



École Doctorale Sciences Fondamentales

&

École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

UNIVERSITÉ DE SFAX - UNIVERSITÉ DE LILLE

Spécialités : Chimie (Université de Sfax)

&

Biotechnologies, Agroalimentaires, Sciences de l'Aliment,

Physiologie (Université de Lille)

**Récupération et valorisation des protéines des rejets de l'industrie de
transformation des produits de la pêche par ultrafiltration : étude du procédé et
des propriétés fonctionnelles**

Thèse préparée aux laboratoires :

UMR Transfrontalière 1158 BioEcoAgro - Institut Charles Viollette - ICV - Université de Lille,
Villeneuve d'Ascq, France

Laboratoire de Sciences des Matériaux et de l'Environnement, Université de Sfax, Tunisie

Soutenue publiquement par

Samar LTAIEF

21 Octobre 2025 à Sfax

Devant le jury composé de :

M. Sabeur KHEMAKHEM, Professeur, IPEIS, Université de Sfax

M. Nabil GRIMI, Professeur, Université de Technologie de Compiègne (UTC)

Mme. Jamila BEN SOUISSI SOUILAH, Professeure, Institut National
Agronomique de Tunisie (INAT), Université de Carthage

M. Mohamed Mouldi TLILI, Professeur, Centre de Recherches et des
Technologies des Eaux (CERTE), Technopole de Borj-Cédria, Soliman

Mme. Maud VILLAIN, Maître de conférences - HDR, Université de Strasbourg

Mme. Aurélie MATEOS, Maître de conférences, Université d'Artois

M. Khaled WALHA, Professeur, Université de Sfax

Mme. Loubna FIRDAOUS, Maître de conférences - HDR, Université de Lille

Président

Rapporteur

Rapportrice

Examineur

Examinatrice

Co-encadrante de thèse

Directeur de thèse

Directrice de thèse

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

Cette thèse a été menée conjointement au Laboratoire de Sciences des Matériaux et de l'Environnement (MESLab) de l'Université de Sfax et à l'Unité Mixte de Recherche transfrontalière (UMRT) BioEcoAgro 1158, Institut Charles Viollette de l'Université de Lille. Je remercie donc tout d'abord les deux équipes de direction successives pour m'y avoir accueillie.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mes directeurs et à ma co-encadrante pour leur accompagnement exceptionnel tout au long de ce parcours doctoral.

Je remercie tout particulièrement M. Khaled Walha et Mme Loubna Firdaous, directeurs de thèse et responsables scientifiques du projet PHC-UTIQUE/CMCU « Procédés durables pour la valorisation des co-produits de la transformation des produits de la pêche et réutilisation des eaux de process », dans lequel s'inscrit ce travail. M. Khaled Walha, mon directeur de thèse côté tunisien, m'a proposé ce sujet, encadré les travaux réalisés en Tunisie et assuré le suivi avec le partenaire industriel. Mme Loubna Firdaous, directrice de thèse côté français, m'a accueillie au laboratoire BioEcoAgro (site Polytech'Lille). Son encadrement rigoureux ainsi que son suivi attentif ont été déterminants dans l'aboutissement de ce travail. Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à Mme Aurélie Matéos, co-encadrante de thèse, pour son expertise précieuse sur les propriétés fonctionnelles et son rôle en tant que responsable scientifique du projet SFR Campus de la Mer. Leur disponibilité, leurs conseils avisés et leur bienveillance ont constitué un soutien essentiel dans la réalisation de cette aventure scientifique et humaine.

J'exprime également mes remerciements les plus sincères à M. Sabeur Khemakhem, pour avoir accepté de présider ce jury, ainsi qu'à M. Nabil Grimi et Mme Jamila Ben Soussi Souilah, rapporteurs de cette thèse, pour l'attention et l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail. Mes remerciements vont également à M. Mohamed Mouldi Tlili et Mme Maud Villain, qui ont accepté de participer à l'évaluation en tant qu'examineurs.

Ma reconnaissance va aussi à tout le personnel impliqué dans la collecte des effluents, et plus particulièrement à M. Mustapha Mechim, pour l'intérêt porté à cette étude, le soutien logistique et la fourniture du matériel biologique indispensable à sa réalisation.

Une thèse en co-tutelle, c'est également un travail d'équipe sans relâche et sur plusieurs sites. Je souhaite ainsi remercier toutes les personnes rencontrées dans les différents laboratoires, pour leur aide précieuse et leur disponibilité sans faille.

Je tiens à exprimer une pensée particulière pour Adrien Forestier, ancien Ingénieur d'Etude à l'Institut Charles Viollette, dont l'accompagnement et la patience au début de ma thèse m'ont été d'une aide inestimable. Merci également à Clémence Mouy, stagiaire de Master 2, pour sa contribution aux expériences sur les propriétés fonctionnelles.

À mes collègues de l'Université de Sfax et de l'Université de Lille, Khawla, Jihene, Montassar, Samia, Sarra, Lina, Maxime, Barbara, Carlos, Fatima, Florian, Ali, Sorphea et Rayane, merci pour les échanges scientifiques, mais aussi pour les moments de convivialité et de partage qui ont rythmé ce parcours.

Mon séjour en France a été enrichi par des rencontres humaines inoubliables. Je pense notamment à Khouloud, avec qui j'ai partagé des instants d'une grande intensité : promenades, découvertes, discussions profondes, repas chaleureux et, surtout, son tiramisu inégalé, dont l'absence se fait toujours sentir. Je remercie également Rihab, complice de fous rires et de moments sincères. À toutes deux, merci pour votre amitié précieuse et votre soutien.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement Chaima, Fatma, Nicolas, Ahlem et Rabeb, dont la présence et l'amitié ont rendu mon arrivée à Lille infiniment plus agréable.

Une mention toute particulière à ma meilleure amie, Saoussen. Merci d'être restée cette amie fidèle et lumineuse, malgré les distances et les aléas du temps, toujours présente lorsque j'en avais besoin.

Mes remerciements vont également à ma chère amie Ichraf pour ses encouragements précieux et sa compréhension durant la phase de rédaction.

Enfin, mes derniers remerciements, mais non les moindres, s'adressent à ma famille : ma mère, Sirine, Mohamed et Khalil. Votre soutien moral, vos encouragements et vos sacrifices sont le socle sur lequel s'est construit ce travail. Je dédie également cette thèse à la mémoire de mon père, dont l'amour et les valeurs continuent de m'accompagner. Papa, veille sur nous de là où tu es.

À toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de cette recherche, recevez ici l'expression de ma profonde gratitude !

Valorisations scientifiques

Publications

S. Ltaief, A. Matéos, A.Forestier, K.Walha, L.Firdaous, Sustainable protein recovery and wastewater valorization in shrimp processing by ultrafiltration, accepté et publié dans *Foods* 2025, 14(12), 2044.

DOI : <https://doi.org/10.3390/foods14122044>

Communications orales

S. Ltaief, A. Ben Nasr, A. Forestier, A. Matéos, F. Krier, R. Ravallec, K. Walha, L. Firdaous, Characterization and quantification of effluents from seafood processing Plant effluents. Congrès ICCME, 21-24 Décembre 2021, Sousse, Tunisie.

S. Ltaief, A. Matéos, C.Mouy, L.Firdaous, K.Walha, Valorization of seafood processing wastewater by protein recovery and reuse of process water. Congrès ICCME, 07-09 Novembre 2024, Monastir, Tunisie.

L. Firdaous, B. Fertin, M. Scrive, A. Matéos, **S. Ltaief**, K. Walha, R. Ravallec, B.Vancasteele, Shrimp processing industry: valorizing by-products and effluents for a sustainable seafood chain, congrès GreenFoodTech, 9-11 avril 2025, Saint-Malo, France.

Communications par affiche

A. Matéos, C.Mouy, **S. Ltaief**, K. Walha, L. Firdaous, Valorization of protein fraction obtained by ultrafiltration of crustacean processing wastewaters: evaluation of technofunctional properties, congrès GreenFoodTech, 9-11 avril 2025, Saint-Malo, France.

Table des matières

Table des matières	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xii
Liste des abréviations	xiii
Introduction générale.....	1
Revue de littérature.....	5
I. Production de la pêche et de l'aquaculture : contexte mondial et tunisien	6
I.1. Production mondiale	6
I.2. Production tunisienne	8
II. Co-produits marins : Définition et voies de valorisation.....	10
II.1. Définition : du déchet au coproduit	10
II.2. Production et consommation des coproduits	10
II.3. Problèmes environnementaux associés.....	12
II.3.1. Impact sur les eaux de surface et les écosystèmes	12
II.3.2. Réglementations et normes environnementales concernant l'élimination	13
II.4. Différentes voies de valorisation de coproduits marins : les produits dérivés.....	15
II.4.1. Co-produits solides.....	16
II.4.2. Effluents liquides.....	16
II.4.2.1. Les molécules d'intérêt contenues dans les eaux issues de la transformation des crustacés.....	17
III. Procédés de traitement et valorisation des effluents agroalimentaires.....	21
III.1. Méthodes conventionnelles et leurs limites.....	22
III.2. Traitement par procédés membranaires.....	23
III.2.1. Principe de filtration sur membrane	23
III.2.2. Modes de filtration membranaires.....	26
III.2.3. Caractéristiques des membranes	26
III.2.3.1. Perméabilité.....	26
III.2.3.2. Sélectivité.....	27
III.2.4. Conduite de l'opération	27
III.2.5. Mécanismes de colmatage et polarisation de concentration	29
III.2.5.1. Polarisation de concentration	29
III.2.5.2. Mécanismes de colmatage.....	29
III.2.5.2.1. Définition.....	29
III.2.5.2.2. Modèle de résistances en série	30
III.2.6. Nettoyage des membranes.....	31
III.2.7. Application aux effluents agroalimentaires.....	31
III.2.7.1. Application aux eaux de transformation des produits marins	33
IV. Les propriétés techno-fonctionnelles des protéines et des concentrés protéiques	37
IV.1. La solubilité	37
IV.2. La capacité d'hydratation	38

IV.3. La capacité d'absorption d'huile	39
IV.4. Les propriétés émulsifiantes	40
IV.5. Les propriétés moussantes	43
IV.6. Méthodes permettant l'évaluation des propriétés techno-fonctionnelles	45
IV.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	45
IV.6.2. Spectroscopie de fluorescence intrinsèque	47
IV.6.3. Potentiel zêta	48
IV.6.4. Distribution granulométrique	48
IV.6.5. Tension de surface	49
IV.7. Applications alimentaires des protéines et concentrés protéiques issues des produits de la mer	49
V. Contexte de l'étude	51
Matériels et méthodes	51
I. Collecte, préservation et transfert des effluents	52
I.1. Site industriel et procédé de traitement	52
I.2. Prélèvement et conditionnement des effluents	53
II. Ultrafiltration à l'échelle laboratoire	54
II.1. Protocole expérimental d'ultrafiltration-diafiltration (UF-DF)	54
III. Ultrafiltration à l'échelle pilote	57
III.1. Dispositif expérimental	57
III.2. Conditionnement de la membrane	58
III.3. Mode opératoire	59
III.4. Régénération et nettoyage de la membrane	59
IV. Méthodes analytiques	60
IV.1. Mesure du pH	60
IV.2. Détermination de la conductivité	60
IV.3. Détermination de la turbidité	60
IV.4. Teneur en matières sèches	61
IV.5. Teneur en cendres	61
IV.6. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)	61
IV.7. Détermination de la teneur en protéines	62
IV.7.1. Méthode de Kjeldahl	62
IV.7.2. Méthode BCA	63
IV.7.3. Méthode de Lowry	63
IV.8. Electrophorèse sur gel SDS-PAGE	64
V. Caractérisation des fractions protéiques	64
V.1. Lyophilisation	64
V.2. Taille des particules et potentiel zêta	65
V.3. Spectroscopie Infra-rouge	65
V.4. Spectroscopie de fluorescence	65
V.5. Propriétés techno-fonctionnelles	66
V.5.1. Propriétés moussantes	66
V.5.1.1. Propriété de surface	66
V.5.1.2. Capacité et stabilité moussante	66

V.6. Propriété émulsifiante	66
V.6.1. Capacité émulsifiante	67
VI. Analyses statistiques	67
Résultats et Discussion	71
Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration	70
Introduction	71
I. Caractérisation des eaux usées issues du lavage des crevettes (EULC)	71
II. Perméabilité à l'eau des membranes et évolution du flux de perméat lors l'UF-DF	72
III. Caractérisation du colmatage des membranes	76
III.1. Efficacité du nettoyage et indice de colmatage	76
III.2. Modèle de résistance en série	77
IV. Électrophorèse SDS-PAGE.....	80
V. Efficacité de séparation et composition du rétentat.....	81
VI. Conclusion	85
Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration	101
Introduction	103
I. Caractérisation des eaux usées issues du lavage des crevettes (EULC) et des crabes (EULB).....	103
II. Evolution du flux de perméat	105
II.1. Flux de perméat en mode recirculation totale.....	105
II.2. Flux de perméat en mode concentration	106
II.3. Performance de la membrane UE005	107
II.3.1. Régénération de la membrane -perméabilité à l'eau	107
III. Performance de séparation et rétention des protéines et de la matière organique lors de l'UF.....	108
IV. Conclusion	112
Chapitre III : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration	114
Introduction	115
I. Caractérisation des concentrés protéiques	116
I.1. Teneur en matières sèches.....	116
I.2. Concentration en protéines.....	118
II. Structure moléculaire.....	119
II.1. Spectroscopie de fluorescence	119
II.2. Spectroscopie infrarouge	121
III. Propriétés techno-fonctionnelles des concentrés protéiques	125
III.1. Potentiel Zêta.....	125
III.2. Taille des particules	128
III.3. Propriétés moussantes.....	130
III.4. Propriétés émulsifiantes.....	134
III.4.1. Capacité émulsifiante	134

Table des matières

III.4.2. Stabilité émulsifiante	136
III.4.2.1. Potentiel zêta	136
III.4.2.2. Taille des particules	138
IV. Conclusion	140
Conclusions générales et perspectives	142
Références bibliographiques	147

Liste des figures

Figure 1 : Production mondiale de la pêche de capture et de l'aquaculture (1990-2022) (FAO, 2024).....	6
Figure 2 : Évolution de la production mondiale de crustacés (2009–2022) (FAO, 2024).....	7
Figure 3 : Évolution de la production de la pêche et de l'aquaculture en Tunisie (DGPA 2023).	8
Figure 4 : Répartition de la production de la pêche et de l'aquaculture par gouvernorat (DGPA 2023).....	9
Figure 5 : Répartition des déchets solides et liquides lors du processus de production des crustacés (crabe et homard) (Tchoukanova, Gonzalez, et Poirier 2004).	12
Figure 6 : Exemples de composés bioactifs et fonctionnels obtenus à partir des effluents liquides de crustacés.....	18
Figure 7 : Schéma de principe de la filtration à travers une membrane sélective.....	24
Figure 8 : Domaines d'application des techniques séparatives baromembranaires (Pervez et al. 2021).....	25
Figure 9 : Schéma du principe de la filtration frontale et tangentielle.	26
Figure 10 : Diagramme illustrant les diverses formes de colmatage et leurs modes d'élimination (adopté de Eloge et al. 2023).....	30
Figure 11 : Schéma illustrant les étapes de stabilisation d'une émulsion par les protéines ; (a) Réorientation structurale des protéines à l'interface eau/huile, avec exposition des groupements hydrophobes (en rouge) vers la phase huileuse, (b) formation d'un film viscoélastique interfacial, (c) stabilisation de l'émulsion par répulsion électrostatique, (d) Stabilisation stérique (Lam et Nickerson 2013).....	41
Figure 12 : Illustration des trois principaux mécanismes de déstabilisation qui se produisent au cours du cycle de vie d'une mousse : (a) le mûrissement, (b) le drainage, et (c) la coalescence (Lamolinairie 2023).....	44
Figure 13 : Vue générale de l'installation industrielle de traitement des crevettes et des crabes (zone de lavage et de décorticage manuel).....	52
Figure 14 : Schéma simplifié du procédé de conditionnement du crabe et de la crevette dans l'unité industrielle étudiée.	53
Figure 15 : Photo (a) et Schéma (b) du dispositif expérimental pour le processus d'ultrafiltration.....	55
Figure 16 : Photo (a) et schéma (b) du pilote de filtration à membrane spirale utilisé.	58
Figure 17 : Schéma récapitulatif de la méthodologie expérimentale appliquée aux effluents de lavage de crevette et de crabe.....	68
Figure 18 : Flux de perméat à l'eau à travers les membranes d'ultrafiltration testées pour différentes PTM à 20 °C.....	73
Figure 19 : Évolution du flux de perméat en ultrafiltration (triplicat) pour les eaux usées de lavage de crevettes. Conditions de fonctionnement : $\Delta P = 2$ bars, $T = 20$ °C, $v = 1,7$ m.s ⁻¹ ...	76
Figure 20 : Contribution des résistances réversible (Rrev) et irréversible (Rirr) à la résistance totale au colmatage (Rfc) pour les différentes membranes testées.	79

Figure 21 : Profils protéiques SDS-PAGE des eaux usées de lavage de crevettes (EULC) et des fractions d'ultrafiltration avec des MWCO de 5, 10 et 50 kDa. MM : marqueur de poids moléculaire de 10 kDa à 250 kDa, 50P : perméat de 50 kDa, 5P : perméat de 5 kDa, 10R : réténat de 10 kDa, 10P : perméat de 10 kDa, 5R : réténat de 5 kDa, 50R : réténat de 50 kDa et EULC : eaux usées de lavage de crevettes.	81
Figure 22 : Efficacité de rétention des membranes sélectionnées pour la DCO, la turbidité, les cendres et les protéines.	83
Figure 23 : Teneur en protéines et en cendres des réténats obtenus avec les membranes testées après les étapes UF-DF.	84
Figure 24 : Variation du flux de perméat mesuré à différentes PTM (2-10 bars) en mode recirculation totale à partir de l'eau de lavage de crevettes préfiltrée. Membrane UE005, T= 25°C.	106
Figure 25 : Évolution de flux de perméat moyen lors de l'étape de concentration des eaux usées de lavage de crevettes (EULC) et de crabes (EULB) en fonction du FRV. Membrane UE005, PTM = 6 bars et une T= 25°C.	107
Figure 26 : Perméabilité à l'eau Lp_0 de la membrane utilisée en fonction du nombre d'essais. Membrane UE005, PTM = 6 bars, T = 25°C.	108
Figure 27 : Variations de la concentration protéique et de la DCO en fonction du FRV lors de l'ultrafiltration dans les fractions de perméat et réténat des effluents de crevettes (a) et de crabes (b) (PTM = 6 bars, T = 25°C).	110
Figure 28 : Taux de rejet de la turbidité, de la DCO et des protéines lors du traitement des eaux usées de lavage de crevettes (EULC) et de crabes (EULB) par UF. Membrane UE005, PTM= 6 bars, T=25°C.	110
Figure 29 : Aspect visuel des effluents bruts et des perméats clarifiés après ultrafiltration des effluents de crevettes (EULC) et de crabes (EULB).	111
Figure 30 : Histogramme illustrant le rendement en matière sèche ($g.L^{-1}$) pour divers échantillons après lyophilisation.	117
Figure 31 : Concentration protéique obtenue par la méthode Kjeldahl sur des échantillons lyophilisés.	119
Figure 32 : Spectre de fluorescence d'émission du tryptophane.	121
Figure 33 : Spectres MIR des échantillons de crevette et de crabe zoomé sur la fenêtre spectrale des protéines (1700-900 cm^{-1}).	123
Figure 34 : Les différents types de structures secondaires identifiés dans les échantillons de crevette.	125
Figure 35 : Le potentiel Zêta mesuré pour les échantillons de crevette et de crabe.	126
Figure 36 : La distribution granulométrique moyenne des particules dans les échantillons de crevette et de crabe.	128
Figure 37 : Évolution la pression de surface des différents échantillons de crevette en fonction du temps.	131
Figure 38 : Propriétés moussantes obtenues pour le réténat de crevette à différents pH : Capacité moussante, expansion de la mousse et stabilité de la mousse.	133
Figure 39 : L'AEI (Emulsion Activity Index) (a) et l'ESI (Emulsion stability Index) (b) des différents échantillons de crabe et de crevette.	136
Figure 40 : Potentiel zêta des différents échantillons avant et après émulsion.	138

Figure 41 : Distribution de la taille des particules des différents échantillons avant et après émulsion.	140
---	-----

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs limites des rejets d'effluents de l'industrie du poisson et des fruits de mer en Tunisie.	14
Tableau 2 : Exemple de lignes directrices pour le rejet des eaux usées provenant de la transformation du poisson dans l'Union Européenne (Anh et al. 2021).....	15
Tableau 3 : Récapitulatif des procédés membranaires appliqués aux effluents de produits de la mer et des principaux composés récupérés.	36
Tableau 4 : Comparaison des propriétés moussantes et physico-chimiques des poudres de protéines de poissons (morue, hareng, saumon) en fonction du pH : capacité moussante, stabilité, hydrophobicité de surface (H_o) et solubilité.	45
Tableau 5 : Bandes IR caractéristiques des biomolécules et leurs modes de vibration (ν : élongation, δ : flexion).	47
Tableau 6 : Campagnes de prélèvement des effluents.	54
Tableau 7 : Caractéristiques des membranes HyStreamTangenX utilisées fournies par le fabricant.....	55
Tableau 8 : Caractéristiques de la membrane UE005 (RisingSun Membrane Technology). .	58
Tableau 9 : Les caractéristiques des eaux usées de lavage de crevettes ainsi que les directives pour le rejet des eaux usées issues de la transformation du poisson en Tunisie et dans l'UE..	72
Tableau 10 : Perméabilités à l'eau, indice de colmatage et efficacité de nettoyage des membranes testées lors de l'ultrafiltration des eaux usées de lavage de crevettes.	77
Tableau 11 : Résistances observées lors de l'ultrafiltration des effluents de transformation de crevettes pour les membranes testées.	79
Tableau 12 : Les principales caractéristiques des eaux usées de lavage des crevettes et des crabes.....	105
Tableau 13 : Comparaison des performances de l'ultrafiltration des eaux de lavage de crevettes/crabes selon l'échelle d'expérimentation.	113
Tableau 14 : Indice de polydispersité (PDI) dans les échantillons de crevette et de crabe. .	130

Liste des abréviations

FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
DGPA	Direction Générale de la Pêche et de l'Aquaculture
CCIS	Chambre de Commerce et d'Industrie de Sfax
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DPM	Domaine Public Maritime
DPH	Domaine Public Hydraulique
RPA	Réseau Public d'Assainissement
MES	Matières En Suspension
Da	Dalton
kDa	kiloDalton
ED	Electrodialyse
OI	Osmose Inverse
NF	Nanofiltration
UF	Ultrafiltration
MF	Microfiltration
AAE	Acide Aminé Essentiel
PTM	Pression transmembraniare
MWCO	Molecular Weight Cut-Off (Seuil de Poids Moléculaire)
FRV	Facteur de Réduction Volumique
FTIR	Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
EAI	Emulsion Activity Index (Indice d'activité émulsifiante)
ESI	Emulsion Stability Index (Indice de stabilité émulsifiante)
EN	Efficacité du nettoyage (Cleaning Efficacy)
IC	Indice de colmatage (Fouling Index)
TR	Taux de rejet
NTU	Nephelometric Turbidity Unit (Unité de Turbidité Néphélométrique)
BCA	BiCinchoninic Acid
BSA	Bovine Serum Albumin (L'albumine de sérum bovin)
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate

Liste des abréviations

DPPH	2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity (Capacité d’Absorption des Radicaux Oxygénés)

Introduction générale

La croissance rapide de la production alimentaire mondiale vise à répondre à une demande croissante des consommateurs. Dans ce contexte, l'industrie de transformation des produits de la mer, un secteur clé de l'industrie alimentaire, offre une grande variété de produits marins (poissons, crustacés, mollusques...) destinés aux marchés nationaux et internationaux. Parmi eux, les crustacés, tels que les crevettes, les crabes et les homards, occupent une place prépondérante en raison de leur popularité et de leur valeur commerciale élevée. Selon les données de la FAO (2024), la production mondiale de crustacés a dépassé 18 millions de tonnes par an, pour une valeur d'environ 81,5 milliards de dollars. Cependant, cette activité génère d'importantes quantités de déchets et de coproduits, qui peuvent représenter jusqu'à 50 à 70 % du poids initial des crustacés transformés (Nguyen et al. 2017), ce qui soulève des défis environnementaux et économiques majeurs.

La Tunisie, avec son vaste littoral de plus de 2 200 km, bénéficie d'une ouverture géographique privilégiée sur la mer qui favorise le développement de son économie et le renforcement de ses échanges commerciaux. Le gouvernorat de Sfax, reconnu pour l'importance de ses activités halieutiques, dispose de huit ports de pêche répartis le long de son littoral (CCIS 2022). Une partie importante des captures, bien que pêchées principalement dans le golfe de Gabès, est débarquée et commercialisée dans les ports de Sfax, qui jouent un rôle central dans la filière. Cette région représente environ 18 % de la production nationale, soit plus de 18 000 tonnes de produits de la mer débarquées chaque année, dont près de 10 000 tonnes sont destinées à l'exportation (DGPA 2023).

Cependant, l'industrie de transformation des produits de la pêche génère des quantités considérables de coproduits solides (carapaces, têtes, viscères) et d'effluents liquides. En Tunisie, les rejets les plus significatifs proviennent de la filière de congélation, dédiée à la préparation des produits destinés à l'exportation, une activité pourtant essentielle à l'économie nationale (Aloulou et al. 2006). Très souvent, ces rejets sont déversés directement dans l'environnement sans aucun traitement préalable, entraînant ainsi des problèmes environnementaux considérables (Venugopal 2022).

Afin de limiter leur empreinte écologique, les industries de transformation des produits de la mer doivent repenser la gestion de leurs rejets liquides. Une stratégie prometteuse consiste à valoriser ces effluents par la récupération de composés à haute valeur ajoutée qu'ils contiennent, en vue de les convertir en produits commercialisables. Une telle approche permet de transformer des ressources inexploitées en opportunités économiques viables, tout en contribuant à la durabilité du secteur (Tremblay et al. 2020).

Les effluents générés par ces activités industrielles sont multiples : eaux de refroidissement, de lavage, de rinçage ou encore de cuisson. Ils se caractérisent par une teneur élevée en matière organique et représentent à ce titre une source majeure de pollution (Venugopal et Sasidharan 2021; Thuan et al. 2024). Toutefois, ils renferment également des molécules d'intérêt, telles que, des lipides contenant de bonnes proportions d'acides gras polyinsaturés (AGPI), des pigments ou bien des protéines. Grâce à leurs caractéristiques fonctionnelles et structurales, ces composés présentent un potentiel d'application dans divers secteurs industriels, notamment l'alimentation, la nutraceutique, la pharmacologie et l'agriculture (Amado et al. 2016 ; Jarrault et al. 2017 ; Ozogul et al. 2021).

Il devient donc essentiel d'identifier des stratégies de valorisation adaptées à ces effluents, permettant à la fois de réduire leur charge polluante et d'extraire les composés bioactifs qu'ils contiennent. À cet égard, l'utilisation des procédés membranaires, en particulier l'ultrafiltration (UF), semble être une alternative prometteuse pour récupérer ces molécules d'intérêt à partir des eaux usées issues de la transformation des produits de la mer (Ghalamara et al. 2022). L'UF est une technique à la fois durable et économiquement viable, qui n'implique ni produits chimiques, ni absorbants, et qui réduit la pollution par la rétention sélective des composés. Elle permet de concentrer et de purifier simultanément des biomolécules d'intérêt, telles que les protéines, tout en produisant un perméat de haute qualité, apte à être réutilisé dans l'usine de transformation. L'UF est tout à fait appropriée et couramment utilisée dans diverses applications de traitement de l'eau (Ang et al. 2015) et s'avère efficace dans la récupération et la concentration de composés précieux à partir de sous-produits marins (Cai et al. 2021), notamment pour l'extraction des composés aromatiques (Bourseau et al. 2014; Tremblay et al. 2020), de protéines (Amado et al. 2013 ; Oliveira et al. 2021) et des peptides bioactifs (Pérez-Santín et al. 2013 ; Ghalamara et al. 2022).

Dans ce contexte, ce projet de thèse s'intéresse plus particulièrement à la valorisation des eaux de lavage de crabes et de crevettes. L'objectif principal est de récupérer puis de caractériser la fraction protéique contenue dans les eaux de lavage des crabes et des crevettes, dans une double perspective : la valorisation de ces protéines en tant qu'ingrédients bioalimentaires, et la réduction de la charge polluante de ces eaux usées. Pour cela, un procédé membranaire a été développé afin de récupérer et de concentrer la fraction protéique, suivi d'une caractérisation des fractions obtenues en termes de composition physico-chimique. Ce procédé a ensuite été validé sur des eaux de lavage de crabes et de crevettes provenant d'une autre saison de pêche, avec des analyses plus approfondies réalisées sur le produit final,

notamment en ce qui concerne ses propriétés fonctionnelles. Pour ce faire, ce projet de thèse s'articule autour de trois objectifs principaux : (i) prélèvement d'échantillons et caractérisation en vue de la définition d'une stratégie de dépollution et de valorisation ; (ii) mise en œuvre de traitements membranaires en vue de la valorisation et de la dépollution des sous-produits liquides et (iii) l'évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions récupérées après traitement. Cette étude se divise en 3 parties distincts :

- La première partie présente une revue de la littérature sur la situation mondiale et tunisienne de la pêche et de l'aquaculture, en mettant l'accent sur les crustacés. Elle introduit les principales voies de valorisation des coproduits et les procédés de séparation membranaire appliqués à la récupération de biomolécules marines.

- La deuxième partie, Matériels et méthodes, décrit les dispositifs expérimentaux, les protocoles appliqués et les méthodes analytiques employées pour explorer les phénomènes en jeu.

- La troisième partie, Résultats et à la discussion, est structurée en trois chapitres. Le premier chapitre s'intéresse au traitement des eaux de lavage de crevettes par ultrafiltration à l'échelle laboratoire, avec une comparaison de différentes membranes. Le deuxième chapitre approfondit l'étude à plus grande échelle, en poursuivant l'optimisation du procédé. Enfin, le troisième chapitre analyse les propriétés techno-fonctionnelles des concentrats protéiques obtenus à travers ces procédés. Cela est suivi par les conclusions et les perspectives de recherche.

Ces travaux, menés dans le cadre du projet « **Procédés durables pour la valorisation des co-produits de la transformation des produits de la pêche et réutilisation des eaux de process** », ont bénéficié du soutien financier du programme PHC-UTIQUE/CMCU (n°20G1118) et de la SFR Campus de la Mer

Revue de littérature

I. Production de la pêche et de l'aquaculture : contexte mondial et tunisien

I.1. Production mondiale

Au cours des dernières décennies, la production halieutique mondiale a connu des transformations majeures, caractérisées par un plateau des captures marines et une croissance soutenue de l'aquaculture (**Figure 1**). Selon la FAO (2024), la production totale de poissons et de fruits de mer a atteint 185 millions de tonnes en 2022, dont 165 millions de tonnes destinées à la consommation humaine directe. Ce volume représente une disponibilité moyenne de 20,7 kg par habitant par an. Les 20 millions de tonnes restantes ont été utilisées pour l'alimentation animale, la production d'huiles et de farines de poisson, ou à des fins pharmaceutiques. La majorité de la production destinée à la consommation humaine est commercialisée sous forme de poissons vivants frais (43%), réfrigérés (35%) ou transformés (12 %) grâce à des procédés tels que le séchage, le salage, le fumage ou la fermentation (FAO 2024). Toutefois, les secteurs de la pêche et de l'aquaculture enregistrent chaque année des pertes et gaspillages considérables, pouvant atteindre 35 % des volumes produits. Ces pertes, qui surviennent tout au long de la chaîne de valeur, résultent principalement d'altérations qualitatives et de dégradations physiques des produits, des rejets en mer, ainsi que du gaspillage après la capture ou la récolte.

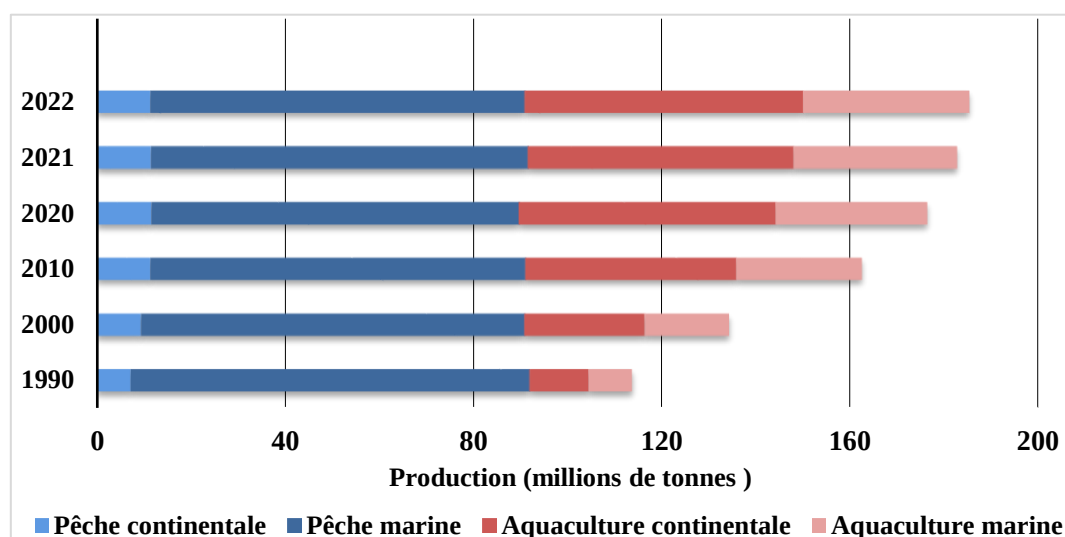


Figure 1 : Production mondiale de la pêche de capture et de l'aquaculture (1990-2022) (FAO, 2024).

Depuis les années 1990, la production de capture marine a plafonné, en dépit des progrès technologiques et de l'augmentation de la durée des campagnes de pêche. En 2022, les milieux marins ont fourni 115 millions de tonnes, représentant 62 % de la production mondiale totale.

Cette production marine était issue à 69 % de la pêche de capture et à 31 % de l'aquaculture marine. Parallèlement, les eaux continentales ont contribué à hauteur de 70 millions de tonnes (38 %), une production dominée très largement par l'aquaculture (84 %) plutôt que par la pêche de capture (16 %) (**Figure 1**). Dans ce contexte, l'aquaculture s'impose désormais comme la principale source de produits de la mer destiné à l'alimentation humaine, affichant une croissance soutenue et une expansion continue. En 2022, la production aquacole mondiale a atteint 94,4 millions de tonnes, et cette tendance devrait se poursuivre, avec une projection de 205 millions de tonnes d'ici 2032. L'Asie domine largement ce secteur, produisant plus de 90 % du total mondial, la Chine à elle seule en assurant environ 36 % (soit près d'un tiers) de la production mondiale d'animaux aquatiques.

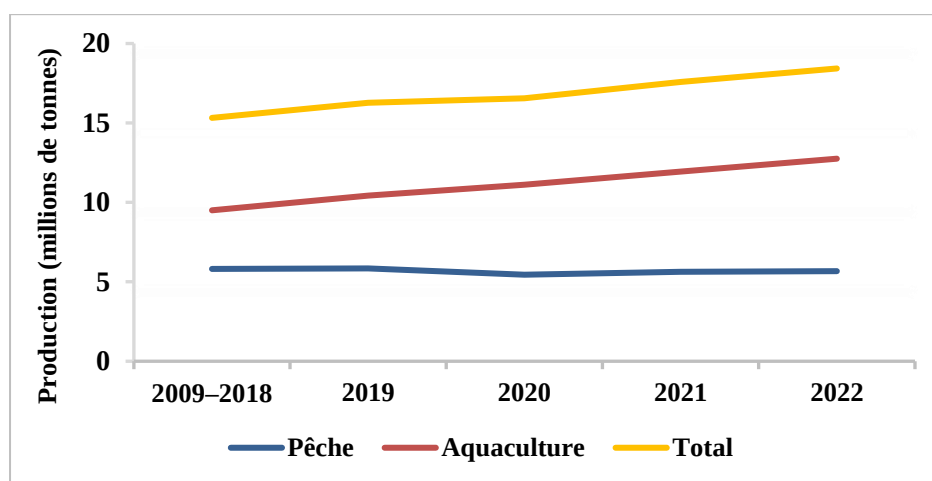


Figure 2 : Évolution de la production mondiale de crustacés (2009–2022) (FAO, 2024).

Parmi les espèces cultivées, les crustacés (crevettes, crabes, homards) constituent un secteur stratégique, en raison de leur forte valeur marchande et de la demande croissante sur les marchés internationaux (Nirmal et al. 2020). Selon les statistiques de la FAO (2024), la production mondiale de crustacés a atteint 18,43 millions de tonnes en 2022, dont 69 % issus de l'aquaculture et 31 % de la pêche de capture (**Figure 2**). Entre 2009 et 2022, la production aquacole a connu une croissance notable, passant d'une moyenne de 9,50 millions de tonnes entre 2009 et 2018 à 12,75 millions de tonnes en 2022, soit une augmentation d'environ 34 %. Sur la même période, la production issue de la pêche de capture est demeurée relativement stable, se maintenant autour de 5,6 millions de tonnes. Cette dynamique illustre la capacité de l'aquaculture à répondre à la demande mondiale croissante, grâce à la mise en place de systèmes de production intensifs, technologiquement avancés et progressivement durables.

Étant donné la croissance continue de la population mondiale et l'augmentation de la demande des consommateurs, il est attendu que les volumes de crustacés produits continuent d'augmenter dans les prochaines années. Toutefois, cette expansion s'accompagne également d'une production importante de déchets non comestibles, pouvant représenter 50 à 70 % du poids total des crustacés produits (Nguyen et al. 2017). Ces coproduits constituent à la fois un défi environnemental et une opportunité économique par leur valorisation. Cette problématique ne concerne pas uniquement le marché mondial : elle touche également les filières nationales, comme c'est le cas en Tunisie, où la pêche et l'aquaculture occupent une place stratégique dans l'économie maritime.

I.2. Production tunisienne

La Tunisie dispose d'un vaste domaine maritime, comprenant deux façades côtières totalisant 2 300 km, un domaine maritime national de 96 000 km² ainsi que 105 200 hectares de lagunes. Ces ressources naturelles diversifiées ont favorisé le développement d'une longue tradition halieutique et aquacole, conférant au pays un rôle stratégique dans le secteur des produits de la mer. Selon les données de la DGPA (2023), la pêche et l'aquaculture représentent 7,2 % de la valeur totale de la production agricole nationale et contribuent à hauteur de 14,4 % aux exportations du pays. Au cours de la dernière décennie, la production halieutique tunisienne a connu une progression régulière, passant de 118 000 tonnes en 2012 à 158 000 tonnes en 2022 (**Figure 3**).

