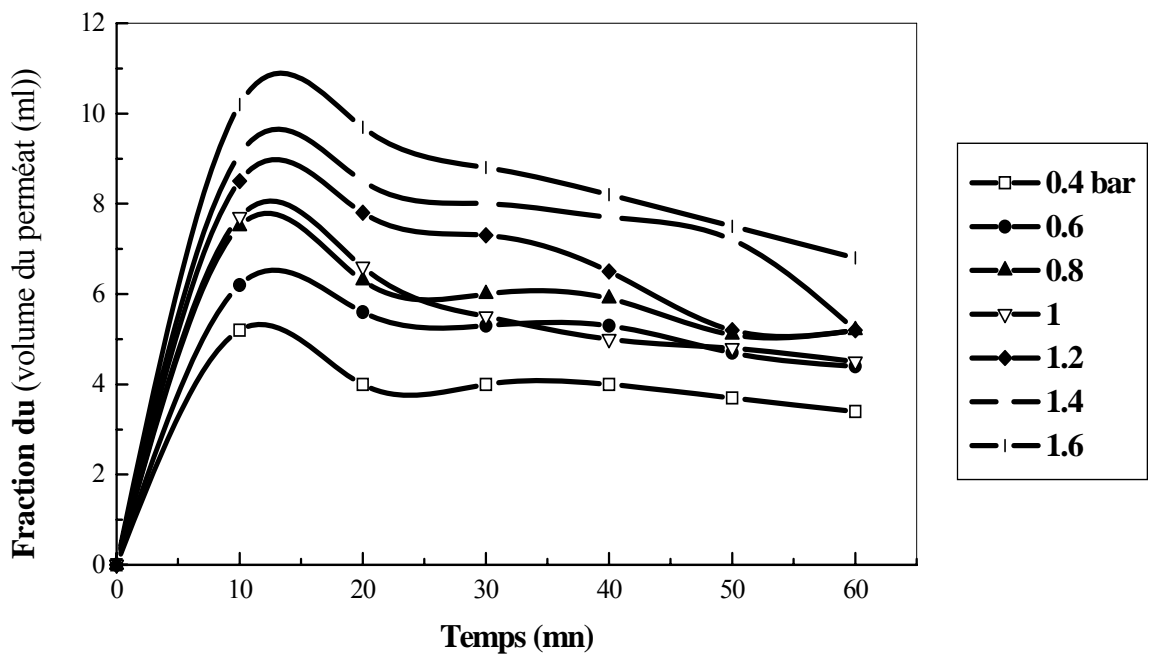
La performance de l'ultrafiltration est liée à deux facteurs majeurs qui sont le type de membranes utilisées et les conditions opératoires appliquées lors du processus.

En ce qui concerne ces deux facteurs, la meilleure membrane est celle qui répond aux conditions suivantes : celle qui permet d'éliminer de grandes quantités de sucres et d'acide, et d'être peu sensible au colmatage ce qui se traduit par un flux de perméation élevé. La pression transmembranaire optimale a été appliquée de manière à se placer dans les conditions citées précédemment.

De plus, le nettoyage et la régénération de la membrane, sont des paramètres à prendre en compte. La meilleure membrane est celle qui est facile à nettoyer et dont la régénération est totale. Afin de rechercher ces conditions, nous avons examiné le comportement de quatre membranes différentes lors du traitement d'un jus d'orange reconstitué. Le principal paramètre que nous avons fait varier est la pression transmembranaire.

Pour choisir la pression optimale à appliquer, nous avons suivi la variation de la fraction du volume de perméation en fonction du temps pour différentes pressions. La figure IV.1 montre les évolutions obtenues pour une membrane en polyéthersulfone de seuil de coupure égal à 5 nm.

Sur cette figure, nous remarquons que le volume du perméat augmente avec la pression transmembranaire appliquée, et que le volume filtré maximum est obtenu pour une pression de 1.6 bar. Afin d'examiner l'influence de la pression sur le processus de filtration (élimination des sucres et d'acide) nous avons choisi de travailler à trois pressions différentes.



**Figure IV.1 :** Variation du fraction volume de perméat au bout de 10 mn en fonction du temps pour différentes pressions.

La première pression choisie est faible (0.4 bar), la deuxième moyenne (1 bar) et la dernière maximale (1.6 bar).

Pour les membranes minérales, nous avons remarqué que les flux obtenus pour une pression de 0.4 bar sont très faibles et ne permettent pas d'effectuer les dosages des différentes espèces dans le perméat. C'est ainsi que nous avons travaillé à une pression minimale de 0.7 bar pour ce cas.

#### a) Membrane en Polyéthersulfone (5 nm)

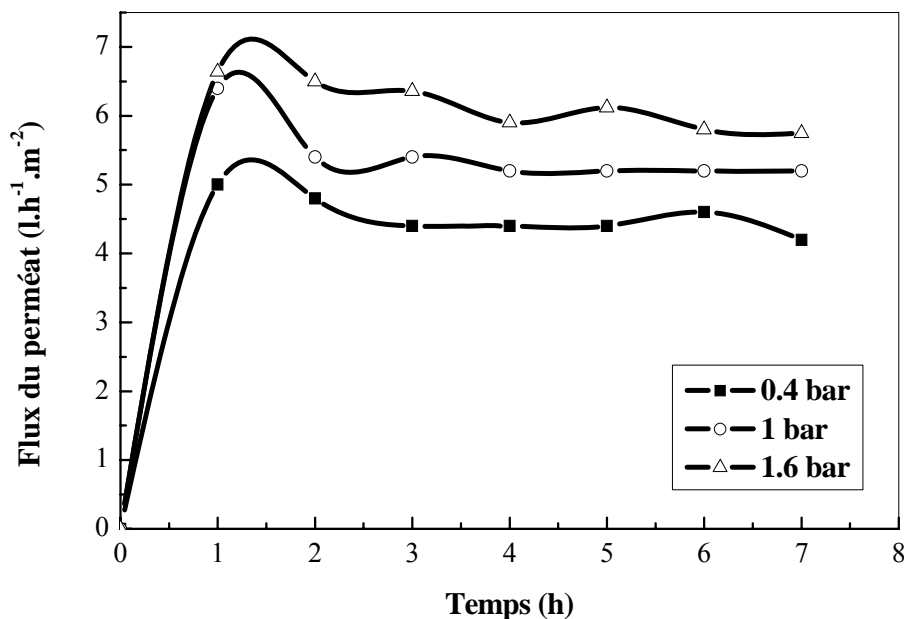
Les variations de flux et les teneurs en sucres et acide citrique du jus étudié sont représentées sur le tableau IV.1. pour les différentes pressions.

**Tableau IV.1 :** Teneurs en sucres et acide citrique (en g/l) pour différentes pressions.

(Membrane Polyéthersulfone 5 nm)

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	saccharose
Jus initial	9.6	36	63	51.3
Perméat 0.4 bar	7.7	30.4	46.8	31.16
Perméat 1 bar	8.2	32.8	54.9	41.99
Perméat 1.6 bar	8.8	32.7	57.6	47.31





**Figure IV.2 :** Variation de flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions.

Pour la membrane en polyéther sulfone de 5 nm, nous remarquons que la variation du flux de perméat en fonction du temps et la concentration en sucres augmentent avec l'élévation de la pression, alors que la teneur en acide citrique varie très peu. Une faible pression permet donc d'éliminer plus de sucres sans trop faire varier l'acidité.

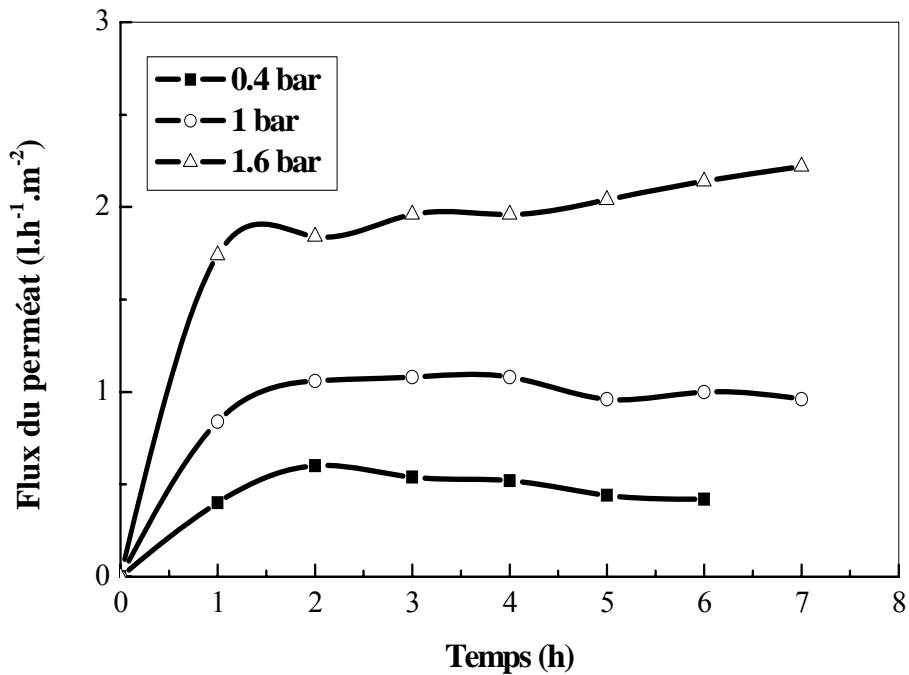
#### b) Membrane en polyéthersulfone (4 nm) :

Les variations du flux de perméat et les teneurs de jus en sucres et acide citrique pour les différentes pressions sont reportées dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Teneurs en sucres et acide citrique (en g/l) pour différentes pressions.

(Membrane Polyéthersulfone 4 nm)

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	Saccharose
Jus initial	9.6	35.4	62.57	51.96
Perméat 0.4 bar	8.0	20.7	32	21.47
Perméat 1 bar	8.1	24.21	39.7	29.43
Perméat 1.6 bar	8.4	20.7	31.6	20.71



**Figure IV.3 :** Variation de flux du perméation en fonction du temps pour différentes pressions.

Nous constatons que le flux du perméat augmente avec la pression appliquée pour atteindre son maximum à une pression de 1.6 bar. Pour cette même valeur, le taux de sucres éliminé est plus important. Alors que l'acidité n'a presque pas changé. On observe un colmatage lié à la diminution de la porosité.

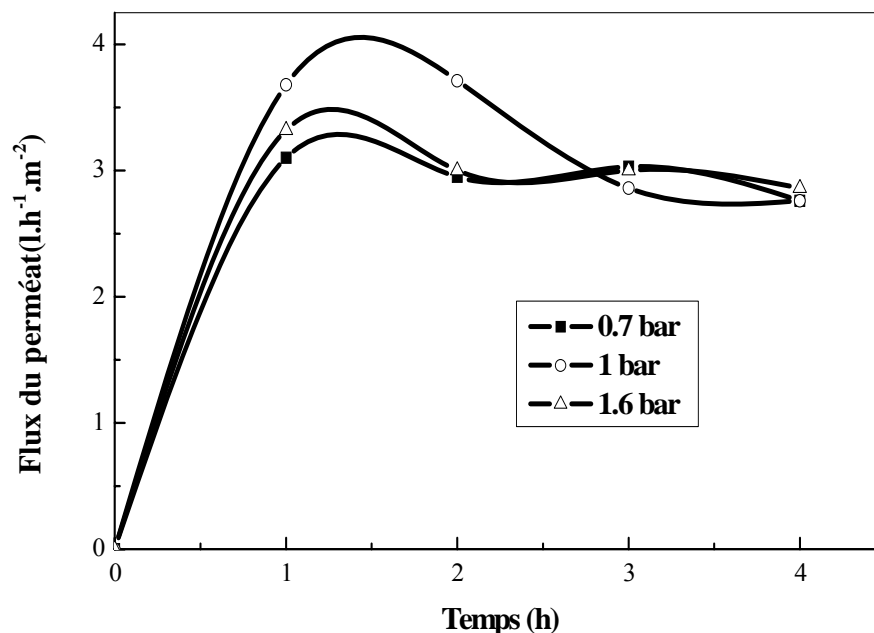
### c) Membrane en alumine $Al_2O_3$ :

Les variations de flux et les teneurs de jus en sucres et acide citrique pour les différentes pressions sont mentionnées sur le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** Teneurs en sucres et acide citrique (en g/l) pour différentes pressions.

(Membrane Alumine 1.4  $\mu m$ )

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	Saccharose
Jus initial	7.6	30.43	58.2	52.76
Perméat 0.7 bar	7.1	23.67	32.31	16.41
Perméat 1 bar	6.4	21.33	31.5	19.32
Perméat 1.6 bar	6.9	20.5	32.1	22.04



**Figure IV.4 :** *Variation de flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions.*

Le flux de perméat n'augmente pas linéairement avec la pression. La valeur de flux est meilleure pour une pression de 1 bar, alors que la quantité de sucre éliminée est bonne pour une pression de 0.7 bar. L'acidité éliminée est très faible. On observe donc une pression limite au-delà de laquelle le colmatage devient plus important. Ceci est dû au double effet de la charge et de la porosité. En effet, les membranes minérales possèdent une surface chargée qui provoque des répulsions selon le pH et la nature des espèces du rétentat. Dans le cas du jus, le pH acide provoque la protonation des sucres et qui sont repoussés par une surface positivement chargée.

