# โครงการสัมมนาวิชาการเรื่อง

## Membrane Technology

**1. หลักการและเหตุผล**

การทำให้อาหารเหลวเข้มข้นใช้ในเป็นกระบวนการหนึ่งในการถนอมรักษาอาหารเพื่อลดปริมาณน้ำและลดปริมาตรของอาหาร การทำให้เข้มข้นโดยการระเหยด้วยความร้อนจะทำให้เกิดการสูญเสียสารอาหารบางชนิดโดยเฉพาะไวตามินซึ่งไวต่อความร้อน นอกจากนี้ยังทำให้กลิ่นของอาหารเสียไปและเกิดการเปลี่ยนแปลงเรื่องสีร่วมด้วย

การใช้เทคโนโลยีการกรองด้วยแผ่นเยื่อสามารถทำให้อาหารเหลวมีความเข้มข้นขึ้นระดับหนึ่งในการแยกน้ำโดยความเข้มข้นถูกจำกัดโดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำผลไม้ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการทำให้ใสด้วยสาเหตุแรงดันออสโมซีสและการอุดตันของแผ่นเยื่อ การใช้การแรงดันออสโมซีสสามารถช่วยเพิ่มปริมาณการดึงน้ำออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ และความดันเกือบเท่าความดันของบรรยากาศ โดยใช้พลังงานงานต่ำ น้ำผลไม้ที่ได้มีความเข้มข้นสูงและรักษากลิ่นรสและคุณค่าทางอาหารไว้ได้สูง

กระบวนการทำให้เข้มข้นด้วยแผ่นเยื่อและความดันออสโมซีส จึงเป็นกระบวนการซึ่งนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอาหารเพื่อลดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากผลของความร้อน ดังนั้นโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาเพื่อพัฒนาอุดมศึกษาไทยจึงมอบหมายให้ สาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เชิญผู้เชี่ยวชาญ มาให้สัมมนาเกี่ยวกับหลักการของกระบวนการนี้

**2. วัตถุประสงค์ของการจัดสัมมนา**

1. เพื่อถ่ายทอดความรู้ด้านวิศวกรรมอาหาร ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทำให้เข้มข้น โดยใช้เทคโนโลยีแผ่นเยื่อ ให้แก่คณาจารย์ด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอาหาร ตลอดจนวิศวกรรมอาหาร ในสาขาอุตสาหกรรมเกษตรของมหาวิทยาลัยในประเทศ
2. เพื่อแลกเปลี่ยนความรู้และประสบการณ์ด้านการแปรรูปและวิศวกรรมอาหารระหว่างคณาจารย์ และนักศึกษาบัณฑิตศึกษา กับวิทยากรต่างประเทศ เพื่อให้เกิดความร่วมมือทางวิชาการในโอกาสต่อไป

**3. กำหนดการและสถานที่**

วันที่ 21 กรกฎาคม 2547 เวลา 09.00 –14.00 น.

ณ ห้องประชุม 1 อาคารวิชาการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จ.นครราชสีมา

**4. วิทยากร**

Dr. Max Reynes

*CIRAD/ENSIA*

France

5. **ผู้เข้าร่วมสัมมนา**

ผู้เข้าร่วมสัมมนาหลักได้แก่คณาจารย์ทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอาหาร และวิศวกรรมอาหาร ในสาขาอุตสาหกรรมเกษตรของมหาวิทยาลัยของรัฐในประเทศไทย แห่งละ 2 คน จำนวนทั้งสิ้น 60 คน

6. **งบประมาณ (ได้จากโครงการเชิญผู้เชี่ยวชาญต่างประเทศ ในโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาเพื่อพัฒนาอุดมศึกษาไทย)**

1. ค่าใช้จ่ายผู้เชี่ยวชาญต่างประเทศ (Dr. Max Reynes) ระหว่าง 19-23 กรกฎาคม 2547

1) ค่าพาหนะเดินทาง

| | | |
|---|---|---|
| ตั๋วเครื่องบินไป-กลับ Montpellier-BKK-Montpellierชั้นประหยัด | 57,000 | บาท |
| น้ำมันรถ ไป-กลับ กทม.-นครราชสีมา-กทม. | 2,000 | บาท |
| เช่ารถ + น้ำมันรถ นครราชสีมา-ชลบุรี(ม.บูรพา)-กทม. | 3,300 | บาท |
| ค่าเดินทางในท้องที่เหมาจ่าย (กทม.) | 1,000 | บาท |
| ภาษีสนามบินขาออก | 500 | บาท |
| 2) ค่าบรรยาย 4 ชั่วโมงๆ ละ 2,000 บาท | 8,000 | บาท |
| 3) เบี้ยเลี้ยง 5 วันๆ ละ 1,200 บาท | 6,000 | บาท |
| 4) ที่พัก 4 คืนๆ ละ 1,500 บาท | 6,000 | บาท |

2. ค่าจัดสัมมนา

| | | |
|---|---|---|
| 1) เอกสารเหมาจ่าย 60 ชุด ๆ ละ 100 | 6,000 | บาท |
| 2) อาหารว่างและเครื่องดื่ม | 1,800 | บาท |
| 3) อาหารกลางวัน | 8,400 | บาท |
| **รวมเป็นเงินทั้งสิ้น** | **100,000** | **บาท** |
| | (หนึ่งแสนบาทถ้วน) | |

*<u>หมายเหตุ</u> ค่าใช้จ่ายทุกรายการสามารถถัวเฉลี่ยกันได้ตามจ่ายจริง*

7. **ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ**

ผู้เข้าร่วมสัมมนาได้รับความรู้และได้แลกเปลี่ยนประสบการณ์ด้านเทคโนโลยีอาหารและวิศวกรรมอาหาร เพื่อนำไปใช้ในการเรียนการสอน การวิจัย และนำไปสู่ความร่วมมือทางวิชาการ

**สรุปรายการค่าใช้จ่ายในการจัดสัมมนาทางวิชาการ**

**เรื่อง Membrane Technology**

**วันพุธที่ 21 กรกฎาคม 2547**

**ณ ห้องประชุม 1 อาคารวิชาการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี**

**โดย Dr.Max Reynes**

**ค่าใช้จ่ายผู้เชี่ยวชาญ**

| | |
|---|---|
| 1. ค่าตั๋วเครื่องบินพร้อมค่าธรรมเนียม | 57,691.21 บาท |
| 2. ค่าเบี้ยเลี้ยง 4 วันๆ ละ 1,200 บาท | 4,800.00 บาท |
| 3. ค่าพาหนะเหมาจ่ายในกรุงเทพฯ | 1,000.00 บาท |
| 4. ค่าภาษีสนามบินขาออก | 500.00 บาท |
| 5. ค่าสมนาคุณบรรยาย 4 ชั่วโมงๆ ละ 2,000 บาท | 8,000.00 บาท |
| 6. ค่าเดินทางเหมาจ่ายโดยรถยนต์ส่วนตัวรับผู้เชี่ยวชาญจาก กทม.-นม. (ไป-กลับ 518 กม. X 2 บาท) | 1,036.00 บาท |
| 7. ค่าที่พัก 2 คืน ที่ ม.เทคโนโลยีสุรนารี คืนละ 1,100 บาท | 2,200.00 บาท |
| 8. ค่าที่พัก 2 คืน ที่ ม.บูรพา คืนละ 1,125 บาท | 2,250.00 บาท |
| 9. ค่าเดินทางเหมาจ่ายโดยรถยนต์ส่วนตัวรับผู้เชี่ยวชาญจาก นม.-ชลบุรี-กทม. (280 กม. X 81 กม. X 2 บาท) | 722.00 บาท |
| รวม | 78,199.21 บาท |

**ค่าจัดสัมมนา**

| | |
|---|---|
| 1. ค่าเหมาจ่ายเอกสารประกอบการสัมมนา 57 ชุดๆ ละ 100 บาท (สำหรับผู้เข้าร่วมสัมมนา 50 ชุด และให้มหาวิทยาลัยในโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาบัณฑิตศึกษาเพื่อพัฒนาอุดมศึกษาไทย 7 ชุด) | 5,700.00 บาท |
| 2. ค่าอาหารว่างและเครื่องดื่ม 50 ชุดๆ ละ 40 บาท | 2,000.00 บาท |
| 3. ค่าอาหารกลางวันสำหรับผู้เข้าร่วมสัมมนา 50 คนๆ ละ 80 บาท | 4,000.00 บาท |
| รวม | 11,700.00 บาท |
| **รวมทั้งสิ้น** | ***89,899.21 บาท*** |