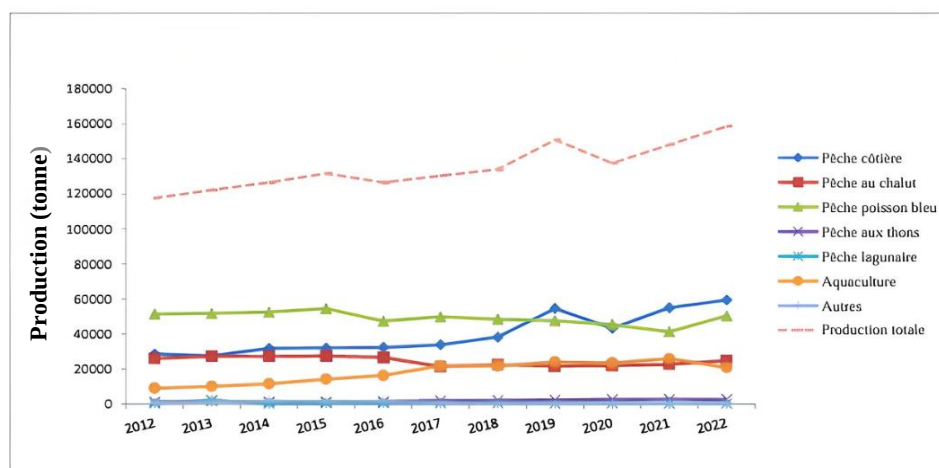


Figure 3 : Évolution de la production de la pêche et de l'aquaculture en Tunisie (DGPA 2023).

En 2022, les gouvernorats de Monastir et Gabès dominaient la production nationale, représentant respectivement 23 % et 17 % du total (**Figure 4**). La consommation annuelle de

produits de la mer par habitant a suivi une évolution similaire : elle était de 13,5 kg en 1988, a connu un recul à 8,5 kg en 1990, avant de remonter à 15 kg en 2022 (DGPA 2023).

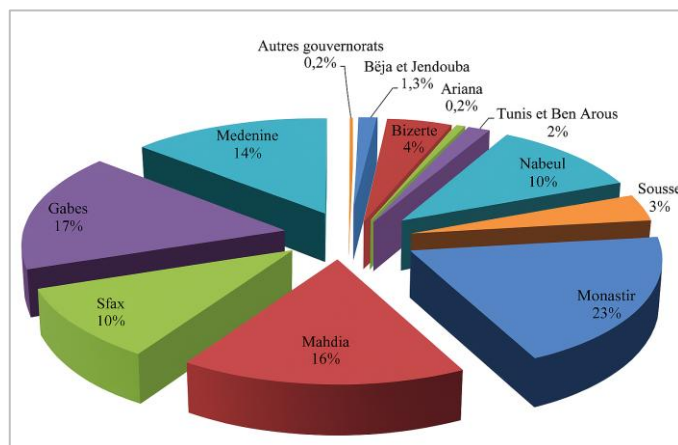


Figure 4 : Répartition de la production de la pêche et de l'aquaculture par gouvernorat (DGPA 2023).

Grâce à ses eaux tempérées et cristallines, la Tunisie offre des conditions particulièrement favorables au développement de l'aquaculture, secteur clé de son économie maritime. Selon la FAO, la production aquacole nationale a enregistré un taux de croissance annuel moyen de 20 % jusqu'en 2014, atteignant actuellement environ 20 900 tonnes. Les principaux sites de production aquacole marine se situent dans les gouvernorats de Sousse, Monastir et Nabeul.

Le secteur des exportations de produits de la mer joue un rôle central dans l'économie tunisienne. La ville de Sfax, considérée comme la capitale économique et deuxième plus grande ville du pays, dispose de huit ports de pêche et d'un important port commercial situé sur la côte est. Ce réseau portuaire, associé à un dynamisme industriel soutenu, fait de Sfax un pôle stratégique pour l'exportation de produits agroalimentaires, notamment l'huile d'olive et les produits de la mer. Ces derniers représentent 60 % des exportations tunisiennes du secteur, se classant en deuxième position après l'huile d'olive parmi les produits agricoles et agroalimentaires exportés, avec un volume d'environ 38 448 tonnes pour une valeur de 871,1 millions de dinars (CCIS 2022). Près de 75 % de ces exportations sont destinées à l'Union européenne. Les principales catégories exportées comprennent les crustacés (11 959 tonnes pour une valeur de 255,25 millions de dinars en 2022), les poissons frais (dont le thon rouge) ainsi que les produits aquacole (DGPA 2023).

Dans ce contexte, le développement de stratégies de valorisation des coproduits issus de la pêche et de l'aquaculture apparaît comme un enjeu majeur, tant au niveau national

qu'international. Une telle approche permet de soutenir la durabilité du secteur, de réduire son impact environnemental et de créer de nouvelles ressources à haute valeur ajoutée.

II. Co-produits marins : Définition et voies de valorisation

II.1. Définition : du déchet au coproduit

Au cours des deux dernières décennies, les entreprises de transformation de produits marins à travers le monde ont réalisé que les résidus engendrés par leurs activités, autrefois considérés comme des coûts, pouvaient être transformés en coproduits. Ces derniers sont ainsi définis comme les parties des produits marins non utilisées dans les processus traditionnels de transformation, mais pouvant être récupérées (Nguyen, 2009). Il convient de souligner que la distinction entre un coproduit et un déchet dépend souvent de la volonté du producteur de diriger les écarts de transformation de son produit vers un autre marché (ADEME 2000). Dans le cadre d'une perspective de développement durable et, plus particulièrement, dans une optique de rentabilité économique, ces coproduits suscitent depuis plusieurs années l'intérêt des industriels qui aimeraient en tirer bénéfices (Cadena et al. 2024).

Grâce aux avancées technologiques, ces coproduits peuvent désormais être exploités de manière plus efficiente, devenant ainsi une ressource nutritionnelle significative. Souvent transformés en produits variés tels que des aliments pour animaux, des farines et des huiles de poisson, des hydrolysats protéiques, isolats ou encore des engrais, ils trouvent des applications dans divers domaines tels que l'alimentation animale ou humaine, la diététique, la nutraceutique, la pharmaceutique, et le secteur des cosmétiques (Nag et al. 2022 ; Suresh et al. 2025).

II.2. Production et consommation des coproduits

L'essor de la demande en produits de la mer prêts à consommer engendre une production continue et significative de déchets industriels. L'industrie de transformation des crustacés génère notamment des résidus solides (carapaces, têtes, pattes) riches en protéines, chitine et caroténoïdes, ainsi que des effluents liquides issus des eaux de décortilage, des jus de cuisson, de rinçage et de refroidissement (**Figure 5**). Longtemps considérés comme des déchets, ces flux représentent aujourd'hui une source précieuse de biomasse exploitable. Plusieurs approches de fractionnement et d'extraction sélective permettent de valoriser ces coproduits, ouvrant la voie à des applications diversifiées dans les domaines de la santé, de l'alimentation, des matériaux ou de l'énergie (Vidal et al. 2022).

Le volume de coproduits générés est particulièrement important. Par exemple, dans le cadre de la transformation industrielle des crevettes, les coproduits solides représentent entre 45% et 60% du poids initial de la crevette entière (Sila et al. 2012). Pour le homard, les coproduits générés s'élèvent à plus de 50 000 tonnes annuelles (Chen et al. 2016), tandis que des volumes tout aussi significatifs sont observés dans la filière du crabe (Nanda et al. 2021). En Tunisie, le crabe bleu présente également un taux élevé de coproduits, l'exosquelette représentant en moyenne environ 55 % du poids humide total (Rjiba-Bahri et al. 2019).

Cependant, un défi majeur réside dans la gestion des effluents liquides. Selon l'espèce traitée, le volume d'eau nécessaire pour traiter une tonne de produits marins bruts varie de 10 à 40 m³, ce qui représente un flux considérable à traiter. Ces eaux usées présentent généralement une charge polluante élevée, caractérisée par une forte demande chimique en oxygène (DCO) due à leur concentration en composés organiques (Alkaya et Demirer 2016), ainsi que par la présence de matières en suspension (MES), de nutriments, de lipides et de pathogènes. Sans un traitement et une gestion adéquats, ces effluents peuvent provoquer des impacts environnementaux sévères, tels que la pollution marine, l'eutrophisation et des déséquilibres écologiques, qui seront détaillés dans la section suivante (Venugopal et Sasidharan 2021).

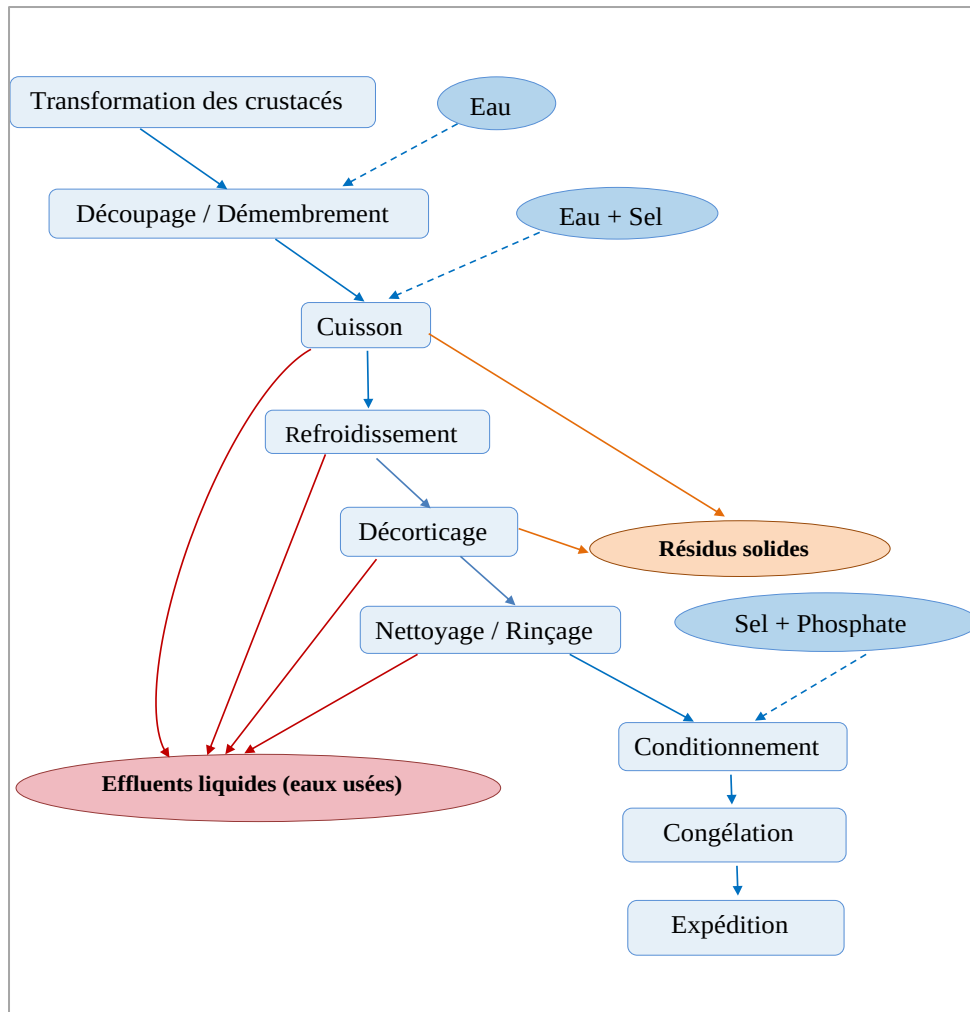


Figure 5 : Répartition des déchets solides et liquides lors du processus de production des crustacés (crabe et homard) (Tchoukanova, Gonzalez, et Poirier 2004).

II.3. Problèmes environnementaux associés

II.3.1. Impact sur les eaux de surface et les écosystèmes

Les effluents liquides issus de la transformation des produits de la mer, y compris celle des crustacés, présentent des caractéristiques physico-chimiques qui les rendent susceptibles de dégrader significativement les écosystèmes aquatiques et terrestres. Parmi les paramètres chimiques indicateurs de leur impact, on retrouve le pH, la demande biochimique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote ammoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$), l'azote nitrique ($\text{NO}_3\text{-N}$) et le phosphore. Ces indicateurs reflètent la charge organique et la toxicité potentielle des eaux usées. Les paramètres physiques, tels que l'odeur, la température et la couleur, sont également des marqueurs importants de la dégradation de la qualité de l'eau.

Ces effluents marins peuvent contenir des rejets solides, notamment des prises

accessoires (captures non ciblées), qui, lorsqu'elles sont rejetées en mer, réduisent l'oxygène dissous dans les couches profondes, provoquant l'asphyxie des organismes vivants et augmentant le risque de maladies dans l'écosystème marin profond (US EPA 2021). Par ailleurs, la turbidité accrue due aux matières en suspension réduit l'activité photosynthétique des organismes aquatiques (Azelee et al. 2023). La décomposition anaérobie des matières organiques entraîne également la libération des gaz tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'ammoniac (NH_3) et le sulfure d'hydrogène (H_2S), contribuant ainsi au changement climatique (Xu et al. 2018). La présence de matières organiques dans l'eau usée peut altérer également sa couleur, son odeur, et fournir des nutriments qui favorisent la croissance microbienne. Les gaz émis lors du processus de décomposition des déchets perturbent l'écosystème des eaux réceptrices en abaissant le taux d'oxygène dissout, essentiel à la survie des espèces marines.

De surcroît, les concentrations élevées de NH_3 , de chlore, d'azote et d'autres gaz, ainsi que la présence de nutriments phosphorés, de détergents et de désinfectants utilisés dans le nettoyage des installations de transformation, peuvent s'avérer toxiques pour la vie aquatique (Anh et al. 2010). A titre d'exemple, des effluents bruts provenant de la transformation du saumon ont démontré une toxicité aiguë vis-à-vis de la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*). Lors d'un test de létalité aiguë de 96 heures, 100 % des individus exposés sont morts en moins de 24 heures, que ce soit avec l'effluent brut ou avec celui traité à l'acide formique (Jamieson et al. 2010).

Par ailleurs, le rejet direct dans le sol entraîne une augmentation significative de l'humidité, de la salinité et de la conductivité électrique, altérant la composition et l'activité des communautés microbiennes procaryotes et perturbant les processus biogéochimiques essentiels (Vallejos et al. 2020).

Enfin, une gestion inadéquate de ces effluents exacerbe aussi d'autres risques environnementaux tels que la pénurie d'eau potable, l'eutrophisation, la destruction d'habitats, l'acidification de l'eau et la prolifération d'algues (Hall et al. 2011; Boyd 2020; Sundaramahalingam et Sivashanmugam 2024).

II.3.2. Réglementations et normes environnementales concernant l'élimination

Face aux enjeux liés à la pollution générée par les produits de la mer, de nombreuses agences nationales et internationales se sont mobilisées pour encadrer la gestion des effluents (Ottaviana et al. 2016). Ces organismes insistent sur l'importance de soumettre les effluents à

des traitements appropriés afin de garantir leur rejet en toute sécurité, tout en minimisant les risques environnementaux. En conséquence, des directives et réglementations ont été mises en place pour contrôler l'impact environnemental des activités industrielles liées à la transformation des produits marins. Ces normes fixent notamment la qualité des effluents ainsi que les concentrations maximales admissibles de polluants avant leur rejet dans l'environnement.

♣ Réglementation tunisienne

En Tunisie, les rejets des effluents industriels, y compris ceux provenant des industries de transformation du poisson et des fruits de la mer, sont régis par plusieurs textes réglementaires, dont notamment :

L'Arrêté du ministre des affaires locales et de l'environnement et du ministre de l'industrie et des petites et moyennes entreprises du 26 mars (2018), qui fixe les valeurs limites pour les rejets d'effluents dans le domaine public maritime (DPM), hydraulique (DPH) et réseau public d'assainissement (RPA). Ces valeurs limites concernent principalement les matières en suspension (M.E.S.), les demandes chimique et biochimique en oxygène (DCO et DBO), ainsi que des paramètres microbiologiques (tels que les coliformes fécaux et streptocoques fécaux), etc. L'ensemble des valeurs limites est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Valeurs limites des rejets d'effluents de l'industrie du poisson et des fruits de mer en Tunisie.

Paramètre	Unité	Valeurs limites		
		DPM	DPH	RPA
pH		5,5 < pH < 9,5	5,5 < pH < 8,5	6,5 < pH < 9
Conductivité	µS/cm	Sans exigence	5000	5000
Matières en suspensions (MES)	mg/l	50	50	400
Demande Biologique en Oxygène (DBO5)	mg O ₂ /l	50	50	400
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	mg O ₂ /l	125	200	1000
Azote Kjeldahl, NtK	mg N/l	30	5	100
Phosphore total : Pt	mg/l	2	2	10
Chlorures : Cl ⁻	mg/l	Sans exigence	700	700

Il est important de noter que les réglementations spécifiques peuvent varier en fonction du type d'industrie. Il est essentiel de souligner que le respect de ces réglementations revêt une

importance capitale pour la prévention de la pollution et la préservation de l'environnement en Tunisie. Les entreprises doivent se plier aux normes et aux exigences fixées par les autorités compétentes afin de participer activement à la préservation des ressources naturelles et à la promotion de la durabilité environnementale.

♣ Réglementation européenne

Depuis les années 1970, les politiques de gestion de l'eau des États membres de l'Union européenne sont encadrées par une politique commune à l'échelle européenne. En France, comme dans d'autres pays membres, la politique de l'eau a évolué en mettant d'abord l'accent sur les divers usages de cette ressource, puis sur la réduction de la pollution et la préservation de la qualité des eaux à partir des années 1990. L'Union européenne a ainsi publié environ trente directives sur la gestion de l'eau, dont la Directive-cadre sur l'eau (DCE) adoptée le 23 octobre 2000 (DCE 2000/60/CE), qui fixe un cadre communautaire pour atteindre un bon état écologique des eaux de surface et souterraines. La directive sur les émissions industrielles (IED) 2010/75/UE vise à prévenir et limiter les rejets polluants des installations industrielles, y compris celles de l'industrie des produits de la mer, en imposant l'application des meilleures techniques disponibles (MTD) pour réduire les émissions de polluants. Ces directives sont régulièrement révisées et mises à jour pour refléter les progrès scientifiques et technologiques, ainsi que les nouveaux défis environnementaux. Un exemple de lignes directrices pour le rejet des eaux usées provenant de la transformation du poisson dans l'Union européenne est présenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : Exemple de lignes directrices pour le rejet des eaux usées provenant de la transformation du poisson dans l'Union Européenne (Anh et al. 2021).

Paramètre	Unité	Valeurs limites
		DPM
pH		5,5 < pH < 8,5
Conductivité	µS/cm	n/d
Matières en suspensions (MES)	mg/l	n/d
Demande Biologique en Oxygène (DBO5)	mg O ₂ /l	25
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	mg O ₂ /l	110
Azote Kjeldahl, NtK	mg N/l	25

n/d : non déterminé.

II.4. Différentes voies de valorisation de coproduits marins : les produits dérivés

Avec l'essor des technologies écologiques, les coproduits marins sont de plus en plus valorisés par l'extraction de molécules à forte valeur ajoutée, telles que les protéines, les

lipides, les caroténoïdes, la chitine et le chitosane. Ces composés se distinguent par des propriétés biologiques remarquables, notamment des activités antioxydantes, antimicrobiennes et fonctionnelles, qui ouvrent la voie à de multiples applications. Ils trouvent ainsi des débouchés dans des secteurs variés, allant de l'agroalimentaire, où ils contribuent à améliorer la qualité, la sécurité et la durée de conservation des produits, jusqu'à la santé, la cosmétique, l'agriculture et les biotechnologies (Suresh et al. 2018; Singh et al. 2022; Hassoun et al. 2023).

II.4.1. Co-produits solides

Les résidus solides (carapaces, têtes, pattes) issus de la transformation des crustacés représentent une source bien reconnue de composés à haute valeur ajoutée. Diverses recherches ont porté sur l'extraction de ces composés, tels que des protéines, des peptides bioactifs et des lipides (Ozogul et al. 2021 ; Saravanan et al. 2023 ; J. Zhang et al. 2024), mais aussi du collagène et de la gélatine (Pal et Suresh 2016; Charoenkool et al. 2024) ainsi que du chitosane et de la chitine (Yadav et al. 2019 ; Amiri et al. 2022). Un exemple concret de valorisation est l'isolement de la chitine, un biopolymère extrait des carapaces de crustacés. Ce composé trouve des applications variées dans plusieurs secteurs, notamment le biomédical (fabrication de lentilles de bandage oculaire), l'alimentaire (comme émulsifiant), ainsi que l'agriculture (fertilisant, engrais, agent antimicrobien pour le contrôle des maladies des plantes et antitranspirant) (Ngasotter et al. 2023).

Par ailleurs, l'hydrolyse enzymatique des coproduits permet également d'obtenir des peptides aux propriétés antioxydantes, comme démontré pour le crabe bleu (Ebadi et al. 2021). De même, Messina et al. (2021) ont développé un hydrolysât protéique issu de coproduits de crevette, riche en acides aminés essentiels, pouvant être utilisé comme complément nutritionnel pour l'alimentation humaine et animale. En outre, les caroténoïdes présents dans les carapaces, peuvent être valorisés comme colorants naturels dans l'industrie alimentaire, ainsi que dans les secteurs cosmétique et pharmaceutique en raison de leurs propriétés antioxydantes (Ouellet et al. 2015; Karnila et Yunus 2022).

II.4.2. Effluents liquides

Bien que des efforts considérables aient été déployés pour valoriser les résidus solides, relativement peu d'initiatives ont été entreprises pour traiter les effluents générés. Le processus de transformation des crustacés engendre une importante quantité d'effluents

présentant une charge organique élevée et, souvent, une concentration élevée en sel, ce qui constitue une menace environnementale soumise à la réglementation sur le traitement des eaux usées (Thuan et al. 2024). Face à ces contraintes, la récupération des matières organiques résiduelles présentes dans ces effluents apparaît comme une solution prometteuse, permettant à la fois de réduire les coûts de dépollution et de valoriser ces rejets en produits à haute valeur ajoutée, notamment des molécules bioactives d'intérêt industriel.

II.4.2.1. Les molécules d'intérêt contenues dans les eaux issues de la transformation des crustacés

En raison de leur teneur organique élevée, les eaux de traitement des crustacés renferment divers composés valorisables, regroupés principalement en composés azotés, pigments et molécules aromatiques (**Figure 6**).

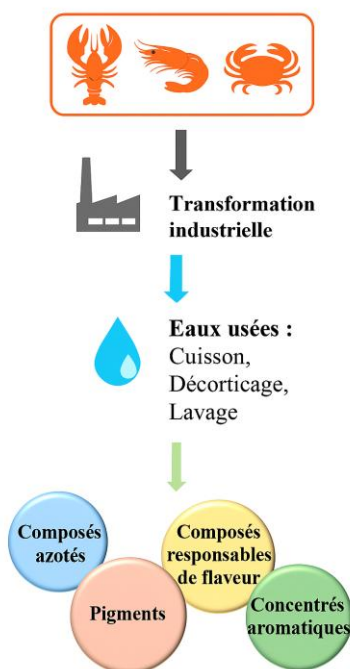


Figure 6 : Exemples de composés bioactifs et fonctionnels obtenus à partir des effluents liquides de crustacés.

♣ Composés azotés

Les crustacés représentent une source protéique importante, avec une teneur en protéines comprise entre 15 et 20 % pour le crabe et la crevette, ce qui correspond à plus de 80 % de leur matière sèche (Nollet et al. 2008). Une proportion significative de ces protéines est perdue dans les effluents générés lors des étapes de cuisson, de lavage ou de transformation. Ces rejets contiennent ainsi une biomasse riche, avec jusqu'à 61 % de protéines dont près de 47 % d'acides aminés essentiels, et une fraction lipidique notable avoisinant 23% (Forghani et al. 2020).

Les peptides bioactifs, constitués de fragments protéiques généralement composés de 2 à 20 acides aminés, représentent également des composés valorisables (Harnedy et FitzGerald 2012). Par exemple, à partir d'effluents de crabes des neiges, des isolats riches en protéines (59 %), minéraux (38,6 %) et lipides (6,4 %) ont été identifiés. Ils présentent d'excellentes propriétés fonctionnelles, notamment une solubilité protéique élevée, atteignant plus de 83 % à pH 6 et 7, ce qui les rend particulièrement adaptés aux formulations alimentaires liquides ou semi-liquides. Leur capacité de rétention d'eau (375 mL/kg) et, surtout, d'huile (jusqu'à 1432 g/kg) traduit un fort potentiel pour stabiliser des matrices riches en lipides. Ces isolats présentent également une activité antioxydante marquée, avec une capacité ORAC atteignant

137,6 mmol TE/kg et une capacité modérée de piégeage des radicaux DPPH. Les acides aminés essentiels représentent 24,6 % du profil, incluant notamment la leucine et la valine, ce qui souligne l'intérêt de ces isolats comme additifs alimentaires fonctionnels (Tremblay et al. 2020).

Par ailleurs, les hydrolysats de protéines issus de ces effluents se distinguent par une forte activité antioxydante (235 $\mu\text{mol TE/L}$) et une composition équilibrée en acides aminés essentiels, notamment en leucine, lysine, valine et thréonine notamment, couvrant la quasi-totalité des besoins nutritionnels journaliers, à l'exception de l'histidine. Ce profil nutritionnel riche combiné à leurs propriétés bioactives fait de ces hydrolysats des candidats prometteurs pour des applications nutraceutiques et agroalimentaires (Tonon et al. 2016).

♣ Pigments

L'astaxanthine, un caroténoïde lipophile, est le pigment prédominant responsable de la coloration rouge-orangée caractéristique des crustacés tels que les crevettes, crabes et homards. Ce composé possède un pouvoir antioxydant exceptionnel, estimé jusqu'à 10 fois supérieur à celui du bêta-carotène et près de 100 fois plus puissant que la vitamine E (Ambati et al. 2014). Dans les matrices biologiques, l'astaxanthine se retrouve souvent liée aux protéines et aux lipides, ce qui influence à la fois sa stabilité et sa biodisponibilité. Des concentrations notables de ce pigment ont été détectées dans les effluents de cuisson et de transformation de crevettes, atteignant 10 à 13 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ selon différentes études (Pérez-Santín et al. 2013; Amado et al. 2016).

Grâce à ce profil bioactif unique, l'astaxanthine est largement utilisée en aquaculture pour améliorer la coloration et la santé des poissons. Son potentiel suscite également un intérêt croissant dans les secteurs alimentaire, pharmaceutique et cosmétique, où ses propriétés antioxydantes et ses bienfaits pour la santé sont fortement valorisés (Mao et al. 2017; Mohd Hatta et Othman 2020).

♣ Composés responsables des saveurs

Les effluents générés lors de la transformation des crustacés, tels que les eaux de lavage et de cuisson, renferment des molécules d'intérêt liées aux saveurs, c'est-à-dire des composés conférant aux aliments leurs arômes et saveurs caractéristiques. Ces substances se divisent en deux catégories principales : les composés aromatiques volatils et les composés gustatifs. Les premiers, généralement de faible masse molaire ($< 400 \text{ g/mol}$), incluent notamment des

cétones et des aldéhydes, dont la volatilité contribue de manière significative à l'expression olfactive des produits. À l'inverse, les composés responsables du goût, majoritairement hydrosolubles, regroupent des acides aminés, des acides organiques et des sucres (Jayarajah et Lee 1999; Tremblay et al. 2020).

La purification de ces molécules peut conduire à la création de nouveaux ingrédients alimentaires visant à reproduire au mieux le profil organoleptique du crustacé d'origine (Soares et al. 2020). Les études de caractérisation ont identifié des profils aromatiques distincts selon les espèces. Chez la crevette, les molécules clés incluent le benzaldéhyde, le 1-octène-3-ol, la 2,3,5-triméthylpyrazine, la 3-éthyl-2,5-diméthylpyrazine et le décanal, responsables des notes typiques de chair de crevette. L'analyse sensorielle a montré qu'un concentré issu de ces effluents pouvait être intégré jusqu'à 2,5 % dans des formulations alimentaires, apportant une saveur authentique et équilibrée, tout en évitant les notes indésirables telles que l'ammoniac ou les arômes trop minéraux (Jarrault et al. 2017). Pour le crabe, les aldéhydes dominent le profil, apportant des notes herbacées, végétales, fruitées et amandées. Les composés azotés, notamment les pyrazines, contribuent à des touches grillées et torréfiées caractéristiques. Certains nitriles, tels que le phénylacétonitrile, induisent des notes épicées, tandis que quelques cétones, présentes en faible concentration, confèrent des touches florales et fruitées (Tremblay et al. 2020).

♣ Extraits et concentrés aromatiques

La demande mondiale en extraits et concentrés aromatiques d'origine aquatique ne cesse de croître. Dans ce contexte, les effluents issus de la transformation des produits de la mer représentent une matière première durable pour la production d'additifs aromatiques naturels à base de fruits de mer (Pereira, Brazinha, et Crespo 2022). Deux méthodes de production coexistent : la première repose sur le séchage de la matière par cuisson, suivie d'un broyage, aboutissant à une poudre aromatique peu soluble ; la seconde consiste à mettre la matière première en contact avec de l'eau, à récupérer cette eau, puis à concentrer et sécher les matières organiques dissoutes pour obtenir un extrait soluble. Certains acides aminés, responsables de notes aromatiques propres aux crustacés, tels que la glycine, l'arginine et la taurine, sont largement utilisées comme ingrédients intermédiaires dans l'industrie agroalimentaire, notamment pour l'aromatisation des plats cuisinés, des soupes, des fumets et des sauces, ou encore pour aromatiser le surimi (Cambero et al. 1998; Narayan et al. 2010). À titre d'exemple, un concentré obtenu par centrifugation à partir du jus de cuisson de crevettes

industrielles contenait environ 11,6 % de protéines et 13,5 % de matières grasses, avec une faible teneur en cendres. Ce concentré se distinguait par son arôme typique de crustacé et sa coloration orange, ainsi que par d'excellentes propriétés antioxydantes et une forte activité inhibitrice de l'enzyme de conversion de l'angiotensine (ECA) ($IC_{50}=1,7\text{mg/mL}$). Ces activités bioactives sont principalement attribuées à la présence de peptides d'environ 1 kDa, riches en glycine et proline, ce qui fait de ce concentré un ingrédient prometteur pour la formulation d'aliments fonctionnels (Pérez-Santín et al. 2013). Toutefois, afin de garantir leur utilisation dans des formulations destinées à la consommation humaine, ces coproduits doivent impérativement répondre aux normes de sécurité alimentaire en vigueur (Balti et al. 2011). Malgré la concurrence internationale, l'essor des produits "prêts-à-consommer" et la tendance vers des formulations plus naturelles renforcent considérablement les opportunités de valorisation de ces extraits aromatiques dans le secteur agroalimentaire.

III. Procédés de traitement et valorisation des effluents agroalimentaires

Les effluents générés par les industries agroalimentaires, y compris celles de transformation des produits de la mer, représentent une source majeure de pollution avec des impacts économiques, sanitaires et environnementaux significatifs. Leur traitement est indispensable pour éliminer contaminants et matières solides avant rejet. Une fois correctement traitées, ces eaux peuvent être réutilisées, offrant une solution durable pour préserver les ressources en eau douce (Nayyar et al. 2021). Par ailleurs, ces effluents contiennent des nutriments et des composés organiques récupérables, tels que les acides organiques, les polyphénols et les protéines, qui peuvent être exploités pour la production de biomolécules à haute valeur ajoutée ou de l'énergie (Saravanan et al. 2023). Cette double perspective, qui combine réduction de la pollution et récupération des ressources, incite les installations de traitement à privilégier des stratégies de valorisation plutôt que de simple élimination.

Pour atteindre ces objectifs, différentes approches combinant procédés chimiques, physiques et biologiques sont couramment utilisées. Ces méthodes permettent non seulement de réduire efficacement les polluants, mais aussi de récupérer les composants valorisables présents dans les effluents agroalimentaire (Xu et al. 2024).

III.1. Méthodes conventionnelles et leurs limites

Les procédés biologiques, bien qu'efficaces pour la dégradation de la matière organique (élimination de 80 à 95 % de la DBO₅), requièrent des temps de rétention prolongés, notamment dans les systèmes anaérobies, pouvant varier entre 4 et 7 jours selon la charge organique et les conditions opératoires (Argun et Argun 2018). Les méthodes chimiques, telles que l'électrocoagulation, permettent une élimination efficace de la matière organique, des nutriments et des solides en suspension dans les eaux usées (> 90 % pour la DCO, la turbidité selon les conditions opératoires) (Varank et Sabuncu 2015). Néanmoins, dans des conditions de fonctionnement standard, elles restent peu performantes pour le traitement des particules d'huile légères et finement dispersées et peuvent laisser des résidus chimiques dans l'effluent, compromettant ainsi le respect des normes de rejet (Chen et al. 2002). Certains traitements chimiques agressifs, tels que l'emploi de solutions alcalines ou acides concentrées, peuvent également altérer la qualité des composés extraits (protéines, chitine) et produire des effluents difficiles à traiter (Yadav et al. 2019). Par ailleurs, l'efficacité de ces procédés dépend étroitement des paramètres opérationnels (pH, température, etc.), et la complexité des effluents impose souvent le recours à des traitements combinés, augmentant la complexité globale du procédé (Zulaikha et al. 2014).

Parmi les approches physiques conventionnelles, la séparation des matières en suspension et des flottants par sédimentation ou décantation présente des taux d'élimination appréciables, généralement entre 70 % et 90 %. Toutefois, ces méthodes montrent des limites pour le traitement des polluants dissous et des particules colloïdales, ce qui nécessite souvent de les combiner, en amont, avec d'autres procédés physico-chimiques (par exemple la coagulation-floculation) afin d'améliorer l'élimination de ces fractions fines (Yang et al. 2014). En comparaison, les procédés membranaires offrent des performances avec des taux d'élimination élevés allant de 90% à 99% pour une large gamme de polluants, incluant bactéries, virus, composés organiques et ions métalliques, avec l'avantage d'un fonctionnement à température ambiante (Pervez et al. 2021).

D'un point de vue économique, les solutions biologiques impliquent des coûts d'investissement élevés (bassins de réaction, systèmes d'aération), tandis que les méthodes chimiques voient leurs dépenses augmenter en raison du prix des réactifs et des contraintes réglementaires (Feng et al. 2025). Les procédés physiques restent les plus économiques, bien que la technologie membranaire, malgré un coût initial important, permette des économies à

long terme grâce à une exploitation optimisée et une valorisation des ressources (Abdel-Fatah 2018).

Sur le plan environnemental, les traitements biologiques génèrent des sous-produits peu nocifs (CO_2 , eau), mais une gestion inadéquate des boues peut induire une pollution secondaire. Les méthodes chimiques, quant à elles, génèrent des sous-produits nécessitant une dépollution, comme les boues riches en métaux, et présentent une efficacité limitée pour la récupération des protéines sensibles, qui peuvent être dénaturées et perdre leurs propriétés fonctionnelles, réduisant leur potentiel d'application (H. Li et al. 2020). La floculation-sédimentation, malgré sa large utilisation (chlorure de polyaluminium, polyacrylamide), pose aussi des risques liés aux résidus chimiques ou ions métalliques (Okuda et al. 2014). En revanche, les procédés membranaires évitent la formation de ces sous-produits indésirables et permettent une récupération efficace de l'eau, offrant un avantage environnemental significatif (Al-Hazmi et al. 2023).

III.2. Traitement par procédés membranaires

III.2.1. Principe de filtration sur membrane

Les procédés de filtration baromembranaire, tels que la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, permettent la séparation des composés par perméation à travers des membranes sélectives sous l'effet d'une pression transmembranaire (PTM). Ces technologies visent à séparer les espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant. Pour ce faire, la solution d'alimentation est fractionnée au niveau de la membrane en deux parties : le perméat, qui traverse la membrane et contient une partie du solvant ainsi que les composés de petite taille ou de faible masse molaire, et le rétentat, qui retient les molécules et les particules de plus grande taille, entraînant ainsi une concentration progressive des composés retenus (**Figure 7**). La pression transmembranaire (PTM) est définie comme la différence entre les pressions exercées du côté du rétentat et du côté du perméat.

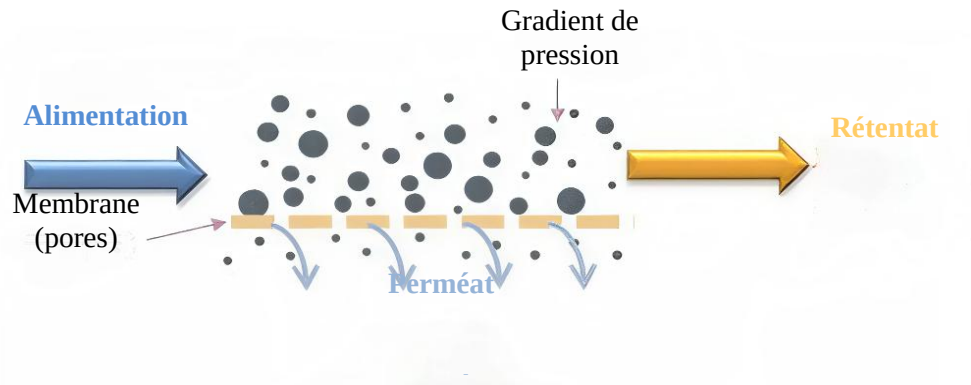


Figure 7 : Schéma de principe de la filtration à travers une membrane sélective.

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être fabriquées à partir de matériaux organiques ou minéraux. Les membranes minérales sont principalement composées d'oxydes métalliques (oxyde d'aluminium, de zirconium ou de titane) déposés sur un support macroporeux en alumine ou en carbone, formé d'une ou plusieurs couches destinées à fournir un soutien mécanique pour les couches filtrantes, tandis que les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères tels que la cellulose, l'acétate de cellulose, le polyamide, le polysulfone, etc.

La classification des procédés est habituellement basée sur la taille des pores des membranes et la tailles des composés retenus (**Figure 8**). Quatre techniques principales sont distinguées (Pervez et al. 2021) :

- La microfiltration (MF) opère sous une faible PTM (< 1 bar) et est principalement utilisée pour la clarification des suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale, généralement comprises entre 0,1 et 20 μm . Les membranes utilisées possèdent des pores de tailles variant entre 0,1 et 10 μm .
- L'ultrafiltration (UF) est un processus de filtration membranaire mené à des pressions transmembranaires légèrement plus élevées, généralement de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 10 bars). Ce procédé repose sur l'utilisation de membranes microporeuses avec des diamètres de pores compris entre 0,1 et 0,01 μm , ce qui permet de retenir des composés tels que les polysaccharides, les protéines, les émulsions et les particules colloïdales, tout en laissant passer les solutés plus petits.
- La nanofiltration (NF) occupe une position intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, avec des membranes dont la taille des pores varie de 0,01 à 0,001 μm . Ces membranes présentent un seuil de coupure moléculaire (MWCO) allant de 200 à 1 000 Daltons,

ce qui leur permet de retenir sélectivement des composés tels que les sels divalents, les acides aminés, les sucres simples et diverses molécules organiques de petite taille. Le procédé nécessite l'application de pressions modérées, typiquement dans une fourchette de 5 à 20 bars, pour obtenir une séparation efficace.