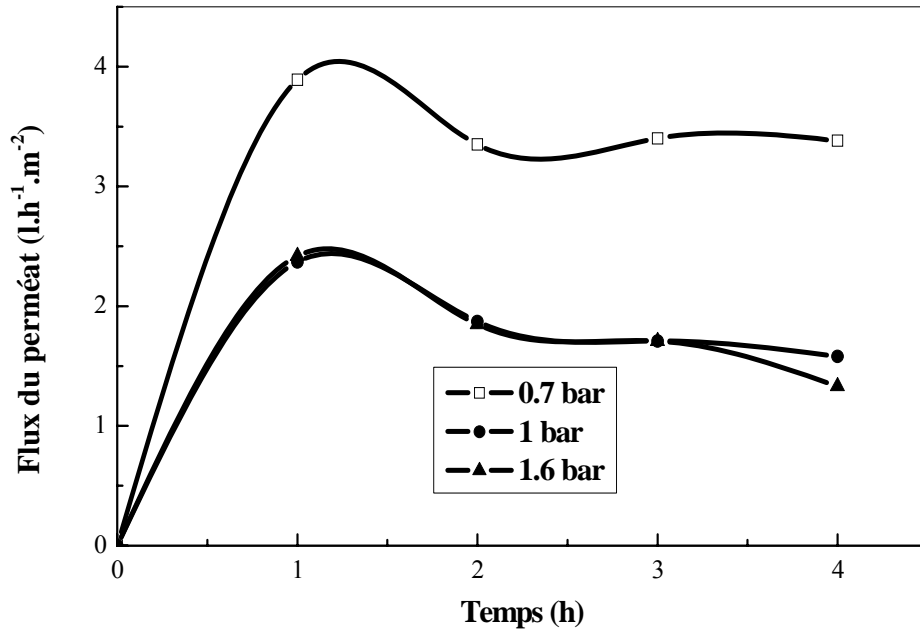
**d) Membrane (ZrO<sub>2</sub> +Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :**

Les variations de flux et les teneurs de jus en sucres et acide pour les différentes pressions sont reportées sur le tableau IV.4.

**Tableau IV.4 :** *Teneurs en sucres et acide citrique (en g/l) pour différentes pressions.*

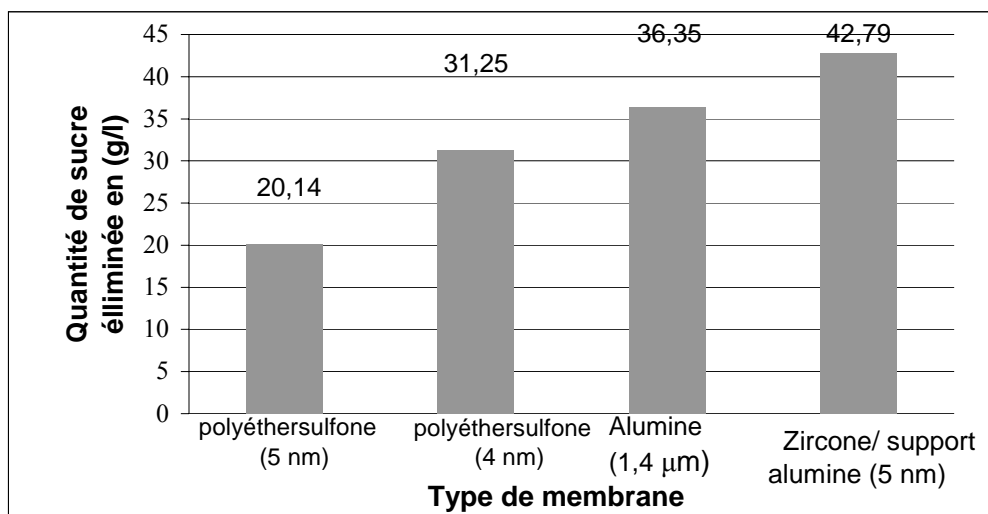
*(Membrane Zircone Alumine 5 nm)*

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	saccharose
Jus initial	8.9	29.7	62.3	61.94
Perméat 0.7 bar	8.1	20.8	31.05	19.47
Perméat 1 bar	8.6	21.6	31.68	19.15
Perméat 1.6 bar	7.4	21.67	33.67	22.8



**Figure IV.5 :** Variation du flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions.

La figure IV.5 indique une variation de flux non uniforme avec la pression. Par ailleurs, le flux optimal est obtenu avec une pression de 0,7 bar. Le taux de sucres éliminés est élevé pour une pression de 1 bar alors que l'acidité ne varie presque pas. Le colmatage est encore plus important pour cette membrane qui possède une porosité plus faible. L'effet de charge est aussi prépondérant dans ce cas.



**Figure IV.6 :** Quantité de sucre (saccharose) éliminée (en g/l) par chaque membrane.

L'examen des résultats obtenus pour les quatre membranes montrent tout d'abord que l'ultrafiltration n'a pas d'effet sur l'acidité des jus. Par contre, les taux de sucres éliminés sont importants et varient selon la nature de la membrane. Sur la figure IV.6, nous observons que les taux de sucres éliminés par les membranes céramiques sont meilleurs que ceux éliminés par les membranes organiques en polyéthersulfone. En ce qui concerne les flux de perméation, ils augmentent avec la pression dans le cas des membranes organiques, alors que, cette variation n'est pas la même et s'avère non uniforme pour le cas des membranes céramiques. Ce résultat est dû au fait que l'élimination de sucres est régie par le double effet de la porosité et de la charge dans le cas des membranes minérales, alors que seul l'effet de porosité intervient dans le cas des membranes organiques.

#### **IV.1.2. Jus d'orange frais :**

Dans cette partie, nous avons travaillé dans les mêmes conditions opératoires que précédemment à des pressions de travail de 1 et 1,6 bar.

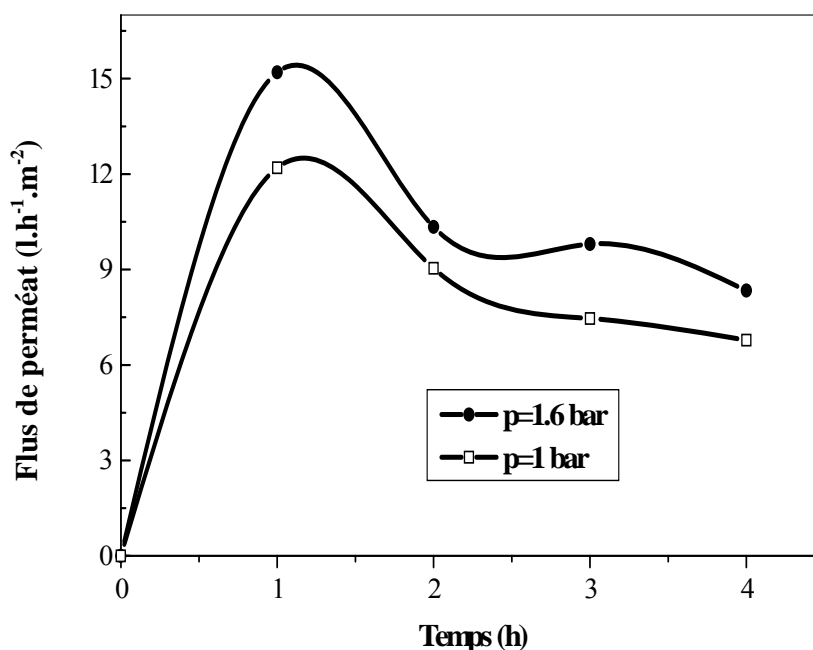
Les résultats obtenus pour les quatre membranes précédentes sont décrits dans les paragraphes suivants :

##### **a) Membrane polyéthersulfone (5 nm) :**

Les résultats obtenus pour une membrane en polyéthersulfone de 5 nm sont représentés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** *Teneurs en sucres et acide citrique (en g/l) des perméats pour différentes pressions*

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	saccharose
Jus initial	8.3	34.2	63	54.72
Perméat 1bar	8.3	29.4	56.7	51.87
Perméat 1.6 bar	8.3	30.9	58.65	52.72



**Figure IV.7 :** *Variation de flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions.*

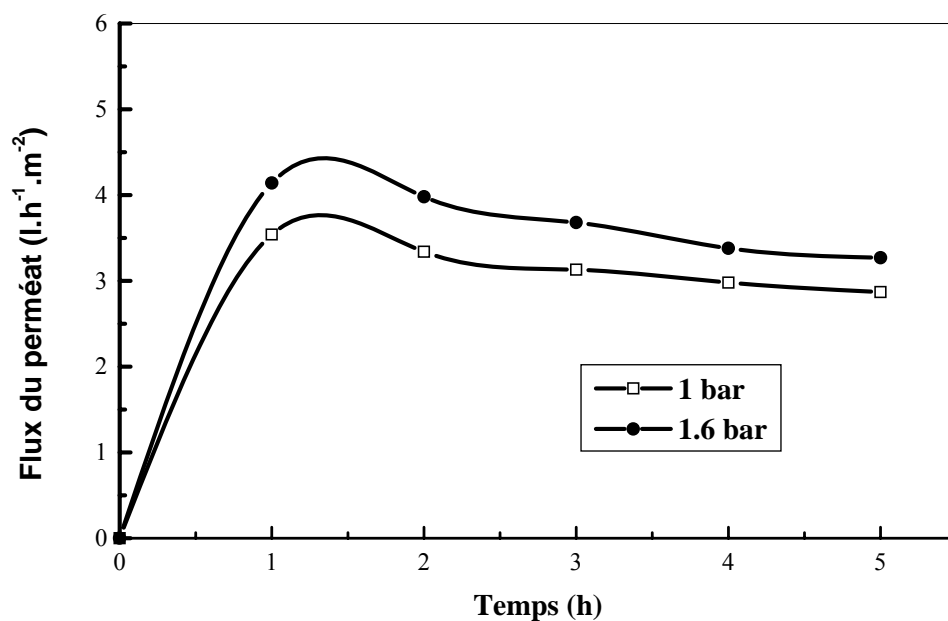
D'après le tableau IV.5, nous constatons que l'acidité du jus n'a pas varié, en ce qui concerne les quantités de sucres éliminées sont très proches pour les deux pressions, cette quantité est faible pour une pression de 1.6 bar où le flux de perméation est plus élevé. Ce résultat met bien en évidence les différences de comportement entre les jus naturels et les jus reconstitués.

#### **b) Membrane polyéther sulfone (4 nm) :**

Les compositions des perméats obtenues par filtration à travers la membrane en polyéther sulfone de 4 nm sont reportées sur tableau IV.6.

**Tableau IV.6 :** *Teneurs en sucres et acide citrique (en g/l) pour différentes pressions*

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	saccharose
Jus initial	8.9	31.3	57.6	49.97
Perméat 1bar	7.6	27	51.3	46.17
Perméat 1.6 bar	7.2	29.1	54.45	48.16



**Figure IV.8 :** *Variation de flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions.*

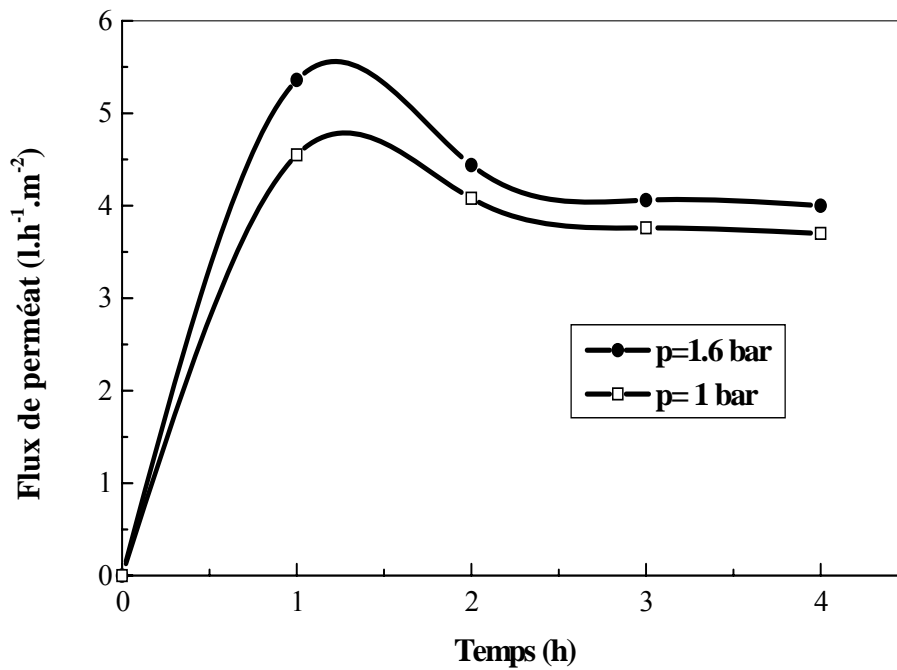
Le tableau IV.6 montre que l'acidité du jus et le taux de sucres ont très peu varié pour les deux pressions. Les flux augmentent, par contre, avec la pression.