**หมายเหตุ** **ยอดเงินคงเหลือที่ต้องส่งคืนโครงการฯ 10,100.79 บาท**

**(100,000 - 89,899.21 = 10,100.79 บาท)**

**ผู้เข้าร่วมสัมมนา 45 คน จากสถาบัน**

| | |
|---|---|
| 1. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี | 35 คน |
| 2. ม.เกษตรศาสตร์ | 1 คน |
| 3. ม.ราชภัฏสวนดุสิต | 1 คน |
| 4. ม.ราชภัฏเพชรบุรี | 1 คน |
| 5. ม.อุบลราชธานี | 1 คน |
| 6. ม.มหาสารคาม | 1 คน |
| 7. ม.สงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี | 1 คน |
| 8. ม.ราชภัฏสุราษฎร์ธานี | 1 คน |
| 9. ม.บูรพา | 1 คน |
| 10. ม.ขอนแก่น | 1 คน |
| 11. ม.นเรศวร | 1 คน |

สาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอเชิญร่วมประชุมสัมมนา

การระเหยผ่านแผ่นเยื่อด้วยความดันออสโมซีส

(Membrane Technology)

21 กรกฎาคม 2547 (09:00 – 14:00 น.)

ณ ห้องประชุม 1 อาคารวิชาการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

---

**หัวข้อ**

| | |
|---|---|
| 08.30-09.00 น. | ลงทะเบียน |
| 09.00-10.30 น. | Principles of membrane technology |
| | Membrane materials |
| | Optimal parameters |
| 10.30-10.45 น. | *coffee break* |
| 10.45-12.00 น. | Applications of membrane technology in the food industry |
| 12.00-13.00 น. | *lunch break* |
| 13.00-14.00 น. | Discussion |

---

**วิทยากร** : Dr. Max Reynes

CIRAD/ENSIA

France

ที่ ศธ 5613(5)/ 277

สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี
อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

29 มิถุนายน 2547

เรื่อง ขอเรียนเชิญส่งบุคลากรเข้าร่วมสัมมนาทางวิชาการ เรื่อง Membrane Technology

เรียน

ด้วยสาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จะจัดสัมมนาทางวิชาการ เรื่อง **"Membrane Technology"** ในวันที่ 21 กรกฎาคม 2547 ณ สุรสัมมนาคาร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จ.นครราชสีมา โดยได้แนบโครงการและแบบฟอร์มสมัครมาพร้อมนี้แล้ว

การสัมมนาครั้งนี้ สาขาวิชาฯ ได้เชิญ Dr. Max Reynes จาก ENSIA/CIRAD, France เป็นวิทยากรเพื่อร่วมถ่ายทอดความรู้และประสบการณ์ให้แก่คณาจารย์ และผู้เกี่ยวข้องในด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอาหาร

สาขาวิชาฯ จึงใคร่ขอเรียนเชิญท่าน**ส่งบุคลากร 2 ท่าน ร่วมการสัมมนาในครั้งนี้ โดยไม่เสียค่าใช้จ่าย** โดยกรอกแบบฟอร์มการสมัครและส่งกลับมายัง สาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร **ภายในวันศุกร์ที่ 16 กรกฎาคม 2547** อนึ่ง ผู้เข้าร่วมการสัมมนาที่มาจากหน่วยงานราชการที่ได้รับอนุญาตจากผู้บังคับบัญชาแล้ว สามารถเข้าร่วมการสัมมนาได้โดยไม่ถือเป็นวันลา และมีสิทธิ์เบิกค่าใช้จ่ายต่างๆ ตามระเบียบของทางราชการได้

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณา

ขอแสดงความนับถือ

(รองศาสตราจารย์ ดร.กนกอร อินทราพิเชฐ)
หัวหน้าสาขาวิชาเทคโนโลยีอาหาร

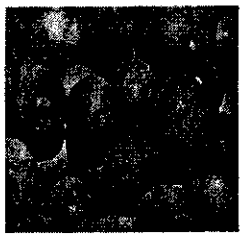
Agro-Industry Ph.D. Consortium

Seminar

# Membrane Technology

Suranaree University of Technology
Nakhon Ratchasima

21 July 2004



# Membrane Technologies for Fruit Juices Processing

**Manuel DORNIER**
**ENSIA/SIARC - CIRAD/FLHOR**
**France**

**E-Mail: dornier@cirad.fr**

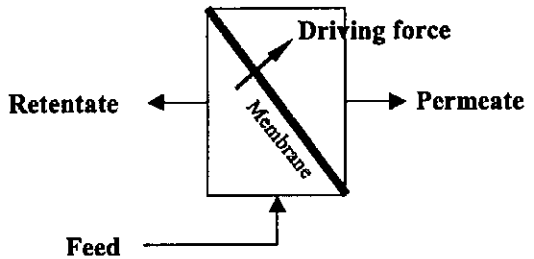


## Contents

I. **The membrane processes and their interest for fruit juice processing**
II. **Clarification / stabilization**
MICROFILTRATION
III. **Concentration**
OSMOTIC EVAPORATION
IV. **Deacidification**
ELECTRODIALYSIS
V. **Conclusion and perspectives**

# Basic concepts of membrane processes

separation processes using a selective barrier: the membrane




**Membrane:** porous or not / organic or inorganic

plate, tubular or spiral-wound

**Driving force:** ΔP, ΔC, ΔT or ΔU

**Operation characterized by:**

retention: 1- Cp / Cr

performance: flux (J)

**Tangential circulation of the fluids**



# Main membrane processes (food liquids)

| Driving force | Process | Membrane type | Permeate | Separation by | Species separated | Main applications |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ΔP | Microfiltration MF (1920) | Porous, active | Liq. | Size, shape | microparticles | Clarification, sterilization |
| | Ultrafiltration UF (1930) | | | | macromolecule | Fractionation concentrat. |
| | Nanofiltration NF (1990) | | | | molecules | Concentrat. |
| | Reverse osmosis RO (1960) | Non porous, active | | | | Concentrat., desalting |
| ΔC | Direct osmosis DO (1980) | Non porous, active | Liq. | Thermo-dynamic activity | molecules | Concentrat. |
| | Pervaporation PV (1980) | Non porous, active | Gas | | | Concentrat., extraction |
| | Osmotic evaporation OE (1990) | Porous, contactor | Liq. | | | Concentrat. |
| ΔT | Membrane distillation MD (1980) | Porous, contactor | Gas | Thermo-dynamic activity | molecules | Concentrat., extraction |
| ΔU | Electrodialysis ED (1960) | Non porous, active | Liq. | Electrical charge, | ions | Deacidification, desalting |

# Driven-pressure membrane processes

Size selectivity
ΔP as driving force
Mass transfer in liquid phase

| Process | Membrane | ΔP range | Species retained |
|---|---|---|---|
| MF | Porous 0.1 – 5 μm | 0.1 – 3 bar | Cells, bacteria, yeasts, starch granules, oil globules, etc. |
| UF | Porous 5 – 100 nm | 1 – 10 bar | Polysaccharides, proteins, tannins, virus, etc. |
| NF | Porous 1 – 5 nm | 10 – 50 bar | Sugars, organic acids, polyphenols, aroma compounds, etc. |
| RO (hyper-filtration) | Non porous | 10 – 100 bar | Salts |

# Fruit juices composition

**Water** 80-90 %

**Soluble solids**

Molecules (MW < 1 kDa)

sugars, organic acids, vitamins, polyphenols, aroma compounds, pigments, salts

Macromolecules (MW > 1 kDa)

polysaccharides, proteins, tannins

**Insoluble solids**

cells, cell walls, fibers, crystals, starch granules, microorganisms

Thermosensitive products

# Main potentialities in fruit juices processing

| Unit operation | Purpose | Membrane processes |
|---|---|---|
| **Clarification** | Removal of insoluble solids | **MF / UF** |
| **Sterilization** | Removal of microorganisms | **MF / UF** |
| **Concentration** | Removal of water | **UF / RO / DO / PV / OE / MD** |
| **Deacidification** | Removal of organic acids | **ED** |