- L'osmose inverse (OI) se distingue comme la technique la plus performante pour éliminer les sels, les polluants inorganiques et les composés chimiques. Son efficacité repose sur la taille fine de ses pores (0,1 à 1 nm) et sa capacité à retenir les molécules d'un poids moléculaire supérieur à environ 100 Da. Cette méthode exige cependant des pressions importantes, variant habituellement de 20 à 65 bars.

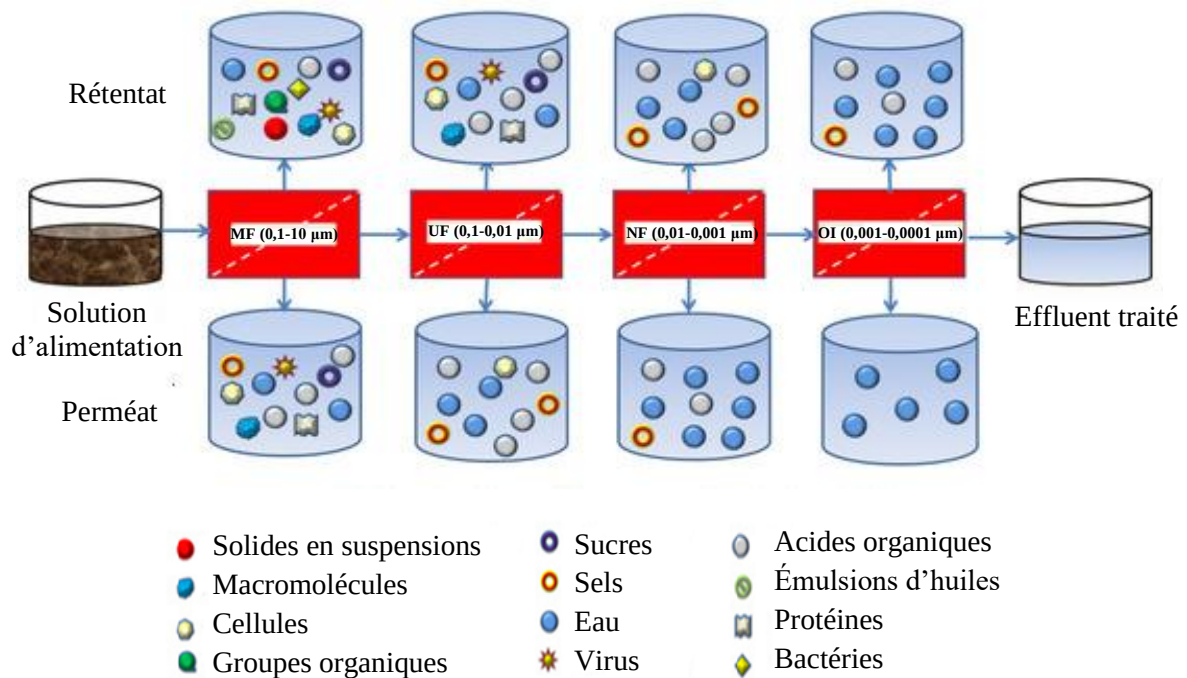


Figure 8 : Domaines d'application des techniques séparatives baromembranaires (Pervez et al. 2021).

Les techniques membranaires sont une alternative compétitive aux procédés conventionnels pour diverses applications. Elles fonctionnent généralement à température ambiante, ce qui permet de préserver l'intégrité des molécules fragiles ainsi que les qualités organoleptiques. De plus, ces techniques reposent sur des critères physiques tels que le diamètre des pores, sans recourir à des réactifs chimiques polluants. Elles n'impliquent pas de changements de phase, ce qui permet de réduire la consommation d'énergie. Simples, faciles à automatiser et capables de fonctionner en continu, elles exigent toutefois une bonne maîtrise des processus de nettoyage des membranes (Ghalamara et al. 2022).

III.2.2. Modes de filtration membranaires

Deux modes peuvent être distingués selon le sens d'écoulement de l'effluent à traiter lors d'une opération de filtration sur membrane (**Figure 9**) :

- ♣ La filtration frontale (*dead-end*) : le fluide à traiter circule perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression. Les solutés rejetés s'accumulent à la surface progressivement pendant l'opération, créant une couche qui réduit la perméabilité globale du système (membrane + dépôt), ce qui entraîne une diminution du débit de filtration au fil du temps.

- ♣ La filtration tangentielle (*cross-flow*) : le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane. Ce mode permet de limiter l'accumulation continue de matière au voisinage de la membrane (polarisation de concentration) ou à sa surface (colmatage). Ceci permet de maintenir un flux de perméat plus élevé tout au long du processus.

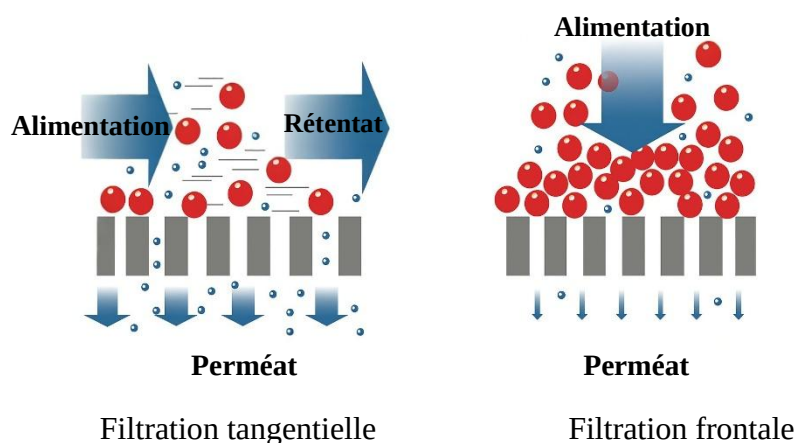


Figure 9 : Schéma du principe de la filtration frontale et tangentielle.

III.2.3. Caractéristiques des membranes

L'évaluation des performances d'une membrane repose généralement sur sa perméabilité et sa sélectivité.

III.2.3.1. Perméabilité

La perméabilité, définie comme la densité de flux volumique de solvant par unité de pression, conditionne directement la productivité de l'opération. Elle désigne la capacité d'une membrane à permettre le passage du fluide. La perméabilité dépend de plusieurs facteurs, notamment la taille, la densité des pores, ainsi que par l'épaisseur de la couche sélective pour

les membranes poreuses. En procédés de filtration membranaire, pour une pression transmembranaire donnée, il est préférable que le flux de perméation soit le plus élevé possible afin de minimiser la surface de filtration requise pour atteindre la capacité de production souhaitée, et donc l'investissement (Maurel et al. 2013b). La relation entre le flux de perméat (J), la perméabilité hydraulique de la membrane (L_p) et la pression transmembranaire (PTM) est donnée par la formule suivante :

$$J = L_p \times PTM \quad (1)$$

où J représentant le flux de perméat ($L \cdot h^{-1} m^{-2}$), PTM désigne la pression transmembranaire (bar) et L_p représente la perméabilité hydraulique de la membrane ($m \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ou $L \cdot h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$).

III.2.3.2. Sélectivité

En ultrafiltration, le seuil de coupure (SC), aussi appelé Molecular Weight Cut-Off (MWCO), exprimé en kilo Dalton (kDa) (où 1 Da $\approx$ 1 g/mol). Il représente généralement la masse molaire du soluté le plus petit retenu à 90 % par la membrane dans des conditions de pression et de température standardisées. Ce seuil de coupure est donc spécifique à un soluté particulier. Il est important de noter que les molécules peuvent adopter des formes variées et fluctuantes, ce qui peut entraîner la rétention d'espèces ayant une masse molaire inférieure au SC, tandis que d'autres molécules de masse molaire supérieure peuvent traverser la membrane. Ainsi, dans des conditions spécifiques, une membrane d'ultrafiltration est caractérisée par son pouvoir de rétention vis-à-vis d'un soluté donné, mesuré par son taux de rétention (ou taux de rejet) TR, qui est calculé comme suit :

$$TR (\%) = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (2)$$

où C_p : Concentration dans le perméat ; C_0 : Concentration dans l'alimentation. Un taux de rétention égal à 1 indique que le soluté est entièrement retenu par la membrane, tandis qu'un taux de rétention de 0 signifie que le soluté traverse la membrane aussi facilement que le solvant.

III.2.4. Conduite de l'opération

Une filtration membranaire peut fonctionner :

- En mode recyclage total : le rétentat et le perméat sont recyclés ensemble dans le réservoir d'alimentation afin de maintenir le même volume et une concentration presque constante dans la solution d'alimentation au fil du temps. Ce mode de recyclage est particulièrement utile pour étudier l'évolution du flux de perméation en fonction de la PTM appliquée, des caractéristiques du fluide à traiter et du matériau de la membrane.

- En mode recyclage partiel (concentration) : seul le rétentat est réintroduit dans le réservoir d'alimentation, tandis que le perméat est continuellement retiré du circuit. Par conséquent, le volume de la solution d'alimentation diminue au fur et à mesure de la filtration, entraînant une augmentation du facteur de réduction volumique (FRV) et une diminution du facteur de concentration (FC). Ce mode de fonctionnement est le plus couramment utilisé en production, car il permet d'assurer une concentration efficace des solutés.

Le facteur de réduction volumique (FRV) correspond au rapport entre le volume initial de la solution d'alimentation et le volume du rétentat produit à l'instant t :

$$FRV = \frac{V_0}{V_R(t)} = \frac{V_0}{V_0 - V_P(t)} \quad (3)$$

avec V_0 , $V_R(t)$ et $V_P(t)$ correspondent au volume (L) de la solution d'alimentation introduite, du rétentat et du perméat à un instant t , respectivement.

Le facteur de concentration (FC) d'un soluté représente l'élévation de la concentration du rétentat dans le réservoir d'alimentation à l'instant t , et il est défini comme suit :

$$FC = \frac{C(t)}{C_0} \quad (4)$$

avec C_0 (g.L^{-1} ou kg.m^{-3}), la concentration initiale du soluté dans le rétentat et $C(t)$ (g.L^{-1} ou kg.m^{-3}), la concentration du soluté dans le rétentat à un instant t donné. On peut définir autant de facteurs de concentration que de solutés d'intérêt.

Pour optimiser l'efficacité de la séparation, notamment en augmentant la pureté des solutions à concentrer ou en améliorant le taux de récupération des molécules à extraire d'un mélange, la filtration membranaire peut être réalisée en mode diafiltration. Ce procédé consiste à ajouter un solvant à la solution en cours de filtration afin de réduire la concentration des composés non retenus, tout en maintenant celle des composés retenus. La diafiltration peut être réalisée selon différentes approches. Lorsque le volume de solvant ajouté dans le bac d'alimentation compense exactement le volume de perméat extrait, on parle de diafiltration à volume constant. En revanche, si ces volumes ne sont pas équilibrés, il s'agit d'une diafiltration

à volume variable, où la concentration de la solution est ajustée simultanément au processus de diafiltration.

III.2.5. Mécanismes de colmatage et polarisation de concentration

Lorsque l'on filtre une solution comprenant des particules ou des molécules arrêtées par la membrane, la perméabilité membranaire décroît, entraînant une réduction du flux de perméat dans le cas d'une filtration à pression constante. Cette diminution de perméabilité résulte de l'accumulation de matière à la surface de la membrane ou dans ses pores. Deux phénomènes principaux peuvent se distinguer : la polarisation de concentration et le colmatage.

III.2.5.1. Polarisation de concentration

Pendant le processus de filtration, en raison de la sélectivité des membranes, les particules, molécules, macromolécules ou sels dissous qui sont retenus ou rejetés (selon le type de membrane utilisée) s'accumulent à la surface de la membrane, où la concentration excessive de soluté à l'interface entraînerait une rétrodiffusion vers le centre du flux liquide, provoquant ainsi une diminution du flux de perméation. Cela crée un gradient de concentration de la surface de la membrane vers le volume de la solution ou de la suspension, un phénomène appelé polarisation de concentration. Ce dernier se produit presque instantanément. Il est réversible.

III.2.5.2. Mécanismes de colmatage

III.2.5.2.1. Définition

Le colmatage se réfère à l'ensemble des phénomènes qui altèrent les propriétés de filtration de la membrane (comme la perméabilité et la sélectivité). Il découle d'interactions physiques, chimiques et/ou biologiques se produisant à l'interface membrane-solution ou dans les pores, et peut être d'origine inorganique et/ou organique. En résumé, le colmatage correspond à l'accumulation de substances (particules, colloïdes et substances dissoutes) par dépôt, adsorption ou blocage à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane pendant la filtration (Maurel et al. 2013a). Il existe deux catégories de colmatage : le colmatage réversible et le colmatage irréversible (**Figure 10**) :

- Le colmatage réversible est généralement causé par la formation d'un dépôt de matière réversible, la polarisation de concentration, ou l'obstruction des pores, et peut être éliminé par un rinçage adéquat.

- Le colmatage irréversible se manifeste lorsque la perméabilité hydraulique est considérablement réduite par rapport à sa valeur de référence. Il est généralement attribué à l'adsorption chimique, caractérisée par des liaisons covalentes fortes, nécessitant ainsi une énergie chimique pour rompre les liaisons entre les molécules adsorbées et la membrane.

De plus, il peut également y avoir un colmatage irrécupérable qui se développe sur des périodes prolongées et qui est chimiquement irréversible.

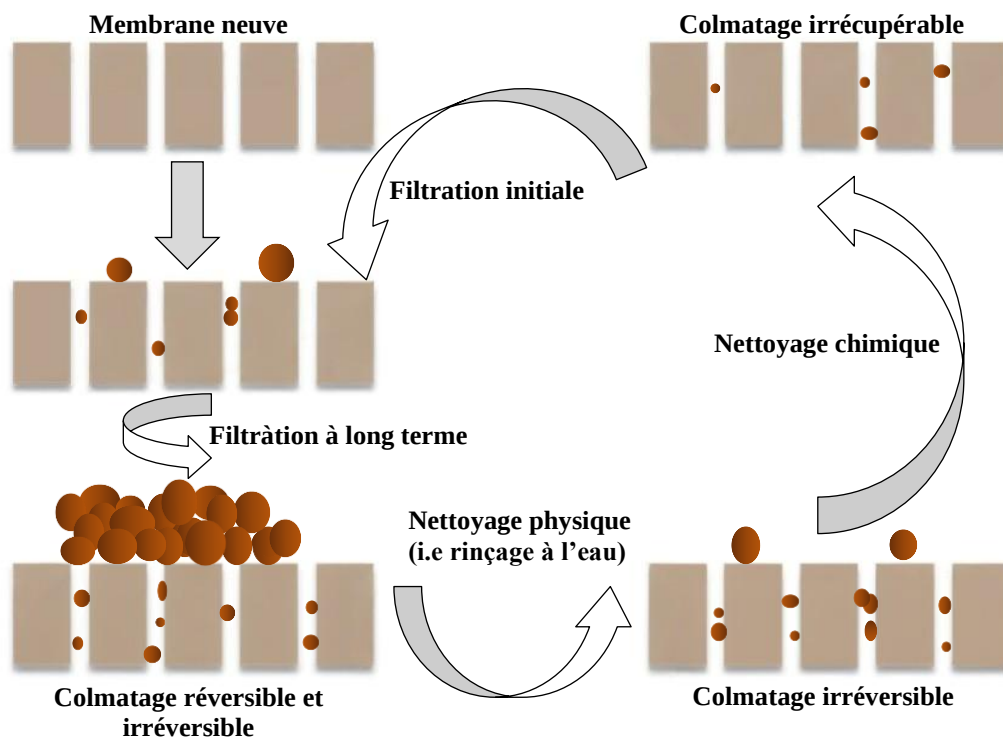


Figure 10 : Diagramme illustrant les diverses formes de colmatage et leurs modes d'élimination (adopté de Elogeb et al. 2023).

III.2.5.2.2. Modèle de résistances en série

Le colmatage se caractérise par une résistance additionnelle au passage du fluide, en plus de la résistance intrinsèque de la membrane, ce qui entraîne une diminution du débit de filtration.

L'expression du flux de perméat J est donnée par l'**Equation (5)** :

$$J = \frac{PTM}{\mu R_t} = \frac{PTM}{\mu(R_m + R_f)} = \frac{PTM}{\mu(R_m + R_{re} + R_{irr})} \quad (5)$$

avec R_m représentant la résistance intrinsèque de la membrane (m^{-1}), R_f la résistance additionnelle due au colmatage (m^{-1}), R_{re} et R_{irr} représentant respectivement les résistances à l'écoulement induites par le colmatage réversible et irréversible et μ représente la viscosité dynamique (Pa.s).

III.2.6. Nettoyage des membranes

Quel que soit le type de membrane, le nettoyage de celle-ci suit plusieurs étapes clés : d'abord, le produit nettoyant doit traverser les différentes couches obstruées, puis il agit pour dissoudre et décoller les dépôts présents à la surface de la membrane, avant de permettre l'évacuation des contaminants dans la solution de nettoyage. L'efficacité de ce processus dépend fortement du choix des produits chimiques utilisés ainsi que des conditions appliquées (comme la concentration, la température, la durée et la fréquence du nettoyage).

Les protocoles de nettoyage chimique reposent généralement sur l'emploi d'agents acides et/ou alcalins. Le nettoyage alcalin, souvent réalisé à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH), permet d'éliminer les composés organiques tels que les protéines et les sucres. En revanche, le nettoyage acide, utilisant couramment de l'acide nitrique ou phosphorique, est plus efficace pour solubiliser les dépôts minéraux. D'autres agents peuvent également être utilisés selon la nature du colmatage, notamment pour restaurer les performances de filtration de la membrane. Par ailleurs, dans l'industrie agroalimentaire, la désinfection est primordiale afin de limiter le développement microbien ; des produits chlorés comme l'hypochlorite de sodium sont alors fréquemment employés. Enfin, le choix du protocole de nettoyage doit être adapté à la configuration du module membranaire ainsi qu'à sa résistance chimique et mécanique, afin d'assurer à la fois l'efficacité du nettoyage et la durabilité de la membrane.

III.2.7. Application aux effluents agroalimentaires

Les procédés membranaires s'imposent aujourd'hui comme des solutions polyvalentes et performantes pour le traitement et la valorisation des effluents agroalimentaires. Elles offrent de nombreux avantages : mise en œuvre relativement simple, temps de traitement réduits, efficacité élevée en séparation, et grande adaptabilité à différents types d'effluents. Contrairement aux méthodes thermiques conventionnelles, ces systèmes fonctionnent en

phase liquide sans changement d'état, ce qui réduit considérablement les besoins énergétiques (Skuse et al. 2021). De plus, ils ne nécessitent généralement pas l'ajout de produits chimiques, renforçant ainsi leur intérêt environnemental. Le mécanisme principal repose sur le rejet sélectif des membranes, qui éliminent efficacement une large fraction de matières organiques, micropolluants et colorants présents dans les effluents. Les perméats produits peuvent ainsi atteindre une qualité suffisante pour des usages diversifiés, comme l'irrigation des espaces verts, le lavage domestique, l'alimentation des chasses d'eau ou encore la fertilisation des sols (Hube et al. 2020).

Ces performances expliquent en grande partie l'essor considérable du traitement membranaire dans le secteur agroalimentaire. À l'échelle mondiale, ce secteur représente aujourd'hui entre 20 et 30 % de la production totale de membranes, avec un taux de croissance annuel estimé à 7,5 % (Kotsanopoulos et Arvanitoyannis 2015). La diversité des membranes disponibles permet de répondre à des besoins variés, à travers différents procédés comme la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. Il convient cependant de noter que chaque membrane possède des propriétés spécifiques, influençant ses performances et ses limites. Par exemple, la MF, dotée de pores relativement larges, se révèle particulièrement efficace pour clarifier les effluents laitiers en retenant les particules en suspension. En effet, la présence des matières solides peuvent obstruer les membranes, réduisant ainsi l'efficacité du traitement. Des recherches ont exploité des membranes MF en céramique, atteignant un taux d'élimination des solides pouvant atteindre 90 % pour divers effluents industriels, avec un perméat notablement plus clair (Hart et al. 1988; Hua et al. 2007; Kumar et al. 2016). La MF est souvent utilisée comme préalable à un traitement complémentaire, tel que l'UF. Zielińska et Galik (2017) ont comparé l'efficacité de la MF, de l'UF et de leur combinaison dans le cadre du traitement des eaux usées laitières. Ils ont observé que la MF seule élimine 89 ± 2 % de la DCO, tandis que l'UF, grâce à un seuil de coupure moléculaire plus bas, atteignait une efficacité de 95 ± 1 %. Cette supériorité s'explique par un mécanisme de tamisage moléculaire, où les particules sont retenues à la surface membranaire, ce qui permet une meilleure séparation des composés organiques de faible poids moléculaire (Cui et al. 2010). En conséquence, les membranes de type MF et UF conviennent particulièrement à l'élimination de macromolécules, tandis que la NF ou l'OI sont plus appropriées pour l'élimination des sels et des composés de faible poids moléculaire. Par exemple, Zulaikha et al. (2014) ont appliqué un traitement séquentiel combinant UF suivi de NF sur des eaux usées provenant de restaurants, atteignant des taux d'élimination élevés de la

DCO (97,8%) et de la turbidité (99,9%). La NF a également permis une réduction significative de la DBO₅ et de la conductivité, suggérant son potentiel pour produire une eau de qualité pouvant être réutilisée. De leur côté, Shi et al. (2025) ont appliqué un procédé combiné UF-NF sur des eaux usées issues de la production de fécule de pomme de terre. Ce traitement a permis d'améliorer la rétention des protéines (de 72 % à 88 %) et de réduire la DCO (de 45 % à 83 %). Par la suite, une étape finale d'UF a été mise en œuvre pour le dessalement et la purification, atteignant un taux de dessalement de 84,84 % et une forte diminution de la conductivité, la ramenant en dessous des seuils définis par les normes locales de potabilité (1069 μ S/cm). La membrane de NF peut également être exploitée pour la récupération de composés bioactifs dans l'industrie agroalimentaire. Par exemple, Koop et al. (2021) ont utilisé ce procédé pour extraire des polyphénols antioxydants (tels que l'acide gallique et la catéchine) à partir du fruit de jambolan. Comparativement à la NF, l'OI se distingue par sa capacité à éliminer pratiquement toutes les impuretés présentes dans l'eau, y compris les ions multivalents, ce qui en fait une solution adaptée aux normes de réutilisation les plus strictes (Ochando-Pulido et al. 2012). Alors que la NF peut réduire la DCO jusqu'à 60%, l'OI atteignait plus de 95%, incluant également les ions multivalents. Ces résultats s'expliquent notamment par la taille plus réduite des pores et les propriétés spécifiques de charge de surface des membranes RO, qui conditionnent leur efficacité (Vourch et al. 2008; Coskun et al. 2010). L'osmose inverse constitue une alternative intéressante aux procédés thermiques pour la préconcentration des jus, limitant la dégradation liée à la chaleur et réduisant les coûts. Par exemple, Vilar et al. (2025) ont concentré un jus de mûre par osmose inverse, atteignant une teneur en solides totaux de 29 g/100 g, avec des variations minimales de pH et d'acidité. Malgré une légère perte de certains composés phénoliques, le jus concentré a conservé une richesse significative en anthocyanes ainsi qu'une capacité antioxydante élevée. L'évaluation sensorielle a révélé un taux d'acceptation de 58%, les consommateurs appréciant notamment l'apparence, la fraîcheur, la douceur et le goût du jus concentré.

III.2.7.1. Application aux eaux de transformation des produits marins

L'industrie de la pêche et de la transformation des produits marins occupe une place stratégique dans le secteur agroalimentaire, tant par son volume de production que par sa contribution économique et nutritionnelle. Cependant, cette filière génère également d'importants volumes d'effluents riches en matières organiques et en composés bioactifs, nécessitant des stratégies de traitement avancées. Dans ce contexte, les procédés de séparation membranaire émergent comme une solution technologique de choix, permettant à la fois de

traiter ces effluents et d'en extraire des molécules à haute valeur ajoutée, dans une perspective d'économie circulaire.

Parmi ces technologies, l'UF se distingue par son efficacité à concentrer et purifier les macromolécules. Grâce à sa sélectivité, basée sur le poids moléculaire, elle permet de retenir les protéines, les peptides et certains pigments, tout en laissant passer l'eau, les sels et les petites molécules. Elle constitue ainsi une alternative durable et rentable, ne nécessitant ni produits chimiques ni hautes températures, et permet de produire un perméat de qualité pouvant être réutilisé dans le process industriel (Ang et al. 2015; Castro-Muñoz et al. 2018; Cai et al. 2021). Plusieurs études illustrent son potentiel. Afonso et al. (2002) ont démontré sa faisabilité pour la récupération des protéines à partir d'effluents de produits de mer. Une étude de Gringer et al. (2015) sur les saumures de hareng mariné a confirmé l'efficacité de ce procédé : l'ultrafiltration à l'aide d'une membrane céramique permet de récupérer jusqu'à 82% des protéines et 100% des acides gras dans le rétentat, tout en réduisant de 95 % les matières en suspension et une part significative de la charge organique (DCO). Le perméat obtenu était ainsi largement dégraissé et appauvri en protéines. Les travaux d'Amado et al. (2015) sur les eaux usées de crevettes ont permis, avec des membranes de 300 kDa, d'extraire des caroténoïdes comme l'astaxanthine, ainsi que des peptides bioactifs, et avec des membranes de 300, 100 et 30 kDa, d'atteindre des taux de récupération protéique supérieurs à 80 %, avec un enrichissement du rétentat multiplié par sept (Amado et al. 2016). Dans le cas des eaux de lavage du surimi, cette technologie a permis d'obtenir des fractions enrichies en protéines, acides aminés essentiels et caroténoïdes, qui pourraient être valorisés dans l'industrie alimentaire (Oliveira et al. 2021).

Afin d'optimiser davantage la sélectivité et la performance de l'UF, il est possible d'associer cette technique à la diafiltration (DF). Ce procédé consiste à introduire de l'eau dans le rétentat pendant la filtration, ce qui favorise l'élimination des solutés indésirables de faible poids moléculaire (sels, petites molécules organiques, impuretés). Cette approche permet d'obtenir des fractions plus pures tout en réduisant la charge polluante du perméat final, renforçant ainsi la durabilité du procédé (Aspelund et Glatz 2010; Teixeira et al. 2014). Elle a été utilisée avec succès pour purifier des enzymes issues de coproduits de thon (Li et al. 2006) ou pour produire des hydrolysats protéiques riches en acides aminés essentiels et dotés de propriétés antioxydantes à partir d'eaux de cuisson de crevettes (Tonon et al. 2016).

Pour des composés de plus faible masse molaire, la NF et l'OI sont privilégiées. Ces procédés ont démontré leur efficacité pour la réduction de la charge organique tout en

concentrant certaines fractions bioactives. Par exemple, dans le traitement des eaux de cuisson du thon, Walha et al. (2011) ont montré que la NF, seule ou combinée à une étape préalable de microfiltration (MF), permettait de maintenir des flux stables jusqu'à un facteur de concentration volumétrique (FCV) de 5. Bien que certains arômes volatils (< 400 Da) aient été partiellement perdus dans le perméat, les notes marines caractéristiques ont été conservées dans le rétentat, et l'étape de MF a significativement amélioré le flux de perméation, de 30 à 80 L/h·m². Une étude de Lai et Nguyen (2021) a confirmé le potentiel de la NF pour l'enrichissement de la sauce de poisson en composés azotés. Le couplage UF-NF a permis d'augmenter la teneur en azote total et azote aminé d'un facteur 2,2 tout en limitant l'accumulation du NaCl à seulement 5%, démontrant ainsi l'efficacité de cette approche pour améliorer la qualité nutritionnelle du produit final. Pereira et al. (2022) ont également exploité les eaux de cuisson de sardine, riches en protéines (≈ 25 mg/mL), lipides (> 20 %) et composés aromatiques tels que le 1-penten-3-ol, le 2-penten-1-ol, le 1-octen-3-ol, des aldéhydes et la nonanone. L'OI a permis d'obtenir un concentré liquide naturellement aromatique valorisable comme additif alimentaire et de produire un perméat présentant une charge organique très faible (DCO ≈ 136 mg/L), pouvant être réutilisé dans le procédé industriel.

Les configurations intégrées UF–NF–OI ouvrent également des perspectives intéressantes. Vandanjon et al. (2002) ont montré que ce type de couplage permettait de purifier efficacement les eaux de cuisson de crevettes, réduisant la demande chimique en oxygène (DCO) de 90 % avec la NF et de plus de 95 % avec l'OI. Plus récemment, Ghalamara et al. (2022) ont appliqué cette approche aux effluents de cuisson de sardine, obtenant des fractions enrichies en protéines et peptides bioactifs tout en diminuant significativement la teneur en NaCl. De même, Ferjani et al. (2005) ont démontré que la NF pouvait réduire jusqu'à 93 % de la DCO des eaux usées de fruits de mer, contre 50 à 65 % pour l'UF, tout en maintenant de bons flux hydrauliques.

L'ensemble de ces travaux démontre que les technologies membranaires, qu'elles soient utilisées seules ou en combinaison, offrent des solutions efficaces et durables pour la valorisation des effluents de l'industrie des produits de la mer. Elles permettent non seulement de réduire l'impact environnemental de ces rejets, mais aussi de récupérer des composés nutritionnels et bioactifs précieux (protéines, peptides, pigments, caroténoïdes, acides gras, azote total, enzymes, etc.), contribuant ainsi à une approche d'économie circulaire dans ce secteur stratégique.

Le **Tableau 3** synthétise les principaux procédés membranaires appliqués aux effluents de produits de la mer, les composés récupérés et leurs performances, illustrant le potentiel de ces technologies pour une valorisation durable des coproduits marins.

Tableau 3 : Récapitulatif des procédés membranaires appliqués aux effluents de produits de la mer et des principaux composés récupérés.

Procédé	Type d'effluent	Composés ciblés / récupérés	Performances principales	Références
UF	Eaux de lavage, saumures, effluents de crevettes	Protéines, peptides, pigments	Taux de récupération protéique >80%, réduction DCO jusqu'à 95%, enrichissement des caroténoïdes	Afonso et al. 2002 ; Gringer et al. 2015 ; Amado et al. 2015, 2016 ; Oliveira et al. 2021
UF + DF	Coproduits de thon, eaux de cuisson de crevettes	Protéines, acides aminés, peptides bioactifs	Fractions plus pures, perméat à faible charge polluante	Li et al. 2006 ; Tonon et al. 2016
NF	Eaux de cuisson de thon et sardine	Composés azotés, peptides, minéraux	Flux stable jusqu'à FCV 5, limitation de l'accumulation de NaCl	Walha et al. 2011 ; Lai et Nguyen 2021
OI	Eaux de cuisson de sardine	Protéines, peptides, lipides, composés aromatiques	Perméat à faible DCO (≈ 136 mg/L), concentré liquide valorisable	Pereira et al. 2022
UF–NF–OI couplés	Eaux de cuisson de crevettes et sardine	Protéines, peptides bioactifs, NaCl	DCO réduite jusqu'à 95%, récupération maximale de composés bioactifs	Vandanjon et al. 2002 ; Ferjani et al. 2005 ; Ghalamara et al. 2022

IV. Les propriétés techno-fonctionnelles des protéines et des concentrés protéiques

Les propriétés techno-fonctionnelles des protéines peuvent être définies comme l'ensemble des propriétés physico-chimiques qui peuvent influencer les systèmes alimentaires et ce, à chaque étape de leur cycle de vie : production, conservation et consommation. La maîtrise des propriétés fonctionnelles d'un ingrédient permet d'optimiser les processus de fabrication des aliments car elle donne accès à son domaine d'utilisation et permet d'anticiper ses principaux effets dans une formulation spécifique. Ces propriétés sont étroitement liées à des paramètres physico-chimiques intrinsèques, notamment la masse moléculaire, la distribution des charges électrostatiques, la séquence peptidique, le rapport hydrophobie/hydrophile, ainsi que la flexibilité et la rigidité moléculaires (Li-Chan et Lacroix 2018).

IV.1. La solubilité

La solubilité est un paramètre fondamental qui détermine la fonctionnalité des protéines alimentaires, influençant directement leurs propriétés techno-fonctionnelles (Małeck, Muszyński, et Sołowiej 2021). En effet, d'autres propriétés fonctionnelles telles que la capacité émulsifiante et la capacité moussante sont affectées par la solubilité, car elles sont intrinsèquement liées à la capacité de ces protéines à se solubiliser (Ucak et al. 2021). Une corrélation a été mise en évidence entre la solubilité des protéines et leur capacité et stabilité émulsifiantes. Par exemple, les poudres protéiques récupérées à partir des eaux usées de la transformation du surimi et des eaux usées des abattoirs de poissons ont montré des indices d'activité émulsifiante élevés, avec des valeurs mesurées à 17,04 m²/g pour les protéines de surimi et 18,64 m²/g pour celles des effluents de poissons, bien supérieures à celles des protéines extraites des effluents de bovins, volaille ou chèvres. De plus, leur stabilité émulsifiante est également meilleure (15,39 min pour surimi et 16,25 min pour poissons), traduisant une meilleure capacité à maintenir les émulsions dans le temps. Cela est vraisemblablement dû à leur solubilité accrue dans l'eau, atteignant respectivement 75,7 % pour le surimi et 77,9% pour les protéines issues des effluents de poissons. Cette solubilité favorise le dépliement rapide des protéines à l'interface huile-eau et la formation d'un film interfacial protecteur autour des gouttelettes, améliorant ainsi la stabilité de l'émulsion (Bethi et al. 2020). Par ailleurs, les protéines ayant une solubilité élevée et une hydrophobicité de surface marquée, ainsi que la capacité à être facilement dénaturées, sont particulièrement aptes

à former et stabiliser des mousses. La solubilité facilite les interactions protéine-eau, permettant à la structure protéique de se déplier et de migrer rapidement vers l'interface air/eau (Surasani et al. 2017).

L'hydrophobicité et les interactions ioniques sont les principaux déterminants de la solubilité des protéines. Les interactions hydrophobes renforcent les interactions entre protéines, diminuant ainsi la solubilité. À l'inverse, les liaisons ioniques favorisent les interactions entre les groupes chargés des protéines et les molécules d'eau, augmentant ainsi la solubilité (Hamed 2023). L'éloignement du pH par rapport au point isoélectrique accroît la charge nette des protéines, ce qui se traduit par une solubilité plus élevée (González-Serrano et al. 2022). Dans ce contexte, Fuentes et al. (2024) ont montré que la solubilité des hydrolysats de coproduits solides (les têtes, arêtes, peaux, nageoires et viscères) de maquereau de l'Atlantique (*Scomber scombrus*) et de sardine (*Sardina pilchardus*) varie de 65,22 % à 86,05 % selon le pH. La solubilité la plus faible a été observée à pH 10, tandis que des valeurs plus élevées ont été enregistrées à pH 4 pour les hydrolysats produits avec la pepsine, et à pH 7 pour ceux produits avec la papaïne et le Protamex™. Ces différences peuvent être expliquées par le point isoélectrique des peptides et par leur potentiel zêta : les hydrolysats de pepsine présentaient des valeurs de potentiel zêta plus élevées et un pH plus acide que les hydrolysats de papaïne ou de Protamex™, ce qui favorise leur solubilité à des pH plus éloignés du point isoélectrique.

IV.2. La capacité d'hydratation

La capacité d'hydratation se réfère à la capacité des protéines à retenir l'eau. Comme l'ont souligné Damodaran et Parkin (2017), cette fonctionnalité a une importance majeure dans l'industrie agroalimentaire, car elle influence directement la texture, la fraîcheur et la stabilité des produits. Lorsque les protéines fixent et retiennent une quantité significative d'eau, elles confèrent aux aliments une texture plus moelleuse, juteuse et plus fondante en bouche. Cette caractéristique est particulièrement observée dans les produits à base de viande, de poisson ou de produits laitiers. Au-delà de la texture, la capacité d'hydratation des protéines joue un rôle crucial dans la préservation de la qualité des aliments. Cette propriété repose sur plusieurs mécanismes complémentaires. Au niveau moléculaire, les groupes polaires des protéines (-OH, -NH₂, -COOH) forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, créant une couche d'hydratation primaire. À l'échelle macroscopique, les matrices protéiques (comme les gels) piègent physiquement de grandes quantités d'eau, inhibant son exsudation,

un phénomène particulièrement important dans les produits carnés et les gels alimentaires. Concrètement, cette capacité : (1) maintient la fraîcheur en limitant la perte d'humidité, (2) prolonge la durée de conservation en réduisant l'activité de l'eau disponible pour les microorganismes, (3) prévient la synérèse dans les gels (comme observé dans les produits à base de surimi ou les yaourts), et (4) stabilise les émulsions en modifiant les propriétés interfaciales (Fennema 1996).

Taktak et al. (2021) ont observé que les protéines natives de l'anguille (*Anguilla anguilla*) retiennent mieux l'eau que leurs hydrolysats, probablement en raison de leur richesse en chaînes latérales hydrophiles et de leur masse moléculaire plus élevée (>10 kDa). Ces caractéristiques leur confèrent un fort potentiel pour des applications en formulation alimentaire.

Par ailleurs, Park (2013) a montré que le lavage répété de la chair de poisson hachée, lors de la préparation du surimi, améliore la capacité d'hydratation des protéines myofibrillaires. Ce procédé élimine plusieurs contaminants hydrosolubles, notamment les pigments, les lipides, le sang et certaines protéines sarcoplasmiques. Leur élimination favorise l'exposition des groupements hydrophiles des protéines, renforçant ainsi leurs interactions avec l'eau et leur aptitude à la retenir au sein des matrices alimentaires. Cette capacité dépend également de la composition en acides aminés, notamment de la proportion de résidus polaires et chargés qui facilitent la rétention d'eau (Yuan et al. 2019). En outre, les conditions de traitement influencent fortement cette propriété : un pH éloigné du point isoélectrique induit des répulsions électrostatiques déployant la structure protéique et créant des espaces intermoléculaires propices à la rétention d'eau, tandis qu'un traitement thermique modéré (40-60°C) expose des sites hydrophiles sans provoquer d'agrégation irréversible. À l'inverse, des températures excessives (>80°C) entraînent une contraction du réseau protéique avec perte de 60-80% de l'eau liée (Warner 2023).

IV.3. La capacité d'absorption d'huile

La capacité d'absorption d'huile repose sur les interactions hydrophobes entre les protéines et les lipides, déterminant la quantité d'huile retenue par gramme de protéine. Ce phénomène résulte d'une réticulation physique de l'huile au sein de la matrice protéique, influençant ainsi la texture et la palatabilité des aliments (Elkhalifa et Bernhardt 2010). Il contribue également à limiter les pertes en matières grasses lors de la cuisson (Tosh et Yada 2010).