### c) Membrane en alumine

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 :** *Teneurs en sucres et acide citrique (en g/l) dans le perméat pour différentes pressions.*

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	Saccharose
Jus initial	8.9	30.1	56.29	49.76
Perméat 1bar	7.6	21	37.18	30.74
Perméat 1.6 bar	8.6	23.76	39.96	30.78



**Figure IV.9 :** Variation de flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions.

D'après le tableau IV.7, l'acidité du jus n'a pas changé. En ce qui concerne le taux de sucres éliminés et les flux de perméation, ils sont très proches pour les deux pressions.

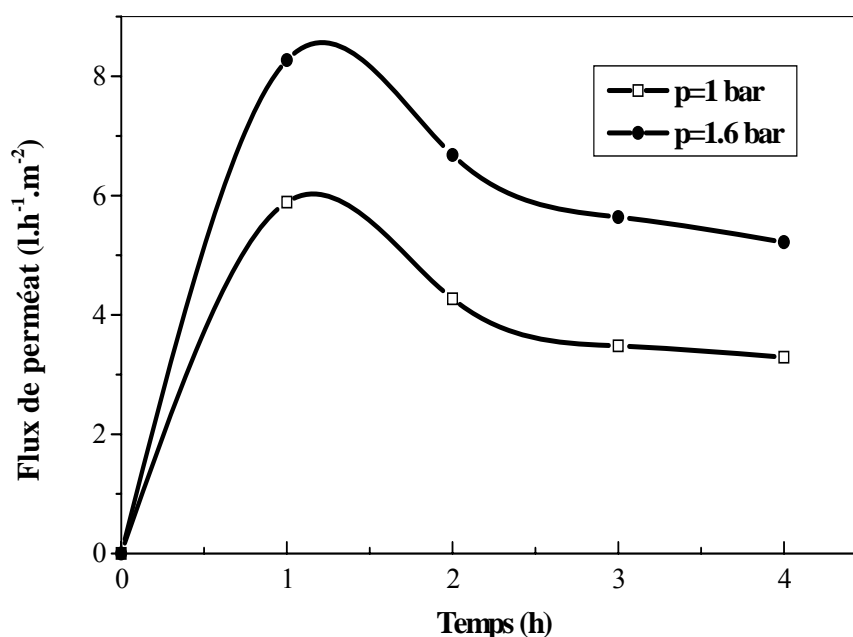
**d) Membrane ( $ZrO_2 + Al_2O_3$ ) :**

Les résultats obtenus par la membrane composite alumine oxyde de zircon sont exposés dans le tableau IV.8.

**Tableau IV.8 :** Teneurs en sucres et acide (en g/l) dans le perméat pour différentes pressions.

	Acide citrique	Glucose libre	Glucose total	Saccharose
Jus initial	10.8	31.5	59.4	53.01
Perméat 1bar	10.2	21.6	36.36	27.36
Perméat 1.6 bar	9.4	21.96	37.08	28.72



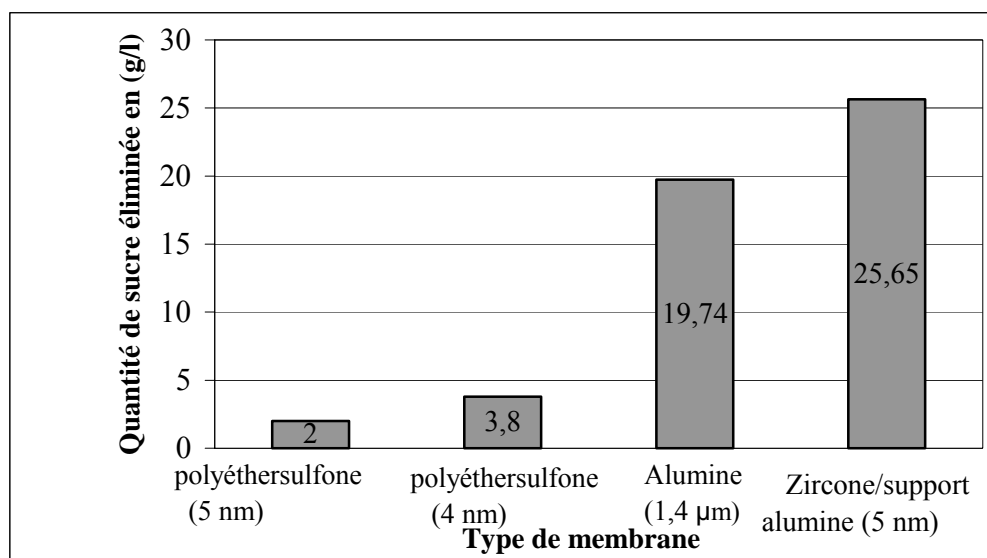


**Figure IV.10** : Variation de flux de perméation en fonction du temps pour différentes pressions.

Le tableau IV.8 montre que l'acidité du jus est presque constante ainsi que la quantité de sucres éliminée pour les deux pressions. Le flux du perméat est, par contre en augmentation avec la pression appliquée.

Les résultats obtenus pour le jus frais indiquent encore une nouvelle fois que l'acidité ne varie pas quelque soit la membrane utilisée. Par contre, pour les sucres, la figure IV.11 montre que les membranes minérales en alumine et zircone alumine ont permis d'éliminer une quantité considérable, alors que pour les membranes en polyéthersulfone la quantité éliminée est très faible. Ceci renforce l'hypothèse des effets de charge qui interviennent en plus des effets de porosité dans le cas des membranes minérales. Pour les membranes organiques en polyéthersulfone seul l'effet de porosité, par contre, intervient dans l'élimination des sucres.

L'utilisation de jus frais a montré aussi que la variation de la pression n'a pas eu d'effets remarquables et le colmatage est moins important. Les mêmes conditions opératoires (mêmes membranes et pressions) ont donné des résultats différents entre les jus frais et reconstitués. Ainsi, les valeurs des flux dans le cas d'un jus naturel sont nettement supérieures à celles obtenues dans le cas du jus reconstitué, et inversement, les quantités de sucres éliminées dans le cas d'un jus reconstitué sont supérieures à celles du jus naturel.



**Figure IV.11** : La quantité du sucre (saccharose) éliminée (en g/l) par les différentes membranes.

Pour tenter d'expliquer cette différence qui est dû à la nature du jus, nous avons effectué une mesure de viscosité des deux variétés de jus. La viscosité du jus d'orange n'est pas un critère de qualité mais c'est un paramètre qui influe sur l'écoulement du jus à travers les membranes. La mesure de viscosité obtenue à 27 °C est représentée sur le tableau IV.9.

**Tableau IV.9** : Valeurs de la viscosité des jus utilisés.

	Solvant (eau distillée)	Jus naturel	Jus reconstitué
Temps d'écoulement (s)	16	23	45
Viscosité (centi-poise)	-	143.75	281.25

Nous constatons dans le tableau IV.9 que la viscosité du jus reconstitué est très élevée par rapport au jus naturel. D'après la loi de Poiseuille donnée par la relation (I.2) qui donne le flux de perméation, ce dernier varie inversement avec la viscosité du fluide. Nous montrons ainsi que les valeurs des flux obtenues sont liées directement à la viscosité et que cette dernière est influencée par la composition du jus. C'est ainsi que la différence de viscosité est probablement la conséquence de deux paramètres : le premier vient du fait que le jus reconstitué est préparé à partir d'une purée de 64 °Brix avec une grande concentration d'oses qui peut conduire à des polymérisations entre les monosaccharides pour former des polysaccharides, ou entre les polysaccharides eux-mêmes, comme les pectines ce qui provoque la formation de polymères à très grande masse. Ce phénomène peut produire d'importantes masses coagulantes. Le deuxième paramètre est le changement de la

composition du jus lors de sa concentration par voie thermique, notamment la dégradation de certains composés qui peuvent influencer sur la nature du jus. Parmi ces composés figurent les composés aromatiques qui caractérisent les propriétés sensorielles du jus. Des travaux ont montré qu'il y a une relation étroite entre les propriétés sensorielles du jus d'orange et l'une de ces propriétés physico-chimique qui est sa rhéologie d'où sa viscosité notamment lors de la concentration [139- 142].

De plus, les composés aromatiques du jus sont affectés par les processus industriels traditionnels de pasteurisation et de concentration. Une partie des composés aromatiques est dégradée par le traitement thermique lors de la pasteurisation classique [143-145], l'autre partie est dégradée par l'effet thermique lors de la concentration par évaporation [146].

#### **IV.1.3. Conclusion :**

L'ultrafiltration nous a permis de réduire le taux de sucres d'une manière variable selon chaque membrane. On constate que trois paramètres influent principalement sur le processus de filtration :

- la nature des membranes utilisées pour lesquelles nous avons remarqué que les quantités éliminées par les membranes minérales sont plus importantes. Pour les membranes minérales les sucres sont retenus par effet de porosité et de charge alors que dans le cas des membranes organiques seul l'effet de porosité joue un rôle dans la rétention.
- la pression appliquée qui est quand même limitée dans le cas des membranes minérales. Au-delà d'une certaine valeur, le colmatage devient très important.
- la nature du jus qu'il soit naturel ou reconstitué. Nous avons d'ailleurs observé que des quantités de sucres plus importantes sont éliminées dans le cas du jus reconstitué par rapport au jus naturel. En fait, la composition du jus diffère pour les deux cas même s'ils proviennent du même fruit. Les procédés de fabrication du jus reconstitué rendent sa viscosité très élevée d'où un colmatage plus important.

Contrairement aux sucres, les différentes membranes d'ultrafiltration utilisées n'ont pas permis de réduire l'acidité du jus d'orange. Ceci peut être expliqué par le fait que la taille des acides est très réduite par rapport aux tailles des pores des membranes utilisées. De plus, la concentration en acide joue probablement un rôle et on sait que dans les oranges elle est peu élevée. Ceci nous a amené à examiner le traitement d'un autre jus d'agrumes plus riche en acides, c'est celui du citron.

## IV.2. Traitement d'un jus de citron :

Les citrons sont caractérisés par une acidité très prononcée. Dans cette partie du travail, nous avons envisagé de tester tout d'abord une désacidification par ultrafiltration avant d'examiner l'électrodialyse.

### IV.2.1. Désacidification par ultrafiltration :

Le citron utilisé dans cette partie est récolté en mois de janvier. Lors de la désacidification par ultrafiltration nous avons utilisé trois membranes de propriétés différentes, les résultats obtenus, pour une pression transmembranaire de 1 bar et un temps de manipulation de 3 heures, sont regroupés dans le tableau IV.10.

**Tableau IV.10 :** *Quantité d'acide citrique éliminée par les différentes membranes.*

Teneur en acide citrique g/l	ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 nm)	Sartorius (4 nm)	Alumine + Carbone (1.4 µm)
Jus initial	58.2	58.2	58.2
Perméat	43.1	46.3	50.5
Quantité d'acide citrique éliminée	15.1	11.9	7.7

D'après le tableau IV.10, nous remarquons que les trois membranes utilisées ont permis de réduire le taux d'acidité dans le jus du citron, cependant, les quantités d'acide citrique éliminées restent quand même faibles par rapport à l'acidité initiale du jus.

Contrairement au jus d'orange, l'élimination d'acide citrique dans ce cas peut probablement être expliquée par l'effet de deux paramètres : la première et la plus importante est l'effet de la concentration. L'hypothèse que nous avons faite s'est vérifiée vu que l'acidité du jus de citron est très élevée par rapport à celle du jus d'orange, c'est ce qui explique la rétention partielle des molécules d'acide. Le deuxième paramètre est l'effet de charge qui joue un rôle important au sein des membranes minérales qui sont chargées positivement en milieu acide, ce qui leur permet de repousser les protons des molécules d'acides.

L'ultrafiltration peut donc "adoucir" un jus de citron mais sans le départir réellement de son acidité. Pour réduire ce paramètre, il faut donc utiliser une autre technique membranaire et la plus appropriée serait l'électrodialyse.