# Economical context

## ➢ Expanded market

– Fruit juices market ≈ 4 billions € / year

– Increasing exchanges

- Pineapple **+ 4 % / year**
- Passionfruit **+ 4 %**
- Banana **+ 7 %**
- Mango, papaya **+ 25 %**

## ➢ New market trends

– Whole juices : nutritional and sensorial quality near the fresh fruits

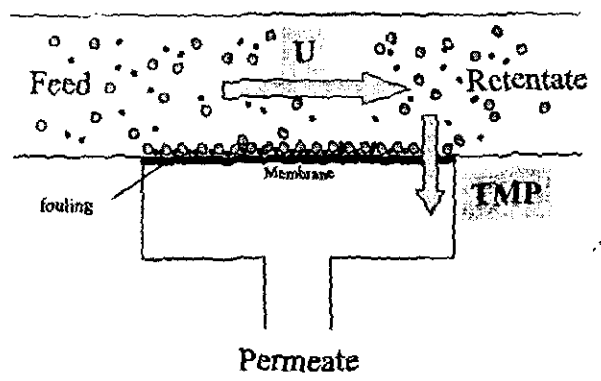
– Juices for formulation (« intermediate food products »): diversification of the demand

## Emerging processes in the field of fruit juices

- **Crossflow microfiltration (CMF)**
  - clarification / cold stabilization
  - Industrial applications on temperate fruits (apple, grape)
  - development on tropical fruits
- **Reverse osmosis / Osmotic evaporation**
  - cold concentration
  - in development
- **Electrodialysis**
  - deacidification of acidic juices
  - very recent research works

## Clarification / stabilization using crossflow microfiltration

## The CMF process




**Main operating conditions**

Membrane: material, structure, geometry
U: crossflow velocity
TMP: transmembrane pressure
Temperature: viscosity, product quality
VRF: volume reduction factor

## CMF membranes

➢**Main characteristics**

$Ø_p$ 0.1 – 5 μm / δ 10 – 800 μm

➢**Material**

organic or inorganic

➢**Structure**

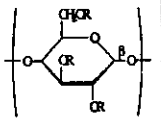
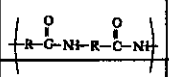
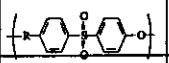
symetric or asymetric

➢**Geometry**

plate and frame / spiral wound

tubular / hollow fibers

# Organic membranes

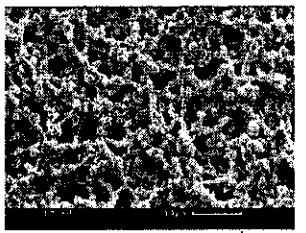
| Polymer | Structure | Example | pH range | $T_{max}$ (°C) | $Cl_{max}$ (ppm) | Price |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cellulose derivatives |  R: H , CO-$CH_3$ | Cell. acetate<br>Cell. triacetate | 3-8 | 40 | 10 | -- |
| Polyamides |  | Nylon<br>Polyacrilamide | 3-11 | 50 | < 1 | - |
| Polysulfone derivatives<br>➢**Cheap** |  | Polysulfone<br>Polyethersulfone | 1-13 | 80 | ,100 | - |

➢**Bad physico-chemical resistance**

problem for cleaning / limited operating lifetime

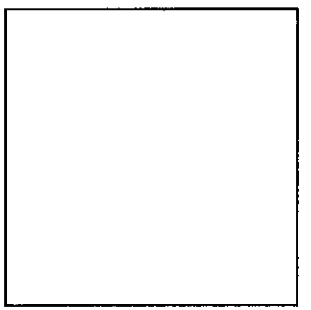
# Organic membranes

**microscopic structure**



Cellulose membrane

(netwok structure)



Polysulfone membrane

(tular-like structure)

# Inorganic membranes

**Ceramic membranes**

**Material**

$Al_2O_3$ (alumina), $ZrO_2$ (zirconia), $TiO_2$ (titania)

Grains structure (baking at high temperature)

➢**High physico-chemical resistance**

No problem for cleaning / sterilizable (Cl or T) / extended operating lifetime

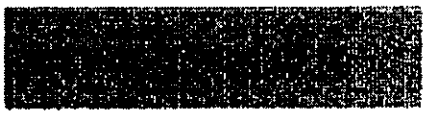
➢**Expensive** (x 10)

# Membrane structure

➢**Symetric structure**

easier to elaborate

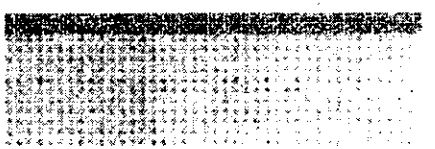
high thikness => low flux



➢**Asymetric structure**

Thin-layer supported by a porous sublayer

Good mecanical resistance with high flux



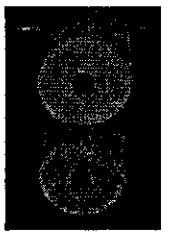
# Membrane geometry

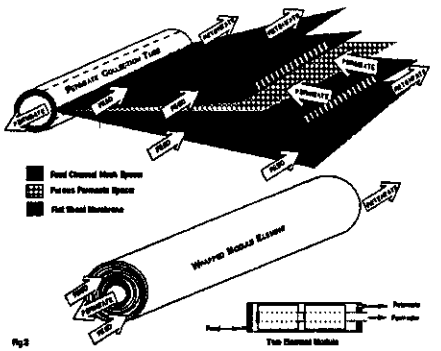
| Type | Organic | Mineral |
|---|---|---|
| **Flat sheet** (spacers 0.5-3 mm) | | |
| Plate and frame | usual | rare |
| Spiral-wound | usual | no |
| **Tubular** | | |
| Classic (Ø 3-12 mm) | rare | usual single or mutichannel |
| Hollow fibers (Ø < 2 mm) | usual | no |

# Membranes geometry

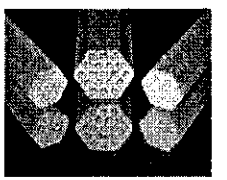
**examples**

Spiral-wound (organic)



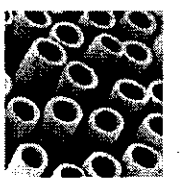


Tubular multichannel (ceramic)



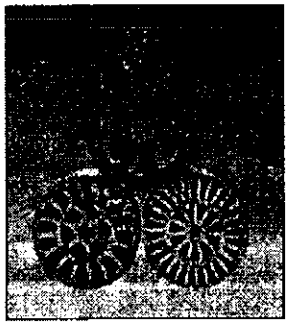
| 1 cm

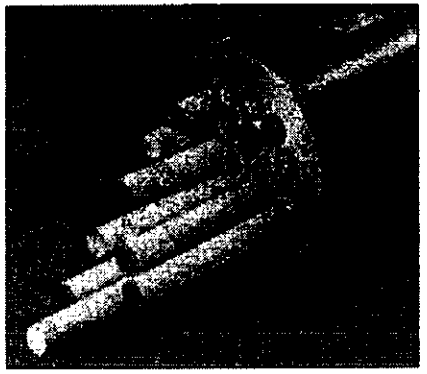
Hollow fibers (organic)



| 1 mm

Tubular multichannel: other profiles (ceramic)





# Membranes selection

**for fruit juice processing**

For pulpy juices (high viscosity)
- 1- tubular with high Ø
- 2- plate with large spacers

For cleaning / sterilization ability
- 1- ceramic
- 2- polysulfone derivatives

For investment cost
- 1- organic
- 2- ceramic

For retention and performance
- To be tested on pilot plant
- $Ø_p \leq 0.2$ µm for sterilization

# Operating conditions

| | | |
|---|---|---|
| TMP | transmembrane pressure<br>to be optimized | 0.1 – 4 bar |
| U | crossflow velocity<br>increase flux, increase operating cost | 1 – 10 m $s^{-1}$ |
| T | temperature<br>increase flux (↓ viscosity), decrease product quality | often < 40°C |
| VRF | volume reduction factor = $V_{feed}$ / $V_{retentate}$<br>increase yield, decrease flux | |