Selon Latorres et al. (2018), l'augmentation de la capacité d'absorption d'huile des protéines de crevettes pourrait être attribuée à la disponibilité des acides aminés hydrophobes. Ces résidus apolaires peuvent interagir avec les molécules d'huile par des liaisons de van der Waals et des interactions hydrophobes, favorisant ainsi une meilleure rétention d'huile. De plus, leur présence accrue à la surface des protéines renforce leur affinité pour les phases lipidiques, améliorant ainsi cette propriété fonctionnelle (Damodaran et Parkin 2017).

IV.4. Les propriétés émulsifiantes

L'utilisation des lipides dans les aliments est souvent confrontée à un obstacle majeur : leur sensibilité à l'oxydation, qui peut non seulement altérer leur valeur nutritionnelle, mais aussi engendrer des goûts et odeurs indésirables. Pour protéger ces composés, les systèmes d'émulsions huile-dans-eau (O/W) sont fréquemment employés, stabilisant les lipides face à ce phénomène oxydatif. Dans un contexte où les consommateurs privilégient les ingrédients naturels, l'industrie agroalimentaire s'oriente vers des émulsifiants naturels, avec un intérêt croissant pour les protéines issues des produits de la mer, reconnues pour leurs propriétés émulsifiantes remarquables (Smaoui et al. 2024).

L'émulsification repose sur la capacité des protéines à migrer vers l'interface huile-eau grâce à leur caractère amphiphile. À cette interface, elles réduisent la tension interfaciale en s'orientant de manière à exposer leurs groupes hydrophiles vers la phase aqueuse et leurs groupes hydrophobes vers la phase huileuse (Ozturk et McClements 2016) (**Figure 11a**). Par des interactions hydrophobes, elles forment alors un film interfacial stable qui assure la stabilité de l'émulsion (**Figure 11b**), via des effets de répulsion électrostatique (**Figure 11c**) et d'encombrement stérique (**Figure 11d**). Ces propriétés contribuent à prévenir la sédimentation, la floculation, l'agglomération, la perte d'huile et le mûrissement d'Ostwald (Lam et Nickerson 2013). La coalescence se produit notamment lorsque le film de protéines entre deux gouttelettes voisines se rompt, permettant la fusion et la formation de gouttelettes plus volumineuses. Ces gouttes plus grosses, étant moins denses, ont alors tendance à remonter vers la surface dans un phénomène appelé crémage. Ces effets sont favorisés lorsque la répulsion électrostatique entre gouttelettes diminue, par exemple à proximité du point isoélectrique des protéines ou en milieu à haute force ionique (Robins 2000).

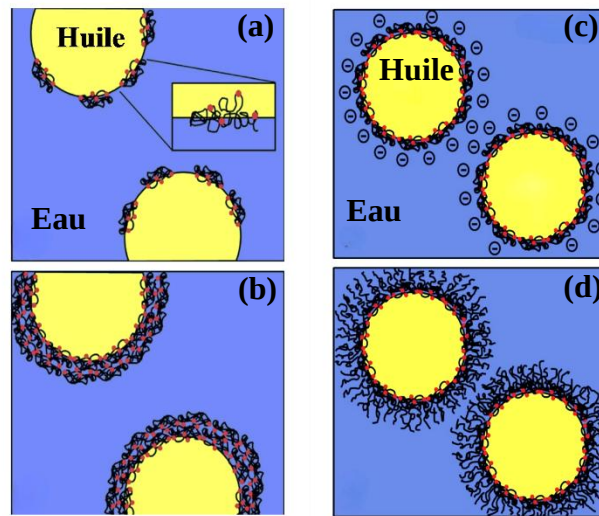


Figure 11 : Schéma illustrant les étapes de stabilisation d'une émulsion par les protéines ; (a) Réorientation structurale des protéines à l'interface eau/huile, avec exposition des groupements hydrophobes (en rouge) vers la phase huileuse, (b) formation d'un film viscoélastique interfacial, (c) stabilisation de l'émulsion par répulsion électrostatique, (d) Stabilisation stérique (Lam et Nickerson 2013).

Une bonne protéine émulsifiante doit : (i) s'adsorber rapidement à l'interface, (ii) se déplier et se réorganiser efficacement, et (iii) créer un film solide et viscoélastique résistant aux contraintes mécaniques. Toutefois, à l'état natif, les protéines présentent souvent des contraintes conformationnelles qui limitent leur efficacité fonctionnelle dans des systèmes complexes (Ma et al. 2021). Pour pallier cette limitation, différentes stratégies de modification ont été développées afin d'améliorer leurs propriétés techno-fonctionnelles, notamment leurs capacités émulsifiantes.

♣ **Traitement par ultrasons:** L'action par cavitation fragmente les gouttelettes durant l'émulsification, formant des émulsions plus stables avec des gouttelettes de taille réduite et homogène (J. Chen et al. 2020). Ce processus expose également des groupes hydrophobes et ainsi que des groupes thiol (-SH), dans les protéines marines, améliorant leurs propriétés émulsifiantes. Des études sur des protéines myofibrillaires d'éperlan chiniois (*Neosalanx taihuensis*) ont démontré que les ultrasons favorisent le dépliement des chaînes protéiques, augmentant l'hydrophobicité et la stabilité de l'émulsion (Deng et al. 2023). Par ailleurs, Rajasekaran et al. (2023) ont démontré que le traitement par ultrasons favorise l'adsorption des protéines extraites myofibrillaires de bar asiatique à l'interface huile-eau, augmentant ainsi leur concentration interfaciale. Cette amélioration a permis de limiter efficacement les phénomènes de floculation et d'agrégation au sein de l'émulsion.

♣ **Homogénéisation à haute pression :** Cette technologie non thermique induit des modifications structurales des protéines par des forces mécaniques telles que le cisaillement intense et la cavitation. Ces effets favorisent une plus grande flexibilité moléculaire et exposent les groupes hydrophobes internes (X. Chen et al. 2020). Des études récentes ont ainsi mis en évidence que les protéines myofibrillaires extraites de carpe bighead (*Hypophthalmichthys nobilis*) subissent une réduction de l'agrégation et un dépliement de leur structure tertiaire après homogénéisation à haute pression, améliorant significativement leur comportement interfacial et leurs propriétés émulsifiantes (Villamonte et al. 2016; Nie et al. 2021).

♣ **Hydrolyse enzymatique :** L'hydrolyse enzymatique contrôlée est un procédé couramment employé pour améliorer les capacités émulsifiantes des protéines. En fragmentant partiellement les chaînes polypeptidiques, elle génère des peptides de taille intermédiaire dotés d'une solubilité accrue et d'une plus grande hydrophobicité de surface, ce qui améliore leur mobilité et adsorption à l'interface huile/eau, ainsi que la formation d'un film stabilisant (Hamed et al. 2022). Cependant, une hydrolyse excessive peut altérer ces propriétés (Akbari et al. 2020; Mohanty et al. 2021). Bien que les peptides de faible poids moléculaire présentent une grande stabilité et diffusent rapidement à l'interface huile/eau, leur capacité à réduire la tension interfaciale reste limitée. Leur petite taille et leur structure simplifiée les empêchent en effet de se réorganiser efficacement à l'interface pour former un film protecteur et stabilisant.

Les propriétés émulsifiantes des protéines issues de produits de la mer sont influencées par une combinaison de facteurs tels que la nature et la concentration des protéines, le pH, la température et la force ionique.

➤ La nature de la protéine est déterminante : les protéines plus hydrophobes, solubles et de poids moléculaire élevé forment des films plus cohésifs à l'interface huile-eau. Par exemple, les protéines de cabillaud présentent une meilleure capacité émulsifiante que celles de saumon ou de hareng, en raison de leur forte hydrophobicité (Abdollahi et Undeland 2018).

➤ Le pH influence la solubilité et la conformation des protéines. À proximité du point isoélectrique, la solubilité des protéines diminue, réduisant ainsi leur capacité à stabiliser l'interface. En revanche, à des pH plus éloignés (notamment entre 6 et 10), une meilleure charge électrostatique favorise leur dépliement et leur adsorption interfaciale, améliorant ainsi l'émulsification (Senadheera et al. 2023).

➤ La force ionique, quant à elle, module les interactions électrostatiques entre protéines. À faible concentration en sels, elle améliore la solubilité et favorise la répartition des protéines à l'interface. Cependant, des teneurs en ions trop élevées atténuent les répulsions électrostatiques, favorisant l'agrégation et compromettant la stabilité des émulsions (Ren et al. 2022).

➤ Enfin, il est essentiel d'ajuster la concentration en protéines de manière optimale (entre 1,25 % et 1,5 % (p/v)) : une teneur trop faible ($< 1\%$) ne permet pas un enrobage suffisant des gouttelettes, tandis qu'une concentration excessive ($> 2\%$) peut entraîner une saturation interfaciale ou un effet lubrifiant, compromettant ainsi la stabilité de l'émulsion (Pei et al. 2023).

IV.5. Les propriétés moussantes

Les mousses alimentaires sont des systèmes dispersés où des bulles de gaz, principalement de l'air, sont piégées dans une phase continue liquide ou semi-solide. Les capacités de formation et de stabilisation de mousse des protéines issues des fruits de mer présentent de nombreuses similitudes avec leurs propriétés émulsifiantes, car toutes deux reposent essentiellement sur les caractéristiques de surface des molécules.

En général, la formation de mousse repose sur trois étapes clés : le transport des molécules vers l'interface, leur adsorption à la surface air-eau, et leur réorganisation structurale après adsorption (Kumarakuru et al. 2018). Grâce à leur nature amphiphile, les protéines orientent leurs segments hydrophobes vers la phase gazeuse (air), tandis que leurs segments hydrophiles restent en contact avec la phase aqueuse. Ce positionnement réduit la tension superficielle à l'interface air/eau et permet la création d'une mousse stable grâce à la formation d'un film viscoélastique autour des bulles d'air.

❖ Mécanismes de déstabilisation des mousses

La stabilité des mousses est également régie par plusieurs phénomènes physiques majeurs (Figure 12) :

♣ **Le mûrissement d'Ostwald**, où le gaz diffuse des petites bulles vers les plus grosses en raison de différences de pression interne, entraînant une augmentation progressive de la taille moyenne des bulles et une déstabilisation de la mousse.

♣ **Le drainage**, est le phénomène par lequel le liquide s'écoule lentement à travers la mousse sous l'effet de la gravité, provoquant son assèchement progressif et irréversible.

♣ **La coalescence**, bien que le drainage et le mûrissement contribuent au vieillissement progressif de la mousse, la coalescence constitue le mécanisme final conduisant à son effondrement. Ce phénomène correspond à la rupture des films minces séparant les bulles, entraînant leur fusion et, par conséquent, une réduction du nombre total de bulles.

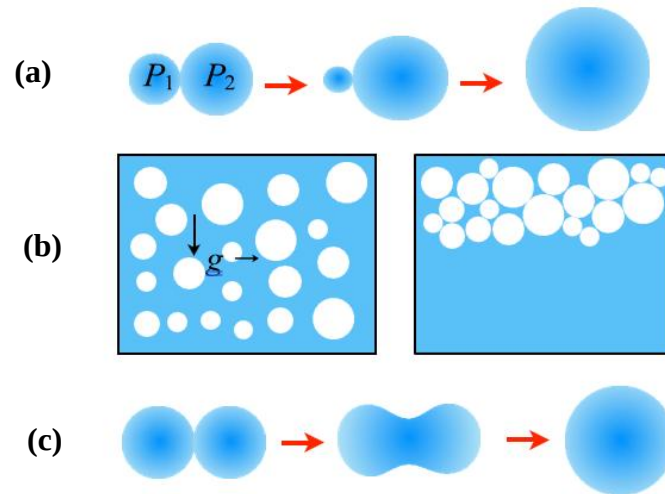


Figure 12 : Illustration des trois principaux mécanismes de déstabilisation qui se produisent au cours du cycle de vie d'une mousse : (a) le mûrissement d'Ostwald, (b) le drainage, et (c) la coalescence (Lamolinairie 2023).

Divers facteurs tels que, la température, le pH, la force ionique, la solubilité, l'hydrophobicité, ainsi que l'équilibre entre rigidité et flexibilité des chaînes protéiques, influencent ces propriétés moussantes (Panpipat et Chaijan 2017). Les hydrolysats protéiques issus du muscle squelettique du poisson à nageoires filiformes (*Nemipterus hexodon*) se distinguent par leur excellente solubilité sur une large plage de pH (de 3 à 9–10), ainsi que par une bonne stabilité thermique (90 à 100 °C). Ces caractéristiques les rendent particulièrement efficaces en tant qu'agents moussants et stabilisants dans diverses formulations alimentaire telles que les mousses de poisson, les desserts fouettés ou encore les boissons protéinées (Nalinanon et al. 2011). Par ailleurs, une étude récente portée sur l'étude des propriétés fonctionnelles d'hydrolysats protéiques du poisson lézard (*Secutor insidiator*), obtenus par action de la papaïne et la protéinase K montrent une activité moussante maximale à pH 2 (80–85 %) et minimale à pH 4 (10–20%). Parmi les deux traitements enzymatiques, l'hydrolysat obtenu avec la papaïne présentait les meilleures performances, notamment en termes de capacités moussantes et émulsifiantes, en raison de sa capacité à produire des peptides solubles capables de migrer rapidement vers l'interface air-eau et huile-eau, et de s'y adsorber efficacement (Dinakarkumar et al. 2022). Enfin, le type de protéine est déterminant. En effet,

une étude comparative des poudres protéiques issues de différentes espèces de poissons (morue, hareng, saumon) montre que la capacité moussante dépend fortement du pH et varie selon la source protéique (**Tableau 4**). Cette différence s'explique par une conformation plus favorable lors de la modification du pH, qui favorise l'exposition des régions hydrophobes, la migration interfaciale et la stabilisation de la mousse. De plus, leur solubilité élevée et leur hydrophobicité, particulièrement à pH alcalin (environ 11-12), les rendent particulièrement adaptées à des applications en boulangerie ou en confiserie, où la formation de mousses stables est essentielle pour obtenir la texture et le volume désirés des produits (Abdollahi et al. 2021).

Tableau 4 : Comparaison des propriétés moussantes et physico-chimiques des poudres de protéines de poissons (morue, hareng, saumon) en fonction du pH : capacité moussante, stabilité, hydrophobicité de surface (H_0) et solubilité.

Espèce	Capacité moussante [%]	Stabilité moussante [%]	Hydrophobicité de surface (H_0)	Solubilité dans l'eau [%]
Morue	65% (pH=7) 113% (pH=11)	> 95% (tous pH étudiés)	~5500	9–11% (pH=7) > 95% (pH =12)
Hareng	48% (pH= 7) 130% (pH= 11)	> 95% (tous pH étudiés)	~6500	9–11% (pH=7) > 95% (pH= 12)
Saumon	53% (pH =7) 85% (pH= 11)	> 95% (tous pH étudiés)	~800	9–11% (pH=7) > 95% (pH =12)

IV.6. Méthodes permettant l'évaluation des propriétés techno-fonctionnelles

Afin de mieux comprendre les modifications induites par le procédé d'ultrafiltration et leur impact potentiel sur les propriétés fonctionnelles, plusieurs techniques analytiques ont été mobilisées. Celles-ci permettent de caractériser finement la structure, la stabilité et le comportement interfacial des protéines.

IV.6.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique non destructive qui permet d'identifier les groupes fonctionnels d'une molécule à partir des vibrations caractéristiques de ses liaisons chimiques. Le principe de cette méthode repose sur l'absorption de rayonnements infrarouges par les différentes liaisons covalentes

des composés analysés. Chaque type de liaison, en fonction de sa nature chimique et de son environnement moléculaire, présente une fréquence d'absorption spécifique, traduisant ses modes de vibration (Sandt 2024). Dans le cas des protéines, la FTIR est particulièrement utilisée pour analyser la structure secondaire. En effet, la région spectrale de l'amide I (entre 1600 et 1700 cm^{-1}), associée aux vibrations d'élongation des liaisons C=O, est très sensible à la conformation de la chaîne polypeptidique. Cette fenêtre spectrale permet ainsi de distinguer les éléments structuraux tels que les hélices α , les feuillets β , et les structures désordonnées ou les coudes β (Pezeshk et al. 2022). Par ailleurs, la région amide II (1480–1575 cm^{-1}), associée aux vibrations de flexion des groupes N–H et d'étirement des liaisons C–N, fournit également des informations complémentaires sur le squelette peptidique.

Dans leur étude, Bethi et al.(2020) ont exploité cette approche pour caractériser la structure des protéines extraites d'eaux usées issues de différentes viandes, notamment le surimi et le poisson. Les spectres ont révélé des bandes d'absorption caractéristiques dans la région amide I (1635 à 1643 cm^{-1}), attribuées à l'étirement des liaisons C=O couplé aux modes de flexion et d'élongation des liaisons N–H et C–N de la liaison peptidique. Des bandes d'absorption ont également été identifiées dans la région amide II (1480 à 1575 cm^{-1}), correspondant aux vibrations de flexion des groupes N–H et d'étirement des liaisons C–N au sein du squelette peptidique. Enfin, des pics dans la région amide III (1073 à 1079 cm^{-1}) ont été observés, probablement associés aux modes d'élongation des liaisons C–O des chaînes peptidiques. Par ailleurs, Duppeti et al. (2023), en analysant par FTIR les fractions protéiques extraites de chair de crevette traitée par différentes méthodes thermiques, ont mis en évidence des variations significatives dans la proportion d'hélices α , de feuillets β et de coudes β . Ils ont montré que les fractions riches en feuillets β et coudes β bénéficient d'une stabilité conformationnelle accrue, ce qui se traduit par une meilleure stabilité émulsifiante. À l'inverse, une forte teneur en hélices α et en structures désordonnées favorise la réticulation et l'agrégation des protéines, diminuant leur capacité à former des films stables à l'interface huile-eau.

Afin de faciliter l'interprétation des spectres FTIR, les principales bandes infrarouges caractéristiques des biomolécules et leurs modes de vibration correspondants sont récapitulés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Bandes IR caractéristiques des biomolécules et leurs modes de vibration (ν : élongation, δ : flexion) (Keirsse 2003; Tatulian 2013).

Région spectrale (cm ⁻¹)	Type de vibration / Groupe fonctionnel	Molécule ciblée
3500-3200	ν (O-H), ν (N-H)	Protéines, acides aminés
3010-2850	ν (C-H)	Lipides, chaînes carbonées
1742-1738	ν (C=O) ester	Triglycérides, phospholipides
1700-1600	Amide I ν (C=O)	Protéines (structure secondaire)
1600-1480	Amide II ν (C-N), δ (N-H)	Protéines
1400-1200	Amide III ν (C-N), δ (N-H), ν (C-C), δ (C-O)	Protéines, chaînes latérales

IV.6.2. Spectroscopie de fluorescence intrinsèque

La spectroscopie de fluorescence est une technique analytique sensible et largement utilisée pour étudier pour l'étude de la structure tertiaire des protéines, ainsi que pour la détection de modifications conformationnelles induites par divers traitements physico-chimiques. Son principe repose sur l'excitation de certains chromophores aromatiques, tels que le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine, qui absorbent des photons à des longueurs d'onde spécifiques et réémettent une lumière à plus grande longueur d'onde lors de leur retour à l'état fondamental (Bobone et al. 2014). Chez les protéines, cette fluorescence intrinsèque provient essentiellement du tryptophane, dont l'émission est extrêmement sensible à l'environnement local, à la polarité du milieu et à la conformation tridimensionnelle de la chaîne polypeptidique. Ainsi, toute modification de la structure native (dénaturation, hydrolyse...), se traduit par un décalage vers le rouge (déplacement de la longueur d'onde maximale d'émission λ_{max} , typiquement située entre 320 et 350 nm, vers des longueurs d'ondes plus longues) de la longueur d'onde maximale et/ou une diminution de l'intensité du signal fluorescent. Ce phénomène est généralement associé à une plus grande exposition des résidus hydrophobes à l'environnement aqueux (Antonov et al. 2015), indiquant une perte de compacité structurale. Par ailleurs, ces modifications spectrales sont souvent corrélées à des évolutions des propriétés techno-fonctionnelles des protéines. À titre d'exemple, Barea et al. (2024) ont démontré que les hydrolysats de protéines issus de farine de thon (*Thunnus sp*) présentent une structure plus flexible et une surface hydrophobe davantage exposée, en

particulier lorsqu'ils sont obtenus par traitement thermique. L'analyse par spectroscopie de fluorescence a révélé, dans ce cas, un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission maximale du tryptophane, traduisant une exposition accrue de ces résidus à l'environnement aqueux. Cette structure plus ouverte favorise l'interaction des peptides avec l'interface huile/eau. Grâce à leur caractère amphiphile, ces hydrolysats montrent une meilleure aptitude à former des films interfaciaux stables, contribuant à la stabilisation efficace des émulsions alimentaires.

IV.6.3. Potentiel zêta

Le potentiel zêta constitue un paramètre essentiel dans l'étude des systèmes protéiques, car il renseigne sur leur stabilité colloïdale et leur comportement en solution. Cette mesure reflète les interactions électrostatiques entre les particules, qui jouent un rôle déterminant dans la stabilité des suspensions. Selon Cai et al. (2020), une diminution des charges de surface des protéines entraîne une réduction de la valeur absolue du potentiel zêta, indiquant souvent un dépliement partiel ou total des chaînes polypeptidiques et une baisse de la répulsion électrostatique. Dans ces conditions, les protéines ont tendance à s'agréger, compromettant la stabilité du système. À l'inverse, une valeur absolue élevée qu'elle soit positive ou négative, indique une forte répulsion entre les particules et donc une meilleure stabilité colloïdale. Ces paramètres électrostatiques influencent directement les propriétés fonctionnelles des protéines, notamment leur capacité à former des mousses ou émulsions, où une bonne dispersion favorise l'adsorption interfaciale. Cependant, dans certaines conditions, comme le montre l'étude d'Arredondo-Parada et al. (2020), une réduction modérée de la charge de surface induite par un traitement aux ultrasons peut aussi exposer des groupes hydrophobes, accroître la flexibilité conformationnelle et ainsi améliorer l'adsorption des protéines à l'interface air-eau. Dans leur étude, le potentiel zêta des protéines myofibrillaires du calmar géant (*Dosidicus gigas*) est passé de $-25,67$ mV (échantillon témoin) à $-18,33$ mV après un traitement à 20 % d'amplitude pendant 3 min, traduisant une baisse de la répulsion électrostatique. Ces modifications structurales ont entraîné une nette amélioration des propriétés moussantes : la capacité moussante est passée de 69 % (témoin) à 95 % (traitement 20 %, 3 min), tandis que la stabilité de la mousse est restée constante à environ 95 % pour le témoin comme pour l'échantillon traité.

IV.6.4. Distribution granulométrique

La granulométrie est une technique analytique utilisée pour caractériser la taille et la

distribution des particules au sein d'une suspension ou d'une émulsion. Cette méthode, basée sur la mesure du diamètre des particules, constitue une approche fiable pour évaluer le degré d'agrégation des protéines dans des systèmes colloïdaux (Estévez 2011). Par exemple, dans une étude menée sur des protéines myofibrillaires extraites de filets de poisson (achigan à grande bouche, *Micropterus salmoides*), les diamètres moyens des particules mesurés variaient selon la méthode de décongélation appliquée, avec des valeurs comprises entre $737,30 \pm 5,3$ nm et $888,83 \pm 10,91$ nm, traduisant différents niveaux d'agrégation protéique (Cai et al. 2020). Cette augmentation de la taille des particules est liée à une exposition accrue des groupes hydrophobes et à une diminution de la stabilité du système protéique, impactant directement les propriétés fonctionnelles. En effet, une agrégation excessive peut réduire la capacité des protéines à se disperser efficacement et à s'adsorber aux interfaces, conditions indispensables à la formation et à la stabilisation de mousses ou d'émulsions stables. Ainsi, la granulométrie permet non seulement d'évaluer l'état structural des protéines, mais aussi de prédire leur comportement fonctionnel dans les systèmes alimentaires.

IV.6.5. Tension de surface

La mesure de la tension de surface est une technique utilisée pour évaluer les forces de cohésion entre les molécules situées à l'interface d'un liquide. Cette analyse fournit des informations essentielles sur la stabilité des systèmes colloïdaux tels que les émulsions. Barea et al. (2024) ont démontré que les hydrolysats protéiques issus de farine de thon possèdent un fort potentiel émulsifiant et stabilisant, grâce à leur capacité à réduire significativement la tension de surface par rapport à l'eau ultrapure, dont la tension passe de 72 mN/m à environ 56 mN/m en présence des hydrolysats. Cette réduction s'explique par la nature amphiphile des peptides et acides aminés de faible poids moléculaire, qui favorisent leur adsorption à l'interface huile/eau. Cette adsorption diminue l'énergie nécessaire à la formation des émulsions et stabilise les gouttelettes d'huile dispersées, améliorant ainsi la stabilité globale du système.

IV.7. Applications alimentaires des protéines et concentrés protéiques issues des produits de la mer

L'exploitation des protéines issues des ressources marines, qu'elles soient surexploitées ou encore peu valorisées, suscite aujourd'hui un engouement croissant de la part de la communauté scientifique. Cette dynamique s'inscrit dans une volonté de développer des ingrédients et matériaux alimentaires à forte valeur ajoutée, tout en répondant aux exigences

de durabilité et de biodégradabilité. En particulier, les coproduits de l'industrie des fruits de mer tels que les têtes de crustacés, les arêtes de poissons ou les résidus de transformation, représentent des sources protéiques prometteuses en raison de leurs propriétés fonctionnelles (capacité moussante, émulsifiante, rétention d'eau, absorption d'huile et de leur potentiel bioactif (activité antioxydante, antimicrobienne, anti-inflammatoire). Les isolats protéiques extraits de ces coproduits marins présentent des caractéristiques technologiques avantageuses, notamment une excellente capacité de rétention d'eau, une forte absorption d'huile, ainsi que des propriétés moussantes et émulsifiantes (Venugopal et Sasidharan 2022). Ces qualités en font des ingrédients de choix pour diverses formulations alimentaires, où ils peuvent jouer le rôle de texturants, d'agents liants ou encore d'émulsifiants (Tahergorabi et al. 2015; Tokuşoğlu 2018). Ces protéines sont déjà employées dans des produits restructurés, tels que les substituts de chair de crabe et de homard (généralement élaborés à partir de pâte de surimi), les boulettes ou galettes de poisson, les hamburgers, les saucisses de poisson, ou encore dans la formulation de barres protéinées innovantes (Abdollahi et Undeland 2018; Nguyen et al. 2020; Sasidharan et Venugopal 2020).

Par ailleurs, les hydrolysats protéiques, obtenus par digestion enzymatique de sous-produits marins tels que les têtes, les viscères, les peaux ou encore les résidus musculaires (comme ceux du merlu, de la coquille Saint-Jacques ou de la truite arc-en-ciel), offrent des perspectives encore plus vastes. Riches en peptides bioactifs, ils présentent des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et antihypertensives, ouvrant la voie à leur utilisation dans des aliments fonctionnels et nutraceutiques (Sila et Bougatef 2016; Nurdiani et al. 2020; Tsegay et al. 2024). Un exemple concret de cette innovation est l'incorporation d'hydrolysats de chair rouge de thon albacore (*Thunnus albacares*) dans des mayonnaises, permettant de réduire la teneur en jaune d'œuf tout en améliorant la teneur protéique et la stabilité de l'émulsion. Cependant, cette substitution peut induire des modifications sensorielles, comme une légère coloration brunâtre ou un arôme marin prononcé, nécessitant des ajustements pour une meilleure acceptation par les consommateurs (Unnikrishnan et al. 2020).

Au-delà de leur usage en tant qu'ingrédients, les protéines marines sont également étudiées pour la fabrication de matériaux d'emballage biodégradables. Leur compatibilité avec les denrées alimentaires et leur faible impact environnemental en font des candidats idéaux pour le développement de films comestibles ou de revêtements protecteurs (Kchaou et al. 2020; Y. Zhang et al. 2024). La gélatine marine, extraite de coproduits de poissons, a été utilisée pour concevoir des films de conservation prolongeant la durée de vie de poissons

comme le pangasius (Matche et al. 2020). De même, certains peptides dérivés de crustacés ont été intégrés dans des matrices antimicrobiennes, offrant une protection active contre les pathogènes alimentaires (Doiron et al. 2018).

Malgré ces avancées, la valorisation des effluents liquides issus de la transformation des produits marins, en particulier ceux des crustacés, demeure encore limitée. Peu d'ingrédients bioalimentaires issus directement de ces effluents ont été développés, malgré une demande accrue pour des extraits concentrés en saveurs marines. Par exemple, Shiau et Chai (1990) ont développé une soupe à partir d'effluents d'huîtres concentrés par évaporation, avec des qualités microbiologiques et organoleptiques satisfaisantes. De même, Cros et al. (2005) ont démontré l'intérêt des procédés membranaires, en particulier l'osmose inverse, pour concentrer les eaux de cuisson de moules, permettant d'obtenir un concentré aromatique intégré avec succès dans une sauce crémeuse. Plus récemment, Tremblay et al. (2020) ont mis en évidence les possibilités offertes par l'osmose inverse pour la concentration des effluents de cuisson générés lors du traitement industriel du crabe. Ces effluents, généralement rejetés comme déchets, peuvent être transformés en rétentats solides contenant principalement des protéines, des minéraux et des composés volatils aromatiques. Ces fractions concentrées présentent un intérêt notable en tant qu'ingrédients fonctionnels ou agents de saveur naturelle dans l'industrie agroalimentaire.

V. Contexte de l'étude

La revue de littérature menée dans le cadre de cette thèse met en évidence le fort potentiel de valorisation des effluents issus de l'industrie de transformation des produits de la mer. Ces flux, riches en composés bioactifs tels que les protéines, peptides, pigments et molécules responsables des arômes, sont désormais considérés comme de véritables ressources stratégiques à haute valeur ajoutée dans une logique d'économie circulaire, plutôt que comme de simples rejets problématiques.

Cependant, ces effluents posent un double défi. D'une part, leur forte charge polluante, caractérisée par une forte teneur en matière organique et une salinité accrue, engendre des risques environnementaux majeurs en cas de rejet non traité, tels qu'une eutrophisation accélérée des milieux aquatiques, une hypoxie sévère et une perturbation durable des écosystèmes marins côtiers. D'autre part, le renforcement des exigences réglementaires incite les industriels à adopter des solutions technologiques plus propres, efficaces et économiquement viables afin de réduire leur impact écologique.

Face à ces enjeux, les procédés membranaires, et plus particulièrement l'ultrafiltration, apparaissent comme des solutions de traitement à la fois efficaces et prometteuses. Comparés aux méthodes conventionnelles, ces procédés offrent une efficacité supérieure pour la séparation et la concentration sélective des biomolécules, tout en évitant l'usage de réactifs chimiques agressifs et en minimisant la production de sous-produits indésirables.

Pourtant, des lacunes persistent dans la recherche actuelle. La majorité des travaux se concentrent sur les effluents de cuisson, tandis que les eaux de lavage de crustacés, notamment celles de crevettes et de crabes, restent peu étudiées, malgré les volumes significatifs qu'elles représentent. De plus, rares sont les travaux qui évaluent simultanément la performance environnementale des procédés de traitement et le potentiel fonctionnel des fractions récupérées par ultrafiltration.

Le présent travail propose une approche intégrée visant à combiner ces deux dimensions :

- 1- Récupération et caractérisation approfondie des fractions protéiques issues des eaux de lavage de crevettes et de crabes, avec un focus leurs propriétés fonctionnelles (capacité moussante, capacité émulsifiante, propriétés de surface, etc.).
- 2- Développement et optimisation d'un procédé membranaire capable de réduire efficacement la charge polluante (DCO, MES) tout en concentrant les composés à haute valeur ajoutée, notamment les protéines.

Ainsi, cette étude contribue à transformer des effluents considérés jusqu'ici comme problématiques en ressources valorisables, participant ainsi à renforcer la durabilité de l'industrie halieutique en conciliant performance environnementale et valorisation fonctionnelle des produits récupérés.

Matériels et méthodes

I. Collecte, préservation et transfert des effluents

I.1. Site industriel et procédé de traitement

Les effluents étudiés dans ce projet de thèse proviennent d'une unité de conditionnement des produits de la mer, située à Sfax, en Tunisie (**Figure 13**). Cette industrie est spécialisée au traitement de crustacés, notamment les crevettes et le crabe bleu, dont la production est destinée à l'exportation. Contrairement à d'autres usines où la cuisson est intégrée au procédé, cette unité adopte une approche sans cuisson, favorisant la congélation et l'expédition de produits crus.

Le procédé industriel commence par la réception des crustacés frais, suivi d'un lavage manuel dans un bassin commun, destiné à éliminer les impuretés superficielles (sable, boue, fragments d'algues, etc.). Le décorticage est ensuite réalisé manuellement, par des ouvrières dans ce même bassin. Les effluents générés lors de ces étapes sont ensuite acheminés vers un bassin de décantation, où les matières solides et les particules en suspension se déposent progressivement. Ces eaux usées sont particulièrement riches en matières organiques dissoutes et en fines particules issues des chairs et des carapaces. Afin de mieux visualiser l'origine de ces effluents dans le processus industriel, la **Figure 14** illustre les principales étapes de conditionnement des crustacés dans l'unité de production. Une fois collectés, ces effluents doivent faire l'objet d'une prise en charge rigoureuse dès le prélèvement, afin de préserver leurs caractéristiques physico-chimiques et biologiques. La méthodologie de prélèvement et de conditionnement adoptée est détaillée dans la section suivante.



Figure 13 : Vue générale de l'installation industrielle de traitement des crevettes et des crabes (zone de lavage et de décorticage manuel).

I.2. Prélèvement et conditionnement des effluents

Les échantillons ont été prélevés à la surface du bassin de décantation, dans des bidons en polyéthylène propres d'une capacité de 20 litres, en quantité suffisante pour réaliser l'ensemble des analyses et expérimentations ultérieures. Des campagnes de prélèvement ciblées ont été réalisées dans le but de permettre la caractérisation physico-chimique des effluents ainsi que leur valorisation potentielle (**Tableau 6**).

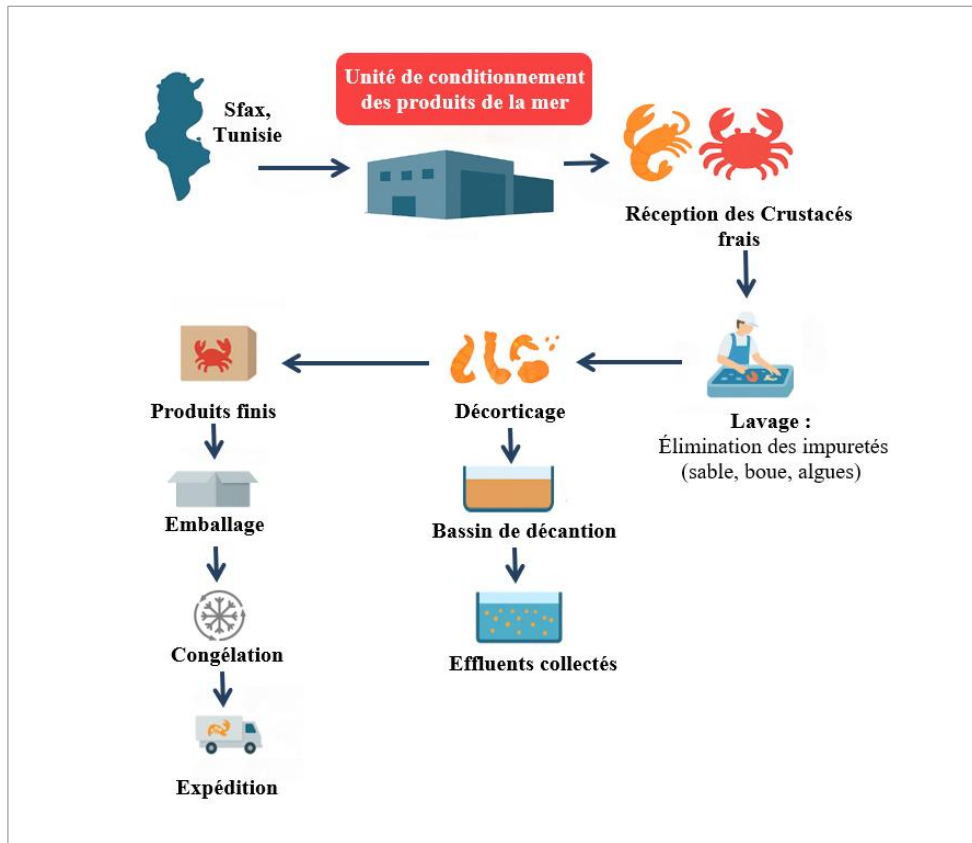


Figure 14 : Schéma simplifié du procédé de conditionnement du crabe et de la crevette dans l'unité industrielle étudiée.

Les échantillons analysés et traités en Tunisie ont été préfiltrés le jour même du prélèvement puis conservés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de préserver leurs caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques. En revanche, pour les échantillons envoyés en France, ils ont été conditionnés sous forme congelée. Ils ont été placés dans des bouteilles hermétiques de 2 litres, correctement étiquetées, puis regroupés dans des boîtes isothermes en polystyrène, adaptés au transport à l'étranger. L'acheminement vers la France s'est effectué par voie aérienne, avec une durée totale inférieure à 72 heures, garantissant ainsi la stabilité des échantillons. Dès leur arrivée, ils ont été stockés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avant utilisation, une décongélation

progressive a été réalisée, suivie d'une filtration sous vide, visant à éliminer les matières en suspension susceptibles d'obstruer les membranes lors des essais d'ultrafiltration.

Tableau 6 : Campagnes de prélèvement des effluents.

N° de campagne	Période de prélèvement	Type d'effluent	Destination des échantillons
1	Septembre 2021	Crevette	Expédition vers France (Lille)
2	Février 2022	Crevette	Expédition vers France (Lille)
3	Janvier 2023	Crevette	Expédition vers France (Lille)
4	Avril 2024	Crevette & crabe	Analyses locales & en France (Lille)
5	Mai 2024	Crevette & crabe	Analyses locales & en France (Lille)

II. Ultrafiltration à l'échelle laboratoire

L'objectif des premières expérimentations d'ultrafiltration était d'identifier le seuil de coupure le plus adapté pour l'ultrafiltration pour concentrer efficacement les protéines tout en réduisant la charge organique des effluents et en minimisant le colmatage. Pour ce faire, les premiers essais ont été réalisés à l'aide d'un équipement de paillasse, permettant d'évaluer les performances de membranes de différents seuils de coupure et de sélectionner les paramètres optimaux pour les étapes ultérieures.