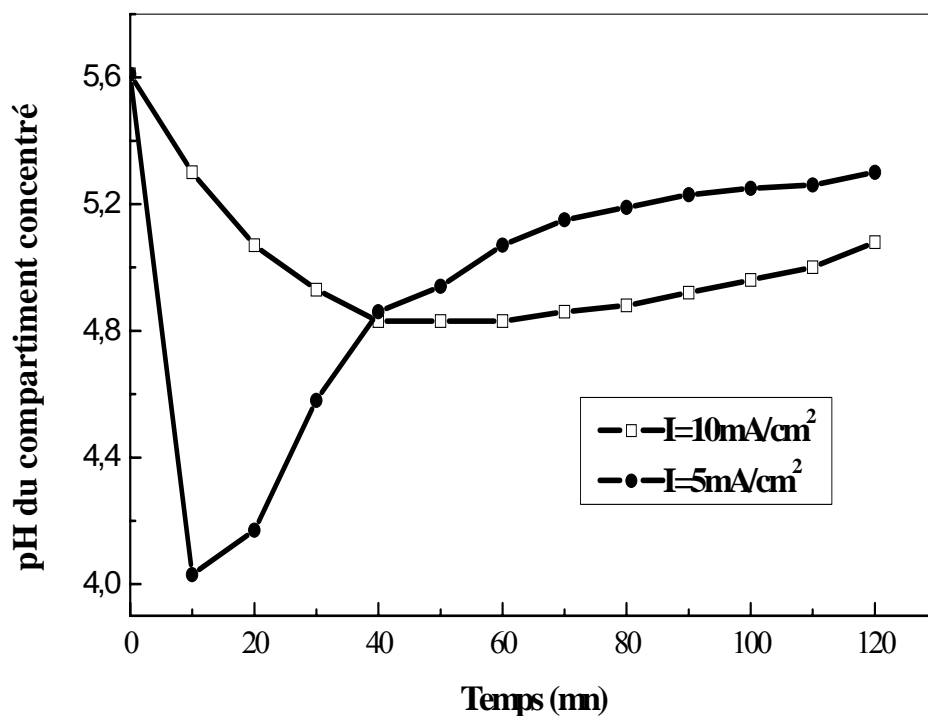
#### IV.2.2. Désacidification par électrodialyse :

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la désacidification par électrodialyse. En effet, cette technique a déjà été utilisée avec succès pour le traitement des jus de fruits exotiques [93,94].

Lors de nos expériences, nous avons basé notre travail sur deux paramètres, la solution de rinçage et la densité de courant à appliquer. Pour suivre l'évolution de l'opération de désacidification en fonction du temps, nous avons examiné en premier lieu la variation du pH du jus dans la solution d'alimentation. La différence observée étant très faible, cette façon de faire ne nous a pas permis de mettre en évidence le déroulement du processus de désacidification. Ainsi, nous avons préféré suivre la variation du pH du compartiment de concentration où les espèces ioniques éliminées du jus sont récupérées. Notre choix s'est avéré judicieux si on examine le suivi de la teneur en acide citrique du jus de citron en fonction du temps de désacidification dans ce compartiment.

##### IV.2.2.1. Solution de rinçage non acidifiée

La figure IV.12 montre la variation du pH en fonction du temps lorsque NaCl (1 M) est utilisée comme solution de rinçage.

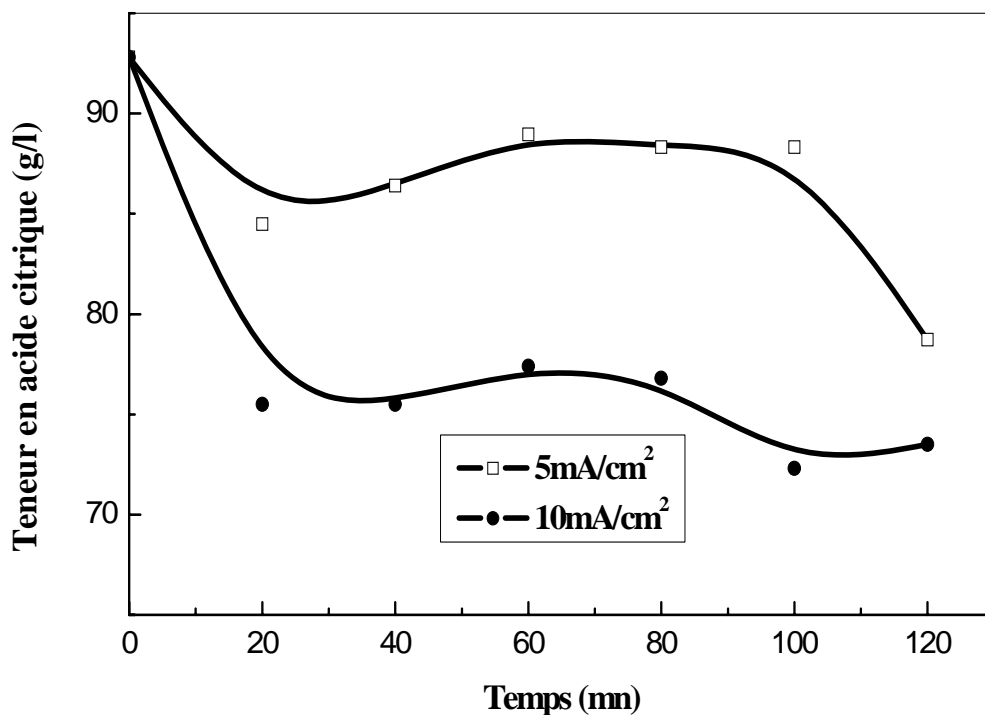


**Figure IV.12:** Variation du pH du compartiment de concentration en fonction du temps pour différentes densités de courant.

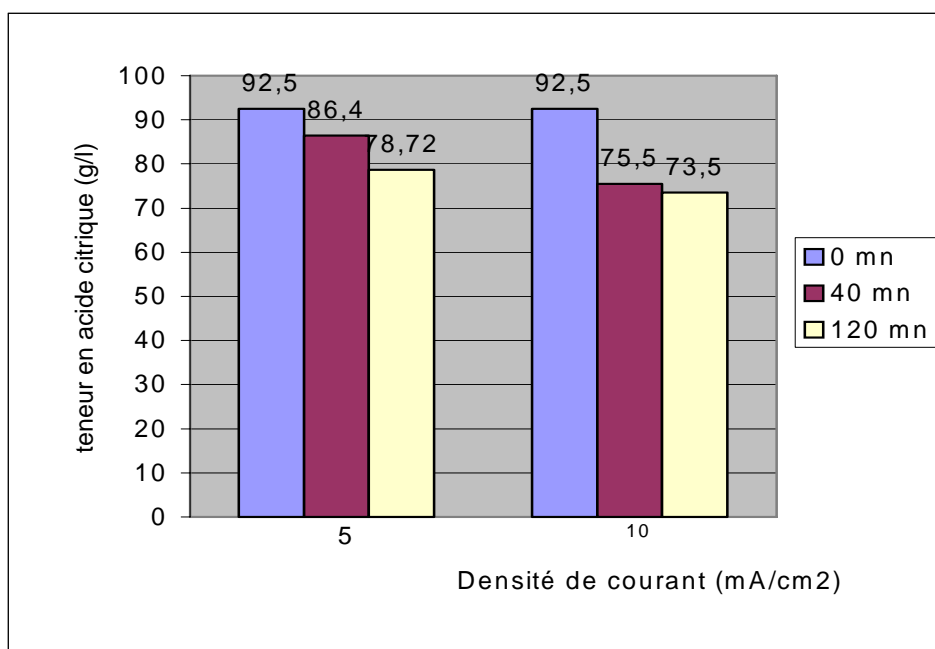
On observe que le pH du compartiment de concentration diminue en fonction du temps durant les premières minutes avant d'augmenter. La chute du pH est brutale pour une densité de courant  $5 \text{ mA/cm}^2$ . L'élévation du pH peut être expliquée par le fait que des ions  $\text{OH}^-$  provenant de l'hydrolyse de l'eau au niveau des électrodes pénètrent dans le compartiment de concentration.

D'après la figure IV.13, la concentration de l'acide citrique dans le jus diminue dans les premières 40 minutes puis demeure constante. Ceci montre que la désacidification est presque achevée après 40 minutes d'expériences (figure IV.14).

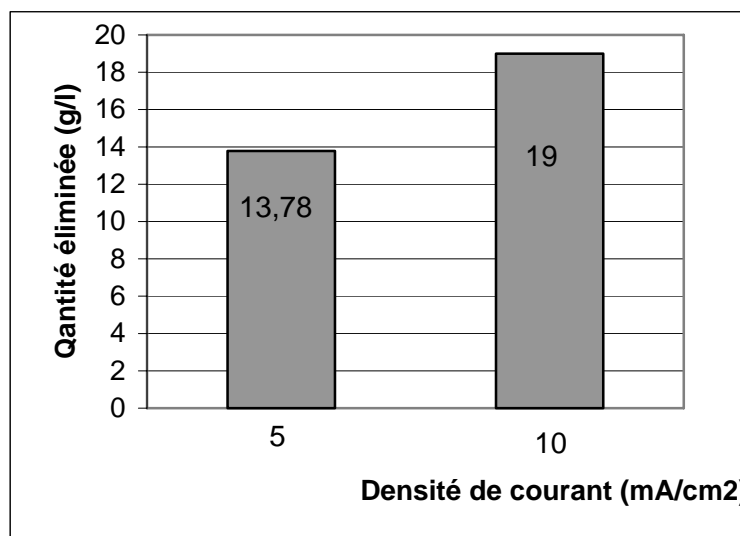
La quantité d'acide citrique éliminée pour une densité de courant de  $10 \text{ mA/cm}^2$  est meilleure que celle obtenue pour  $5 \text{ mA/cm}^2$  (figure IV.15) bien que les deux teneurs soient nettement supérieures à la norme admise.



**Figure IV.13:** Variation de la teneur en acide citrique (en g/l) en fonction du temps pour différentes densités de courant dans le compartiment d'alimentation.



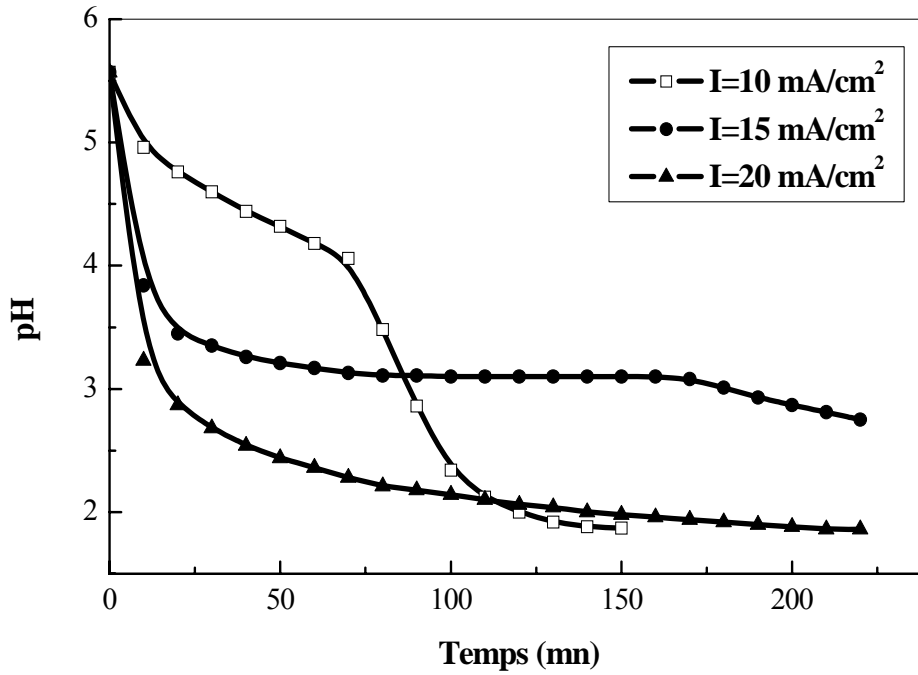
**Figure IV.14 :** *Variation de la teneur en acide citrique (en g/l) en fonction du temps pour différentes densités de courant.*



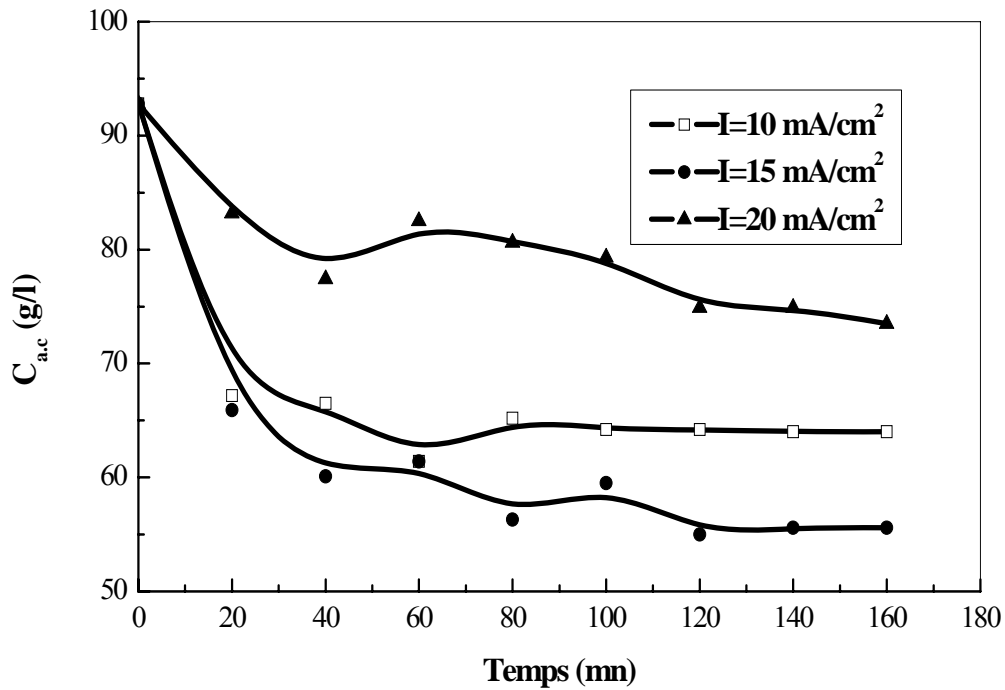
**Figure IV.15 :** *Quantité d'acide citrique éliminée (en g/l) pour chaque densité de courant.*

#### IV.2.2.2. Solution de rinçage acidifiée

Afin d'examiner l'influence de l'acidité des solutions de rinçage, nous avons modifié la composition de ces compartiments par ajout d'acide chlorhydrique. Les variations du pH du compartiment de concentration ainsi que la teneur en acide citrique en fonction du temps d'électrodialyse sont représentées sur les figures IV.16 à IV.19 pour différentes densités de courant.