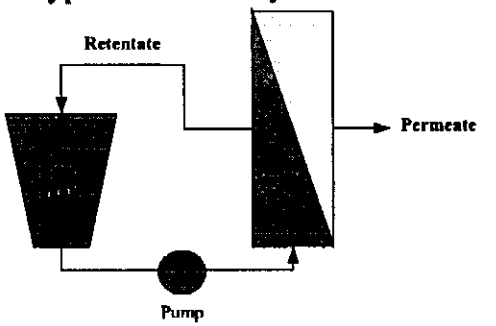
**TMP and VRF to be optimized for all new juice / membrane combination**

**⇒ high flux (avoid fouling)**

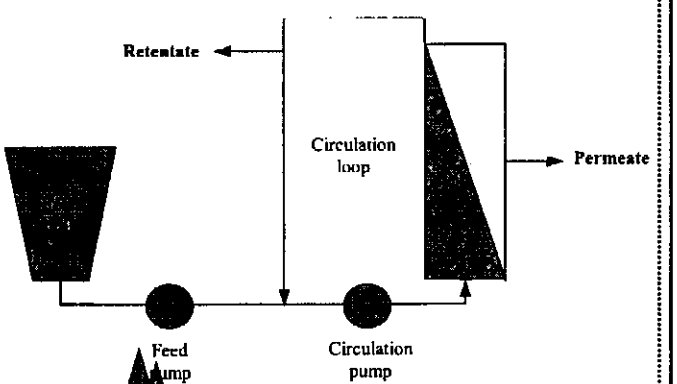
**⇒ good retention**

# CMF configurations

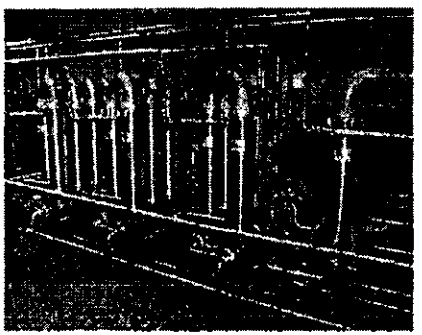
**Batch type with full recycle of retentate**



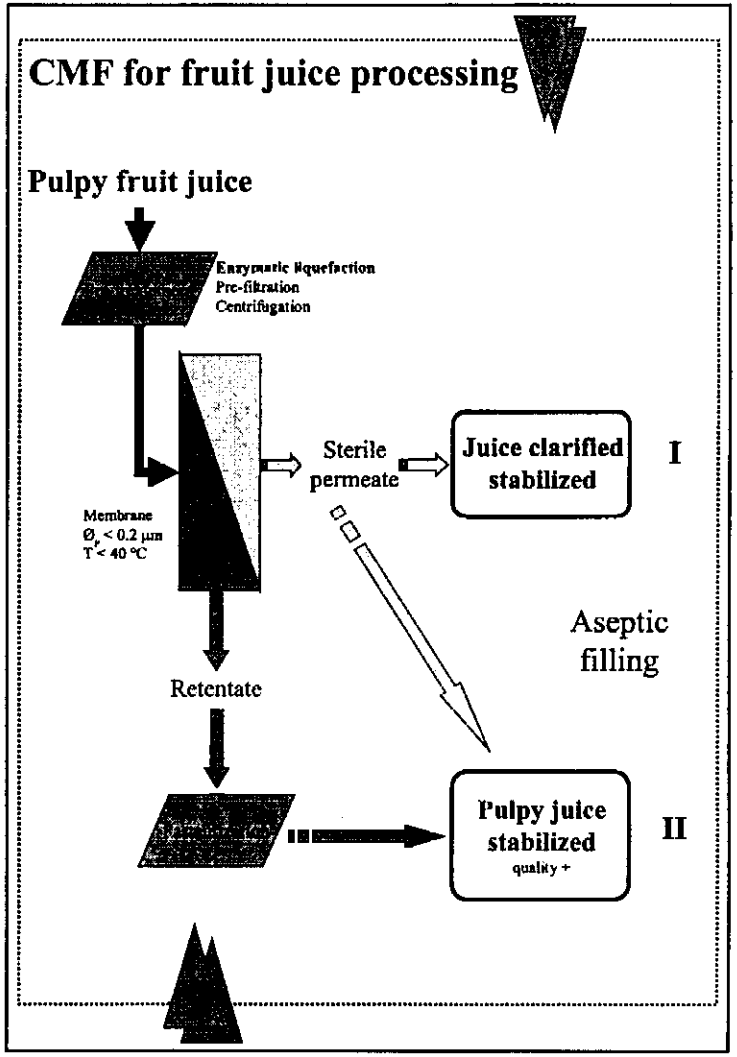

**Continuous feed-and-bleed**



## CMF installations
**examples**




## CMF for fruit juice processing



## Way I : clarification of fruit juices using CMF

➢ **Clarified juices**

- Traditional products: grape, apple, etc.
- New products: tropical fruit juices
  → blending, formulation
  → pre-treatement before RO, resins, etc.

➢ **Comparison of clarifying processes**

| Criteria / Process | Operating time | Clarification efficiency | Sensorial, nutritional quality | Operating cost |
|---|---|---|---|---|
| **Decantation** | Very long | Poor | Poor (oxydation) | Intermediate (fining agent) |
| **Dead-end filtration** | Long | High | Intermediate | Intermediate (batch process) |
| **Centrifugation** | Very short | Poor | High | High |
| **CMF** | Short | High | High (+ sterilized) | Low |

## CMF process optimization
**Criteria to be considered**

| Criteria | Consequence | Target |
|---|---|---|
| **Permeate flux Jp** | Investment cost | To be maximized<br>$> 50$ L $h^{-1}$ $m^{-2}$ |
| **Retention** | Permeate quality | |
| Insoluble solids | Turbidity | Maximized retention<br>TU < 5 NTU |
| Microorganisms | Sterility | Total retention |
| Soluble compounds | Sensorial quality (colour, flavour) | Minimized retention |
| | Nutritional quality (vitamins) | Quality near fresh fruit |
| **Operating costs** (energy, labour, intrants, cleaning, etc.) | Price of the final product | To be minimized<br>Price ≤ juices clarified using traditional methods |

## CMF process optimization
**Control parameters**

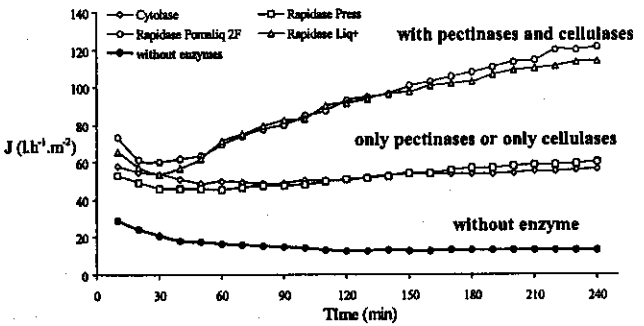
| Parameter | Main impact |
|---|---|
| **Enzymatic pretreatment** (enzymes, concentration, time, temperature) | Jp (fouling), quality, operating cost (enzymes) |
| **Membrane** | Jp, quality, investment cost |
| **Operating conditions** | |
| **U** | Jp (fouling), operating cost (energy) |
| **T** | Jp (viscosity), quality, operating cost (energy) |
| **TMP** | Jp (fouling) |
| **VRF** | Jp (fouling), operating cost (yield), quality |

➢Results often difficult to predict

➢Experimental approach necessary for each new application

## Enzymatic pre-treatment

➢ **Examples of experimental results** (ceramic memb. 0.2 µm)



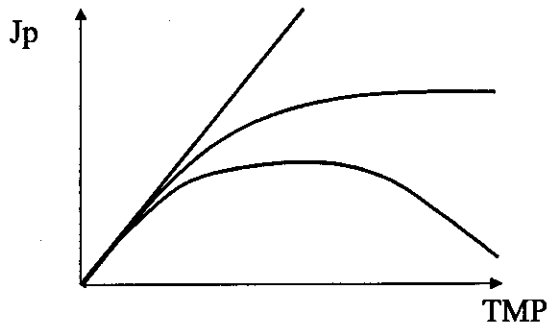

**Clarification of passionfruit juice**
effect of enzymatic preparation added at 1 ml.l$^{-1}$ on permeate flux (J)
(T = 35 °C, TmP = 150 kPa, U = 7 m.s$^{-1}$, VRF = 1).