II.1. Protocol expérimental d'ultrafiltration-diafiltration (UF-DF)

Les essais d'ultrafiltration ont été réalisées à l'échelle laboratoire à l'aide du système LABCELL CF-1 (Koch Membrane Systems, Stafford, Royaume-Uni) (**Figure 15**). Ce dispositif est composé d'une cellule plate d'un diamètre de 75 mm, offrant une surface effective de filtration de 28 cm², ainsi que d'un réservoir d'alimentation à double paroi d'une capacité de 500 ml. Il est également équipé d'un manomètre (1 - 10 bar), d'une vanne de régulation de pression et d'une pompe d'alimentation/de recirculation. Afin de maintenir une température constante des solutions d'alimentation, le réservoir à double paroi a été alimenté

en eau courante. Un thermomètre intégré au réservoir d'alimentation a permis de surveiller en temps réel la température de la solution tout au long du processus.

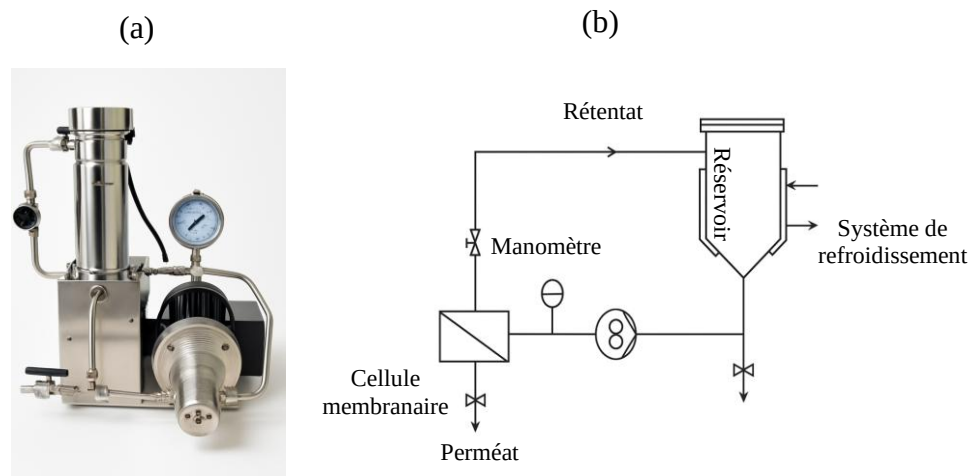


Figure 15 : Photo (a) et Schéma (b) du dispositif expérimental pour le processus d'ultrafiltration.

Des membranes planes HyStreamTangenX (REPLIGEN, Waltham, MA, États-Unis) avec des MWCO de 5, 10 et 50 kDa ont été utilisées. Ces membranes ont été sélectionnées pour leur faible adsorption de protéines (Doria et al. 2013). Les informations et les propriétés des membranes sélectionnées sont listées dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Caractéristiques des membranes HyStreamTangenX utilisées fournies par le fabricant.

Matériau - Epaisseur	PES modifié - 70 µm
Surface membranaire	28 cm ²
Hydrophilie (angle de contact)	4 degrés (propriétés hydrophiles élevées)
Charge de la membrane	Neutre
Pression de fonctionnement	0 à 7 bars
Plage pH	1-14

Avant chaque essai, les membranes ont été caractérisées par leur flux d'eau pure initial J_{w0} sous différentes pressions transmembranaires (ΔP). La perméabilité hydraulique initiale L_{p0} a été déterminée à partir de la régression linéaire de J_{w0} en fonction de ΔP , selon l'équation suivante :

$$J_{w0} = L_{p0} \times \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (6)$$

avec: J_{w0} est le débit par unité de surface généralement exprimé en $(L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2})$, L_{p0} est la perméabilité hydraulique à l'eau pure $(m \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1})$, μ désigne la viscosité de l'eau $(Pa \cdot s)$, et R_m correspond à la résistance intrinsèque de la membrane (m^{-1}) .

Les tests d'ultrafiltration-diafiltration ont été réalisés en mode concentration, à une pression transmembranaire constante de 2 bars, une vitesse d'écoulement transversal de $1,7 m \cdot s^{-1}$ et une température de $20^\circ C$. Le volume initial d'alimentation était de 500 mL, et l'ultrafiltration s'est poursuivie jusqu'à atteindre un facteur de réduction de volume (FRV) de 5. Ensuite, une phase de diafiltration a été effectuée, durant laquelle le rétentat a été dilué par quatre diavolumes (DV) d'eau déionisée, puis reconcentré jusqu'au même FRV. Un diavolume correspond au volume d'eau déionisée ajouté au rétentat pendant la diafiltration, équivalent au volume initial du rétentat avant dilution. Cette séquence UF-DF a été répétée une fois, ce qui a permis d'effectuer deux cycles complets de diafiltration. Des échantillons de perméats et de rétentats ont été prélevés à chaque étape pour des mesures de pH et de conductivité, puis conservés à $4^\circ C$ pour analyses ultérieures.

Après chaque séquence UF-DF, le système a été vidé et un protocole de nettoyage a été appliqué pour restaurer la performance de la membrane. Un rinçage préalable à l'eau distillée a été réalisé pendant 10 minutes à 2 bars et $20^\circ C$, en éliminant le flux de rétentat afin d'éviter toute redéposition de dépôts. La perméabilité à l'eau après rinçage (L_{p1}) a ensuite été mesurée. Pour récupérer complètement la performance initiale de la membrane, un nettoyage chimique a été effectué : une solution aqueuse de NaOH 0,02 M contenant 3 mL de NaClO à 3,6 % a été recirculée (500 mL) pendant 90 minutes à $40^\circ C$ sous 2 bars. Un rinçage final à l'eau déionisée a été poursuivi jusqu'à obtention d'un pH neutre. La perméabilité finale de la membrane (L_{p2}) a été évaluée, et l'efficacité du nettoyage (EN) ainsi que l'indice de colmatage (IC) ont été calculés selon les formules suivantes :

$$EN = \left(\frac{L_{p2}}{L_{p0}} \right) \times 100 \quad (7)$$

avec L_{p2} est la perméabilité à l'eau après nettoyage $(m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1})$ et L_{p0} est la perméabilité à l'eau de la membrane neuve $(m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1})$.

L'indice de colmatage (IC) a également été déterminé en comparant le flux de perméation d'eau avant et après ultrafiltration, selon :

$$IC = \left(1 - \frac{L_{p1}}{L_{p0}} \right) \times 100 \quad (8)$$

où L_{p1} représente le flux de perméabilité à l'eau après rinçage à l'eau ($\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Toutes les expériences d'ultrafiltration ont été réalisées en triplicat, avec une membrane neuve pour chaque répétition. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne $\pm$ écart-type. Bien qu'aucune analyse de variance (ANOVA) n'ait été réalisée, les tendances observées étaient cohérentes entre les répétitions.

III. Ultrafiltration à l'échelle pilote

Après avoir déterminé le seuil de coupure optimal lors des expérimentations réalisées à Lille à l'échelle laboratoire, une unité pilote de plus grande capacité a été mise en place à Sfax. Ce dispositif a permis le traitement de volumes d'effluents nettement supérieurs (20 litres). Les essais réalisés sur cette unité pilote, plus représentative des conditions industrielles, ont été essentiels pour produire des volumes significatifs de rétentat (jusqu'à 4 litres par essai). Ces quantités, difficilement atteignables avec le système de laboratoire, sont indispensables pour effectuer une lyophilisation, étape nécessaire à une caractérisation approfondie des propriétés techno-fonctionnelles des protéines extraites.

III.1. Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées sur une unité de filtration tangentielle conçue et développée au MesLab spécifiquement pour ce travail de thèse, équipée d'une membrane spirale de surface utile de $1,3 \text{ m}^2$. Le pilote comprend une cuve d'alimentation en acier inoxydable d'une capacité de 20 L, connectée à un module également en acier inoxydable, dans lequel est installé la membrane spirale. Les effluents à traiter sont acheminés dans le système à l'aide d'une pompe volumétrique, tandis que la pression de filtration est régulée par une vanne manuelle située après le module membranaire. Deux capteurs de pression, positionnés respectivement à l'entrée et à la sortie du module, permettent de mesurer la pression en amont et en aval du système membranaire. Enfin, une vanne de soutirage, située au point le plus bas du pilote, permet la vidange complète de l'installation (**Figure 16**).

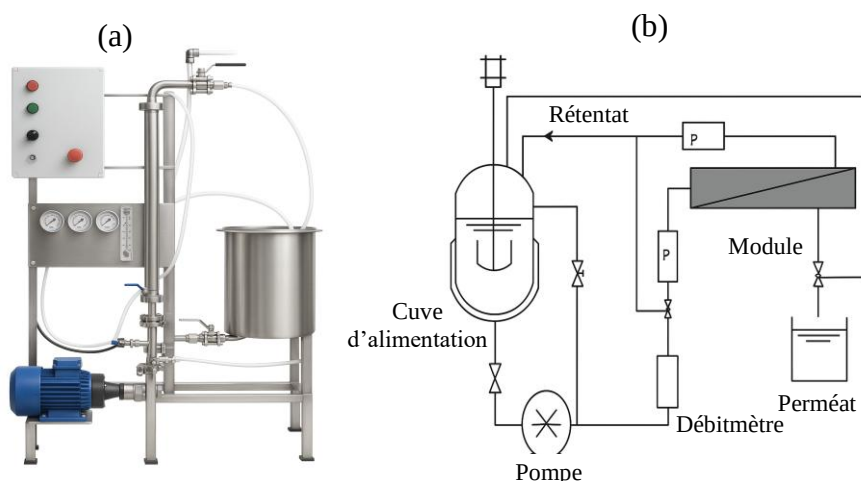


Figure 16 : Photo (a) et schéma (b) du pilote de filtration à membrane spirale utilisé.

Pour cette étape, une membrane organique en polyéthersulfone (PES) avec un seuil de coupure nominal de 5 kDa (UE005, RisingSun Membrane Technology, Beijing, Chine) a été employée. Ce seuil a été retenu sur la base des résultats préliminaires qui ont montré une séparation efficace, avec une rétention quasi-totale de la fraction organique, notamment des protéines. Les caractéristiques de la membrane UE005 sont présentées dans le [Tableau 7](#).

Tableau 8 : Caractéristiques de la membrane UE005 (RisingSun Membrane Technology).

Référence	UE005
Matériau	PES
Seuil de coupure (kDa)	5
Surface membranaire	1,3 m ²
Pression de fonctionnement	2,1 – 8,3
Température maximale	50°C
Plage de pH	2 - 11

Afin d'éviter le dessèchement de la membrane entre les différents essais de filtration, celle-ci est conservée dans le pilote rempli d'eau distillée. L'eau est régulièrement renouvelée pour prévenir tout risque de développement bactérien. La stabilité de la perméabilité de la membrane est systématiquement contrôlée après chaque période de stockage.

III.2. Conditionnement de la membrane

Avant sa première utilisation, la membrane est conditionnée afin d'en éliminer les conservateurs et les produits chimiques tels que la glycérine et le métabisulfite de sodium, afin d'atteindre une perméabilité à l'eau de référence. Ensuite, la membrane subit plusieurs

cycles de nettoyage acide-base, selon une procédure similaire à celle du nettoyage standard. Enfin, elle est soumise à une PTM de 6 bars à 20 °C jusqu'à stabilisation du flux de perméat. Une fois stabilisé, la perméabilité à l'eau (J_{w0}) est mesurée et sert de référence pour la membrane vierge, conformément à l'Équation 6.

III.3. Mode opératoire

Pour sélectionner la pression transmembranaire (PTM) en mode concentration, des essais préliminaires ont été menés en recyclage total à différentes PTM : le rétentat et le perméat étaient renvoyés au réservoir d'alimentation afin de maintenir la concentration constante. Les tests ont été réalisés à 25 °C ; chaque palier de pression a été maintenu jusqu'à stabilisation du flux de perméat, ce qui a conduit à retenir une PTM de 6 bars. Les essais de concentration ont ensuite été conduits en mode discontinu (batch) avec recyclage du rétentat et évacuation continue du perméat, à PTM constante de 6 bars, jusqu'à un facteur de réduction de volume FRV = 5. Le flux de perméat a été suivi en continu et des échantillons de rétentat et de perméat ont été prélevés aux FRV = 1, 2, 3, 4 et 5. Le volume initial était de 20 L et la température maintenue à 25 °C. Les échantillons collectés ont été conservés à 4 °C pour des analyses ultérieures.

III.4. Régénération et nettoyage de la membrane

A l'issue de chaque cycle d'ultrafiltration, le réservoir d'alimentation et l'ensemble du circuit sont vidés de tout le reste de la solution filtrée. Un premier rinçage à l'eau distillée a été réalisé pour éliminer les résidus présents dans la tuyauterie. Ensuite, une séquence complète de nettoyage chimique de la membrane a été appliquée pour restaurer sa perméabilité initiale. La procédure standard, recommandée par le fournisseur, des membranes repose sur une succession de lavages basiques et acides.

Le protocole standardisé de nettoyage comprend les étapes suivantes :

- Vidange et rinçage : Le pilote est vidé et rincé à l'eau distillée chaude pendant 5 à 15 min à 40°C, jusqu'à élimination des traces de résidu de solution traitée.
- Nettoyage basique : Une solution de soude chaude ($\text{pH} < 11,5$) est recirculée pendant 30 à 60 min à 40°C, sous pression en circuit fermé.
- Vidange et rinçage : La solution de soude est évacuée, et le pilote est rincé à l'eau distillée chaude pendant 5 à 15 min à 40°C.

- Nettoyage acide : Une solution d'acide nitrique ($\text{pH} \geq 2$) est recirculée pendant 30 à 60 min à 40°C, sous pression en circuit fermé.
- Vidange et rinçage : Elimination de la solution acide et rinçage final à l'eau distillée chaude (40 °C) pendant 5 à 15 min.

Après cette séquence, une nouvelle mesure de la perméabilité est effectuée selon l'équation 5. En général, la membrane est retirée du module et conservée sous vide à 4 °C pour préserver ses propriétés jusqu'à la prochaine utilisation.

IV. Méthodes analytiques

IV.1. Mesure du pH

Le potentiel hydrogène (ou pH) est un paramètre qui mesure l'activité chimique des ions hydrogènes (H^+) en solution. Dans les solutions aqueuses, ces ions sont généralement présents sous la forme de l'ion oxonium (H_3O^+). Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ce potentiel a été mesuré avec un pH-mètre Mettler Toledo FE20.

IV.2. Détermination de la conductivité

La conductivité électrique traduit l'aptitude d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique. Elle correspond à l'inverse de la résistance électrique mesurée, dans des conditions normalisées, entre deux faces opposées d'un cube unité de solution. Cette grandeur est couramment utilisée comme indicateur de la concentration en solutés ionisables présents dans l'échantillon. L'unité de mesure est le siemens par mètre (S/m) ou le millisiemens par centimètre (mS/cm) ($1 \text{ S/m} = 10^3 \text{ ms/cm}$). Les mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre Mettler Toledo F30. La valeur obtenue dépend de plusieurs paramètres, notamment le pH de la solution, la valence et le degré d'ionisation des ions présents, ainsi que la température.

IV.3. Détermination de la turbidité

La turbidité est un paramètre indicateur de la présence de particules en suspension dans l'eau, telles que des débris organiques ou des microorganismes, et fournit ainsi une information visuelle sur l'état des effluents. Bien qu'elle soit largement utilisée pour le suivi des traitements, cette mesure ne permet pas d'identifier la nature, la concentration exacte ni la taille des particules en suspension, ce qui nécessite des analyses complémentaires. Dans ce travail, la

turbidité a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre portable HANNA HI 98713. Le principe de la méthode repose sur la quantification de la lumière diffusée à un angle de 90° par rapport au faisceau incident traversant l'échantillon trouble. L'unité utilisée est le NTU (Nephelometric Turbidity Unit), qui constitue la référence pour ce type de mesure optique.

IV.4. Teneur en matières sèches

La détermination de la matière sèche (MS) permet d'évaluer la teneur en eau d'un échantillon. Environ 5g de produit sont prélevés et pesés dans une coupelle préalablement tarée. La coupelle est ensuite placée dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après refroidissement pendant 30 min, la coupelle est pesée à nouveau. La teneur en MS est calculée selon la formule suivante :

$$MS = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (9)$$

où m_0 est la masse de la coupelle vide, m_1 la masse de la coupelle contenant l'échantillon avant évaporation, et m_2 la masse de la coupelle après évaporation (exprimées en grammes).

IV.5. Teneur en cendres

La teneur en cendres a été évaluée en deux étapes : d'abord un séchage à 105 °C pendant 3 heures dans un creuset en céramique, puis une calcination en four à moufle à 550 °C pendant toute une nuit. Les creusets ont ensuite été refroidis dans un dessiccateur à température ambiante pendant 30 minutes avant la pesée. La teneur en cendre est calculée selon l'équation :

$$\text{Cendres} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (10)$$

avec m_0 la masse du creuset vide, m_1 la masse du creuset contenant l'échantillon avant calcination, et m_2 la masse du creuset après calcination (exprimées en grammes).

IV.6. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est définie comme la quantité d'oxygène, exprimée en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, nécessaire pour oxyder l'ensemble des matières organiques présentes dans un échantillon d'eau. Elle est déterminée à partir de la consommation d'un oxydant fort, le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en milieu fortement acide. La réaction est catalysée par le sulfate d'argent (Ag_2SO_4), tandis que le sulfate de mercure (HgSO_4) est ajouté pour

complexer les ions chlorures, qui pourraient interférer dans la mesure. L'équation globale d'oxydation peut s'écrire ainsi :



Dans cette étude, la DCO a été mesurée à la fois dans les effluents bruts et dans les perméats moyens obtenus après ultrafiltration, afin d'évaluer la charge organique des eaux de lavage de crevettes et de crabes avant et après traitement. Ce paramètre constitue un indicateur clé de l'efficacité du procédé en termes de réduction de la pollution organique. Les échantillons ont été soumis à une digestion chimique à 150 °C pendant 90 minutes à l'aide d'un bloc chauffant (Stuart SBH200D/3). La DCO a ensuite été déterminée par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance à 565 nm au moyen d'un spectrophotomètre WTWTM photoLabTM (WTWTM, Paris, France).

IV.7. Détermination de la teneur en protéines

IV.7.1. Méthode de Kjeldahl

La teneur en azote total (NT) des échantillons a été déterminée selon la méthode de Kjeldahl, reconnue comme une méthode de référence pour la quantification des protéines dans les produits alimentaires. Cette méthode comprend trois étapes principales.

La 1^{re} étape est la minéralisation : L'azote organique est d'abord minéralisé en présence d'un de CuSO_4 comme catalyseur et de K_2SO_4 (w/w 1 :10). Le mélange est traité avec de l'acide sulfurique concentré (96 %) et chauffé à 420 °C jusqu'à l'obtention d'une teinte vert pâle. Cette étape permet de convertir l'azote en ammonium.

La 2^e étape est la distillation de l'ammonium par l'ajout de soude : l'ammonium produit est ensuite distillé avec une solution de NaOH à 32% pour le transformer en ammoniac. Ce dernier est condensé et recueilli dans une solution d'acide borique à 4% contenant un indicateur coloré.

La 3^e étape est le dosage, qui consiste à doser l'ammoniac recueilli dans une solution d'acide borique à 4% contenant un indicateur coloré. La titration du NH_3 est finalement effectuée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M).

La teneur en protéines de l'échantillon est déterminée par la formule suivante :

$$\% \text{Protéines} = (V_{\text{HCl}} \times [\text{HCl}] \times M_{\text{NX}} 100 \times 10^{-3} \times K) / m_{\text{échantillon}} \quad (12)$$

avec K est le facteur de conversion de l'azote en protéines (valeur de 5,3 utilisée pour les crustacés, selon Mæhre et al. (2018)). La teneur en azote total (%N) est déterminée en fonction de plusieurs paramètres : le volume de HCl (V_{HCl}) en mL, la concentration de HCl ($[\text{HCl}]$) exprimée en mol/L, la masse molaire de l'azote (M_{N}) en g/mol, et la masse de l'échantillon ($m_{\text{échantillon}}$) en g.

IV.7.2. Méthode BCA

La méthode de dosage des protéines par l'acide bicinchoninique (BCA) est basée sur le principe suivant : en milieu alcalin, les protéines catalysent la réduction des ions cuivriques Cu^{2+} en ions cuivreux Cu^{+} . Le BCA (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) est un réactif colorimétrique hautement spécifique des ions Cu^{+} , formant un complexe pourpre avec une absorption maximale à 562 nm. Brièvement, 25 μL de chaque échantillon ont été mélangés à 200 μL de réactif de travail dans une microplaque à 96 puits. La plaque a été couverte et incubée à 37°C pendant 30 minutes. Après refroidissement à température ambiante, l'absorbance a été mesurée à 562 nm à l'aide d'un lecteur de microplaques SpectraMax® ABS Plus. La concentration a été déterminée en utilisant une courbe d'étalonnage basée sur la BSA avec une gamme de concentration de 0,062 - 2 g.L^{-1} ($R^2 = 0,9964$). Les échantillons dont les valeurs d'absorbance étaient supérieures à 2 ont été dilués et réanalysés. Chaque mesure a été réalisée en triplicat sur les échantillons d'effluent, de concentré et de perméat, et les valeurs moyennes ont été rapportées.

IV.7.3. Méthode de Lowry

Cette technique est basée, en premier lieu, sur un prétraitement des solutions protéiques diluées par une solution de Lowry « cupro-alkaline ». Le complexe formé entre le cuivre Cu^{2+} et le groupe aminé des liaisons peptidiques est de couleur bleu-violette. Ensuite, les acides aminés aromatiques des protéines prétraitées réduisent le réactif de Folin, composé de phosphomolybdate-acide phosphotungstique, donnant une teinte bleu foncé. Ainsi, la quantité totale de protéines est estimée en mesurant la densité optique à 750 nm. Pour cela, 100 μL d'échantillon sont mélangés avec 1 mL de la solution de Lowry (contenant Na_2CO_3 2% dissous dans NaOH 1 N, CuSO_4 1%, et tartrate double de Na et K 2%, dans un rapport volumique de 50:1:1) et 100 μL de réactif de Folin dilué deux fois (conservé à 4 °C à l'obscurité). Après agitation et incubation à l'obscurité pendant 30 minutes, la densité optique est mesurée à 750

nm. Une courbe d'étalonnage est établie à partir de concentrations croissantes d'albumine sérique bovine (BSA) ($R^2 = 0,9992$).

IV.8. Electrophorèse sur gel SDS-PAGE

Les fractions protéiques présentes dans les eaux usées de lavage (effluents bruts) les rétentats et les perméats moyens d'ultrafiltration ont été analysées par électrophorèse sur gel de polyacrylamide en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS-PAGE), selon le protocole de (Laemmli 1970), avec quelques modifications mineures. Les gels SDS-PAGE ont été préparés en utilisant deux gels distincts. Le gel de séparation est constitué de polyacrylamide à 15 % (p/v) et d'un tampon Tris-HCl 375 mM (pH 8,8), avec 0,1 % de SDS. Le gel de concentration est composé de polyacrylamide à 4 % (p/v), avec un tampon Tris-HCl 125 mM (pH 6,8) et 0,1 % de SDS. Tous les échantillons ont été dilués de moitié dans un tampon de Laemmli composé de Tris-HCl 125 mM (pH 6,8), de 0,2 % (p/v) de SDS, de 5 % (v/v) de β -mercaptoéthanol, de 10 % (v/v) de glycérol et de 0,01 % (p/v) de bleu de bromophénol. Un volume de 100 μ L d'échantillon a été mélangé à 100 μ L de ce tampon, puis chauffé à 95 °C pendant 10 minutes pour dénaturer les protéines. L'électrophorèse a été réalisée à tension constante de 120 V pendant 60 minutes à l'aide du système Mini-Protean II (Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA). Après migration, les gels ont été colorés toute une nuit avec le colorant InstantBlue™ (Expedeon, Cambridgeshire, UK), puis lavés à l'eau distillée jusqu'à disparition du fond coloré. Un marqueur de poids moléculaire (Precision Plus Protein™ Dual Color Standard, Bio-Rad Laboratories, USA) couvrant une gamme de 10 à 250 kDa a été utilisé pour l'identification des bandes protéiques. Les gels colorés ont ensuite été numérisés à l'aide d'un densitomètre calibré Bio-Rad GelDoc (Hercules, CA, USA).

V. Caractérisation des fractions protéiques

V.1. Lyophilisation

Les effluents aqueux, comprenant les effluents bruts, les perméats et les rétentats, ont été filtrés sur papier filtre pour éliminer les résidus solides puis ont été congelés à -20°C. Ensuite, ces échantillons ont été soumis à une lyophilisation à l'aide d'un lyophilisateur (Lyovapor L-200, BüchiLabortechnik AG, Flawil, Suisse), à une température de -50°C et sous une pression de 0,5 mBar pendant au moins 72 heures. Les poudres ainsi obtenues ont été conservées à une température de 4°C avant les analyses.

V.2. Taille des particules et potentiel zêta

Les mesures de la taille des particules et du potentiel zêta ont été réalisées à l'aide d'un Zetasizer Pro (Malvern Panalytical, Palaiseau, France). Des solutions de crevettes et de crabe bruts ainsi que des rétentats de crevettes et de crabe ont été préparées à une concentration de 5 % (p/v). Un volume de 1 mL de chaque solution, diluée au centième, a été introduit dans des cellules spécifiques (DTS1070, FoldedCapillary Zeta Cell et ZEN0040, Low Volume Disposable Cuvette, Malvern Panalytical, Palaiseau, France) pour mesurer respectivement le potentiel zêta et la taille des particules. Ces paramètres ont également été mesurés sur les émulsions réalisées à partir de rétentat de crevette et de crabe, ainsi que de crabe et crevette brut. Le logiciel ZS Xplorer a ensuite été utilisé pour analyser les données et déterminer ces deux paramètres.

V.3. Spectroscopie Infra-rouge

Les solutions de crevettes et de crabe bruts ainsi que les rétentats de crevettes et de crabe préparées à une concentration de 5 % (p/v) ont été analysées par spectroscopie infra-rouge, à l'aide d'un spectromètre IRTracer-100 (Shimadzu Kyoto, Japon), équipé d'une cellule en cristal de ZnSe (HATR liquidJacketedtrough plate, Pike Technologies, Madison, États-Unis). Les mesures ont été effectuées sur une plage de nombres d'ondes comprise allant de 400 à 4000 cm^{-1} , à une résolution de 4 cm^{-1} avec 40 scans. Un blanc a été préalablement réalisé sur de l'eau ultra-pure. Les données recueillies ont été traitées et analysées avec le logiciel LabSolution IR.

L'analyse des structures secondaires par traitement des spectres IR comprend une correction de ligne de base, une normalisation à 1700 cm^{-1} , un lissage, une dérivée seconde en 11 points, un second lissage et enfin une normalisation à 1700 cm^{-1} , avant de réaliser le calcul de l'aire de pic de 1610 cm^{-1} à 1628 cm^{-1} pour les feuillets bêta intermoléculaires, de 1628 cm^{-1} à 1642 cm^{-1} pour les feuillets bêta intramoléculaires, de 1642 cm^{-1} à 1662 cm^{-1} pour les hélices alpha et de 1662 cm^{-1} à 1692 cm^{-1} pour les coudes bêta. Les données ont été traitées sur le logiciel LabSolution IR (Postrun, Photometric, Shimadzu, Kyoto, Japon).

V.4. Spectroscopie de fluorescence

Une analyse de fluorescence a été réalisée sur deux échantillons distincts : une solution de rétentat de crevette et de crabe préparée à 0,2 % de protéines (p/v). Ces échantillons ont été placés dans une cuvette spéciale en quartz (High PrecisionCell 10 mm, Hellma Analytics,

Müllheim, Allemagne), puis analysés à l'aide d'un spectromètre de fluorescence (FluoroMax-4, Horiba Scientific, Kyoto, Japon). Les mesures ont été effectuées en utilisant le tryptophane comme fluorophore, avec une longueur d'onde d'excitation de 290 nm et une longueur d'onde d'émission comprise entre 305 et 450 nm. Les données obtenues ont été traitées via le logiciel FluorEssence.

V.5. Propriétés techno-fonctionnelles

V.5.1. Propriétés moussantes

V.5.1.1. Propriété de surface

La tension de surface des coproduits de crevette ont été mesurées à l'aide d'un tensiomètre à goutte automatique (Tracker, Teclis Scientific, Civrieux d'Azergues, France). Des solutions à 5 % (p/v) ont été préparées, l'une à partir du rétentat de crevettes et l'autre à partir des crevettes brutes. Une goutte de 1 μL de chaque solution a été formée à l'aide d'une seringue de 500 μL (SGE Seringue, 500 μL Luer Lock, Trajan Scientific and Medical, Ringwood Victoria, Australie) et d'un capillaire courbé. Chaque mesure de tension de surface a été effectuée en triplicat, et les gouttes ont été suivies pendant 30 minutes via le logiciel Windrop, qui applique l'équation de Laplace pour le traitement des données.

V.5.1.2. Capacité et stabilité moussante

Les caractéristiques de formation et de stabilité des mousses ont été évaluées à l'aide d'un analyseur de mousse (Foamsan, Teclis Scientific, Civrieux d'Azergues, France). Une solution de rétentat de crevette à 5 % (p/v) a été utilisée. La mousse a été générée par injection d'azote pendant 100 secondes à un débit de 400 mL/min. Le volume de mousse et la fraction liquide ont été mesurés en continu pendant 5 minutes grâce aux électrodes conductimétriques. Chaque condition expérimentale (pH 4, 8 et 10) a été analysée en triplicat. Le logiciel CSA a permis de déterminer la taille et la distribution des bulles afin de calculer les différents paramètres moussants.

V.6. Propriété émulsifiante

Des émulsions ont été préparées en mélangeant 20% d'huile de tournesol avec 80% d'une solution à 5% (p/v) d'échantillons de crabe et de crevette (rétentats et bruts). Le mélange a été homogénéisé à l'aide d'un appareil de dispersion haute performance (T-25 Digital Ultra turrax, IKA, Staufen, Allemagne), à une vitesse de 15 000 $\text{tr}.\text{min}^{-1}$ pendant 5 minutes.

V.6.1. Capacité émulsifiante

La capacité émulsifiante des échantillons de rétentats (crevette et crabe) et des échantillons bruts (crevette et crabe) a été évaluée par spectrophotométrie UV. Pour ce faire, 50 µL de la solution émulsionnée ont été mélangés avec 4,95 mL d'une solution de SDS à 0,1%. L'absorbance des mélanges a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV (UV-2600i, Shimadzu, Kyoto, Japon) à une longueur d'onde de 500 nm. Une seconde mesure a été effectuée après 1 heure, dans les mêmes conditions. Un blanc a été préalablement réalisé avec la solution de SDS à 0,1%. Chaque mesure d'absorbance a été effectuée en triplicat.

L'indice de capacité émulsifiante (EAI) a ensuite été calculé selon la formule suivante :

$$EAI (m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{(2 \times T \times F)}{(\emptyset \times C \times 10\,000)} \quad (14)$$

où T représente la turbidité, F est le facteur de dilution, Ø correspond au volume de la fraction d'huile, et C est la concentration en protéines (g/mL).

La turbidité (T) a été déterminée selon l'équation :

$$T = \frac{2,303 \times A}{I} \quad (15)$$

où A est l'absorbance à 500 nm et I est la hauteur de la cuvette (cm).

L'indice de stabilité émulsifiante (ESI) a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$ESI (min) = \frac{T \times \Delta t}{\Delta T} \quad (16)$$

où T représente la turbidité à T0, Δt est la durée entre T1 et T0 (min), et ΔT est la différence de turbidité entre T1 et T0.

Toutes les valeurs de stabilité ont été obtenues à partir de mesures réalisées en triplicat.

VI. Analyses statistiques

Toutes les analyses ont été effectuées en trois répétitions indépendantes, chaque mesure étant réalisée en triplicat. Les résultats sont exprimés sous forme de moyenne accompagnée de l'écart-type (ET). Le traitement statistique des données a été mené à l'aide du logiciel GraphPad Prism (version 10.6.1, GraphPad Software, San Diego, CA, USA). Une ANOVA à un facteur a été appliquée, suivie du test post hoc de Tukey afin d'évaluer les différences entre

les moyennes. Un seuil de signification de $p < 0,05$ a été retenu pour identifier les variations statistiquement significatives.

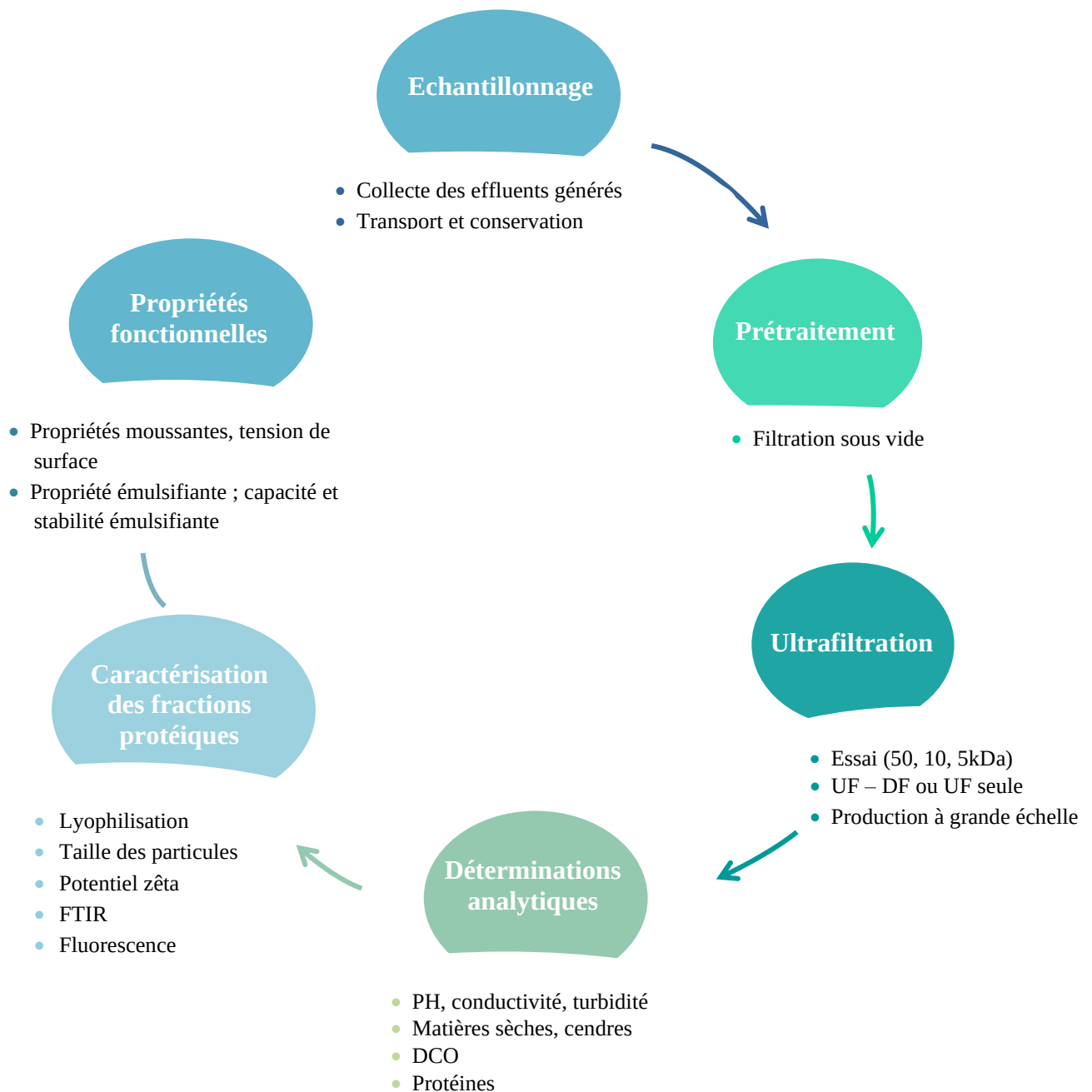


Figure 17 : Schéma récapitulatif de la méthodologie expérimentale appliquée aux effluents de lavage de crevette et de crabe.

Résultats et Discussion

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

Introduction

Dans ce chapitre, nous évaluons la faisabilité du traitement des eaux de lavage de crevettes par un procédé d'ultrafiltration-diafiltration (UF-DF) en utilisant un équipement de paillasse (capacité utile 500 mL). Trois membranes polymériques de seuils de coupure différents (5, 10 et 50 kDa) ont été comparées afin d'identifier les conditions opératoires optimales permettant de maximiser la récupération de protéines tout en assurant une épuration efficace de l'effluent. L'étude porte à la fois sur les performances hydrauliques des membranes (flux de perméat, colmatage, nettoyabilité) et sur leur efficacité en termes de séparation (turbidité, DCO, cendres, protéines). Les résultats obtenus permettront de sélectionner la membrane la plus adaptée à cette application spécifique.

I. Caractérisation des eaux usées issues du lavage des crevettes (EULC)

Les eaux usées de lavage des crevettes avant et après la filtration sous vide ont d'abord été caractérisées en termes de conductivité, de cendres, de turbidité, de DCO et de teneur en protéines (**Tableau 9**). Tous les essais ont été réalisés en triplicat et les résultats sont exprimés sous forme de moyenne $\pm$ écart-type.

En général, les eaux usées présentent une apparence trouble de couleur jaune-orange, due à la présence d'astaxanthine, ainsi que des particules en suspension visibles, ce qui entraîne une turbidité élevée d'environ 593 NTU. Comme indiqué dans le Tableau 8, les EULC se distinguent par une forte charge organique, comme en témoignent leur teneur en DCO et en protéines, ainsi qu'une charge importante en matières dissoutes et en suspension, comme l'indiquent la conductivité, la turbidité et la teneur en matière sèche. Le pH des eaux usées ($8,2 \pm 0,2$) indique un caractère légèrement alcalin, ce qui est cohérent avec les eaux usées typiques des produits de la mer (Thomas et al. 2015). Comparées aux valeurs précédemment rapportées pour les jus de cuisson des fruits de mer (Cros et al. 2006; Amado et al. 2016b), les eaux usées de surimi (Oliveira et al. 2021) et les eaux usées de transformation du poisson (Jemli et al. 2015; Vallejos et al. 2020), les eaux usées de cette étude présentent une teneur en protéines plus faible et une DCO relativement plus élevée. selon Walha et al. (2009), la composition des eaux usées peut varier considérablement en fonction de divers facteurs, tels que le rapport produit/eau, les espèces traitées et de la durée du traitement. Par conséquent, la faible concentration en protéines observée dans la pourrait être attribuée au

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

faible rapport crevettes/eau. De plus, les valeurs de conductivité et de turbidité enregistrées pour les EULC sont également nettement supérieures à celles rapportées pour des eaux usées de traitement de poisson (2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 93,5 NTU , respectivement (Vallejos et al. 2020)).