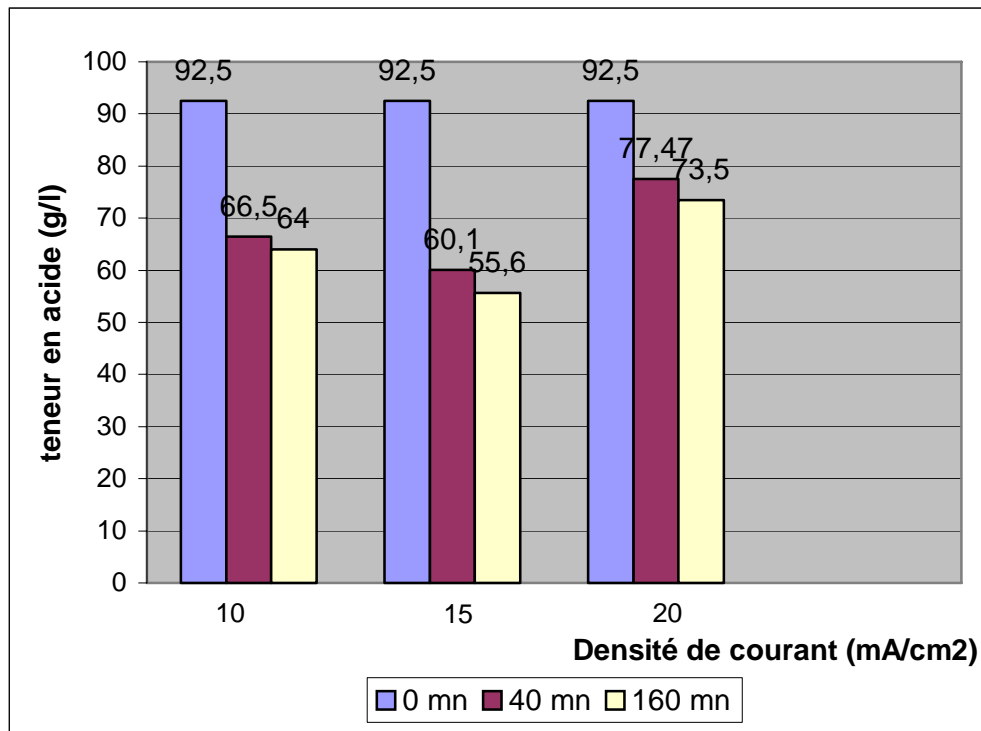


**Figure IV.16:** Variation du pH du compartiment de concentration avec le temps pour différentes densités de courants.

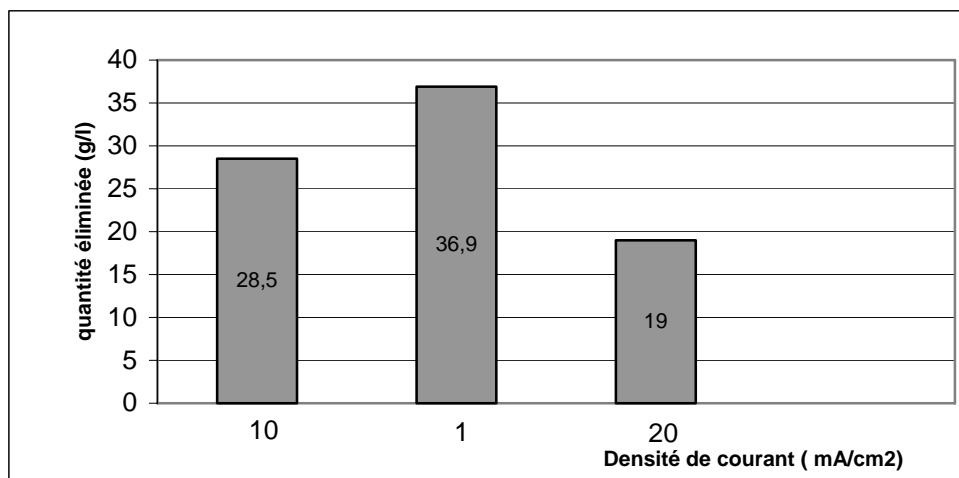


**Figure IV.17 :** Variation de la teneur de jus en acide citrique (en g/l) en fonction du temps de désacidification pour différentes densités de courant.





**Figure IV.18 :** Variation de la teneur en acide citrique (en g/l) en fonction du temps pour différentes densités de courant.



**Figure IV.19 :** Quantité d'acide citrique éliminée (en g/l) pour chaque densité de courant.

La figure IV.16 montre que le pH du compartiment de concentration chute rapidement durant les 40 premières minutes, puis varie très peu. Ceci peut signifier que l'équilibre est atteint et que l'opération d'élimination d'acide est achevée. Ce résultat est confirmé par les figures IV.17 et IV.18 où nous observons une forte diminution de la concentration de l'acide citrique et une stabilisation après 40 minutes.

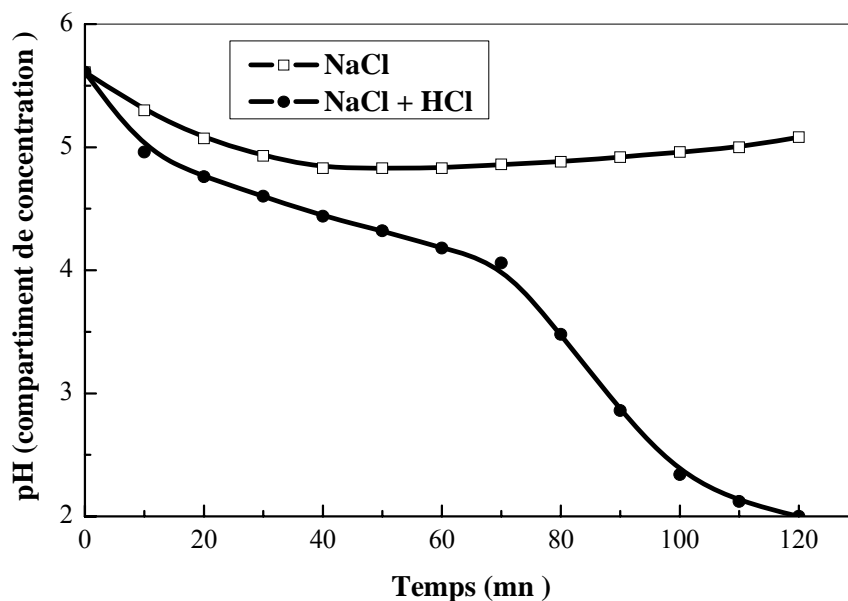
De plus, les figures IV.17 et IV.19 indiquent que la quantité d'acide citrique éliminée n'augmente pas linéairement avec l'élévation de la densité de courant. La désacidification est meilleure pour une densité de courant de  $15 \text{ mA/cm}^2$  où on a obtenu à la fin du processus un jus avec une acidité dans la norme. Pour les deux autres densités de courant, les acidités obtenues à la fin du processus de désacidification sont encore supérieures à la valeur permise.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que la densité de courant est la force motrice qui permet la migration des espèces chargées en solution et leur élimination à travers les membranes. Donc, pour une densité de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , l'apport énergétique est faible et insuffisant pour transporter une quantité appréciable d'acide citrique. La désacidification augmente donc avec la densité de courant jusqu'à une valeur correspondant au courant limite (figure IV. 19).

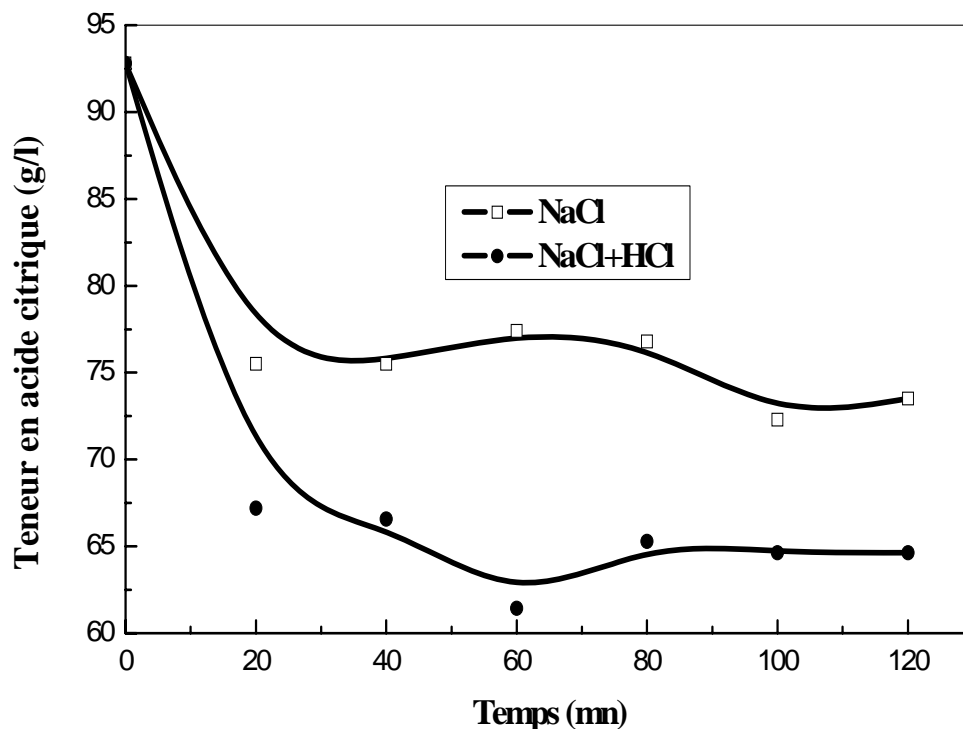
#### IV.2.2.3. Influence de la solution de rinçage sur le taux de désacidification

Les figures IV.20 et IV.21 mettent bien en évidence le rôle de la solution de rinçage. En effet, nous remarquons que le pH du compartiment de concentration diminue puis augmente en fonction du temps pour une solution de NaCl, alors qu'il diminue sensiblement en fonction du temps lorsqu'on utilise une solution NaCl + HCl.

Ce résultat montre que l'ajout d'acide à la solution de rinçage a permis de neutraliser les ions  $\text{OH}^-$  générés par l'électrolyse de l'eau. Cet ajout catalyse aussi l'élimination d'acide citrique du compartiment de concentration par le fait de l'augmentation de la conductivité du système. Cependant, l'acidité obtenue dans les deux cas reste élevée par rapport à la valeur permise.



**Figure IV.20 :** Variation du pH du compartiment de concentration en fonction du temps pour  $I = 10 \text{ mA/cm}^2$  pour différentes solutions de rinçage.

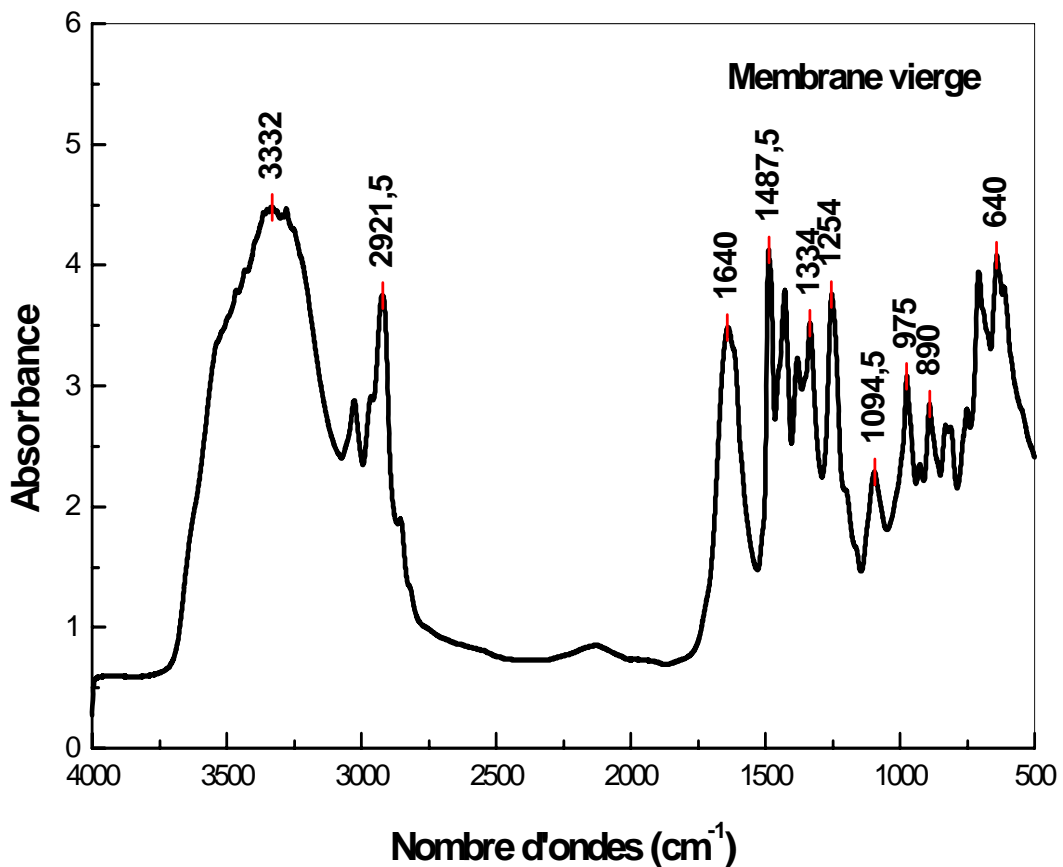


**Figure IV.21** : Variation de la teneur du jus en acide citrique (en g/l) avec le temps pour  $I = 10 \text{ mA/cm}^2$  pour différentes solutions de rinçage.