➢**Trends**

- Synergistic effect between pectinases and cellulases activities on flux
- Enz. concentrations high (higher for acidic juices)
- Duration < 1 h (quality)
- T < 40 °C to preserve juice quality

## TMP optimization

➢ **All is possible**



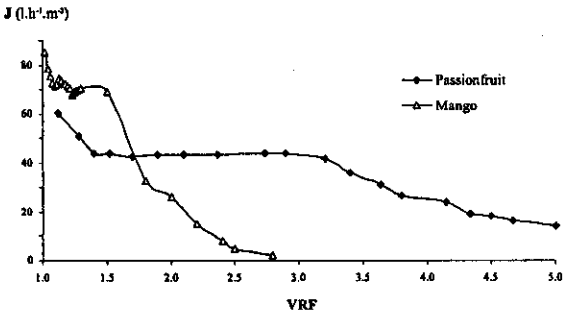

➢ **Trends**

- No prevision possible
- $TMP_{opt}$ not only correlated with insoluble solids content
- Low TMP often better for high flux



## VRF optimization

➢ **Examples of experimental results** (ceramic memb. 0.2 µm)




**Clarification of passionfruit and mango juices**
effect of volumetric reduction factor (VRF) on permeate flux (J)
after enzymatic treatment (T = 35 °C, TmP = 150 kPa, U = 7 $m.s^{-1}$).

Main results of fully continuous processing carried out on different pulpy fruit juices after enzymatic treatment (T = 35 °C, TmP = 150 kPa, U = 7 $m.s^{-1}$).

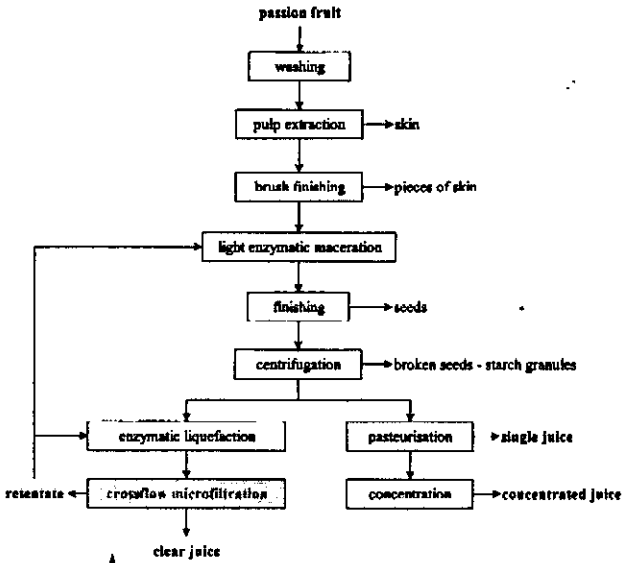
| Fruit juice | Optimal VRF | Jp during retentate removal ($l\,h^{-1}\,m^{-2}$) | Jr to keep VRF constant ($l\,h^{-1}\,m^{-2}$) |
|---|---|---|---|
| Tangerine | 3.5 | 50 | 20 |
| Pineapple | 3.5 | 70 | 28 |
| Naranjilla | 3.2 | 65 | 30 |
| Passionfruit | 3.0 | 40 | 20 |
| Castillas blackberry | 3.0 | 70 | 35 |
| Mango | 1.3 | 60 | 200 |

## VRF optimization

➢**Trends**

- High VRF (> 10) easy to reach with juices with low pulp content (grape, apple)
- For very pulpy juices (tropical fruits), low $VRF_{opt}$ (< 5)

⇒ low yield (1–1/VRF) ⇒ necessity to valorize the retentate by re-introducing the retentate into the processing line




Typical flow sheet for simultaneous production of clarified and whole passion fruit juices.

## Examples of optimum conditions

**Laboratory or pilot plant scale**

| Juice | Memb. | TMP (bar) | U ($ms^{-1}$) | T (°C) | VRF | Perm. Flux ($L\ h^{-1}\ m^{-2}$) | Source |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Apple | Tubular ceramic 0.1 µm | 4.1 | 8 | 50 | 10 | 160-190 | Fukumoto 1998 |
| Orange, lemon | Tubular ceramic 0.5-0.8 µm | 0.5-4.0 | 0.5-12 | 20-40 | 1 | 10-60 | Capanelli 1994 |
| Tange-rine | Plate & frame polysulfon. 0.1-0.2 µm | 0.9-1.9 | 1-3.5 | 25 | 1 | 40-70 | Chamchong 1991 |
| Pine-apple | Tubular ceramic 0.2 µm | 1-5 | 1-4 | 30 | 1-3 | 52-60 | Jaeger 1998 Itoua 1991 |
| Apricot | Tubular ceramic 0.45 µm | 2 | 3 | 50 | 1 | 80 | Hartet 1989 |
| Manguo | Tubular ceramic 0.2 µm | 1 | 4 | 20 | 5 | 55 | Olle 1997 |
| Passion fruit | Tubular ceramic 0.2 µm | 1.5 | 7 | 36 | 3 | 50 | Vaillant 1999 |

## Product quality

➢ **Examples of experimental results** (ceramic memb. 0.2 µm)

Main chemical and physical characteristics of different products during passionfruit juice processing using CMF

| | Raw juice | Enz. treated juice | Clarified juice | Retentate at VRF = 3 |
|---|---|---|---|---|
| **Soluble solids ($g.kg^{-1}$)** | 140 (8) | 148 (10) | 130 (8) | 150 (10) |
| **Suspended solids ($g.kg^{-1}$)** | 254 (10) | 148 (5) | < 1 | 294 (10) |
| **Titrable acidity (g citric ac.$kg^{-1}$)** | 42 (1) | 42 (1) | 42 (1) | 43 (1) |
| **pH** | 2.9 (0.1) | 2.9 (0.1) | 3.0 (0.1) | 3.0 (0.1) |
| **Glucose ($g.l^{-1}$)** | 26 (2) | 34 (2) | 31 (2) | 33 (2) |
| **Fructose ($g.l^{-1}$)** | 14 (1) | 19 (1) | 18 (1) | 19 (1) |
| **Sucrose ($g.l^{-1}$)** | 5 (1) | 6 (1) | 6 (1) | 5 (1) |
| **Galacturonic acid ($g.l^{-1}$)** | 1.4 (0.1) | 1.4 (0.1) | 1.4 (0.1) | 1.7 (0.1) |
| **Alcohol insoluble solids ($g.kg^{-1}$)** | 0.85 (0.05) | 0.06 (0.05) | < 0.01 | 1.70 (0.06) |
| **Density ($kg.m^{-3}$)** | 1027 (2) | 1027 (2) | 1026 (2) | 1027 (2) |
| **Viscosity at 20 °C (mPa.s)** | 15 (1) | 8 (1) | 1 (0.1) | 6 (1.5) |

In parenthesis: standard deviation from 3 or 4 experiments

➢ **Trends**

- High clarification rate
- Sterilization effective if Øp < 0
- Weak retention of soluble compounds
- Vitamin C losses < 10 %
- Little decrease of aromatic strength

## Clarification of fruit juices using CMF

### Conclusions

➢ **Experimental tests on pilot plant necessary for each new application** (optimization)

➢ **Good sensorial and nutritional quality of the clarified juices**

➢ **« Cold sterilized » products** (aseptic packaging)

➢ **Inorganic membranes often chosen**

➢ **Permeate flux between 50 and 100 L $h^{-1}$ $m^{-2}$**

➢ **For very pulpy fruit juices, valorization of retentate necessary for economic viability of the process** (recycling or direct use)

## Way II : stabilisation of pulpy fruit juices using CMF

- **Objective :** production of pulpy juices stabilized microbiologically
- **Principle :** mix sterile permeate with retentate (that contains microorganisms) after thermic pasteurization + aseptic packaging
- **Advantage :** only a little fraction of the juice (retentate) is submitted to high temperature ⇒ risks of quality alteration limited
- **Optimization schedule :**
  - The lower the quantity of retentate to be pasteurized, the better the quality of the final product
    ⇒ fraction of retentate = 100 / VRF (%)
    ⇒ VRF to be maximized
  - Like previously, Jp to be maximized
- **Main results :**
  - Product quality better than whole pasteurized fruit juices
  - Difficulty to reach good Jp with high VRF for very pulpy juices

High interest for juices with high aromatic potential and high vitamin content but the process is being studied to improve flux at high VRF

## Conclusions about fruit juice processing using CMF

- **Very interesting alternative to produce new high quality products**
  - clarified juices
  - pulpy juices stabilized with quality nearer of fresh fruit
- **Difficulty to treat very pulpy juices**
  - pre-treatment necessary (enzymatic)
  - low performance
- **A lot of research works to improve flux**
  - pre-treatment
  - turbulence promotion
  - pulsed back-wash
  - etc.