La filtration sous vide a permis d'éliminer une grande partie des matières en suspension, réduisant ainsi la turbidité des eaux usées de 93 %. Elle a également entraîné une légère diminution de la conductivité (4 %), des solides totaux (6 %), de la teneur en cendres (16 %) et de la concentration en protéines brutes (12 %). Toutefois, il convient de souligner que les concentrations de DCO et d'azote total sont demeurées significativement élevées, dépassant les limites de rejet autorisées.

Tableau 9 : Les caractéristiques des eaux usées de lavage de crevettes ainsi que les directives pour le rejet des eaux usées issues de la transformation du poisson en Tunisie et dans l'UE.

Paramètre	EULC (Brut)	EULC (Après filtration sous vide)	Tunisie ¹	Union Européenne ²
pH	8,2 $\pm$ 0,1	7,8 $\pm$ 0,1	6,5-9	5,5-8,5
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	6638 $\pm$ 125	6386 $\pm$ 175	5000	n/d
Turbidité (NTU)	593 $\pm$ 16	43 $\pm$ 9	n/d	n/d
MS (%)	0,83 $\pm$ 0,05	0,78 $\pm$ 0,07	n/d	n/d
Cendres (%)	0,38 $\pm$ 0,02	0,32 $\pm$ 0,02	n/d	n/d
DCO (mg.L^{-1})	4624 $\pm$ 55	4272 $\pm$ 81	1000	110
TN (mg.L^{-1})	719 $\pm$ 26	619 $\pm$ 73	100	25
Concentration protéique (mg.mL^{-1})	1,69 $\pm$ 0,08	1,48 $\pm$ 0,05	n/d	n/d

n/d : non déterminé.

¹ : Normes de rejet tunisiennes (Arrêté du ministre des affaires locales et de l'environnement et du ministre de l'industrie et des petites et moyennes entreprises du 26 mars 2018).

²: Normes de rejet européennes (Anh et al. 2021).

II. Perméabilité à l'eau des membranes et évolution du flux de perméat lors l'UF-DF

Avant d'appliquer le procédé d'ultrafiltration-diafiltartion (UF-DF) aux eaux usées de lavage de crevettes, la perméabilité à l'eau des membranes sélectionnées a été évaluée à l'aide

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

d'eau distillée afin d'estimer leur résistance intrinsèque et leur capacité à rétablir le flux initial après nettoyage. Les résultats sont illustrés sur **Figure 18**.

Comme prévu, en l'absence de colmatage, le flux à l'eau augmente de manière linéaire avec la pression transmembranaire dans le domaine de pression étudié, ce qui indique que le flux à l'eau dépend uniquement de la résistance membranaire. Par ailleurs, les membranes avec des seuils de coupure plus élevés ont démontré des flux à l'eau supérieurs. En particulier, à une pression transmembranaire de 2 bars (pression utilisée lors de l'ultrafiltration-diafiltration des effluents), les flux mesurés étaient de 118, 232 et 948 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ pour les membranes de 5, 10 et 50 kDa, respectivement. Ces résultats concordent avec l'équation de Hagen-Poiseuille, qui établit une corrélation directe entre la taille des pores et le flux de perméat, sous réserve d'une structure et une distribution des pores homogènes (Forestier et al. 2022).

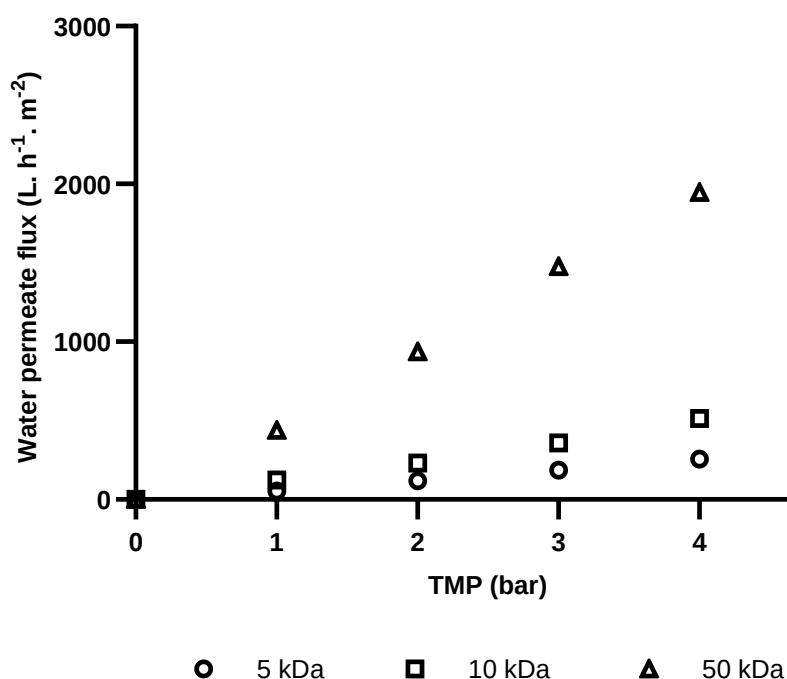


Figure 18 : Flux de perméat à l'eau à travers les membranes d'ultrafiltration testées pour différentes PTM à 20 °C.

Pour les trois membranes testées, l'ultrafiltration a été réalisée en mode concentration jusqu'à atteindre un facteur de réduction volumique (FRV) de 5. L'évolution des flux de perméat en fonction du volume de perméat recueilli lors de l'ultrafiltration-diafiltration (UF-DF) des eaux usées de lavage de crevettes en utilisant des membranes de 5, 10 et 50 kDa est

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

illustrée sur la **Figure 19**. Durant la phase de concentration initiale, des diminutions du flux total de perméat de 11,6 %, 15,2 % et 28 % ont été observées pour les membranes de 5, 10 et 50 kDa, respectivement. Ces baisses sont cohérentes avec les résultats rapportés dans la littérature pour le traitement des eaux usées de l'industrie agroalimentaire, notamment celles issues de la transformation des fruits de mer (Khatprathum et al. 2010; Tremblay et al. 2020; Aloulou et al. 2022), de la volaille (Malmali et al. 2018), et de l'huile d'olive (Cifuentes-Cabezas et al. 2022). Elles sont principalement attribuées au phénomène de colmatage de la membrane, résultant de l'accumulation et de l'adsorption de polluants sur et dans les pores de la membrane, ainsi que la polarisation de concentration, où l'accumulation de solutés à proximité de la surface de la membrane limite ses performances (Quezada et al. 2021).

Comme attendu, la membrane de 50 kDa a montré le flux initial le plus élevé, en raison de sa plus grande taille de pores. Il est intéressant de noter que, malgré des différences significatives dans leur perméabilité initiale à l'eau, les membranes de 10 et 50 kDa ont atteint des flux de perméat finaux similaires ($87 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), dépassant ceux rapportées dans certaines études sur le traitement des eaux usées de transformation du poisson (Vandanjon et al. 2002; Tremblay et al. 2020). Cependant, ce flux de perméat final est comparable aux $83,1 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ rapportés pour le traitement des eaux usées de crevettes à l'aide d'une membrane d'ultrafiltration (Tonon et al. 2016). En revanche, la membrane de 5 kDa, avec le MWCO le plus bas, a présenté le flux final le plus faible ($71 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

La plus forte diminution du flux observée pour la membrane de 50 kDa est probablement due à sa plus grande perméabilité, ce qui entraîne un transport convectif accru et, par conséquent, une accumulation plus importante de colmatants à la surface de la membrane. De plus, ses pores plus larges sont plus susceptibles d'être obstrués par des composants plus petits présents dans les eaux usées, ce qui augmente encore la résistance à l'écoulement. À l'inverse, la membrane de 5 kDa, avec des pores plus petits, a enregistré un flux initial plus faible, mais a montré des performances plus stables (Malmali et al. 2018; Garcia-Castello et al. 2023). Les pores plus larges permettent à un plus grand nombre de petites particules de pénétrer dans la structure de la membrane, ce qui peut conduire à un colmatage interne et à une augmentation de la résistance au flux. La membrane de 10 kDa a montré un comportement intermédiaire, indiquant un compromis entre la perméabilité et la tendance au colmatage.

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

Ces résultats soulignent la complexité des facteurs influençant l'efficacité de l'ultrafiltration. Au-delà de la simple taille des pores, les interactions entre la membrane et les composants des eaux usées jouent un rôle crucial dans les performances à long terme du système de filtration.

L'étape de diafiltration a permis de rétablir le flux de perméat pour toutes les membranes, mettant en évidence un colmatage réversible pouvant être éliminé par simple rinçage à l'eau. Toutefois, au fur et à mesure de la première diafiltration (DF1), le flux de perméat a de nouveau diminué, bien que cette réduction soit plus progressive que lors de la phase de concentration initiale. Cette tendance était plus marquée pour les membranes à pores plus larges. Plus précisément, les pertes de flux enregistrées durant la DF1 étaient de 6,7 %, 14,0 % et 30,2 % pour les membranes de 5, 10 et 50 kDa, respectivement. Une tendance similaire a été observée au cours de la seconde diafiltration (DF2), avec des diminutions globales de 9,7 %, 14,6 % et 26,5 %. Cette baisse progressive suggère qu'un encrassement irréversible s'est également produit, probablement dû à la réduction du diamètre des pores ou à l'adsorption de contaminants dans la structure membranaire. Ces observations sont en accord avec des études antérieures, qui ont montré que la diafiltration a un impact limité sur le colmatage irréversible (Ng et al. 2018). Par exemple, une étude récente a rapporté une diminution globale du flux de 43,11 % lors de la première diafiltration d'un concentré de protéines de vers de farine, une valeur nettement supérieure à celles observées ici (6,7 - 30,2 %) (Berthelot et al. 2024).

La membrane de 5 kDa a constamment présenté la plus faible diminution de flux au cours des deux étapes de diafiltration. Il est intéressant de souligner que, bien que la membrane de 50 kDa ait été initialement plus sensible au colmatage, elle a affiché des flux de perméat supérieurs à ceux de la membrane de 10 kDa durant la diafiltration, alors que leurs performances étaient similaires lors de la phase de concentration. Cela suggère que le colmatage de la membrane de 50 kDa est en grande partie réversible.

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

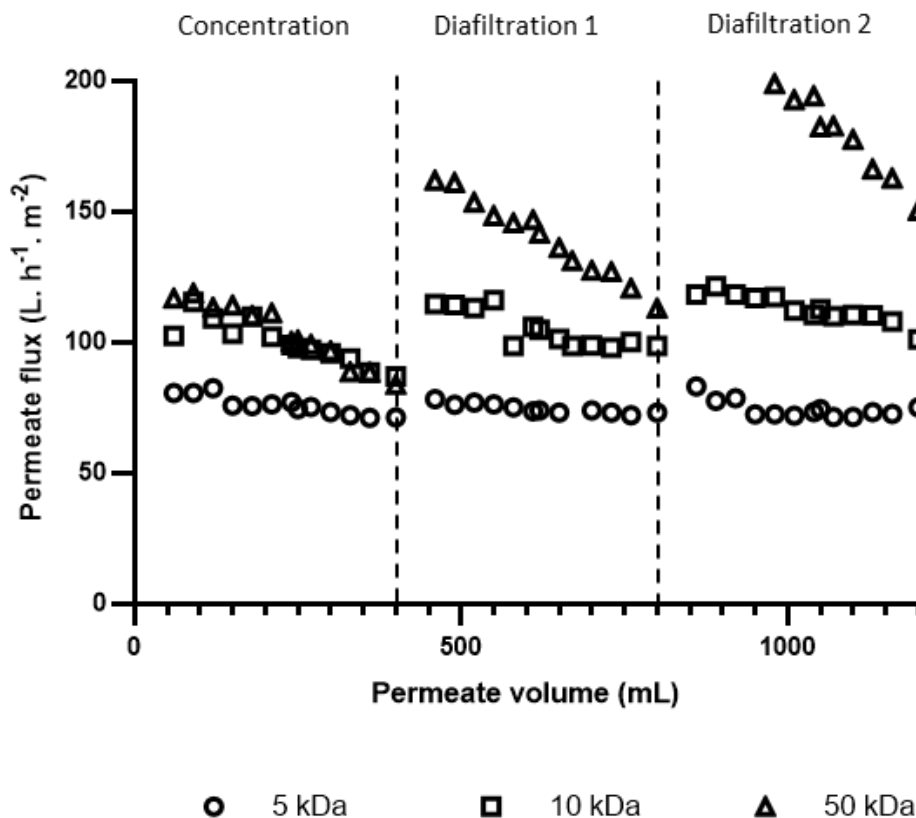


Figure 19 : Évolution du flux de perméat en ultrafiltration (triplicat) pour les eaux usées de lavage de crevettes. Conditions de fonctionnement :

III. Caractérisation du colmatage des membranes

III.1. Efficacité du nettoyage et indice de colmatage

L'indice de colmatage (IC) et l'efficacité de nettoyage (EN) des trois membranes d'ultrafiltration étudiées sont présentés dans le **Tableau 10**. Les valeurs d'IC, qui varient entre $29,51 \pm 4,43 \%$ et $47,68 \pm 1,07 \%$, témoignent d'un colmatage modéré, bien que significatif, sur l'ensemble des membranes testées. Il est à noter que la membrane de 5 kDa présente l'IC le plus faible et l'EN la plus élevée, suggérant une aptitude supérieure à résister aux phénomènes de colmatage. Cette observation est en concordance avec le comportement du flux de perméat observé lors des phases de concentration et de diafiltration. En revanche, bien que les membranes de 10 kDa et de 50 kDa présentent des tailles de pores distinctes, elles affichent des valeurs d'IC proches, indiquant des niveaux de colmatage similaires. Cette similitude est corroborée par les réductions de flux quasiment identiques observées lors de la phase initiale de concentration. Les données relatives à l'EN renforcent ces tendances de

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

récupération de flux, en particulier lors de la diafiltration. Bien que la diafiltration a permis d'atténuer partiellement le colmatage, la récupération incomplète du flux et les diminutions subséquentes témoignent de la présence d'un colmatage irréversible. La membrane de 10 kDa a montré l'efficacité de nettoyage (EN) la plus faible, ce qui signale une capacité de nettoyage réduite par rapport aux autres membranes. Cette observation s'aligne avec ses performances de flux lors de la diafiltration, caractérisé par une diminution significative comparativement à la membrane de 5 kDa. Si les membranes de 10 et 50 kDa présentent des valeurs d'IC similaires et des niveaux de colmatage comparables pendant la concentration, des différences notables émergent lors de la phase de diafiltration. La membrane de 10 kDa, malgré un flux plus faible mais plus stable lors de la diafiltration, affiche l'efficacité de nettoyage (EN) la plus faible, ce qui suggère une proportion plus importante de colmatage irréversible, entraînant une réduction permanente de sa perméabilité. Inversement, la membrane 50 kDa, caractérisée par une baisse de flux initiale plus prononcée, présente un flux plus élevé lors de la diafiltration ainsi qu'une proportion supérieure de colmatage réversible, en accord avec son efficacité de nettoyage plus élevée et une meilleure restauration de la perméabilité.

Tableau 10 : Perméabilités à l'eau, indice de colmatage et efficacité de nettoyage des membranes testées lors de l'ultrafiltration des eaux usées de lavage de crevettes.

	Membrane MWCO		
	5 kDa	10 kDa	50 kDa
L_{p0} (x 10¹⁰ m. s⁻¹. Pa⁻¹)	1,76±0,01	4,04±0,64	13,39±0,02
L_{p1} (x 10¹⁰ m. s⁻¹. Pa⁻¹)	1,24±0,80	2,09±0,59	7,69±0,42
L_{p2} (x 10¹⁰ m. s⁻¹. Pa⁻¹)	1,41±0,16	2,59±0,40	10,04±0,02
IC (%)	29,51±4,43	47,68±1,07	42,53±2,32
EN (%)	80,22±9,34	62,26±2,70	75,03±2,77

III.2. Modèle de résistance en série

La diminution du flux de perméat au cours du processus d'ultrafiltration peut être analysée à l'aide du modèle de résistances en série. Selon ce modèle, le flux de perméat (J_p) suit la loi générale de Darcy :

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (17)$$

où R_t représente la résistance totale à la filtration, qui se compose de plusieurs résistances contributives :

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

$$R_t = R_m + R_{fc} = R_m + R_{rev} + R_{irr} \quad (18)$$

Dans cette équation, R_m désigne la résistance hydraulique intrinsèque de la membrane, et R_{fc} la résistance au colmatage, composée des résistances au colmatage réversible (R_{rev}) et irréversible (R_{irr}). La résistance au colmatage réversible (R_{rev}) résulte de la polarisation de la concentration et du dépôt de solides (couche de gâteau) à la surface de la membrane. Cette résistance peut être éliminée par un simple rinçage à l'eau après l'ultrafiltration de l'effluent. En revanche, la résistance au colmatage irréversible (R_{irr}) est due au blocage des pores et à l'adsorption de matières organiques à la surface de la membrane et dans ses pores. Ce type de colmatage est plus persistant et ne peut être éliminé par un simple rinçage.

Le **Tableau 11** présente un résumé des valeurs de résistance obtenues pour chaque membrane testée en fonction de leur MWCO. Ces résistances ont été déterminées à partir des flux de perméat en régime stationnaire et des mesures de flux d'eau pure. La membrane de 5 kDa a montré la résistance totale (R_t) la plus élevée, ce qui est attendu en raison de sa structure poreuse plus compacte. Il est intéressant de noter que la résistance membranaire (R_m) représente 58,44 % de la résistance totale, suggérant que la résistance intrinsèque de la membrane est un facteur prépondérant. Cependant, un certain colmatage est également observé, comme l'indiquent les résistances réversible (R_{rev}) et irréversible (R_{irr}). Parmi les membranes évaluées, la membrane de 10 kDa se distingue par la résistance totale la plus faible. La contribution relative de la résistance membranaire a diminué à 45,53 % pour ce seuil de coupure, ce qui indique que la résistance au colmatage devient un facteur dominant. En particulier, le colmatage réversible ($R_{rev}=36,85\%$) constitue le principal contributeur au colmatage global, suggérant que des pores plus larges réduisent la résistance intrinsèque mais rendent la membrane plus sensible au dépôt d'agents colmatants. Comparée à la membrane de 5 kDa, la proportion réduite de colmatage irréversible indique que le blocage des pores profonds était moins prononcé. La membrane de 50 kDa a montré la résistance au colmatage la plus élevée (R_{fc}), avec une contribution significative de colmatage réversible (R_{rev} , 84,04 %). Cela suggère qu'une taille de pores plus grande permet un flux initial plus élevé, mais favorise la formation d'une couche de gâteau à la surface de la membrane limite considérablement les performances à long terme.

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

Tableau 11 : Résistances observées lors de l'ultrafiltration des effluents de transformation de crevettes pour les membranes testées.

MWCO (kDa)	R_t ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	R_m ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	R_{fc} ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	R_{rev} ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	R_{irr} ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	R_m/R_t (%)	R_{fc}/R_t (%)	R_{rev}/R_t (%)	R_{irr}/R_t (%)
5	9,99	5,68	4,08	1,69	2,39	58,44	41,55	17,17	24,38
10	6,77	2,97	3,70	2,51	1,19	45,53	54,47	36,85	17,62
50	8,15	0,79	7,36	6,52	0,55	9,72	90,84	84,04	6,80

Afin de mieux visualiser la répartition entre l'encrassement réversible et irréversible au sein de la résistance totale à l'encrassement (R_{fc}), la **Figure 20** illustre les rapports R_{rev}/R_{fc} et R_{irr}/R_{fc} pour les différentes membranes testées.

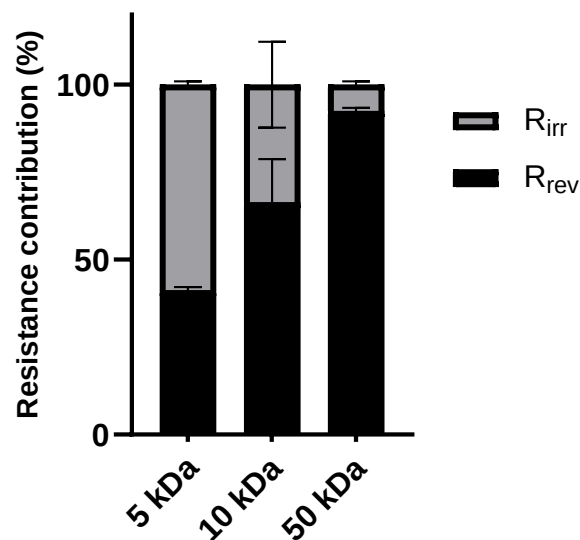


Figure 20 : Contribution des résistances réversible (R_{rev}) et irréversible (R_{irr}) à la résistance totale au colmatage (R_{fc}) pour les différentes membranes testées.

La **Figure 20** met en évidence l'influence du seuil de coupure moléculaire sur les mécanismes de colmatage des membranes d'ultrafiltration. La membrane de 5 kDa présente le taux le plus élevé de colmatage irréversible, attribué au blocage des pores et à l'adsorption de molécules organiques de faible poids moléculaire à l'intérieur de la structure membranaire (Sun et al. 2016). En revanche, la membrane de 50 kDa affiche un colmatage majoritairement réversible, résultant de la formation d'une couche de dépôt (couche de gâteau) à la surface de la membrane, un phénomène favorisé par sa plus grande taille de pores (Ho et al. 2018). La

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

membrane de 10 kDa présente un profil intermédiaire, où le colmatage réversible constitue le mécanisme dominant. Le colmatage des membranes lors de l'ultrafiltration est régi par des interactions complexes entre les caractéristiques de la membrane et la composition de l'effluent traité (Thamaraiselvan et Noel 2015). Les eaux usées issues de lavage des crevettes contiennent une diversité de composés organiques et inorganiques, notamment des protéines, des lipides, des solides en suspension et des sels. La contribution de chaque composant au colmatage dépend de sa taille moléculaire, de sa charge et de son affinité avec le matériau membranaire.

Le colmatage réversible est principalement associé à la polarisation de concentration et à l'accumulation d'une couche de gel ou de gâteau à la surface de la membrane (Mohammad et al. 2012). Les protéines, les lipides et les macromolécules colloïdales de l'effluent s'accumulent à l'interface de la membrane, formant une couche perméable mais résistante qui limite le passage du solvant. La présence de lipides et d'émulsions accentue ce phénomène en favorisant l'agrégation des particules et l'épaississement de la couche de dépôt. Comme observé, la membrane de 50 kDa, en raison de sa plus grande porosité, est la plus sujette à ce type de colmatage, avec un dépôt accru de particules et de macromolécules de grande taille à sa surface.

Le colmatage irréversible, quant à lui, résulte principalement de l'adsorption et du blocage des pores par les protéines, les lipides et les particules de petite taille (Galanakis 2015). Les protéines de faible poids moléculaire, en particulier, peuvent pénétrer dans les pores de la membrane, rendant leur élimination par simple rinçage difficile, voire impossible. Ce phénomène est accentué dans la membrane de 5 kDa, où la faible taille des pores favorise l'adsorption interne. À l'inverse, la structure poreuse moins dense de la membrane de 50 kDa limite l'adsorption interne et réduit le colmatage irréversible.

IV. Électrophorèse SDS-PAGE

La **Figure 21** illustre les profils protéiques SDS-PAGE de l'effluent initial (EULC) et des fractions issues de l'ultrafiltration à l'aide des membranes sélectionnées. Le profil protéique de l'effluent brut révèle plusieurs bandes comprises entre 15 et 100 kDa, témoignant de la présence d'une large diversité de protéines. Une similarité est observée entre les profils protéiques de l'effluent brut et des rétentats, bien que l'intensité des bandes protéiques soit

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

nettement plus marquée dans ces derniers. L'intensité des bandes suit l'ordre 5 kDa > 10 kDa > 50 kDa, indiquant que les membranes à seuil de coupure plus faible permettent une rétention plus importante des protéines. De manière significative, aucune bande protéique visible n'a été détectée dans le perméat de 5 kDa, confirmant ainsi l'efficacité de cette membrane dans la rétention des protéines. En revanche, la présence inattendue de bandes protéiques supérieures à 50 kDa dans les perméats des membranes 10 kDa et 50 kDa suggère une possible agrégation protéique favorisant le passage de macromolécules de plus grande taille. Les protéines identifiées dans les fractions EULC et UF proviennent probablement de résidus d'exosquelette, de tissus musculaires ou encore de sécrétions enzymatiques, fréquemment retrouvées dans les effluents issus de la transformation des crevettes (Forghani et al. 2021).

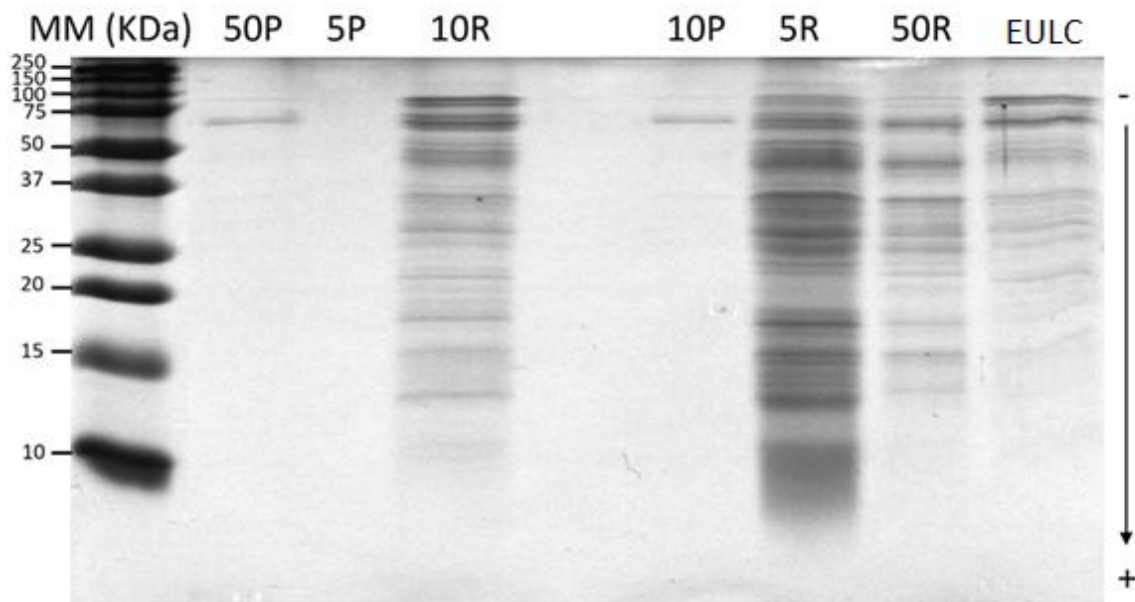


Figure 21 : Profils protéiques SDS-PAGE des eaux usées de lavage de crevettes (EULC) et des fractions d'ultrafiltration avec des MWCO de 5, 10 et 50 kDa. MM : marqueur de poids moléculaire de 10 kDa à 250 kDa, 50P : perméat de 50 kDa, 5P : perméat de 5 kDa, 10R : rétentat de 10 kDa, 10P : perméat de 10 kDa, 5R : rétentat de 5 kDa, 50R : rétentat de 50 kDa et EULC : eaux usées de lavage de crevettes.

V. Efficacité de séparation et composition du rétentat

Les performances des membranes sélectionnées pour le traitement des eaux usées industrielles ont été évaluées à travers leurs taux de rejet de paramètres clés, notamment la DCO, la turbidité, les cendres et les protéines, comme illustré à la [Figure 22](#). Toutes les membranes ont démontré un taux de rejet de turbidité >90 %, ce qui est cohérent avec les

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

performances élevées typiquement observées dans les systèmes d'ultrafiltration (UF) appliqués aux eaux usées agro-industrielles (dos Santos et al. 2016; Pasquet et al. 2023). Cependant, l'efficacité de l'élimination de la DCO a été fortement influencée par le seuil de coupure (MWCO) des membranes. Comme attendu, le taux de rejet augmente à mesure que la taille des pores de la membrane diminue (Galanakis 2015; Conidi et al. 2018). La membrane de 5 kDa a permis d'atteindre la rétention de DCO la plus élevée (91,62 %), tandis que celle de 50 kDa a affiché un rejet plus faible (77,33 %), traduisant une moindre efficacité de séparation des macromolécules organiques. Cette différence reflète la capacité des membranes à pores plus fins à piéger les composés de faible poids moléculaire, qui contribuent de manière significative à la charge organique des effluents.

Les taux de rejet des cendres étaient respectivement de 53,73 %, 38,56 % et 27,77 % pour les membranes de 5, 10 et 50 kDa. Bien que les sels aient un faible poids moléculaire et soient supposés traverser librement ces membranes, cette tendance inattendue peut être attribuée au phénomène de colmatage. En effet, la couche accumulée de matières retenues à la surface de la membrane agit comme une barrière secondaire, modifiant les caractéristiques de filtration et réduisant la taille effective des pores. Cette couche peut adsorber les ions, créant ainsi une matrice plus dense qui limite le passage des sels, comme décrit par Lin et al. (2024). Leur étude sur des effluents organiques fortement salins a démontré une rétention significative du NaCl par une membrane d'ultrafiltration colmatée, malgré un seuil de coupure théoriquement compatible avec le passage libre des sels. Par ailleurs, la structure de la couche d'encrassement varie selon la taille des pores de la membrane. Une membrane à pores plus fins entraîne un rejet initial plus élevé des macromolécules, favorisant ainsi la formation d'une couche de colmatage plus dense et compacte, ce qui impacte ultérieurement la rétention des sels. À l'inverse, les membranes à pores plus larges tendent à générer une couche de colmatage plus lâche, capable d'entraîner un certain rejet de sel, mais avec une efficacité moindre par rapport aux couches plus compactes formées sur les membranes à pores plus fins (Tong et al. 1988).

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

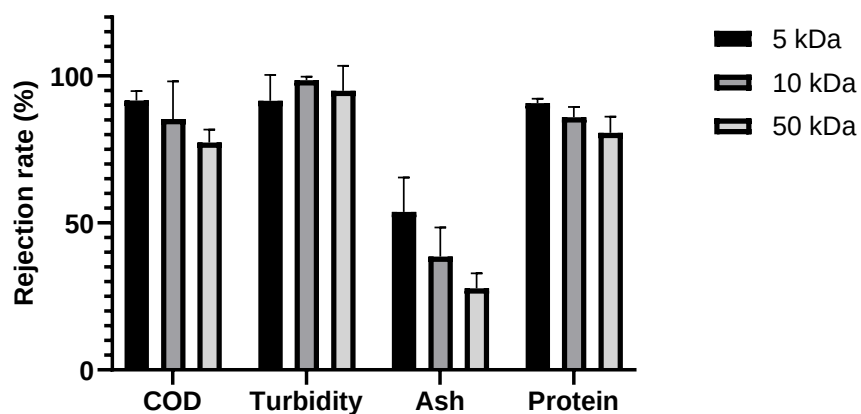


Figure 22 : Efficacité de rétention des membranes sélectionnées pour la DCO, la turbidité, les cendres et les protéines.

Les taux de rejet des protéines ont atteint respectivement de 90,8 %, 85,91 % et 80,66 % pour les membranes de 5, 10 et 50 kDa. Le taux de rétention le plus élevé observé avec la membrane de 5 kDa indique une barrière plus efficace contre le passage diffusion des protéines, en raison de la faible taille de ses pores, qui limite la perméation des macromolécules. À mesure que le seuil de coupure augmente à 10 et 50 kDa, la rétention diminue en conséquence, suggérant qu'une fraction plus importante de protéines, notamment celles de faible masse moléculaire, traverse la membrane. Ces résultats sont cohérents avec le profil protéique révélé par l'électrophorèse SDS-PAGE.

Enfin, la **Figure 23** illustre l'évolution des concentrations en protéines et en cendres sur une base sèche (%) entre l'effluent initial et les rétentats finaux après la séquence UF-DF.

Chapitre I : Récupération des protéines en vue de la valorisation d'effluents issus du conditionnement des crevettes par ultrafiltration

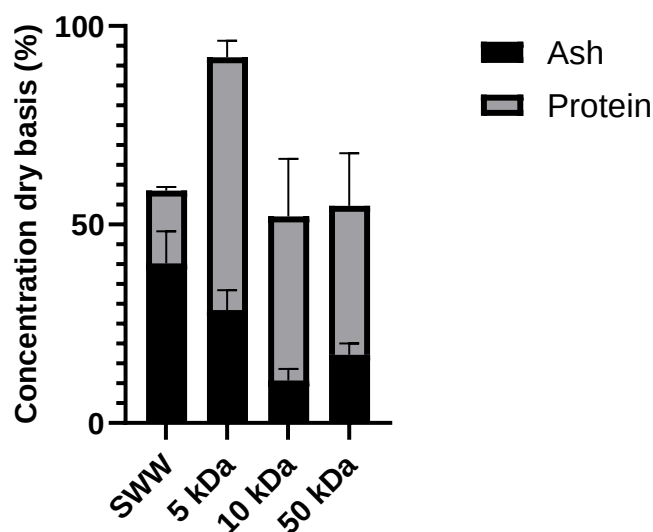


Figure 23 : Teneur en protéines et en cendres des rétentats obtenus avec les membranes testées après les étapes UF-DF.

Pour toutes les membranes testées, le procédé UF-DF a permis d'enrichir significativement la teneur en protéines du rétentat final par rapport à l'effluent initial, tout en réduisant la concentration en cendres. Ces résultats indiquent une séparation efficace des protéines vis-à-vis des autres constituants des eaux usées de lavage des crevettes. La membrane de 5 kDa a permis à la concentration protéique la plus élevée dans le rétentat (63,68 %), contre 18,27 % dans l'effluent brut, correspondant à un facteur de concentration de 3,48. Bien qu'elle ait également généré la teneur en cendres la plus importante dans le rétentat (28,45 %), celle-ci demeure inférieure à sa concentration initiale (40,23 %). À mesure que le seuil de coupure moléculaire augmente, la concentration protéique dans le rétentat diminue. Ainsi, la membrane de 10 kDa a permis d'atteindre une concentration protéique finale de 41,27 % (facteur de concentration de 2,56), tandis que la membrane de 50 kDa affiche la valeur la plus faible (37,44 %, facteur de concentration de 1,68).

Il est intéressant de noter que l'évolution de la teneur en cendres suit celle du phénomène de colmatage des membranes, en accord avec le coefficient de rejet élevé observé. En comparant les rétentats finaux à l'effluent initial, il est évident que le procédé d'UF-DF permet un enrichissement significatif en protéines tout en réduisant la teneur en cendres, en particulier avec la membrane de 5 kDa, qui se distingue par la teneur protéique la plus élevée.

VI. Conclusion

L'ensemble des résultats expérimentaux met en évidence la complexité des eaux usées issues du lavage des crevettes (EULC) ainsi que les défis majeurs liés à leur traitement. Ces eaux sont caractérisées par une turbidité importante due à la présence de particules en suspension, ainsi qu'une concentration notable en DCO et en protéines. Si la filtration sous vide constitue une première étape efficace pour réduire significativement les matières en suspension et la turbidité, elle demeure insuffisante pour satisfaire aux normes environnementales, notamment en ce qui concerne la DCO et l'azote total.

L'étude approfondie des membranes d'ultrafiltration (UF) aux seuils de coupure variés (5, 10 et 50 kDa) révèle l'impact déterminant de la taille des pores sur la perméabilité, la rétention des polluants et le phénomène de colmatage. Les membranes à pores plus larges (50 kDa) offrent un flux initial élevé, mais sont plus sensibles à un colmatage réversible important, lié à la formation d'une couche de dépôt à leur surface, entraînant une diminution plus rapide du flux. À l'inverse, la membrane à plus faible seuil de coupure (5 kDa) présente un flux initial moindre mais une meilleure stabilité à long terme, avec une proportion plus importante de colmatage réversible, mais facilement nettoyable. La membrane intermédiaire (10 kDa) offre un compromis intéressant, avec la résistance totale la plus faible et un colmatage principalement réversible, bien que son efficacité de nettoyage soit moindre comparée à celle de la membrane de 5 kDa.

Les bilans de séparation confirment l'efficacité globale du procédé UF-DF, particulièrement avec la membrane de 5 kDa, qui permet un enrichissement protéique important dans le rétentat (facteur 3,48), tout en réduisant la charge en cendres. Ces résultats confirment la pertinence de l'ultrafiltration comme procédé de valorisation des effluents de crevettes, en particulier pour la récupération des fractions protéiques et la réduction de la charge polluante.

Enfin, afin d'évaluer la transférabilité du procédé à une échelle industrielle, une deuxième phase expérimentale a été menée à l'échelle pilote, en collaboration avec la même usine de transformation de produits de la mer à Sfax (Tunisie). Cette étape a permis d'étudier la caractérisation, le prétraitement et la valorisation des effluents de lavage de crevettes et de crabes dans des conditions semi-industrielles, ouvrant ainsi la voie à une évaluation plus concrète des performances et de la faisabilité du procédé à plus grande échelle.

Article

Sustainable Protein Recovery and Wastewater Valorization in Shrimp Processing by Ultrafiltration

Samar Ltaief ^{1,2}, Aurélie Matéos ¹, Adrien Forestier ¹, Khaled Walha ²  and Loubna Firdaous ^{1,*}

- ¹ UMR Transfrontalière BioEcoAgro N° 1158, Université de Lille, INRAE, Univ. Liège, UPJV, YNCREA, Univ. Artois, Univ. Littoral Côte d'Opale, ICV-Institut Charles Viollette, F-59000 Lille, France; samar.ltaief.etu@univ-lille.fr (S.L.); aurelie.mateos@univ-artois.fr (A.M.); adrien.forestier@univ-lille.fr (A.F.)
- ² Laboratoire Sciences des Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences de Sfax, Université de Sfax, Sfax 3000, Tunisia; khaled.walha@fss.usf.tn
- * Correspondence: loubna.firdaous@univ-lille.fr

Abstract: This study investigated the use of ultrafiltration for sustainable protein recovery and the treatment of shrimp washing wastewater (SWW). Three ultrafiltration membranes with molecular weight cut-offs of 5, 10, and 50 kDa were tested using a combined ultrafiltration–diafiltration process (UF-DF). The performance of each membrane was assessed based on protein recovery efficiency, chemical oxygen demand (COD) reduction, turbidity, fouling behavior, and cleaning efficiency. The 5 kDa membrane showed superior performance, achieving over 90% protein and COD rejection and producing the highest protein-enriched retentate. It also exhibited the lowest fouling index and best cleaning recovery, confirming its suitability for protein concentration and wastewater treatment. This research highlights UF-DF as a promising, eco-efficient technology for valorizing seafood processing effluents by recovering high-value proteins and reducing environmental discharge loads.