#### IV.2.2.4. Colmatage des membranes

Pour une densité de courant de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , qui correspond à la plus petite quantité d'acide éliminée, nous avons observé l'existence d'un dépôt ou une couche colmatante sur la membrane échangeuse d'anions. Nous avons procédé à une analyse par spectroscopie IR des membranes vierge et colmatée pour tenter d'interpréter ce résultat. En effet, les figures IV.22 et IV.23 qui représentent respectivement les spectres IR des deux membranes mettent bien en évidence ce phénomène et la figure IV.24 où les deux spectres sont comparés est encore plus explicite. L'indexation des bandes des spectres IR (Tableaux IV.11 et IV.12) montre que la majorité des bandes des deux spectres sont les mêmes avec un shift des bandes dans le cas de la membrane colmatée due à l'interaction membrane solution. Les déplacements des pics vers les grandes valeurs de nombres d'ondes sont dus à la déstabilisation des fonctions considérées. Inversement, les déplacements vers les petites valeurs de nombres d'ondes sont dus à la stabilisation des liaisons considérées.

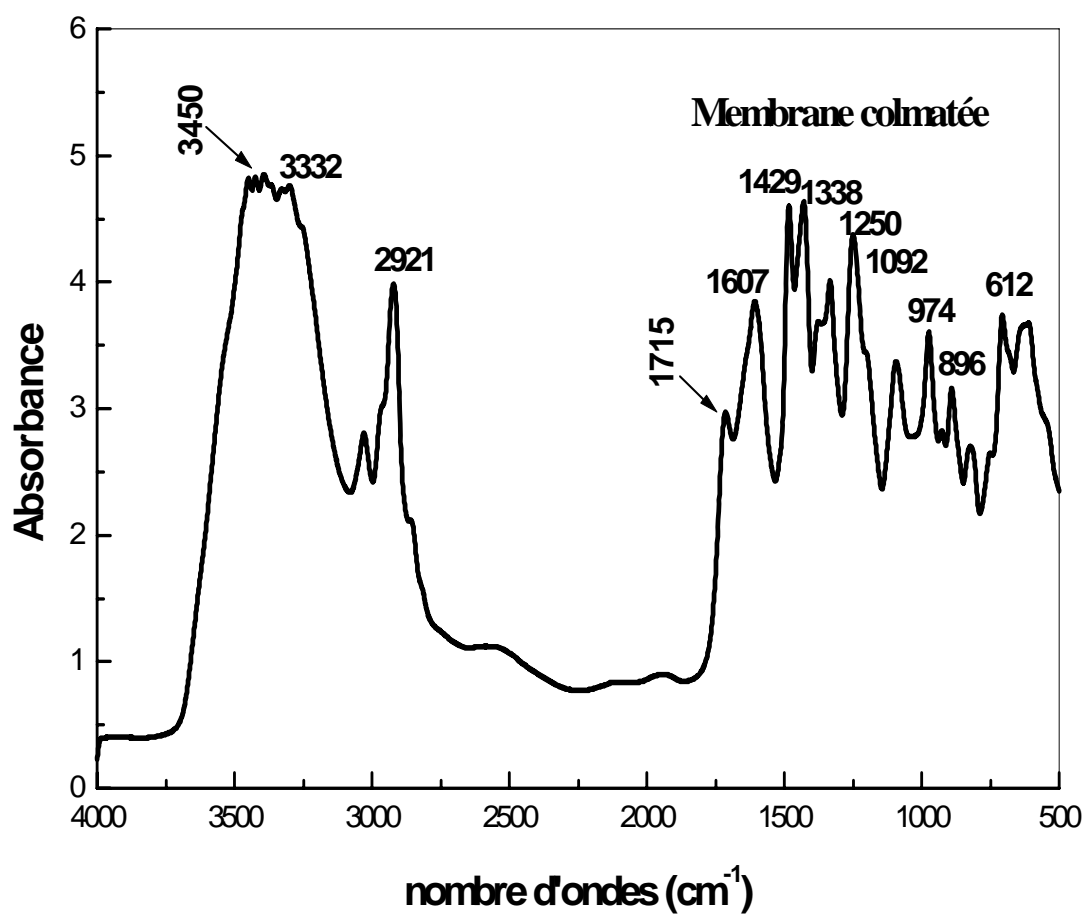
Par contre, dans le cas de la membrane colmatée, il y apparition de deux nouvelles bandes à 1715 et 3450  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.23). La bande à 1715  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique d'un composé carbonyle probablement les ions citrates chargés négativement qui vont se fixer fortement sur la membrane échangeuse d'anions et l'empoisonner. De plus, ces ions citrates peuvent former des sels insolubles avec les ions présents en solution notamment le calcium dont la très faible solubilité dans l'eau ( $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_{2,4}\text{H}_2\text{O}$ ) est estimée à 0.0959 g de sel /100 g d'eau à 25°C [147]. L'apparition d'une bande caractéristique d'un composé carbonyle est due probablement à une précipitation de ces citrates. Ceci provoque la formation d'une couche colmatante sur la surface de la membrane. La bande à 3450  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique d'un  $\text{OH}^-$  qui peut s'expliquer par le fait qu'au début de la manipulation la membrane est conditionnée dans une solution de NaCl, donc les  $\text{Cl}^-$  sont les contre ions, les  $\text{OH}^-$  vont remplacer les  $\text{Cl}^-$  au fur et à mesure de l'avancement du processus de désacidification jusqu'à saturation de la membrane en ions hydroxydes.



**Figure IV.22** : Spectre IR de la membrane AMX vierge.

**Tableau IV.11** : Indexation des bandes de la membrane AMX vierge.

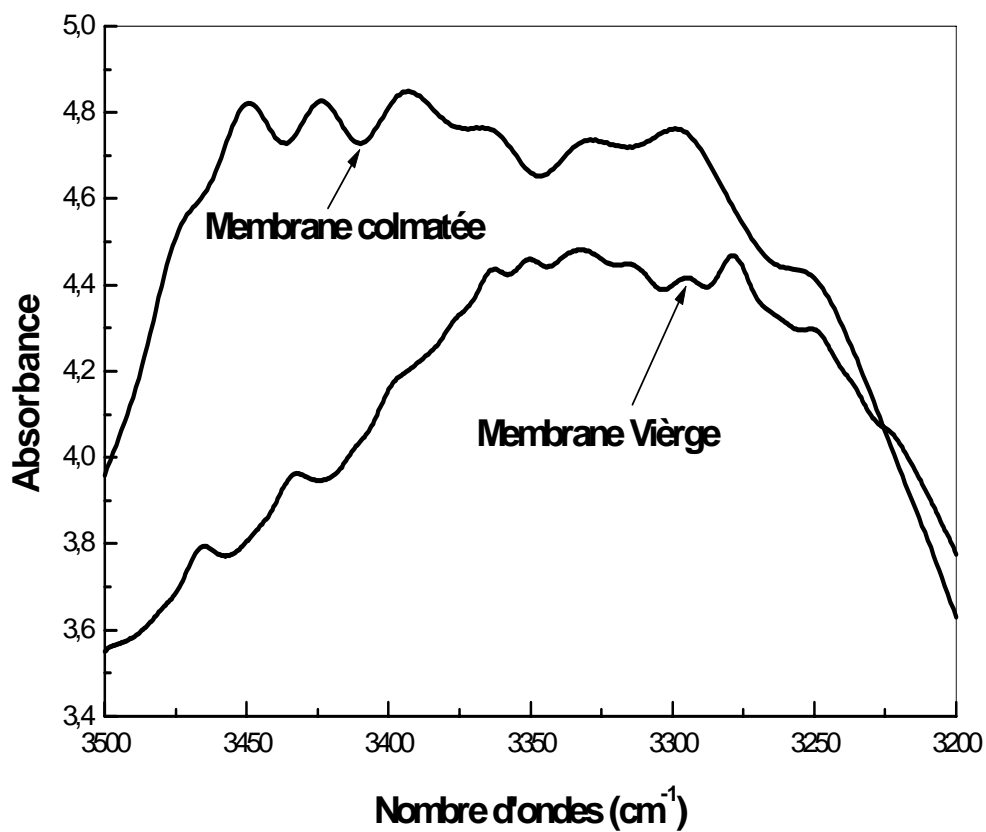
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Absorbance	Fonction
640	4.07904	-
890	2.84922	C-N
975	3.08327	CH <sub>2</sub>
1094.5	2.28374	C-O-C symétrique
1254	3.75486	C-O-C asymétrique
1334	3.51811	-CH <sub>3</sub>
1487.5	4.12178	C-NH <sub>2</sub>
1640	3.48103	N-C : déformation angulaire
2921.5	3.74999	-CH
3332	4.48162	-NH : vibration



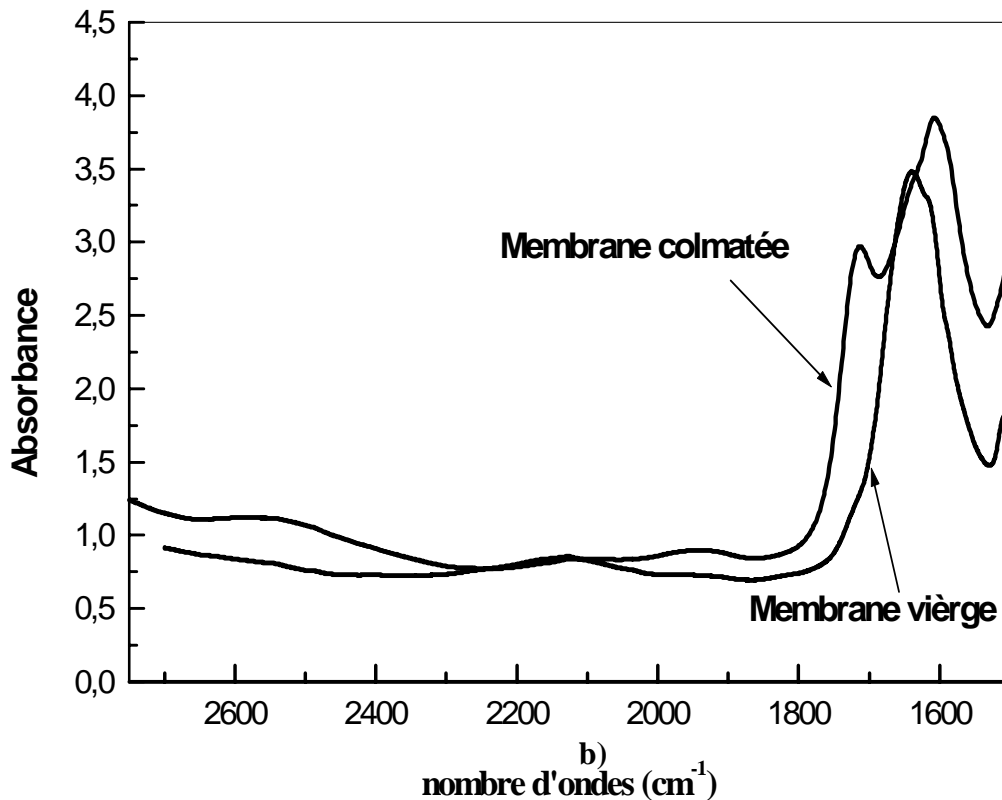
**Figure IV.23** : Spectre IR de la membrane AMX colmatée.