# Concentration using osmotic evaporation

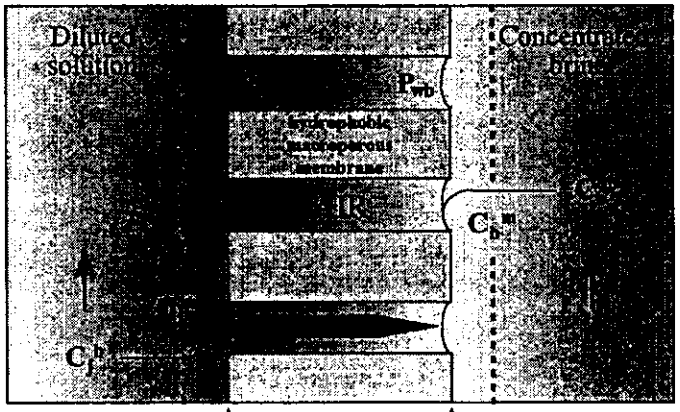
# Context

- **Economical aspects**
  - 80 % of fruit juices commercialized as concentrates
  - concentrate = main form of storage and transport
- **Why to concentrate fruit juices ?**
  - decrease mass and volume 5 to 6 times
  - increase product stability (high TSS)

# Classical Techniques

| Process | Concentration level | Concentrate quality | Cost |
|---|---|---|---|
| Vacuum evaporation | | | |
| Cryoconcentration | | | |
| Reverse osmosis | | | |

# Principle of osmotic evaporation



# Interests of the process

- No difficulty to reach high TSS
  ⇒ **high concentration level**
- Ambient temperature: no thermal degradations
- Total retention of non-volatile solutes
- Losses of volatiles limited
  ⇒ **high quality concentrates**
- Atmospheric pressure / easy to drive
  ⇒ **moderated cost**
- Easy to change treatment capacity
  ⇒ **modulability**

# The membrane

- **Material**

  hydrophobic polymer ($\sigma < 30$ mN.m$^{-1}$) unwettable by aqueous solutions : PTFE, PVDF, PP, PE

- **Structural characteristics**

  0.01 µm < $Ø_{pore}$ < 1.0 µm

  50 % < porosity < 80 %

  10 µm < $\delta$ < 800 µm

  ⇒ **classical membrane for air treatment or organic solvents filtration**

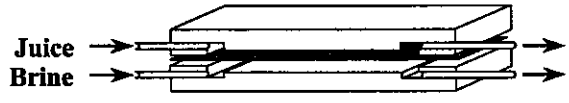
# The concentrated brine

- Low water activity ($a_w << 0.8$)
  - high soluble salt
  - multivalent salt
- No toxicity
- Moderate cost

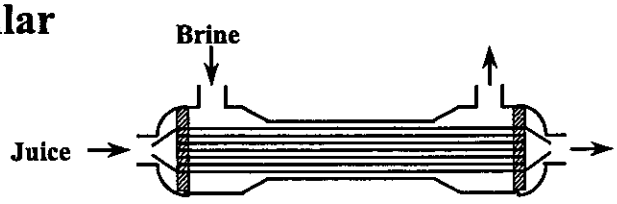
$\Rightarrow$ **$CaCl_2$ 5.5 mol.l$^{-1}$ (45.5 % w/w)**