Keywords: shrimp processing wastewater; protein recovery; ultrafiltration; wastewater valorization; seafood sustainability



Academic Editor: Remedios Yáñez

Received: 20 April 2025

Revised: 16 May 2025

Accepted: 20 May 2025

Published: 10 June 2025

Citation: Ltaief, S.; Matéos, A.; Forestier, A.; Walha, K.; Firdaous, L. Sustainable Protein Recovery and Wastewater Valorization in Shrimp Processing by Ultrafiltration. *Foods* **2025**, *14*, 2044. <https://doi.org/10.3390/foods14122044>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Despite its economic significance, the shrimp processing industry produces a lot of waste, which represents a substantial environmental challenge and results in the loss of valuable resources. These wastes can be roughly divided into two categories: solid wastes, such as heads, shells, and exoskeletons, and liquid wastes, including washing waters and process effluents [1]. Rich in proteins, chitin, and carotenoids, solid by-products have attracted increasing attention for their value-added applications such as chitosan production, animal feed, and biofertilizers [2]. However, liquid wastes remain underutilized and environmentally problematic due to their high volumes and pollutant loads [3]. Washing operations alone can consume 10 to 40 m³ of water per ton of raw shrimp, generating effluents rich in organic matter, fats, and nutrients [4]. Compared to other agro-industrial effluents, shrimp wastewater is uniquely challenging because it contains high concentrations of proteins, lipids, and carbohydrates from shrimp tissue and processing aids, as well as high levels of nitrogen and phosphorus from protein degradation and phosphate additives [5–7]. Additionally, it may contain chitin fragments and exhibit high salinity, especially in marine shrimp processing, further complicating treatment and disposal. These factors contribute to an extremely high chemical oxygen demand (COD), which depletes oxygen

in receiving waters, and high turbidity and nutrient loads that hinder photosynthesis and promote eutrophication [6–8].

Traditional biological and physicochemical treatment methods are generally used to reduce the environmental impact of seafood effluents. However, these methods often involve high costs due to necessary pretreatment and multi-stage processes. Moreover, they often fail to recover valuable biocomponents or meet strict discharge standards [9]. Recovering valuable organic matter from crustacean wastewater offers a way to reduce treatment costs while enabling waste utilization and the extraction of bioactive compounds. Indeed, seafood effluents are rich sources of high-value compounds such as proteins, essential amino acids, PUFAs, vitamins, and minerals [10–13], which have significant potential in various industries, including food, nutraceuticals, pharmaceuticals, and agriculture.

Ultrafiltration (UF) represents a promising approach for recovering these valuable molecules from seafood processing wastewater [14]. Through selective compound retention, UF is a sustainable and cost-effective technology that lowers pollution without the need for chemicals or absorbents. In addition to producing high-quality permeate that can be used again in the processing facility, this process enables the simultaneous concentration and purification of valuable components, such as proteins.

UF has been successfully used in various water treatment applications [15] and has demonstrated its effectiveness in recovering and concentrating valuable compounds from marine by-products [16]. For instance, Afonso et al. [17] used UF to treat wastewater from seafood processing, successfully recovering protein content and enabling the reuse of treated water. Previous research highlights the potential of ultrafiltration to treat shrimp processing wastewater and recover valuable biomolecules from byproducts. For example, Amado et al. [12] successfully recovered astaxanthin and bioactive peptides using a 300 kDa membrane. In another study [13], they showed that UF membranes (30–300 kDa) achieved high protein recovery rates, with the 30 kDa membrane recovering over 80% of proteins and concentrating them seven-fold. Ferjani et al. [18] reported significant COD removal (50–65%) using a cellulose acetate membrane for wastewater treatment in seafood processing. Similarly, Oliveira et al. [19] used a UF-based filtration system to reduce organic matter in surimi washing waters, successfully concentrating proteins, essential amino acids, and carotenoids for potential applications in the food industry.

To further enhance selectivity and sustainability, diafiltration (DF) can be integrated with UF. DF involves the addition of clean water to the retentate during filtration, which helps to remove smaller undesirable solutes like salts, small organics, and low-molecular-weight impurities. This results in a higher purity and concentration of target macromolecules like proteins. Importantly, by reducing the contaminant load in the final permeate and enhancing retentate quality, DF supports circular resource recovery and environmental protection [20,21]. For example, Li et al. [22] demonstrated this by effectively obtaining a protease-rich concentrate from tuna spleen extract using a UF-DF sequence with a 30 kDa membrane. Similarly, Tonon et al. [23] further illustrated the benefits of UF pretreatment for concentrating shrimp cooking water prior to enzymatic hydrolysis, resulting in a fraction rich in essential amino acids and antioxidants. However, despite growing evidence of its effectiveness in seafood processing, the combined UF-DF approach is still not explored for the treatment of shrimp washing wastewater specifically, a rich but under-exploited waste stream.

This study aims to fill this significant gap by evaluating the effectiveness of an ultrafiltration–diafiltration (UF-DF) process in recovering proteins from shrimp washing wastewater. By comparing the performance of three ultrafiltration membranes with different molecular weight cut-offs, we aim to identify the optimal MWCO for maximizing protein retention and minimizing environmental discharge loads. Special attention is given

to membrane fouling mechanisms, flux behavior, and the quality of both the permeate and retentate streams. The rationale behind this research lies in the dual objective of environmental protection and resource recovery.

2. Materials and Methods

2.1. Wastewater Samples

The wastewater samples were kindly provided by a seafood processing company located in the city of Sfax, southern Tunisia. The wastewater was collected and transported under frozen conditions to the laboratory. Upon arrival, subsamples were taken for analysis, and the remaining portions were stored at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ until further use.

2.2. Ultrafiltration–Diafiltration (UF-DF) Procedure

Ultrafiltration experiments were conducted at the laboratory scale using a LABCELL CF-1 system (Koch Membrane Systems, Stafford, UK) equipped with a flat-sheet membrane cell (75 mm diameter, effective filtration area: 28 cm^2). The setup included a 500 mL double-walled feed tank, a recirculation pump, a pressure gauge (1–10 bar), and a pressure regulation valve. A continuous flow of tap water through the tank's double wall maintained a constant feed temperature, which was monitored via an in-tank thermometer.

HyStream TangenX membranes (REPLIGEN, Waltham, MA, USA) with nominal molecular weight cut-offs (MWCOs) of 5, 10, and 50 kDa were employed. Prior to each filtration run, membranes were characterized for their pure water flux (J_{w0}) under variable transmembrane pressures (ΔP), and their initial hydraulic permeability (L_{p0}) was determined from a linear regression of J_{w0} versus ΔP using the following equation:

$$J_{w0} = L_{p0} \times \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (1)$$

where J_{w0} is the water permeation flux ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), L_{p0} is the pure water permeability ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), μ is the water viscosity ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), and R_m is the intrinsic membrane resistance (m^{-1}).

Ultrafiltration–diafiltration tests were conducted in the concentration mode at a constant transmembrane pressure of 2 bar, with a crossflow velocity of $1.7\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and a temperature of $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Starting with 500 mL of feed, ultrafiltration proceeded until a volume reduction factor (VRF) of 5 was reached. This was followed by diafiltration, during which the retentate was diluted with four diavolumes (DVs) of deionized water and reconcentrated to the same VRF. One diavolume (DV) corresponds to the volume of deionized water added to the retentate during diafiltration that is equal to the initial volume of the retentate before dilution. This UF-DF sequence was repeated once, yielding two complete diafiltration cycles. Samples of permeates and retentates were collected at each step for pH and conductivity measurements and stored at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ for further analyses.

After each UF-DF sequence, the system was emptied, and membrane cleaning was performed to restore flux performance. A preliminary rinsing phase using distilled water was conducted for 10 min at 2 bar and $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, during which the retentate stream was discarded to avoid redeposition of foulants. Post-rinse water permeability (L_{p1}) was then measured.

To fully recover the membrane's initial performance, a chemical cleaning step followed: a 0.02 M NaOH solution containing 3 mL of 3.6% NaClO was recirculated (500 mL) at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 90 min under 2 bar. Final rinsing with deionized water continued until a neutral pH

was achieved. Final membrane permeability (L_{p2}) was assessed, and the cleaning efficiency (CE) and fouling index (FI) were calculated as follows:

$$CE = \left(\frac{L_{p2}}{L_{p0}} \right) \times 100 \quad (2)$$

where L_{p2} is the water permeability after cleaning ($\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) and L_{p0} is the water permeability of the new membrane ($\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). The fouling index (FI) was also assessed by comparing the water permeation flux before and after the ultrafiltration:

$$FI = \left(1 - \frac{L_{p1}}{L_{p0}} \right) \times 100 \quad (3)$$

where L_{p1} is the water permeation flux after ultrafiltration ($\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

All ultrafiltration experiments were performed in triplicate using new membranes for each replicate. Results are reported as mean $\pm$ standard deviation. While no analysis of variance (ANOVA) was conducted, trends across replicates were consistent.

2.3. Analytical Methods

2.3.1. pH, Conductivity, and Turbidity Measurements

All measuring devices were calibrated according to the manufacturers' instructions before each use. pH, conductivity, and turbidity were measured using a Mettler Toledo FE20 pH meter, a Mettler Toledo F30 conductivity meter, and a HANNA HI98317 turbidity meter, respectively.

2.3.2. Dry Matter and Ash Content

The dry matter content was determined by oven-drying the samples at 105 °C until a constant weight was achieved. The ash content was determined by first drying the samples in a ceramic crucible at 105 °C for three hours and then heating them overnight in a muffle furnace at 550 °C. The crucible was then cooled in a desiccator at room temperature for 30 min before weighing.

2.3.3. Chemical Oxygen Demand

COD was measured in feed and permeate samples to evaluate the organic load in the shrimp washing wastewater before and after treatment. This parameter is crucial for assessing how well the ultrafiltration–diafiltration process reduces environmental pollution. Samples underwent chemical digestion at 150 °C for 90 min using a Stuart SBH200D/3 block heater. COD was determined by measuring absorbance at 565 nm with a WTWTM photoLabTM spectrophotometer (WTWTM, Paris, France).

2.3.4. Protein Concentration

Protein concentration was determined using a Bicinchoninic Acid (BCA) Protein Assay Kit, using bovine serum albumin (BSA) as a standard. Briefly, 25 μL of each sample was mixed with 200 μL of working reagent in a 96-well microplate. The plate was covered and incubated at 37 °C for 30 min. After cooling to room temperature, absorbance was measured at 562 nm using a SpectraMax[®] ABS Plus microplate reader. A standard curve was prepared using BSA concentrations ranging from 0.062 to 2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($R^2 = 0.9964$). Samples with absorbance values above 2 were diluted and re-analyzed. All analyses were performed in triplicate on feed, concentrate, and permeate samples. Average values are given.

2.4. SDS-PAGE Electrophoresis

The protein fractions contained in initial washing waters, retentates, and permeates obtained by UF-DF were characterized by polyacrylamide gel electrophoresis in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS-PAGE). Electrophoresis was carried out following the method defined by Laemmli (1970) [24] with slight modifications.

The SDS-PAGE resolving gel was a 15% (*w/v*) polyacrylamide gel containing 375 mM of Tris-HCl buffer at pH 8.8 and 0.1% (*w/v*) SDS. The stacking gel was composed of 4% (*w/v*) polyacrylamide with 125mM Tris-HCl buffer at pH 6.8 and 0.1% (*w/v*) SDS.

According to the BCA protein assay kit's protein concentration results, all samples had a low protein content ($<2 \mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$). As a result, all samples were half-diluted using 125 mM Tris-HCl buffer, pH 6.8, containing 0.2% (*w/v*) SDS, 5% (*v/v*) β -mercaptoethanol, 10% (*v/v*) glycerol, and 0.01% (*w/v*) bromophenol blue (100 μL of sample with 100 μL of buffer). Each sample was loaded into the gel with a volume of 15 μL after being heated for 10 min at 95 °C. Separation was performed at a constant voltage of 120 V for 60 min using the Mini-Protean II system (BioRad Laboratories, Hercules, CA, USA). The gels were subjected to overnight staining with InstantBlue™ (Expedeon, Cambridgeshire, UK) and subsequently washed with distilled water until the background color vanished. As a molecular weight standard, a Precision Plus Protein Dual Color Standard (BioRad Laboratories, Hercules, CA, USA) (10–250 kDa) was used. The SDS-PAGE gels were then scanned with a Bio-Rad Gelloc-calibrated densitometer (Hercules, CA, USA).

3. Results and Discussion

3.1. Shrimp Washing Wastewater (SWW) Characterization

Shrimp washing wastewater samples before and after vacuum filtration were first characterized in terms of conductivity, ash, turbidity, COD, and protein content (Table 1). All measurements were performed in triplicate, and values are expressed as mean $\pm$ standard deviation. In general, the SWW exhibited a cloudy yellowish–orange appearance, attributed to the presence of astaxanthin, with visible suspended particles, resulting in a high turbidity of approximately 593 NTU. As shown in Table 1, the SWW was characterized by high organic content, as evidenced by its COD and protein content, along with significant dissolved and suspended solids loading, as indicated by its conductivity, turbidity, and dry matter content. The pH value of the SWW (8.2 ± 0.2) revealed a slightly alkaline character, consistent with typical seafood wastewater [25].

Compared with previously reported values for seafood cooking juices [13–26], surimi wastewater [19], and fish processing wastewater [27,28], the SWW in this study had a lower protein content and relatively higher COD. According to Walha et al. [29], the composition of wastewater can vary significantly depending on factors such as product/water ratio, species processed, and treatment time. The low protein concentration observed in the present study could be attributed to the low shrimp/water ratio used. Furthermore, the conductivity and turbidity values recorded for the SWW were significantly higher than the values reported for fish processing wastewater (93.5 NTU and 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively [27]).

Vacuum filtration was used to remove suspended matter, resulting in a 93% SWW wastewater turbidity and a slight reduction in conductivity (4%), total solids (6%), ash content (16%), and crude protein content (12%). However, it is important to note that COD and total nitrogen concentrations remained significantly elevated, exceeding the permissible discharge limits.

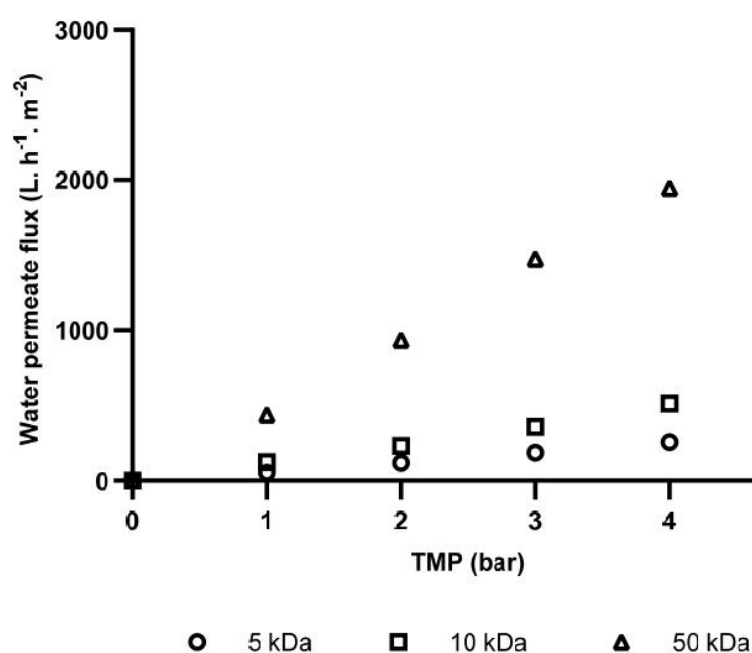
Table 1. Main characteristics of shrimp washing wastewater and guidelines for the discharge of wastewaters from fish processing in Tunisia and the EU.

Parameter	Initial SWW	SWW After Vacuum Filtration	Tunisia	European Union [30]
pH	7.82 ± 0.1	7.79 ± 0.12	6.5–9	5.5–8.5
Conductivity (µS/cm)	6638 ± 125	6386 ± 175.25	5000	n.e
Turbidity (NTU)	593 ± 15.70	43 ± 9.25	n.e	n.e
Dry matter (%)	0.828 ± 0.050	0.78 ± 0.07	n.e	n.e
Ash (%)	0.379 ± 0.017	0.32 ± 0.02	n.e	n.e
COD (mg·L ⁻¹)	4624 ± 54.77	4272 ± 81.32	1000	110
TN (mg·L ⁻¹)	719 ± 25.94	619 ± 73.07	100	25
Crude protein (g·L ⁻¹)	1.686 ± 0.080	1.48 ± 0.05	n.e	n.e

n.e: Not established.

3.2. Water Membrane Permeability and Flux Evolution During UF-DF

Before the shrimp washing wastewater was subjected to the ultrafiltration–diafiltration process, selected membranes were characterized for their water permeability with distilled water to determine intrinsic membrane resistance and restoration of initial flux after cleaning. The results are shown in Figure 1.

**Figure 1.** Water permeate fluxes through the tested ultrafiltration membranes for different TMP at 20 °C.

As expected, in the absence of fouling, water flux showed a linear relationship with transmembrane pressure over the tested range (1–5 bar), suggesting that flux was solely governed by membrane resistance. Furthermore, membranes with larger molecular weight cut-offs exhibited higher water fluxes. Specifically, at a working TMP of 2 bar (the pressure used during the SWW ultrafiltration–diafiltration), the 5, 10, and 50 kDa membranes showed fluxes of 118, 232, and 948 L·h⁻¹·m⁻², respectively. This observation is consistent with the Hagen–Poiseuille equation, which predicts a direct relationship between pore size and permeate flux, assuming consistent pore structure and distribution [31].

Figure 2 illustrates the evolution of permeate flux as a function of permeate volume collected during the ultrafiltration–diafiltration of the SWW using 5, 10, and 50 kDa membranes. During the initial concentration, total permeate flux decreases of 11.6%, 15.2%, and 28% were recorded for the 5, 10, and 50 kDa membranes, respectively. This flux reduction is consistent with previous studies on various food processing wastewaters, including seafood wastewater [32], poultry [33], and olive oil processing wastewater [34]. Such declines are primarily due to membrane fouling, which is caused by the accumulation and adsorption of foulants on and within the membrane pores, as well as concentration polarization, where the accumulation of solutes near the membrane surface hinders performance [35].

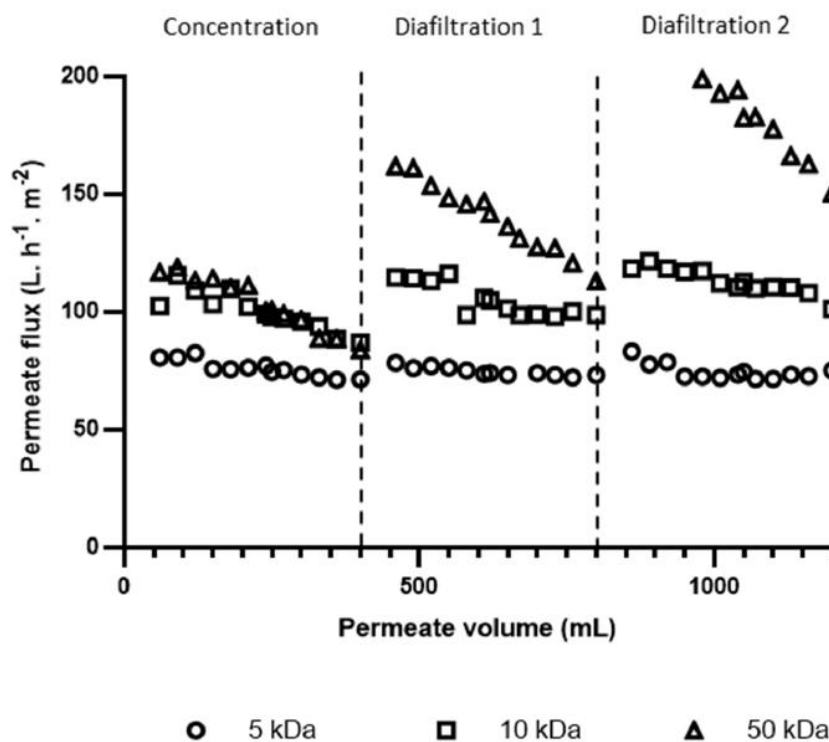


Figure 2. Ultrafiltration permeate flux evolution during treatment of shrimp washing wastewaters using 5, 10, and 50 kDa membranes. Data represent triplicate measurements ($n = 3$). Operating conditions: $\Delta P = 2$ bar, $T = 20$ °C, $v = 1.7$ m·s^{−1}.

As expected, the 50 kDa membrane, with its larger MWCO, exhibited the highest initial flux ($118 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) due to its larger pore size. Interestingly, despite significant differences in their initial water permeability, the 10 and 50 kDa membranes achieved similar final permeate fluxes ($87 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), exceeding the values reported in some fish processing wastewater treatment studies [32,36]. However, this final permeate flux is comparable to the $83.1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ reported for shrimp wastewater treatment using an ultrafiltration membrane [23]. The 5 kDa membrane with the lowest MWCO, showed the lowest final flux ($71 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

The largest decrease in permeate flux observed for the 50 kDa membrane was likely due to its higher permeability, which led to increased convective transport and, as a result, greater accumulation of foulants on the membrane surface. Additionally, larger pores were more susceptible to internal fouling by smaller components in the SWW, further increasing flow resistance. In contrast, the smaller pore size of the 5 kDa membrane provided a lower initial flux but more stable performance [36]. The 10 kDa membrane showed intermediate behavior, suggesting a balance between permeability and fouling resistance. These results

highlight the complex interplay of factors that influence ultrafiltration performance beyond simple pore size.

The diafiltration step restored permeate flux for all membranes, highlighting the presence of reversible fouling that could be mitigated by dilution. However, as diafiltration 1 progressed, the permeate flux decreased again, albeit more slowly than in the initial concentration phase. This decrease was more pronounced for membranes with larger pore sizes. Specifically, during the first diafiltration (DF1), the total flux decreases were 6.7%, 14.0%, and 30.2% for the 5, 10, and 50 kDa membranes, respectively. A similar trend in flux decline was observed during the second diafiltration, with an overall decline of 9.7%, 14.6%, and 26.5% for the respective membranes. This secondary decline suggests that some degree of irreversible fouling also occurred during diafiltration, possibly due to pore constriction or adsorption of foulants within the membrane structure. This finding is consistent with previous studies demonstrating the limited impact of diafiltration on irreversible fouling [37]. For instance, a recent study found an overall flux reduction of 43.11% during the first diafiltration of mealworm protein concentrate, a value significantly higher than the reductions observed in our study (6.7–30.2%) [38]. The 5 kDa membrane consistently showed the lowest flux decline throughout both diafiltration steps.

Interestingly, despite its initial susceptibility to fouling, the 50 kDa membrane achieved higher permeate fluxes than the 10 kDa membrane during both diafiltration stages, in contrast to the concentration phase, where their fluxes were comparable. This suggests that the fouling in the 50 kDa membrane was predominantly reversible.

3.3. Membrane Fouling

3.3.1. Fouling Index and Cleaning Efficiency

The fouling index (FI) and cleaning efficiency (CE) of the three ultrafiltration membranes under investigation are presented in Table 2. The FI values, which ranged from $29.51 \pm 4.43\%$ to $47.68 \pm 1.07\%$, indicate a moderate fouling level across all membranes. The 5 kDa membrane showed the lowest FI and highest CE, indicating improved fouling resistance. This pattern is consistent with the permeate flux behavior observed during both the concentration and diafiltration phases. The 10 and 50 kDa membranes, despite their differing pore sizes, exhibited similar FI values, suggesting comparable fouling levels. This observation is supported by their similar flux reductions in the initial concentration stage. The CE data further corroborate the flux recovery trends observed during diafiltration. While diafiltration effectively reduced some fouling, the incomplete flux recovery and subsequent declines indicated the presence of irreversible fouling. The 10 kDa membrane exhibited the lowest cleaning efficiency (CE), indicating a reduced cleanability compared to other membranes. This observation is consistent with its flux performance during diafiltration, which demonstrated a significant decrease relative to the 5 kDa membrane. Although the 10 and 50 kDa membranes displayed similar fouling index (FI) values and comparable fouling levels during concentration, notable differences emerged in the diafiltration phase. The 10 kDa membrane, despite achieving a lower but more stable flux during diafiltration, exhibited the lowest CE, suggesting a higher proportion of irreversible fouling that resulted in sustained reduced permeability. In contrast, the 50 kDa membrane, which demonstrated a greater initial flux decline, exhibited higher flux during diafiltration and a larger proportion of reversible fouling, consistent with its higher CE and improved permeability recovery.

Table 2. Water permeabilities, fouling index, and cleaning efficiency of membranes tested in the ultrafiltration of SWW.

	Membrane MWCO		
	5 kDa	10 kDa	50 kDa
$L_{p0} (\times 10^{10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	1.76 ± 0.01	4.04 ± 0.64	13.39 ± 0.02
$L_{p1} (\times 10^{10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	1.24 ± 0.80	2.09 ± 0.59	7.69 ± 0.42
$L_{p2} (\times 10^{10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	1.41 ± 0.16	2.59 ± 0.40	10.04 ± 0.02
FI (%)	29.51 ± 4.43	47.68 ± 1.07	42.53 ± 2.32
CE (%)	80.22 ± 9.34	62.26 ± 2.70	75.03 ± 2.77

3.3.2. Analysis of Resistances

The decline in permeate flux during an ultrafiltration process can be analyzed using the resistances-in-series model. According to this model, the permeate flux (J_p) follows the general Darcy law:

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (4)$$

where R_t represents the total resistance to filtration and is composed of several contributing resistances:

$$R_t = R_m + R_{fc} = R_m + R_{rev} + R_{irr} \quad (5)$$

where R_m is the inherent hydraulic resistance of a clean membrane, and R_{fc} is the fouling resistance, which consists of external (R_{rev}) and internal (R_{irr}) fouling resistances. The reversible fouling resistance (R_{rev}) arises from concentration polarization and the deposition of solids (cake layer) on the membrane surface. It can be removed through water rinsing after the ultrafiltration of the effluent. Conversely, the irreversible fouling resistance (R_{irr}) is attributed to pore blocking and the adsorption of organic and particulate matter onto the membrane surface and within its pores. This form of fouling is more persistent and cannot be eliminated by simple water rinsing.

Table 3 summarizes the resistance values obtained for each MWCO tested membrane. These resistances were determined using steady-state permeate fluxes and pure water flux measurements.

Table 3. Resistances during UF of shrimp processing effluents for the tested membranes.

MWCO (kDa)	$R_t (\times 10^{12} \text{ m}^{-1})$	$R_m (\times 10^{12} \text{ m}^{-1})$	$R_{fc} (\times 10^{12} \text{ m}^{-1})$	$R_{rev} (\times 10^{12} \text{ m}^{-1})$	$R_{irr} (\times 10^{12} \text{ m}^{-1})$	R_m/R_t (%)	R_{fc}/R_t (%)	R_{rev}/R_t (%)	R_{irr}/R_t (%)
5	9.99	5.68	4.08	1.69	2.39	58.44	41.55	17.17	24.38
10	6.77	2.97	3.70	2.51	1.19	45.53	54.47	36.85	17.62
50	8.15	0.79	7.36	6.52	0.55	9.72	90.84	84.04	6.80

The 5 kDa membrane exhibited the highest total resistance (R_t), which was expected due to its tighter pore structure. Interestingly, membrane resistance (R_m) accounted for 58.44% of the total resistance, suggesting that intrinsic structural resistance was a key factor. However, fouling was also present, as indicated by the reversible (R_{rev}) and irreversible (R_{irr}) resistance components. Among the tested membranes, the 10 kDa membrane showed the lowest total resistance. Membrane resistance's contribution decreased to 45.53% with this MWCO, meaning that fouling resistance became the dominant factor. In particular, reversible fouling ($R_{rev} = 36.85\%$) was the major contributor to the overall fouling, suggesting that while larger pores reduce intrinsic resistance, they become more susceptible to the deposition of foulants on the membrane surface. In comparison to the 5 kDa mem-

brane, the reduced percentage of irreversible fouling suggests that deep pore blocking was less important.

The 50 kDa membrane had the highest fouling resistance (R_{fc}), with reversible fouling (R_{rev}) resistance making a substantial contribution (84.04%). This suggests that even though the larger pore size allows for a higher initial flux, a cake layer forms on the membrane surface as a result.

To further illustrate the distribution of reversible and irreversible fouling within the total fouling resistance (R_{fc}), Figure 3 presents the ratio of R_{rev}/R_{fc} and R_{irr}/R_{fc} for the different membranes.

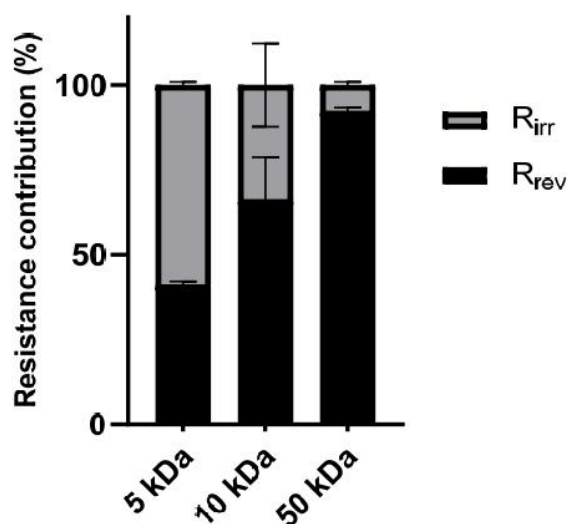


Figure 3. Contribution of R_{rev} and R_{irr} to the total fouling resistance (R_{fc}) for the different tested membranes.

Figure 3 illustrates the impact of the molecular weight cut-off on fouling behavior. The highest percentage of irreversible fouling was seen in the 5 kDa membrane as a result of pore blockage and the adsorption of smaller organic molecules inside the membrane pores [39]. On the other hand, the 50 kDa membrane showed a higher percentage of reversible fouling, which was caused by the cake layer that formed on the membrane surface as a result of its larger pore size [40]. The predominant mechanism in the intermediate fouling profile of the 10 kDa membrane was reversible fouling.

Complex interactions between the membrane and effluent constituents control membrane fouling in ultrafiltration [41]. Proteins, lipids, suspended solids, and salts are among the various organic and inorganic components found in shrimp processing wastewater. Depending on the molecular size, charge, and affinity for the membrane material, each component contributes differently to the development of fouling.

Reversible fouling mainly arises from concentration polarization and the development of a gel or cake layer on the membrane surface [42]. Proteins, lipids, and colloidal macromolecules in the effluent build up at the membrane interface to create a permeable but resistant layer that prevents solvent transfer. Lipids and emulsions can make reversible fouling worse by promoting particle aggregation and the development of a thicker cake layer. As observed, the 50 kDa membrane, with its larger pores, was most susceptible to reversible fouling due to increased surface deposition of larger particles and macromolecules.

Irreversible fouling results from the adsorption of lipids, proteins, and smaller particles and pore blockage [43]. Low-molecular-weight proteins in particular can get into membrane pores, making it difficult to rinse them out. This phenomenon was most pronounced in the 5 kDa membrane because the smaller pore size promoted internal fouling. On the

other hand, the 50 kDa membrane's larger pore structure reduced internal adsorption and resulted in less irreversible fouling.

3.4. Fractions Characterization: SDS-PAGE Protein Profiles

Figure 4 shows the SDS-PAGE protein profiles of the SWW (initial effluent) and the ultrafiltration fractions with the selected membranes. The protein profile of the SWW displayed multiple bands ranging from 15 to 100 kDa, indicating the presence of a diverse range of proteins. A similar protein profile was observed for the initial SWW and the retentates. However, the bands were more intense for the retentates compared to the initial SWW. The intensity of the protein bands in the retentates followed the order of 5 kDa > 10 kDa > 50 kDa, demonstrating that membranes with lower MWCOs retained a higher concentration of proteins. Notably, no visible bands were detected in the 5 kDa permeate, confirming the effective retention of proteins by this membrane. However, for the 10 kDa and 50 kDa permeates, the presence of unexpected protein bands larger than 50 kDa suggests a potential protein aggregation allowing larger proteins to pass through. Proteins found in the SWW and UF fractions were probably derived from exoskeletal remnants, muscle tissue, or enzymatic secretions, all of which are frequently found in effluents from shrimp processing [44].

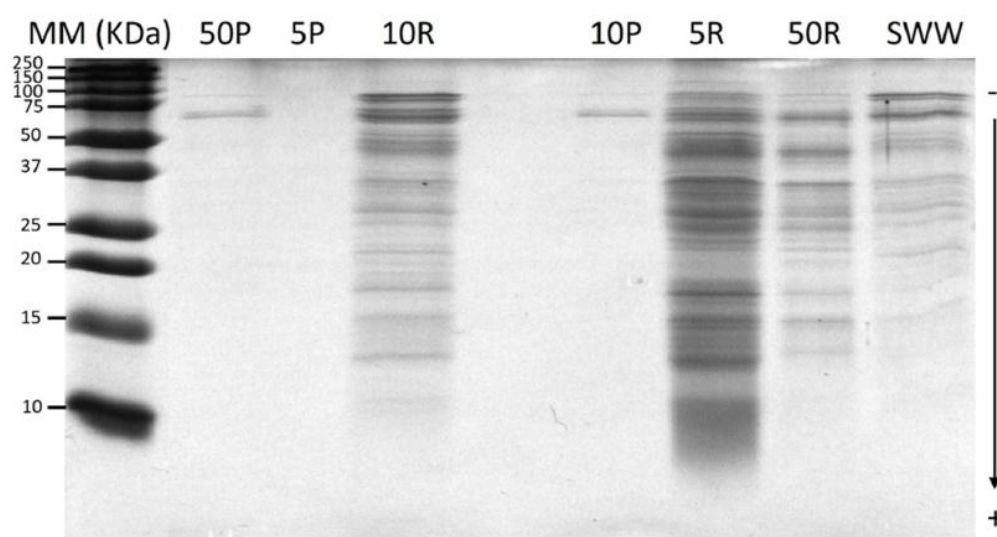


Figure 4. SDS-PAGE protein profiles of SWW and ultrafiltration fractions with 5, 10, and 50 kDa MWCOs. MM: molecular weight marker from 10 kDa to 250kDa, 50P: 50 kDa permeate, 5P: 5 kDa permeate, 10R: 10 kDa retentate, 10P: 10 kDa permeate, 5R: 5 kDa retentate, 50R: 50 kDa retentate, and SWW: shrimp washing wastewater.

3.5. Solute Rejection and Retentate Composition

The performance of the selected membranes in treating SWW was evaluated based on the rejection rates of key parameters, including COD, turbidity, ash, and protein, as shown in Figure 5.

All membranes showed turbidity rejection exceeding 90%. These high percentages are explained by the fact that the majority of the turbidity-causing solids were larger than the pores of the membranes, which is consistent with the high turbidity retention typically observed in ultrafiltration membranes used to treat agro-industrial wastewaters [45,46]. However, the COD removal efficiency was impacted by the nominal molecular weight cut-off. As expected, the rejection rate generally increased as the MWCO decreased [44–48]. The 5 kDa membrane achieved the highest COD rejection (91.62%), while the 50 kDa membrane exhibited a lower rejection (77.33%), indicating reduced separation efficiency for

larger organic molecules. This difference in COD rejection reflects the ability of the smaller-pore-size membrane to retain lower-molecular-weight organic compounds contributing to COD. It is worth noting that the final permeate COD concentrations for the 5 kDa, 10 kDa, and 50 kDa membranes were, respectively, 189.00 ± 69.64 mg/L, 357.54 ± 104.95 mg/L, and 1129.28 ± 14.27 mg/L. These findings suggest the suitability of 5 kDa and 10 kDa membranes for SWW treatment, as they generated permeates with COD levels significantly below the generally accepted safe direct discharge limit of 1000 mg/L in Tunisia. On the other hand, the COD concentration in the permeate of the 50 kDa membrane exceeded this cutoff.

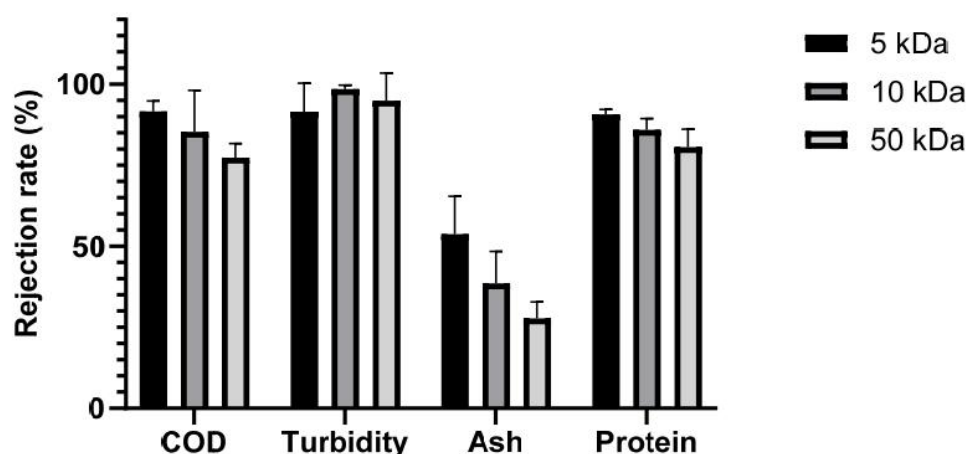


Figure 5. Retention of selected membranes towards chemical oxygen demand (COD), turbidity, ash and protein.

The rejection rates for ash were 53.73%, 38.56%, and 27.77% for the 5, 10, and 50 kDa membranes, respectively. Given that salts have a low molecular weight, this trend seems counterintuitive. This unexpected trend can be explained by membrane fouling. Indeed, by acting as a secondary membrane, the accumulating layer of rejected material on the membrane surface can change the rejection characteristics and effective pore size. This fouling layer can adsorb ions, effectively creating a denser barrier that hinders the passage of salts, as described by Lin et al. [48]. In their study of high-saline organic wastewater, they observed retention of NaCl by a fouled UF membrane despite the fact that the membrane's MWCO should theoretically permit free passage of the salt. Additionally, the membrane pore size can affect the fouling layer's composition. Due to the higher initial rejection of larger molecules, which, in turn, affects the subsequent rejection of smaller components like salts, smaller-pore-size membranes may create a denser, more compact fouling layer [49]. On the other hand, a looser fouling layer may form on larger-pore-size membranes that, while still contributing to some salt rejection, is less effective than the denser layers formed on smaller-pore-size membranes.

The rejection rates of protein were 90.8%, 85.91%, and 80.66% for the 5, 10, and 50 kDa membranes, respectively. The highest rejection rate observed with the 5 kDa membrane indicates its superior ability to retain proteins due to its smaller pore size, which restricts the passage of larger protein molecules. As the MWCO increased to 10 and 50 kDa, the rejection rates decreased correspondingly, implying that more proteins, particularly those with lower molecular weights, were able to pass through the membrane [50]. These findings are consistent with the SDS-PAGE protein profile of SWW, which revealed the presence of proteins ranging from 15 to 100 kDa.

Figure 6 presents the dry-basis concentration (%) of protein and ash in the initial SWW and the final retentates after the UF-DF sequence.