**Tableau IV.12** : Indexation des bandes de la membrane AMX colmatée.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Absorbance	Fonction
612	3.67525	-
896	3.12316	C-N
974	3.60716	-CH <sub>2</sub>
1092	3.37257	C-O-C : symétrique
1250	4.37226	C-O-C : asymétrique
1338	3.9555	-CH <sub>3</sub>
1429	4.63386	C-NH <sub>2</sub>
1607	3.84721	N-H : déformation angulaire
1715	2.96920	C=O
2921	3.98535	C-H
3332	4.72958	N-H : vibration
3450	4.48916	O-H



a)



**Figure IV.24** : Comparaison des spectres IR de la membrane vierge et colmatée.

### IV.2.3. Conclusion :

La désacidification du jus de citron est plus efficace par électrodialyse que par ultrafiltration. Dans le cas de l'ultrafiltration, la concentration importante d'acide a permis une élimination partielle comparativement au jus d'orange, cependant, les quantités éliminées demeurent assez faibles par rapport à l'acidité initiale. Par contre, l'application de l'électrodialyse a été plus efficace selon les deux principaux paramètres qui influent sur son rendement : la densité de courant et la solution de rinçage. La quantité d'acide éliminée augmente avec l'élévation de la densité de courant jusqu'au courant limite et l'ajout d'acide à la solution de rinçage permet d'accélérer le transfert des ions et d'éviter le colmatage qui peut apparaître à cause de la précipitation des citrates d'alcalino-terreux sur la membrane ainsi que les hydroxydes.

## **CONCLUSION GENERALE**



Le travail que nous avons effectué a pour objet de montrer la faisabilité du traitement des jus d'agrumes par des procédés membranaires afin de diminuer la teneur de certains éléments peu recommandés pour des consommateurs atteints de diabète ou de maladies gastro-entérologiques. En effet, nous avons étudié l'élimination du sucre et de l'acidité des jus par ultrafiltration et par électrodialyse. Ces procédés représentent une alternative intéressante aux procédés conventionnels vu qu'ils n'altèrent pas la qualité des jus et ne nécessitent aucun ajout de produits chimiques.

Une série d'expériences a été menée sur des jus d'oranges naturels et reconstitués (issus de l'unité NCA de ROUIBA) et du jus de citron naturel en utilisant plusieurs types de membranes d'ultrafiltration et à l'aide de membranes CMX et AMX pour l'électrodialyse.

Les résultats obtenus ont montré qu'il était possible de réduire le taux de sucres par ultrafiltration avec des proportions convenables en fonction du seuil de coupure des membranes choisies, des pressions transmembranaires appliquées et de la nature du jus à traiter. Les membranes minérales ont donné les meilleurs rendements car elles interviennent par effet de charge en plus de la porosité.

Par contre, l'ultrafiltration s'est avérée inefficace lors de la désacidification. En effet, les teneurs en acide des jus d'orange n'ont pas changé alors que celles du jus de citron ont légèrement chuté à cause de la concentration initiale très élevée.

D'autre part, l'électrodialyse apparaît comme une technique adaptée à la désacidification des jus. Elle dépend de la densité de courant appliquée et des solutions de rinçage.

Ce travail ouvre des perspectives d'application à d'autres types de jus avec éventuellement l'intégration de matériaux locaux dans la synthèse de membranes minérales [148]. Même si ces procédés ont déjà été expérimentés dans certains cas industriellement, il est toujours nécessaire d'effectuer des essais car les jus varient en fonction de l'origine du fruit, de la période de récolte, des techniques de concentration, etc... Les résultats peuvent donc différer d'une expérience à l'autre.

Les procédés membranaires prennent de plus en plus d'ampleur dans le domaine agroalimentaire et particulièrement celui des boissons fruitées, cette réalité nous incite donc à persévérer dans l'optimisation de procédés que nous pourrions intégrer localement. En effet, en plus de l'élimination de sucres et d'acides ainsi que la clarification, l'une des perspectives importantes dans ce domaine est la pasteurisation à froid par micro ou ultrafiltration afin de conserver les arômes des jus congelés après stérilisation.

## **BIBLIOGRAPHIE**

1. B. H. HAVSTEEN. Pharmacology and Therapeutics. **96**, (2002), p 67-202.
2. C. SANCHEZ-MORENO, M. P. CANO, B. DE ANCOS, L. PLAZA, B. OLMEDILLA, F. GRANDO, P. ELEZ-MARTINEZ, O. MARTIN-BELLOZO, A. MARTIN. J. Nutr. Biochem. **15**, (2004), p 601-607
3. J-B. RUIDAVETS, P-L. TEISSEDE, J. FERRIERES, S. CARANOLO, G. BOUGARD, J-C. CABANIS. Atherosclerosis. **153**, (2000), p 107-117.
4. A. C. POLYDERA, N. G. STOFOROS, P-S. TAOUKIS. J. Food Chem. **91**, (2005), p 495-503.
5. A. CAKIR. Biochemical Systematics And Ecology. **32**, (2004), p 495-503.
6. T. ABURJAI, F. M. NATSHEH. Phytotherapy Research. **17**, (2003), p 987-1000.
7. A. PIERONI, C. L. QUAVE, R. F. SANTORO. J. Ethnopharmacology. **95**, (2004), p 373-384.
8. J.-M. BERND, C. JUERY. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique FNDAE n° 14, France, décembre 2002.
9. A. AUREL, Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, in Techniques de l'Ingénieur, (1993), p 1-24.
10. P. ARTEL, P. MOULIN, F. QUEMENEUR. Micro et Ultrafiltration : Conduite des essais pilotes Traitement des eau et effluents. Les Cahiers du CFM N°2, avril 2002.
11. V.-J. VIOLLEAU. Thèse docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse. N° d'ordre : 1627 Année 1999.
12. C. GUISSARD, Guide de la Nanofiltration. Les Cahiers du CFM N°1, décembre 2000.
13. P. AIMAR, C. GAVACH, M. MARIN. Procédés Utilisant Des Membranes Denses, p 78. In : Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, ed : Lavoisier, Paris 1998, (Technique & DOCUMENTATION).
14. G. Daufin, F. René, P. AIMAR. Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, ed : Lavoisier, Paris **1**, (1998), p 592, (collection Technique & Documentation).
15. M. MULDER. Basic principles of membrane technology, ed : Kluwer Acad., Dordrecht (1991).
16. B. CHAUFER, H. CARRERE, G. RIOS, M.-P. BELLEVILLE. Procédés de séparation par chromatographie liquide et procédés intégrés. In : Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Ed : Lavoisier (1998), p 122-138, (Tec. & Doc).
17. J. SHENG, R.A. JOHNSON, M.S. LEFEBVRE. Desalination, **80**, (1991), p 113-121.

18. P. DEBLAY **(1991)**. Procédé de déshydratation au moins partielle d'une composition aqueuse et dispositifs pour mettre en œuvre le procédé. Brevet n° 91 13013, Fr.
19. S. BANDINI, C. GOSTOLI. Concentrating aqueous solutions by gas membrane extraction. Euromembrane '95, Bath, **2, (1998)**, p 19-24.
20. P. DEBLAY, D. CARRON. Un nouveau procédé de concentration de solutions aqueuses : l'évaporation osmotique. Actes Congrès Interfiltra, Paris 15-17 novembre **(1994)**, p 32-37.
21. A. BONNIN. Electrodialyse. Techniques de l'Ingénieur J. **2840, (1988)**, p 1-21.
22. F.B LEITZ. Desalination, **56, (1986)**, p 381- 401.
23. H. STRATHMANN. Stud. Environ. Sci. **59, (1994)**, p 495-533.
24. D. E. AKRETCE. Thèse Docteur D'état es-sciences. USTHB, N° : 05/96-E/CH.
25. P. AIMAR, Thèse de l'institut national Polytechnique de Toulouse, **n°221, (1982)**.
26. F.G. DONNAN, The theory of membrane equilibrium in presence of a nondialyzable electrolyte, Z. Electrochem. **17, (1911)**, p **572**
27. P. BUCK, J. of Mem. Sci., **17, (1984)**, p 1-62.
28. R. DEHOVE, A. SOROSTE. Hygiène alimentaire ; nettoyage désinfection. In : Réglementation des produits, qualité, répression des fraudes, Lamy Dehove, ED. Lamy SA Paris, **(1996)**, Etude 240, 240.5 - 240-108.
29. M. A. ARGÜELLO, G. SALASAR, F. FIIERA, R. ALAVAREZ, G. GESAN-GUIZIOU, G. DAUFIN. Nettoyage et désinfection in : Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Ed : Lavoisier **(1998)**, p248-279, (Tec. & Doc)
30. G. TRÄGÅRDH. Desalination, **71, (1989)**, p 325-335.
31. E. FORME. Encrassement et nettoyage des membranes. Séminaire Archimex «filtration à faible seuil de coupure ». Vannes, 24-25 mars **1999**.
32. K.F. ECKNER, E.A. ZOTTOLA. J. Food Prot., **54, (1991)**, p 793-797.
33. P.J. PEDERSEN. Microfiltration for the reduction of bacteria in milk and brine. In: Int. Dairy Fed. **(1992)**. New Applications of Membrane Processes. Special Issue 9201: 33-50.
34. J. FAUQUANT, J.L. MAUBOIS, A. PIERRE. Tech. Lait, **1028, (1988)**, p 21-23.
35. D. ST-GELAIS, M. PIETTE, G. BELANGER. Milchwissenschaft, **50, (1995)**, p 614-619.
36. A. PIERRE, A. GAREM, H. GOUEDRANCHE, G. GESAN- GUISSOU, A. MULLER, U. MERIN, R. JEANTET, C. BRAMAUD, S. BOUHALLAB, J. LEONIL, F. NAU, B. CHAUFER, J. MANEM, M. DRESCH. Industrie Laitière, in : Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. ed. Lavoisier **(1998)**, p 282-371.

(Tec. & Doc.).

37. M. POULIOT, Y. POULIOT, M. BRITTEN, N. RODRIGUE. Lait, **75**, (1995), p 117-131.
38. P. AIMAR, Y. LE GRAËT, G. DAUFIN et al. Lait, **74**, (1994), p 65-77.
39. J.L. MAUBOIS, P. AIMAR, J. FAUQUANT, M. PIOT. Int. Dairy Fed., **212**, (1987), p 154-159.
40. R. JEANTET, J.L. MAUBOIS. Sélectivité de membrane de nanofiltration : Lait, **75**, (1995), p 595-610.
41. H.C. VAN DER HORST, Int. Dairy Fed., Special Issue **9504**, (1995), p 36-52.
42. S. BEROT, F. NAU, J. I. THAPON, F. QUEMENEUR, P. JAOUEN, L. VANDANJON. Protéines végétales et animales. In : Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. ed., Lavoisier (1998), p 373-417, (Tec. & Doc.).
43. M. BONDELLE. Ind. Agric. Alim., **95**, (1978), p 1043-1048.
44. K.H. MOHER, T. KLEINSCHMIDT, J. BORG-WARDT. Nahrung, **31**, (1987), p 345- 347.
45. T.I. HEDRICK. review. Drying Technol. **2**, (1983), p 329-352.
46. O.J. OLSEN, W.K. NIELSEN, N. HEINEN. Alimenta, **26**, (1987), p 4-10.
47. R.C. SQUIRES. Aqua, **3**, (1985), p 160-171.
48. K. BURRELL, C. GILL, M. MCKECHNIE, J. MURRAY. MBAA Technical Quarterly, **31**, (1994), p 42-50.
49. K. BURRELL, R.J.R. REED. Filtration and Separation, juin **1994**, 31(4), p 399-405.
50. G. CUEILLE, J.C. LEULIET, F. RENE (1994). Microfiltration de la bière. Brevet européen n° 95400090.7.
51. I.G. WENTEN, A. RASMUSSEN, G. JONSSON. Membrane cleaning after beer clarification. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> international conference on Engineering of Membrane processes, Italy, avril **1994** (Elsevier).
52. M. MOUTOUNET, J.L. ESCUDIER, E. MONTAIGNE. R.F. GE., **119**, (1989), p 31-36.
53. G. NIKETIC-ALEKSIC, M. JAKSIE. Desalination, **35**, (1980), p 317-327.
54. P. COTTEREAU. Thèse de doctorat de l'université Paris-Val de Marne (1989).
55. M. DECLoux, L.TATOUD, A.MERSAD, E.N.S.I.A.A – INRA. Département GIA. Association AVH – 6e Symposium – Reims, mars **1999**.
56. I.GRATIUS, M. DECLoux, M. DORNIER, G. CUVELIER. Int. Sug. J. **97**, (1995), p 339-343.
57. J. C. P. CHEN, C. C. CHOU. Cane Sugar Handbook 12th Edition. Wiley-Interscience, ed., New York, **1993**.