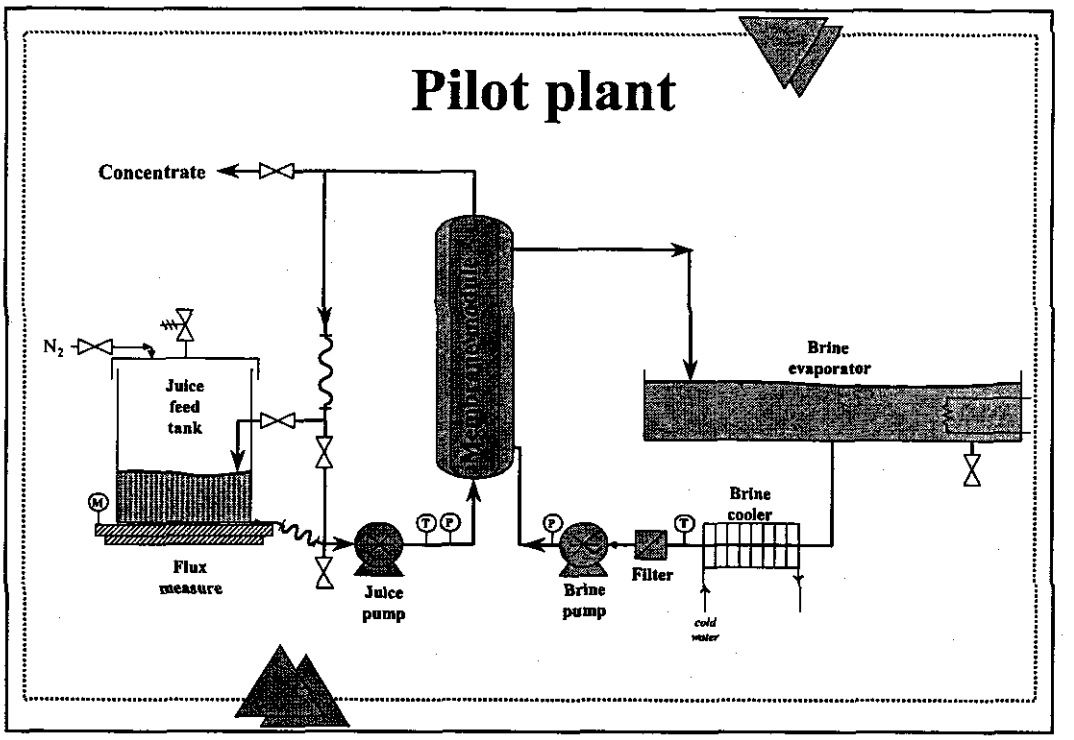
# Modules geometry

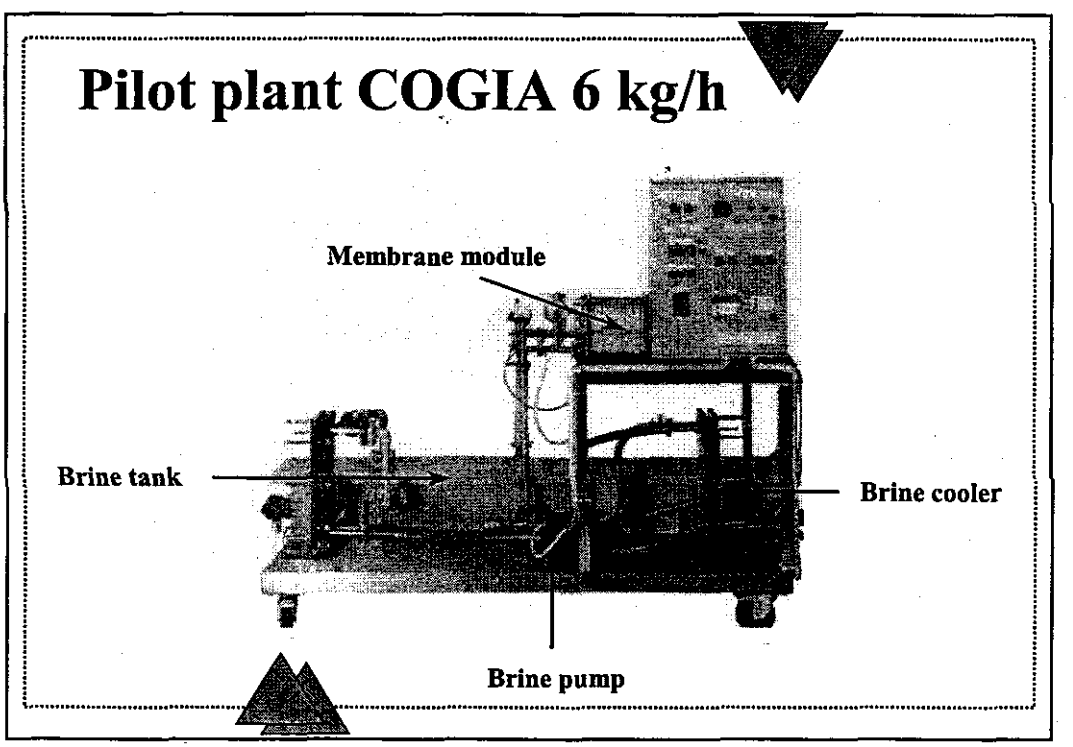
- **Plane**




- **Tubular**

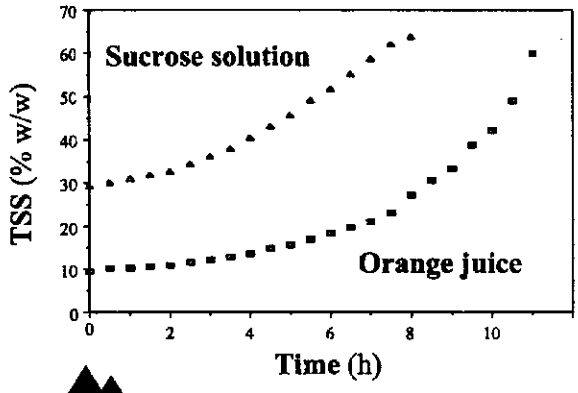



Pilot plant
Concentrate
$N_2$
Juice feed tank
Membrane module
Brine evaporator
Brine cooler
Flux measure
Juice pump
Brine pump
Filter
cold water


Pilot plant COGIA 6 kg/h
Membrane module
Brine tank
Brine cooler
Brine pump

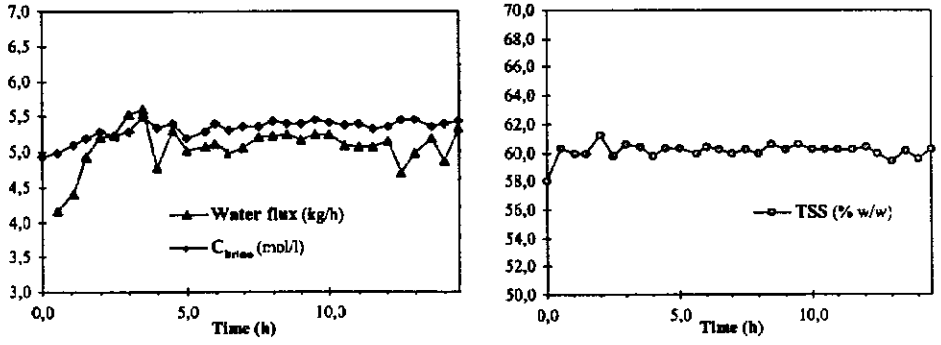
# Experimental water flux
## in batch mode

100 L of juice on plate and frame PVDF membrane at 28 °C




# Experimental water flux
## in continuous mode

Passion fruit juice on hollow fibers PE membrane (28 °C)



# Experimental performances

- **Concentration level**
  - orange juice 60 °B
  - whole passion juice 50 °B
  - clarified passion juice 65 °B
  - pineapple juice 65 °B
- **Water flux**

  $0.4\ kg.h^{-1}.m^{-2} < Jw < 20\ kg.h^{-1}.m^{-2}$

# Quality of concentrates

**non volatile solutes in orange juice**

| | Fresh juice | Concentrate |
|---|---|---|
| TSS (% w/w) | 13.5 | 60.0 |
| Acidity (g/TSSkg) | 0.89 | 0.89 |
| Sucrose (g/TSSkg) | 3.3 | 3.3 |
| Glu+Fru (g/TSSkg) | 3.3 | 3.4 |
| Vit. C (mg/TSSkg) | 24 | 22 |

# Quality of concentrates

## non volatile solutes in passionfruit juice

| Characteristic | Unit | Initial juice | OE concentrate | Thermal concentrate |
|---|---|---|---|---|
| Total soluble solids (TSS) | g/100 g | 14 | 60 | 49 |
| pH (20 °C) | | 3.1 | 2.8 | 2.7 |
| Vitamin C | mg/100 mL | 11.4 | 60 | 5.3 |
| | mg/kg TSS | 781 | 769 | 86 |
| Titratable acidity | meq/100 mL | 59 | 350 | 260 |
| | eq/kg TSS | 4.0 | 4.5 | 4.2 |
| Water activity (25 °C) | | 0.99 | 0.81 | 0.90 |
| Viscosity (25 °C) | mPa.s | 1.3 | 1500 | 32 |
| Density | kg m$^{-3}$ | 1043 | 1300 | 1255 |

# Quality of concentrates

## volatiles in passionfruit juice

| LOSSES (%) | Concentrate* 45 °B osmotic evaporation | Concentrate 41 °B vacuum evaporation |
|---|---|---|
| Limonen | < 1 | 93 |
| Ocimen | < 1 | 97 |
| Myrcen | < 1 | 96 |
| Ethyl acetate | 37 | 96 |
| Ethyl butanoate | 52 | 96 |

*: pretreated by CMF.

# Quality of concentrates

## sensorial analysis of passionfruit juice

### Triangular test

No significant difference between fresh and concentrated juice (after redilution)

### Hedonic tests

Colour, taste, aroma

Sensorial profile of the juice concentrated using OE nearer of fresh fruit than those concentrated using vacuum evaporation

# Conclusion

- Osmotic evaporation allows to
  - concentrate fruit juices up to 65 °B
  - better preserve juice quality
    - nutritional (vitamins)
    - sensorial (colour, flavour)
- A promising membrane technique for the production of concentrates with high quality
- A process to be optimized for industrial scale

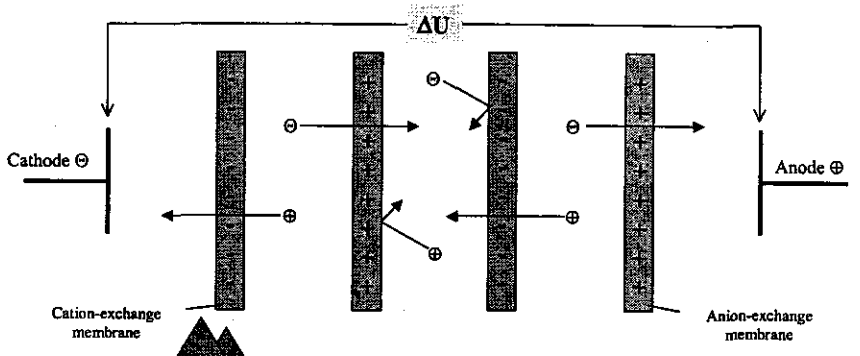
## Main research works

- Optimization of membrane/module configuration and operating conditions
- Better control of volatiles transferts
- Association with other membrane techniques (CMF, RO)

## Deacidification using electrodialysis

# The ED process

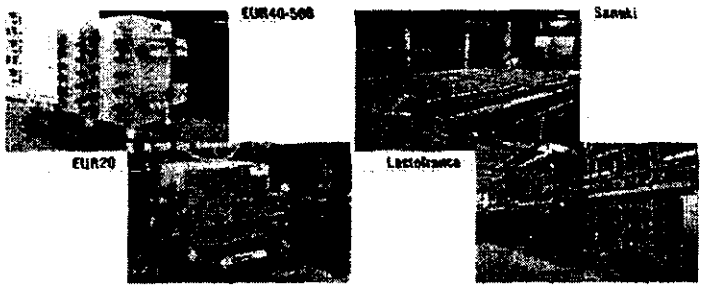
- Electrically driven membrane process
- Separation of selected ions from aqueous solutions
- Based on the property of ion exchange membranes to selectively reject ions: anion-exchange membranes, cation-exchange membranes, bipolar membranes




# The ion-exchange membranes

- Non porous and organic membranes (δ 100-500 μm)
- Polymeric structure (styrene/divinylbenzene copolymers) containing charged groups repelling ions of opposite charge (electrostatic repulsion called Donan exclusion)
- Homopolar membranes
  - Anion-exchange membrane: quaternary amonium groups ($-NR_3^+$)
  - Cation-exchange membrane: sulfonate groups ($-SO_3^-$)
- Bipolar membranes
  - Composite structure: anion-permeable membrane and cation permeable membrane laminated together
  - When oriented such that the cation-exchange layer faces the anode, allow to spit water into proton and hydroxyl ions
- Always plate and frame geometry, assembled in stack with different configurations