58. G. QUENTIN, ZUCKER, **7, (1954)**, p 407.
59. M. HAMACHI, B.B. GUPTA, R. BEN AIM. Separation and Purification Technology. **30, (2003)**, p 229-239.
60. M.O. EL KHATTABI, My R. ALAOUI HAFIDI, A. El Midaoui. Desalination **107, (1996)**, p 149-157.
61. G. QUENTIN. **10, (1957)**, p 382.
62. E. MOEBES. **10, (1957)**, p 78.
63. E. MOEBES, Z. ZUCKERIND. ZUCKER. **7, (1957)**, p 382.
64. R. PIEEK, J. HOUSSIAU, R. VANDEWIJER, Sucr. Belge, 87, **(1968)**, p 319-371.
65. J.F.T. OLDFIELD, M. SHORE, C.W. HARVY, D. GYTE, G.C. JONES. British Sugar Corp. 24 th Tech. Conf., **1978**.
66. G. QUENTIN, Z. ZUCKERIND, ZUCKER. **14, (1964)**, p 683.
67. J. HUBERLANT, Sucr. Belge, **86, (1967)**, p 505.
68. K. SCHOENROCK, J.A.S.S.B.T. **16, (1967)**, p 299.
69. V.I. SURAGINO, V.S. SHTERMAN, A.R. SAPRONOV, G.S.T. TERESCHENKO, Sakh. Prom., **8, (1984)**, p 21.
70. H.G. SCHEIDER, J. MIKULE. Int. Sug. J. **77, (1975)**, p 259.
71. K. SAYAMA, Y. SENBA, T. KAWAWOTO, S.G. KENKYKARSHI. Proc. Res. Soc. Japan Sugar Refineries Technol. **29, (1980)**, p 1.
72. G. CUEILLE. Nanofiltration mineral membranes for cane sugar refining process. Membranes et Environnement – Euroexpo 19-20 oct. **(1994)**, Lyon (France).
73. LAROUSSE AGRI CULE. Le monde Agricole Au XXI<sup>e</sup> Siècle, septembre **2002**.
74. S. NAGY, C.S. CHEN, P.E. SHAW. Fruit juice processing technology. Agescience, USA. **1993**.
75. F. JOLIBERT, F. AIME. Gestion des déchets spécifiques de la filière boissons. Bois Boissons. **25, (1994)**, p 27-37.
76. J.C. SOMOGYI. Helv. Physiol. Pharmacol. Acta. **2, (1944)**, p 269.
77. A. G. J. LEA. Apple juice. In D. Hicks, Production and packaging of noncarbonated fruit juices and fruit beverages. Ed : Blackie and Son, New York **1990**.
78. W. H. ROOT. Apples and apple processing. In L. P. Somogyi, D. M. Barret, & Y. H. Hui, Processing fruits: science and technology, ed. Lancaster Technomic. vol. II **(1996)**, p 1-35
79. K.J. VALENTAS, E. ROTSTEIN, R.P. SINGH, Handbook of Food Engineering Practice, ed. CRC Press, Boca Raton. **(1997)**, p 167.

80. G. VURAL, B. ZANDRIE, H.N. HERRY, J. Food Sci. **63**, (1998), p 504.
81. D.L. DOWING. Processed apple products. AVI, USA. (1989).
82. M. DECLoux, F. PROTHON. Jus de fruits, légumes et jus sucrés. In : Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. ed. Lavoisier (1998), p 473-506, (Tec. & Doc.).
83. S. ALVAREZ, F.A. RIERA, R. ALVAREZ, J. COCA, F.P. CUPERUS, S. Th OUWER, G. BOSWINKEL, R.W. VAN GEMERT, J.W. VELDSINK, L. GIORNO, L. DONATO, S. TODISCO, E. DRIOLI, J. OLSSON, G. TRAGARDH, S.N. GAETA, L. PANYOR. J. Food Eng. **46**, (2000), p 109-125.
84. K.-S. YOUN, J.-H. HONG, D.-H. BAE, S.-J. KIM, S.-D. KIM. J. Mem. Sci. **228**, (2004), p 179-186.
85. G. MAIER. Fruits Processing, **5**, (1994), p 134-138.
86. S. ALVAREZ, R. ALVAREZ, F.A. RIERA, J. COCA. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **138**, (1998), p 377-382.
87. M. A. RAO. Concentration of apple juice. In D. L. Downing, Processed apple products, ed. Van Nostrand Reinhold, New York (1989), p 137-168.
88. M.F. SANCHO, M.A. RAO. Fruit Processing. **5**, (1993), p 175-177.
89. J. WARCZOK, M. FERRANDO, F. LOPEZ, C. GUELL. J. Food Eng. **63**, (2004), p 63-70
90. L. COMB. Using nanofiltration in beverage production. Beverage Industry, **3**. (1991)
91. M. GANLMANN. Developmental tendencies in fruit juice production. Food Marketing & Technology, August (1993), p 36-38.
92. F. VAILLANT, P. MILLAN, G. O'BRIEN, M. DORNIER, M. DECLoux, M. REYNES. J. Food Eng. **42**, (1999), p 215-224.
93. E. VERA, J. RUALES, M. DORNIER, J. SANDEAUX, F. PERSIN, G. POURCELLY, F. VAILLANT, M. REYNES. J. Food Eng. **59**, (2003), p 361-367.
94. E. VERA CALLE, J. RUALES, M. DORNIER, J. SANDEAUX, R. SANDEAUX, G. POURCELLY. Desalination. **149**, (2002), p 357-361.
95. L. CARNEIRO, I. DOS SANTOS SA, F. DOS SANTOS GOMES, V. M. MATTA, L. M. C. CABRAL. Desalination. **148**, (2002), p 93-98.
96. A. CASSANO, B. JIAO, E. DRIOLI. Food Research International. **37**, (2004), p 139-148.
97. F. VAILLANT, M. Cisse, M. CHAVERRI, A. PEREZ, M. DORNIER, F. VIQUEZ, C. DHUIQUE-MAYER. Innovative Food Science and Emerging Technologies (2005).

98. J. MORTON. Orange. In : Fruits of warm climates. Ed. Julia F. Morton, Miami, FL, **1987**, p 134-142
99. Organisation des Nations Unies Pour L'alimentation et L'agriculture. Produits et Commerce International. La 13 ème Session du groupe intergouvernemental sur les agrumes. La Havane. Cuba, 20/05/2003 - 23/05/2003.
100. R. COTTIN. SRA INRA- CIRAD. Citrus of the world. A citrus directory. Version 2.0- Septembre **2002**.
101. R. LOUSSERT. Les agrumes. Techniques Agricoles Méditerranéennes. Volume I : Abriculture. In : Technique et documentation – Lavoisier, **1989**.
102. C. M. HENDRIX, J. B. REDD. Chemistry and Technology of Citrus Juices and By-Products. In: Ashurst, P. R. (Ed.). Production and Packaging of Non-Carbonated Juices and Fruit Beverages. Blackie Academic & Professional. **(1995)**, p 53-87.
103. A. D. LOPEZ. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph. D.) à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, Québec. Canada. Septembre **2002**.
104. S. RANGANA, V. S. GOVINDARAJAN, K. V. R. RAMANA. Reviews in Food Science and Nutrition. **19, (1984)**, p 1-98.
105. G. P. McFarlin. Fruit Processing. **7, (1997)**, p 217-221.
106. H. M. REBECK., Processing of Citrus Fruits. In: Ashurst, R. R. (Ed). **1995**. Production and Packaging of non-carbonated fruit juices and fruit beverages. Blackie Academic and Professional. **(1995)**, p 221-252.
107. J. BOUVET, C. VERNZOZY-ROZANO. Revue Méd. Vêt. **151, (2000)**, p 907-914.
108. S. RANGANA, V. J. GOVINDARAJAN, K. V. R. RAMANA, Critical Reviews in Food Science and Nutrition. **18, (1983)**, p 313-386.
109. KLAVONS, J. A.; BENNET, R. D.; VANNIER, S. H.. J. Agri. and Food Chemistry. **39, (1991)**, p 1545-1548.
110. S. NAGY, P. E. SHAW. Factors Affecting the Flavour of citrus Fruit. In: I. D. Morton, A.J. MACLEOD, (Eds.) **1990**. Food Flavours. Part C: The Flavour of Fruits. Elsevier. p 93-124.
111. K. J. SIEBERT. Food Quality and Preference. **10, (1999)**, p 129-137.
112. K. M. ANTOLOVICH. Analyst. **120, (1995)**, p 1-28.
113. G. L. PARK, J. L. BYERS, C. M. PRITZ, D. B. NELSON, J. L. NAVARRO, D. C. SMOLENSKY, C. E. VANDERCOOK. J. Food Sci. **48, (1983)**, p 627-632.



114. J. FRY, G. G. MARTIN, M. LEES. Authentication of Orange Juice.  
In: P. R. Ashurst, (Ed.) **1995**. Production and Packaging of Non-Carbonated Juices and Fruit Beverages. Blackie Academic & Professional, p 1-51.
115. E. COHEN, R. SHARON, L. VOLMAN, R. HOENING, I. SAGUY, J. Food Sci. **49, (1984)**, p 987-990.
116. M. C. ARISTOY, L. ORLANDO, J. L. NAVARRO, J. M. SENDRA, L. IZQUIERDO. J. Agric. and Food Chem. **37, (1989)**, p 596-600.
117. A. GIL-IZQUIERDO, M.I. GIL, F. FERRERES, F.A. TOMAS-BARBERAN. J. Agric. Food Chem. **49, (2001)**, p 1035-41.
118. C. REMESY. Les flavonoïdes, une classe majeure de micronutriments protecteurs, **1998**, INRA Mensuel (FRA), N°95:5-7.
119. S. BURDA, W. OLESZEK. J. Agric. Food Chem. **49, (2001)**, p 2774-9.
120. J.C. SOMOGYI, Helv. Physiol. Pharmacol. Acta. **2, (1944)**, p 269.
121. R. ROUSEFF, S. NAGY. A Multivariate Pattern Recognition Approach for Identifying Quality Factors in Florida Orange Juice. In: M. Martens, G. A. Dalen, H. Russwurm, (Eds.). **1987**. Flavour Science and Technology. John Wiley & Sons, p 481-488.
122. A. M. PUPIN, M. J. DENNIS, M. C. F. TOLEDO, J. Food Chemistry. **61, (1998)**, p 275-280.
123. D. MARINI, F. BALESTRIERI, Italian J. Food Sci. **6, (1994)**, p 225-235.
124. E. ARENA, S. CAMPISI, B. FALLICO, E. MACCARONE. J. Agric. and Food Chem. **46, (1998)**, p 4138-4143.
125. A. BUETTNER, P. SCHIEBERLE. J. Agric. And Food Chem. **49, 5 (2001)**, p 2387-94.
126. P. E. SHAW, Fruits II. In: H. Maarse, (Ed) **1991**. Volatile Compounds in Foods and Beverages. Marcel Dekker Inc. p 305-327.
127. M. G. MOSHONAS, SHAW, P. E. J. Agric. and Food Chem. **42, (1994)**, p 1525- 1528.
128. C. KENNES, M.C. VEIGA, H.C. DUBOURGUIER, J.P. TOUZEL, G. ALBAGNAC, H. NAVEA, E.J. NYNS. Appl. Environ Microbiol. **57, (1991)**, p 1046-51.
129. O.O. SODEKO, Y.S. IZUAGBE, M.E. UKHUN. Microbios., **51, (1987)**, p133-43.
130. C. GRANDAZZI. Synthèse Bibliographique sur le jus d'orange. Groupe spécial sur les jus de fruit et de légume. 2<sup>e</sup> Session – Rio de Janeiro Brésil du 22 au 26 Avril **2002**.
131. A. FRANCK. a review, NAFAS sciences. **(2001)**, p 3.
132. D. PALLET, L. CABRAL, V. MATTA, H. PEZOA, H. MENEZES, F. ABREU, M. DORNIER, M. REYNES. Cahiers Agricultures vol. 14, n° 1, janvier-février

- 2005**, p 159-163.
133. A. CASSANO, E. DRIOLI, G. GALAVERNA, R. MARCHELLI, G. DI SILVESTRO, P. CAGNASSO. J. Food Eng. **57**, (**2003**), p 153-163.
  134. S. CROSS. Proc. Fla. State Hort. Soc. **102**, (**1989**), p 146-152.
  135. S.S. KÖSEOGLU, J.T. LAWHON, E.W. LUSAS. Food Technol. **44**, (**1990**), p 90-97.
  136. V. CALABRO, E. DRIOLI, B.L. JIAO. Concentrations of orange juice by membrane distillation in integrate membrane systems. Euromembrane'92, Paris, (**1992**), p 463-470.
  137. J.-H. CHOI, S.-H. KIM, S.-H. MOON. Separation and Purification Technology. **28**, (**2002**), p 69-79
  138. J. MESPLEDE, J. RANDON. 100 Manipulations de chimie. Ed. Bréal, **2001**.
  139. S. MIZRAHI, Z. BERK. J. Texture Studies. **1**, (**1970**), p 342-355.
  140. A. A.VITALI, M. A. RAO. J. Food Sci. **49**, (**1984a**), p882-888.
  141. A. A.VITALI, M. A. RAO. J. Food Sci. **49**, (**1984b**), p876-881.
  142. J. TELIS-ROMERO, V. R. N. TELIS, F. YAMASHITA. J. Food Engi. **40**, (**1999**), p101-106.
  143. H.S. LEE, G.A. COATES. Lebensm.-Wiss. U.-Technol. **36**, (**2003**), p 153-156
  144. M. E. PARISH. Lebensm.-Wiss. u.-Technol. **31**, (**1998**), p 439-442.
  145. A. SHEPHERD, A. C. HABERT, C. P. BORGES. Desalination. **148**, (**2002**), p 111-114.
  146. B. JIAO, A. CASSANO, E. DRIOLI. J. Food Engi. **63**, (**2004**), p 303-324.
  147. A. SHEIDELL. Solubility. Ed. D. Van Nostrand Company, Inc vol.1 (**1919**).
  148. K. KHIDER, D. E. AKRETCHE, A. LARBOT. Desalination. **167**, (**2004**), p 147-151.