# Examples of industrial ED installations




# Why deacidify fruit juices ?

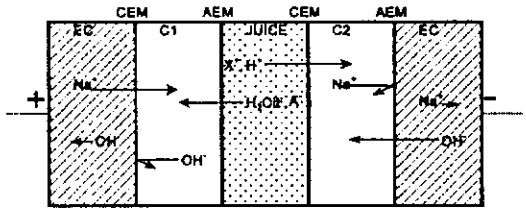
- Very acidic juices: passionfruit, lemon, castillas blackberry, etc. (pH 2,5 – 3,0)
- High acidity limits uses as ingredients in the formulation of various preparations (beverages, ice-cream, etc.)
- Purpose: decrease acidity (up to $pH_{final} \approx 4$ ) with gentle effect on aromatic quality of juice

# Available processes

| | Type | Product quality | Invest. cost | Operating cost | Wastes production | Other drawbacks |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Neutralization by soda | Batch | A lot of flavour modifications | - | - - | No | Marketing problem: not natural product (addition of reagent) |
| Precipitation as Ca salts (citrate, tartrate, malate) | Batch | Good | - | - | Precipitation muds | |
| Ion-exchange resins | Batch | Flavour and colour modifications (adsorption) | + | + (chemical for regeneration) | Regeneration effluents | Pre-clarification necessary |

**Find other process: continuous, without wastes production, « natural product » image, aromatic quality clother than fresh fruit, cost campatible with the market requirements**

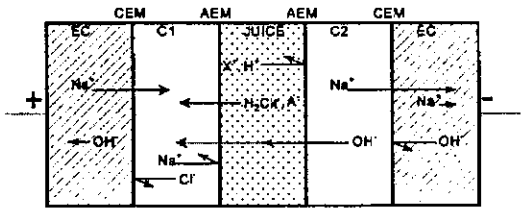
# Examples of ED configurations with homopolar membranes




ED2C

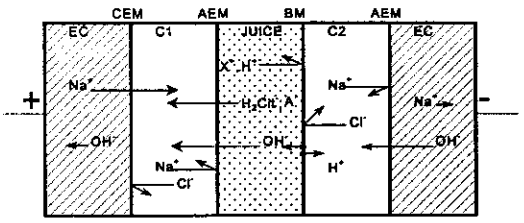
Unitary cell with 2 compartments
C1 and C2 are connected, as for the two EC compartments.

ED3C




Unitary cell with 3 compartments
C1 and C2 are separated compartments, the two EC are connected.

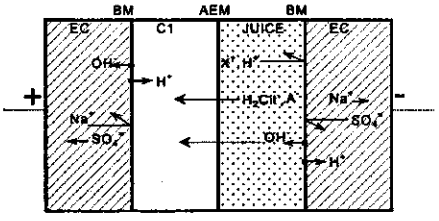
## Examples of ED configurations with bipolar membranes




**EDMB3C**

Unitary cell with 3 compartments
C1 and C2 are separated compartments, the two EC are connected.

**EDMB2C**



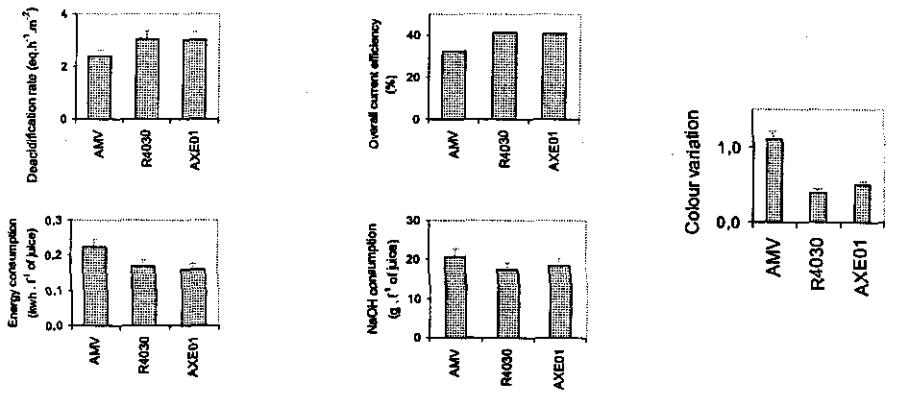

Unitary cell with 2 compartments
The two EC compartments are connected.

## Process optimization

- **Operating conditions**
  - Configuration
  - Ion-exchange membranes
  - Current density, hydrodynamics (crossflow velocities in each compartment, spacers)
  - Temperature
- **Criteria to consider for optimization**
  - Deacidification efficiency
  - Product quality (modification of ionic and non ionic composition)
  - Energy and reagent consumption

## Examples of experimental results

### Membrane effect



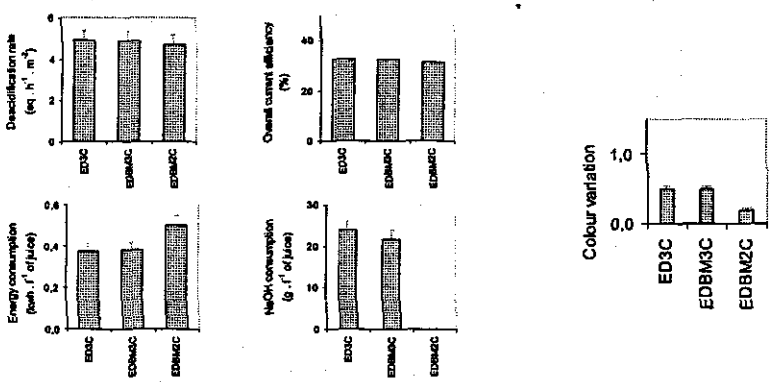

**Passionfruit juice deacification**

Performances of different anion-exchange membranes in the ED3C configuration.

Spacers 0.8 mm, temperature 25 °C, flow rate of the juice/NaOH/NaCl compartments: 3.6 $dm^3 h^{-1}$; current density: 200 A $m^{-2}$.

## Examples of experimental results

### Configuration effect



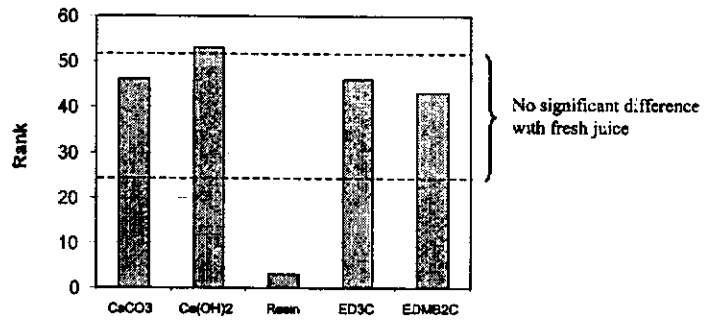

**Passionfruit juice deacification**

Performances of different configurations.

AXE01 membrane, spacers 0.8 mm, temperature 25 °C, flow rate in all compartments: 3.6 $dm^3 h^{-1}$; current density: 400 A $m^{-2}$.

## Examples of experimental results

**Aromatic quality of the final product**




**Passionfruit juice deacidification**

Degree of preference of aroma with juices deacidified by different methods ($\alpha \leq 0.05$).

## Conclusion

- Electrodialysis allows to
  - deacidify acidic juices up to pH 4
  - without generating wastes
  - without adding chemical reagent into the product
  - preserve better juice quality than ion-exchange resins
- A good alternative to develop new low-acidic juices with high aromatic quality
- A process to be evaluated economically for industrial applications

# General conclusions

➢ **Interests of the membrane techniques presented**

| | Increase quality | New products |
|---|---|---|
| **Microfiltration** | Pulpy juices reconstituted (perm. + pasteuriz. ret.) | Clarified juices stabilized at low T |
| **Osmotique evaporation** | « cold » concentrates | |
| **Electrodialysis** | | Aromatic juices deacidified |

➢ **Processes with high potential when compared with classical techniques**

➢ **Industrial evaluation in progress (CFM, OE)**

✓ Optimization in order to increase performances

✓ Impact on nutritional and sensorial quality must be studied more thoroughly

✓ A lot of research works on membrane materials and other membrane processes