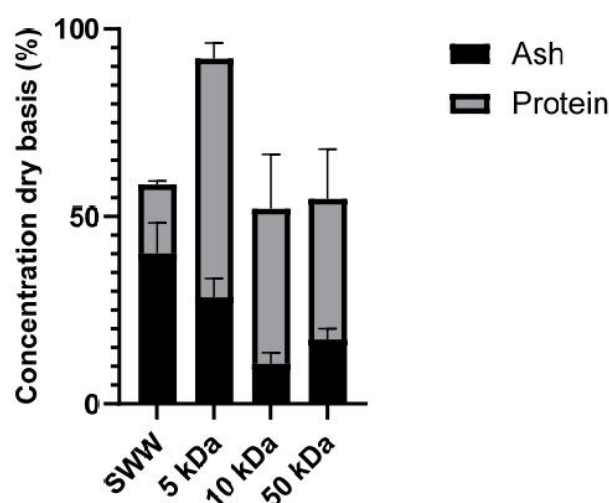


Figure 6. Protein and ash composition of the retentate fractions with the tested membranes at the end of the UF-DF steps.

For all tested membranes, the UF-DF process increased the protein content of the final retentate compared to the initial SWW, with a corresponding decrease in ash content. This indicates that the UF-DF process effectively separated protein from other components present in the SWW.

The 5 kDa membrane achieved the highest protein concentration in the retentate (63.68%), compared to 18.27% in the initial SWW, representing a concentration factor of 3.48. While this membrane also resulted in the highest ash concentration in the retentate (28.45%), this value remained lower than the initial SWW concentration (40.23%). With increasing MWCO, the protein concentration in the final retentate decreased. The 10 kDa membrane exhibited a final retentate protein concentration of 41.27%, corresponding to a concentration factor of 2.56, and the 50 kDa membrane achieved the lowest concentration in the retentate of 37.44%, corresponding to a concentration factor of 1.68. Interestingly, the ash content followed the same trend as the membrane fouling. This aligns with the high rejection coefficient.

Comparing these retentates to the initial SWW, the UF process demonstrated a significant enrichment of protein while reducing the ash content, particularly for the 5 kDa membrane, which provided the highest protein purity.

4. Conclusions

This study demonstrated the effectiveness of ultrafiltration–diafiltration (UF-DF) for treating shrimp washing wastewater (SWW) and recovering high-value proteins. Among the membranes tested (5, 10, and 50 kDa), the 5 kDa membrane showed the best overall performance, achieving over 90% protein retention and COD rejection, along with the highest protein concentration in the retentate (63.7% on a dry basis). Additionally, it demonstrated superior operational stability, the lowest fouling index, and the highest cleaning efficiency, making it a promising option for sustainable wastewater valorization.

These findings demonstrate that UF-DF is an environmentally friendly approach to simultaneously reduce environmental discharge and recover valuable biocomponents from seafood processing effluents. Future research should focus on scaling-up the process, evaluating the functional properties of the recovered proteins, and conducting comprehensive techno-economic and life cycle assessments to support industrial implementation.

Author Contributions: S.L.: Conceptualization, Investigation, Data curation, Formal analysis, Visualization, Writing—original draft. A.M.: Conceptualization, Supervision, Writing—review and editing. A.F.: Conceptualization, Writing—review and editing. K.W.: Conceptualization, Resources, Funding acquisition, Supervision, Writing—review and editing. L.F.: Conceptualization, Resources, Funding acquisition, Project administration, Supervision, Visualization, Validation, Writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the PHC Utique program of the French Ministry of Foreign Affairs and Ministry of Higher Education and Research and the Tunisian Ministry of Higher Education and Scientific Research in the CMCU project number 20G1118.

Data Availability Statement: The original contributions presented in the study are included in the article, further inquiries can be directed to the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- Cooney, R.; de Sousa, D.B.; Fernández-Ríos, A.; Mellett, S.; Rowan, N.; Morse, A.P.; Hayes, M.; Laso, J.; Regueiro, L.; Wan, A.H.L.; et al. A Circular Economy Framework for Seafood Waste Valorisation to Meet Challenges and Opportunities for Intensive Production and Sustainability. *J. Clean. Prod.* **2023**, *392*, 136283. [\[CrossRef\]](#)
- Saravanan, A.; Kumar, P.S.; Yuvaraj, D.; Jeevanantham, S.; Aishwaria, P.; Gnanasri, P.B.; Gopinath, M.; Rangasamy, G. A Review on Extraction of Polysaccharides from Crustacean Wastes and Their Environmental Applications. *Environ. Res.* **2023**, *221*, 115306. [\[CrossRef\]](#)
- Rashidi, S.; Moghaddam, A.H. Investigation and Optimization of Anaerobic System for Treatment of Seafood Processing Wastewater. *Chem. Pap.* **2021**, *75*, 4649–4660. [\[CrossRef\]](#)
- Arvanitoyannis, I.S.; Kassaveti, A. Fish Industry Waste: Treatments, Environmental Impacts, Current and Potential Uses. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2008**, *43*, 726–745. [\[CrossRef\]](#)
- Akhila, D.S.; Ashwath, P.; Manjunatha, K.G.; Akshay, S.D.; Reddy Surasani, V.K.; Sofi, F.R.; Saba, K.; Dara, P.K.; Ozogul, Y.; Ozogul, F. Seafood Processing Waste as a Source of Functional Components: Extraction and Applications for Various Food and Non-Food Systems. *Trends Food Sci. Technol.* **2024**, *145*, 104348. [\[CrossRef\]](#)
- Alkaya, E.; Demirer, G.N. Minimizing and Adding Value to Seafood Processing Wastes. *Food Bioprod. Process.* **2016**, *100*, 195–202. [\[CrossRef\]](#)
- Islam, M.S.; Khan, S.; Tanaka, M. Waste Loading in Shrimp and Fish Processing Effluents: Potential Source of Hazards to the Coastal and Nearshore Environments. *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 103–110. [\[CrossRef\]](#)
- Thériault, M.-H.; Courtenay, S.C.; Munkittrick, K.R.; Chiasson, A.G. The Effect of Seafood Processing Plant Effluent on Sentinel Fish Species in Coastal Waters of the Southern Gulf of St. Lawrence, New Brunswick. *Water Qual. Res. J.* **2007**, *42*, 172–183. [\[CrossRef\]](#)
- Pérez-Santín, E.; Calvo, M.M.; López-Caballero, M.E.; Montero, P.; Gómez-Guillén, M.C. Compositional Properties and Bioactive Potential of Waste Material from Shrimp Cooking Juice. *LWT—Food Sci. Technol.* **2013**, *54*, 87–94. [\[CrossRef\]](#)
- Ozogul, F.; Cagali, M.; Šimat, V.; Ozogul, Y.; Tkaczewska, J.; Hassoun, A.; Kaddour, A.A.; Kuley, E.; Rathod, N.B.; Phadke, G.G. Recent Developments in Valorisation of Bioactive Ingredients in Discard/Seafood Processing by-Products. *Trends Food Sci. Technol.* **2021**, *116*, 559–582. [\[CrossRef\]](#)
- Jarrault, C.; Dornier, M.; Labatut, M.-L.; Giampaoli, P.; Lameloise, M.-L. Coupling Nanofiltration and Osmotic Evaporation for the Recovery of a Natural Flavouring Concentrate from Shrimp Cooking Juice. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2017**, *43*, 182–190. [\[CrossRef\]](#)
- Amado, I.R.; González, M.P.; Murado, M.A.; Vázquez, J.A. Shrimp Wastewater as a Source of Astaxanthin and Bioactive Peptides. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, *91*, 793–805. [\[CrossRef\]](#)
- Rosa, R.; Nunes, M.L. Nutritional Quality of Red Shrimp, *Aristeus Antennatus* (Risso), Pink Shrimp, *Parapenaeus Longirostris* (Lucas), and Norway Lobster, *Nephrops Norvegicus* (Linnaeus). *J. Sci. Food Agric.* **2004**, *84*, 89–94. [\[CrossRef\]](#)
- Ghalamara, S.; Coscueta, E.R.; Silva, S.; Brazinha, C.; Pereira, C.D.; Pintado, M.E. Integrated Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis Pilot Process to Produce Bioactive Protein/Peptide Fractions from Sardine Cooking Effluent. *J. Environ. Manage.* **2022**, *317*, 115344. [\[CrossRef\]](#)
- Ang, W.L.; Mohammad, A.W.; Hilal, N.; Leo, C.P. A Review on the Applicability of Integrated/Hybrid Membrane Processes in Water Treatment and Desalination Plants. *Hybrid Syst. Desalin.* **2015**, *363*, 2–18. [\[CrossRef\]](#)
- Cai, W.; Gao, Z.; Yu, S.; Lv, M.; Shi, Y.; Wang, J. New Insights into Membrane Fouling Formation during Ultrafiltration of Organic Wastewater with High Salinity. *J. Membr. Sci.* **2021**, *635*, 119446. [\[CrossRef\]](#)

17. Afonso, M.D.; Bórquez, R. Review of the Treatment of Seafood Processing Wastewaters and Recovery of Proteins Therein by Membrane Separation Processes—Prospects of the Ultrafiltration of Wastewaters from the Fish Meal Industry. *Desalination* **2002**, *142*, 29–45. [\[CrossRef\]](#)
18. Ferjani, E.; Ellouze, E.; Ben Amar, R. Treatment of Seafood Processing Wastewaters by Ultrafiltration-Nanofiltration Cellulose Acetate Membranes. *Desalination* **2005**, *177*, 43–49. [\[CrossRef\]](#)
19. de Oliveira, D.L.; Grassi, T.L.M.; Paiva, N.M.; Santana, B.N.; Nakamura, A.A.; Bermejo-Poza, R.; Ponsano, E.H.G. Ultrafiltration for the Recovery of Proteins from Surimi Washing Water. *Food Sci. Technol.* **2021**, *41*, 458–464. [\[CrossRef\]](#)
20. Aspelund, M.T.; Glatz, C.E. Purification of Recombinant Plant-Made Proteins from Corn Extracts by Ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* **2010**, *353*, 103–110. [\[CrossRef\]](#)
21. Teixeira, A.R.S.; Santos, J.L.C.; Crespo, J.G. Solvent Resistant Diananofiltration for Production of Steryl Esters Enriched Extracts. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *135*, 243–251. [\[CrossRef\]](#)
22. Li, Z.; Youravong, W.; H-Kittikun, A. Separation of Proteases from Yellowfin Tuna Spleen by Ultrafiltration. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 2364–2370. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
23. Tonon, R.V.; dos Santos, B.A.; Couto, C.C.; Mellinger-Silva, C.; Brígida, A.I.S.; Cabral, L.M.C. Coupling of Ultrafiltration and Enzymatic Hydrolysis Aiming at Valorizing Shrimp Wastewater. *Food Chem.* **2016**, *198*, 20–27. [\[CrossRef\]](#)
24. Laemmli, U.K. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. *Nature* **1970**, *227*, 680–685. [\[CrossRef\]](#)
25. Thomas, S.; Nair, M.H.; Singh, I.B. Physicochemical Analysis of Seafood Processing Effluents in Aroor Gramapanchayath, Kerala. *J. Food Eng.* **2015**, *9*, 38–44.
26. Cros, S.; Lignot, B.; Jaouen, P.; Bourseau, P. Technical and Economical Evaluation of an Integrated Membrane Process Capable Both to Produce an Aroma Concentrate and to Reject Clean Water from Shrimp Cooking Juices. *J. Food Eng.* **2006**, *77*, 697–707. [\[CrossRef\]](#)
27. Vallejos, M.B.; Marcos, M.S.; Barrionuevo, C.; Olivera, N.L. Fish-Processing Effluent Discharges Influenced Physicochemical Properties and Prokaryotic Community Structure in Arid Soils from Patagonia. *Sci. Total Environ.* **2020**, *714*, 136882. [\[CrossRef\]](#)
28. Jemli, M.; Karray, F.; Feki, F.; Loukil, S.; Mhiri, N.; Aloui, F.; Sayadi, S. Biological Treatment of Fish Processing Wastewater: A Case Study from Sfax City (Southeastern Tunisia). *J. Environ. Sci.* **2015**, *30*, 102–112. [\[CrossRef\]](#)
29. Walha, K.; Amar, R.B.; Bourseau, P.; Jaouen, P. Nanofiltration of Concentrated and Salted Tuna Cooking Juices. *Process Saf. Environ. Prot.* **2009**, *87*, 331–335. [\[CrossRef\]](#)
30. Anh, H.T.H.; Shahsavari, E.; Bott, N.J.; Ball, A.S. Options for Improved Treatment of Saline Wastewater from Fish and Shellfish Processing. *Front. Environ. Sci.* **2021**, *9*, 689580. [\[CrossRef\]](#)
31. Forestier, A.; Belguesmia, Y.; Krier, F.; Drider, D.; Dhulster, P.; Firdaous, L. Recovery of Nisin from Culture Supernatants of *Lactococcus Lactis* by Ultrafiltration: Flux Properties and Separation Efficiency. *Food Bioprod. Process.* **2022**, *136*, 196–210. [\[CrossRef\]](#)
32. Tremblay, A.; Corcuff, R.; Goulet, C.; Godefroy, S.B.; Doyen, A.; Beaulieu, L. Valorization of Snow Crab (*Chionoecetes Opilio*) Cooking Effluents for Food Applications. *J. Sci. Food Agric.* **2020**, *100*, 384–393. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Malmali, M.; Askegaard, J.; Sardari, K.; Eswaranandam, S.; Sengupta, A.; Wickramasinghe, S.R. Evaluation of Ultrafiltration Membranes for Treating Poultry Processing Wastewater. *J. Water Process Eng.* **2018**, *22*, 218–226. [\[CrossRef\]](#)
34. Cifuentes-Cabezas, M.; Vincent-Vela, M.C.; Mendoza-Roca, J.A.; Álvarez-Blanco, S. Use of Ultrafiltration Ceramic Membranes as a First Step Treatment for Olive Oil Washing Wastewater. *Food Bioprod. Process.* **2022**, *135*, 60–73. [\[CrossRef\]](#)
35. Quezada, C.; Estay, H.; Cassano, A.; Troncoso, E.; Ruby-Figueroa, R. Prediction of Permeate Flux in Ultrafiltration Processes: A Review of Modeling Approaches. *Membranes* **2021**, *11*, 368. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. Vandanjon, L.; Cros, S.; Jaouen, P.; Quémeneur, F.; Bourseau, P. Recovery by Nanofiltration and Reverse Osmosis of Marine Flavours from Seafood Cooking Waters. *Desalination* **2002**, *144*, 379–385. [\[CrossRef\]](#)
37. Ng, K.S.Y.; Dunstan, D.E.; Martin, G.J.O. Influence of Diafiltration on Flux Decline during Skim Milk Ultrafiltration. *Int. Dairy J.* **2018**, *87*, 67–74. [\[CrossRef\]](#)
38. Berthelot, U.; Piché, S.R.; Brisson, G.; Doyen, A. Exploring the Use of Ultrafiltration-Diafiltration for the Concentration and Purification of Mealworm Proteins. *Future Foods* **2024**, *9*, 100382. [\[CrossRef\]](#)
39. Sun, W.; Nan, J.; Xing, J.; Tian, J. Influence and Mechanism of Different Molecular Weight Organic Molecules in Natural Water on Ultrafiltration Membrane Fouling Reversibility. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 83456–83465. [\[CrossRef\]](#)
40. Ho, K.C.; Teow, Y.H.; Mohammad, A.W.; Ang, W.L.; Lee, P.H. Development of Graphene Oxide (GO)/Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) Nanocomposite Conductive Membranes for Electrically Enhanced Fouling Mitigation. *J. Membr. Sci.* **2018**, *552*, 189–201. [\[CrossRef\]](#)
41. Thamaraiselvan, C.; Noel, M. Membrane Processes for Dye Wastewater Treatment: Recent Progress in Fouling Control. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *45*, 1007–1040. [\[CrossRef\]](#)

42. Mohammad, A.W.; Ng, C.Y.; Lim, Y.P.; Ng, G.H. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. *Food Bioprocess Technol.* **2012**, *5*, 1143–1156. [[CrossRef](#)]
43. Galanakis, C.M. Separation of Functional Macromolecules and Micromolecules: From Ultrafiltration to the Border of Nanofiltration. *Trends Food Sci. Technol.* **2015**, *42*, 44–63. [[CrossRef](#)]
44. Forghani, B.; Sørensen, A.-D.M.; Fredeus, G.; Skaaning, K.; Johannesson, J.; Sloth, J.J.; Undeland, I. Biochemical Characterization and Storage Stability of Process Waters from Industrial Shrimp Production. *ACS Omega* **2021**, *6*, 30960–30970. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. dos Santos, C.D.; Scherer, R.K.; Cassini, A.S.; Marczak, L.D.F.; Tessaro, I.C. Clarification of Red Beet Stalks Extract by Microfiltration Combined with Ultrafiltration. *J. Food Eng.* **2016**, *185*, 35–41. [[CrossRef](#)]
46. Pasquet, P.L.; Villain-Gambier, M.; Trébouet, D. Productivity, Selectivity Performances and Fouling Control of Brewery Wastewater Micro-Ultrafiltration through Operation Optimization and Membrane Screening. *J. Water Process Eng.* **2023**, *53*, 103815. [[CrossRef](#)]
47. Conidi, C.; Drioli, E.; Cassano, A. Membrane-Based Agro-Food Production Processes for Polyphenol Separation, Purification and Concentration. *Curr. Opin. Food Sci.* **2018**, *23*, 149–164. [[CrossRef](#)]
48. Lin, H.; Li, S.; Wang, Y.; Zhao, Z.-P.; Cai, W. Molecular-Level Understanding of Membrane Fouling Formation during Ultrafiltration of High-Saline Organic Wastewater: Insights from Molecular Dynamics Simulations. *J. Membr. Sci.* **2024**, *711*, 123208. [[CrossRef](#)]
49. Tong, P.S.; Barbano, D.M.; Rudan, M.A. Characterization of Proteinaceous Membrane Foulants and Flux Decline During the Early Stages of Whole Milk Ultrafiltration. *J. Dairy Sci.* **1988**, *71*, 604–612. [[CrossRef](#)]
50. Cassini, A.S.; Tessaro, I.C.; Marczak, L.D.F.; Pertile, C. Ultrafiltration of Wastewater from Isolated Soy Protein Production: A Comparison of Three UF Membranes. *J. Clean. Prod.* **2010**, *18*, 260–265. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

Introduction

Les travaux réalisés s'inscrivent dans une démarche globale de valorisation durable des effluents marins, visant à réduire l'impact environnemental tout en récupérant des biomolécules à haute valeur ajoutée. Comme présenté dans le chapitre précédent, les eaux usées issues du lavage de crevettes constituent une source importante de charge organique générée lors de la transformation des produits de la mer. Leur valorisation par ultrafiltration s'est révélée particulièrement prometteuse, comme en témoignent les résultats concluants obtenus à l'échelle laboratoire. Parmi les trois membranes testées, celle présentant un seuil de coupure de 5 kDa a permis de concentrer de manière significative les protéines, tout en assurant la meilleure qualité du perméat, avec la DCO résiduelle la plus faible.

Pour valider ces résultats dans des conditions proches du contexte industriel et évaluer la robustesse du procédé, une phase expérimentale pilote a été mise en œuvre au laboratoire de l'Université de Sfax. Cette étape a permis de traiter des volumes plus importants d'effluents, provenant non seulement du lavage de crevettes, mais également de crabes, afin d'étudier l'influence de la nature différente des matières premières sur les performances de l'ultrafiltration. L'unité pilote de filtration, décrite précédemment, est équipée d'un bac d'alimentation de 20 litres. Pour ces essais, une membrane spirale commercialisée UE005, présentant un seuil de coupure de 5 kDa, a été utilisée.

Le présent chapitre décrit les conditions opératoires adoptées, la caractérisation physico-chimique des effluents, ainsi que les performances obtenues en termes flux de perméation, de rétention des matières organiques (DCO, protéines) et de qualité du perméat. Une attention est portée à la comparaison entre les effluents issus du lavage de crevettes et ceux de crabes, dans le but d'évaluer l'influence des spécificités de ces effluents sur le procédé d'ultrafiltration.

I. Caractérisation des eaux usées issues du lavage des crevettes (EULC) et des crabes (EULB)

Les eaux usées de lavage des crevettes (EULC) et les eaux usées de lavage des crabes (EULB) ont été collectées en avril et mai 2024 dans une usine de conditionnement des produits de la mer située à Sfax, en Tunisie. Ces eaux constituent les rejets liquides générés lors du lavage et du décorticage. À leur réception au laboratoire, les échantillons ont été préfiltrés à

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

l'aide d'un tamis de 50 μm , afin d'éliminer les matières en suspension de grande taille, puis stockés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 jours jusqu'à leur utilisation. Avant les essais d'ultrafiltration, les eaux préfiltrées ont été décongelées à $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant la nuit.

Le **Tableau 12** présente les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de lavage des crevettes et des crabes, brutes et préfiltrées. Les effluents de crevettes présentent une composition similaire à celle observée lors des travaux antérieurs réalisés à Lille (prélevés en septembre 2021, février 2022 et janvier 2023), bien que de légères variations aient été notées au niveau de la DCO ($6319\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et de la concentration protéique ($1,855\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Ces écarts pourraient être attribuées à plusieurs facteurs, tels que la diversité des espèces traitées, les variations saisonnières, ou encore le moment de la collecte des échantillons. Ces éléments peuvent influencer la composition des produits de la mer et, par conséquent, la qualité des effluents (Guimarães et al. 2018).

Les deux types d'effluents affichent des pH comparables (7,72 pour les crevettes, 7,77 pour les crabes). En revanche, des différences significatives ont été observées pour la DCO, la conductivité, la turbidité et la teneur en protéines. L'effluent de crabe se distingue par une charge organique plus importante (DCO : $8633\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; protéines : $2,83\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) par rapport à celui des crevettes. Ces résultats confirment que la qualité physico-chimique des effluents issus de la transformation des produits marins dépend fortement de la nature des espèces traitées, une variabilité déjà largement documentée dans la littérature par Ferjani et al. (2005). Comparés à d'autres effluents marins, tels que les jus de cuisson de thon ou les distillats de crabe, ces eaux usées présentent une conductivité et une turbidité plus faibles, ainsi qu'une teneur en protéines plus modérée (Bu et al. 2013; Khongnakorn et Youravong 2016; Tremblay et al. 2020a; Aloulou et al. 2022). Néanmoins, les eaux usées brutes contiennent toujours une quantité importante de matières en suspension, comme l'indiquent les valeurs de turbidité de 588 NTU pour les crevettes et de 836 NTU pour les crabes.

L'étape de préfiltration a permis de réduire la turbidité des eaux usées à 132 NTU pour les crevettes (77 %) et à 169 NTU pour les crabes (80 %). Malgré cette diminution significative, la DCO reste largement supérieure aux seuils réglementaires tunisiens pour les rejets dans le réseau public d'assainissement ($\text{DCO} < 1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), soulignant ainsi la nécessité d'un traitement complémentaire pour assurer la conformité environnementale.

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

Tableau 12 : Les principales caractéristiques des eaux usées de lavage des crevettes et des crabes.

Paramètre	EULC (Brut)	EULC (Préfiltré)	EULB (Brut)	EULB (Préfiltré)
pH	7,72 ± 0,12	7,61 ± 0,04	7,77 ± 0,25	7,62 ± 0,16
Conductivité (µS/cm)	5760 ± 14	5554 ± 147	6200 ± 128	5982 ± 17
Turbidité (NTU)	588 ± 6	132 ± 10	836 ± 15	169 ± 9
MS (g.L ⁻¹)	10,8 ± 0,14	9,72 ± 0,12	9,41 ± 0,04	8,89 ± 0,11
Cendres (g.L ⁻¹)	6,35 ± 0,21	5,72 ± 0,31	5,36 ± 0,08	5,08 ± 0,04
DCO (mg.L ⁻¹)	6319 ± 51	6141 ± 25	8633 ± 126	8019 ± 13
Concentration protéique (mg.mL ⁻¹)	1,85 ± 0,01	1,78 ± 0,02	2,845 ± 0,02	2,39 ± 0,21

II. Evolution du flux de perméat

II.1. Flux de perméat en mode recirculation totale

Pour sélectionner une pression transmembranaire (PTM) optimale pour les essais d'ultrafiltration, le flux de perméat a été mesuré en mode recirculation totale à partir de l'eau usée de lavage de crevettes préfiltrée, en faisant varier progressivement la PTM de 1 à 10 bars. Pour chaque valeur le flux stable correspondant a été enregistré. Les résultats, présentés à la **Figure 24**, montrent une augmentation du flux proportionnelle à la pression jusqu'à atteindre un plateau, voire une légère diminution au-delà d'un certain seuil. Ce comportement permet d'identifier une pression critique estimée à 7 bars, correspondant au point où le flux cesse d'augmenter de façon linéaire en raison des phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage.

Pour les essais ultérieurs, la PTM de travail a été fixée à 6 bars, soit environ 80 % de la pression critique. Ce choix assure un compromis optimal entre un flux de perméation acceptable, la durabilité du procédé et la préservation de l'intégrité de la membrane tout au long de l'ultrafiltration.

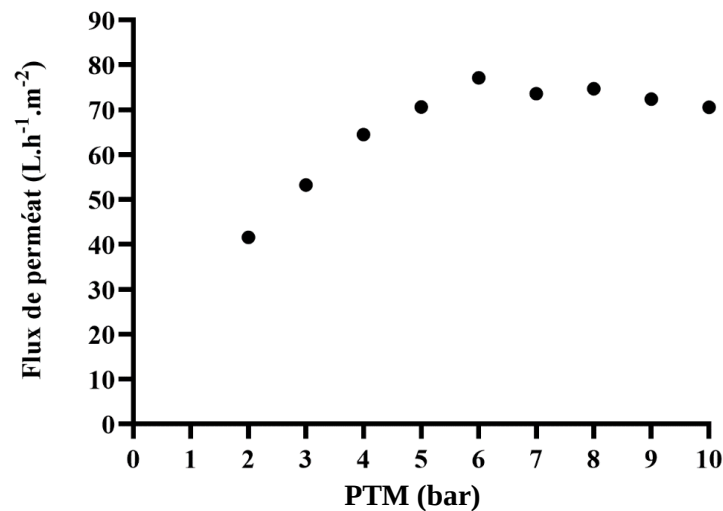


Figure 24 : Variation du flux de perméat mesuré à différentes PTM (2-10 bars) en mode recirculation totale à partir de l'eau de lavage de crevettes préfiltrée. Membrane UE005, T= 25°C.

II.2. Flux de perméat en mode concentration

Une fois la pression transmembranaire (PTM) fixée à 6 bars, l'ultrafiltration a été conduite en mode concentration jusqu'à l'atteinte d'un facteur de réduction volumique (FRV) de 5, pour les effluents issus du lavage des crevettes (EULC) comme pour ceux issus du lavage des crabes (EULB). L'évolution du flux de perméat en fonction du FRV est présentée dans la **Figure 25**. Les deux effluents suivent des tendances similaires : le flux diminue progressivement à mesure que le FRV augmente, mais de manière modérée. Les flux de perméation initiaux étaient de 81 et 70 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les EULC et EULB, respectivement. L'effluent le plus riche en matière organique et en protéines solubles présente le flux de perméation le plus faible. Ces observations concordent avec les travaux de Bacchin et al. (2006), qui montrent que l'augmentation de la concentration dans la solution d'alimentation intensifie la polarisation de concentration et le dépôt de matière, entraînant une baisse progressive du flux.

Pour les deux eaux usées, le flux de perméation a diminué d'environ 17 % pour les EULC, tandis qu'une baisse plus marquée de 24 % a été observée pour les EULB. Cette perte est essentiellement due à l'établissement de la couche de polarisation et à d'éventuelles interactions entre le matériau de la membrane et les solutés. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Nasr et al. (2010) et Khongnakorn et Youravong (2016). À la fin de la concentration, des valeurs de flux acceptables ont été obtenues : à FRV = 5, les flux de perméation pour les EULC et EULB étaient respectivement d'environ 67 et 53 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

La configuration spirale utilisée à Sfax favorise un écoulement tangentiel efficace le long de la membrane, limitant l'épaississement de la couche concentrée et réduisant l'impact de la polarisation de concentration. L'absence de diafiltration simplifie le procédé et permet de maintenir la stabilité du flux sur l'ensemble de l'expérimentation, ce qui constitue un avantage opérationnel et économique pour une application industrielle.

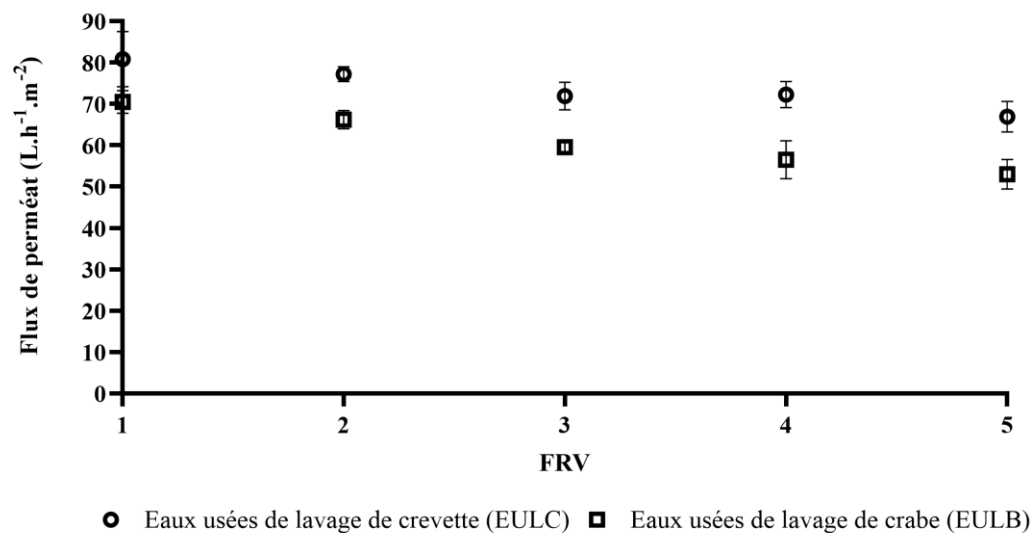


Figure 25 : Évolution de flux de perméat moyen lors de l'étape de concentration des eaux usées de lavage de crevettes (EULC) et de crabes (EULB) en fonction du FRV. Membrane UE005, PTM = 6 bars et une T= 25°C.

II.3. Performance de la membrane UE005

II.3.1. Régénération de la membrane -perméabilité à l'eau

La perméabilité hydraulique initiale (L_{p0}) constitue une caractéristique fondamentale et intrinsèque de toute membrane avant son utilisation en ultrafiltration. Elle représente la capacité de la membrane à laisser passer l'eau pure sous l'effet d'une PTM donnée, en l'absence de colmatage ou d'encrassement. Dans cette étude, la perméabilité a été systématiquement évaluée avant chaque série d'expériences en mesurant le flux de perméat d'eau pure en fonction de la pression transmembranaire appliquée, puis en déterminant la pente linéaire correspondante.

Entre deux essais successifs, un nettoyage chimique (NaOH, HNO₃) a été effectué. Les résultats montrent une diminution progressive de la perméabilité au fil des utilisations : une

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

réduction d'environ 17 % a été observée entre la membrane neuve et la membrane après six cycles d'utilisation et de nettoyage (**Figure 26**). Cette faible variation indique toutefois que la membrane a conservé de bonnes performances tout au long des expérimentations. Cette dégradation progressive est comparable aux observations rapportées par Boy (2012) lors de la filtration d'une solution ionique avec une membrane de nanofiltration et semble davantage liée au vieillissement ou à une modification intrinsèque du matériau membranaire qu'à un colmatage spécifique par les effluents traités. La perméabilité à l'eau moyenne obtenue est de $4,17 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$.

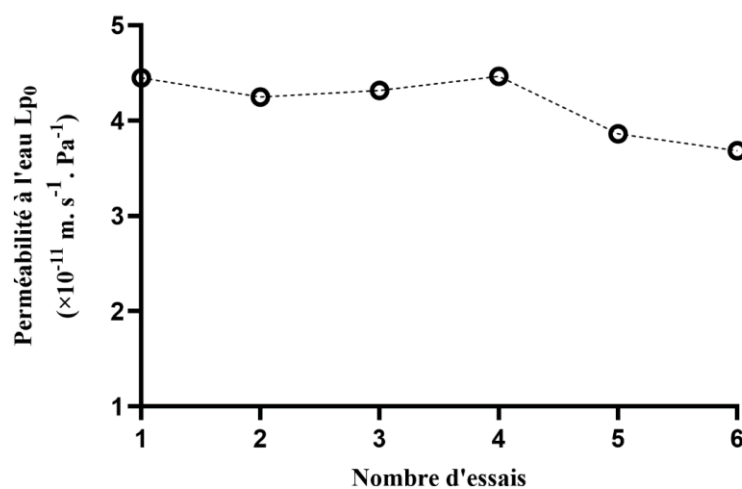


Figure 26 : Perméabilité à l'eau L_{p0} de la membrane utilisée en fonction du nombre d'essais. Membrane UE005, PTM = 6 bars, T = 25°C.

III. Performance de séparation et rétention des protéines et de la matière organique lors de l'UF

Le procédé d'ultrafiltration appliqué aux coproduits marins permet de concentrer sélectivement la fraction protéique dans le rétentat, tout en éliminant une grande partie de la matière organique, mesurée ici par la DCO, qui se retrouve principalement dans le perméat. La **Figure 27a** montre l'évolution de la concentration en protéines dans le rétentat et le perméat en fonction du facteur de réduction volumique (FRV). Les deux types d'effluents présentent des tendances similaires, malgré leurs compositions initiales différentes.

À mesure que le facteur de réduction volumique (FRV) augmente, la concentration protéique dans le rétentat croît de manière significative. Pour les EULC, elle passe de $1,566 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (FRV = 1) à $4,26 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (FRV = 5), soit une concentration par 2,7. Pour les EULB, la concentration évolue de $1,613 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ à $5,083 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, représentant une

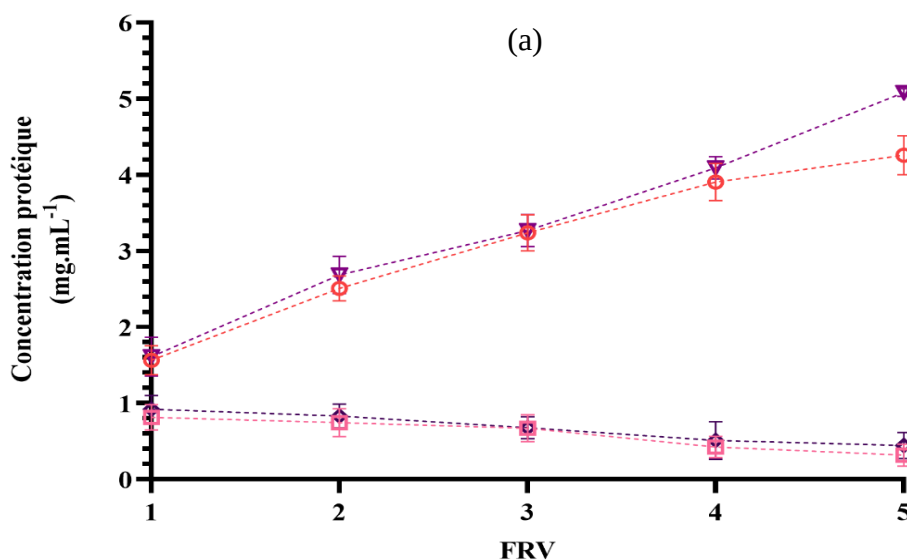
Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

concentration d'environ trois fois. Cette augmentation est typique d'une UF en mode concentration, où les macromolécules sont retenues tandis que l'eau et les petites molécules traversent la membrane (Saadaoui 2020). La formation d'une couche de polarisation de concentration renforce ce phénomène, accentuant le gradient protéique proximité de la surface membranaire. La diminution progressive des protéines dans le perméat reflète l'efficacité croissante de la séparation. Cela résulte à la fois de la sélectivité de la membrane et de l'effet de tamisage induit par le colmatage progressif : les protéines adsorbées ou piégées dans les pores réduisent leur taille effective, contribuant à la rétention. Certaines protéines peuvent également s'adsorber sur la surface interne de la membrane, entraînant une légère perte de matière mais renforçant le colmatage irréversible (Zydney 1998).

En parallèle, la DCO diminue significativement dans le perméat (**Figure 27b**) : de 409 à 134 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les EULC, et de 498 à 151 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les EULB. Cette réduction témoigne de la capacité de la membrane à éliminer une grande partie de la matière organique colloïdale ou macromoléculaire, souvent associée à des composés tels que les protéines solubles, les peptides, les polysaccharides. La rétention de la DCO peut être expliquée par plusieurs mécanismes concomitants :

- Le rejet membranaire direct des composés de taille supérieure au seuil de coupure,
- l'accumulation de solutés à la surface membranaire, formant une couche de polarisation ou de colmatage augmentant la résistance au transport des solutés (Benhabiles et al. 2013),

La différence de rétention entre EULC et EULB s'explique par leur composition initiale: les effluents de crabes, plus riches en matière organique, favorisent une rétention accrue mais entraînent également un colmatage plus rapide, se traduisant par une légère diminution du flux par rapport aux eaux de lavage de crevettes.



Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

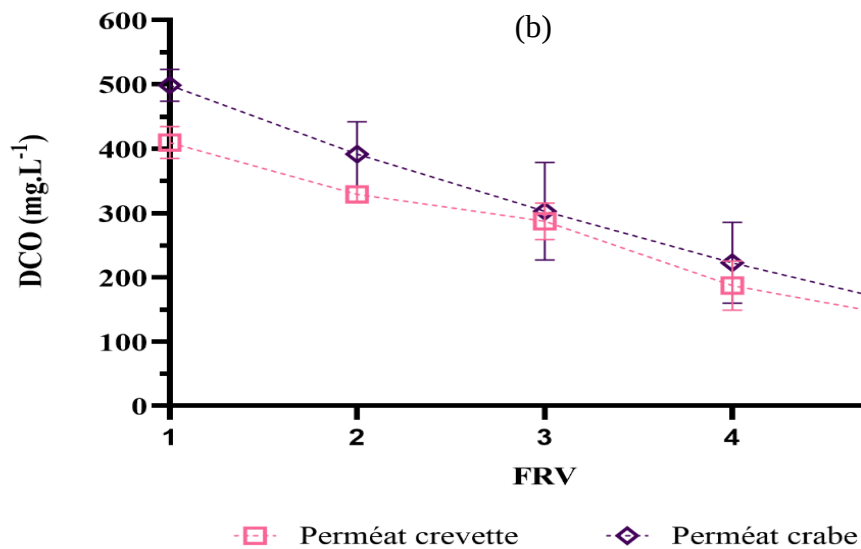


Figure 27 : Variations de la concentration protéique et de la DCO en fonction du FRV lors de l'ultrafiltration dans les fractions de perméat et rétentat des effluents de crevettes (a) et de crabes (b) (PTM = 6 bars, T = 25°C).

En termes de performances globales, le procédé d'ultrafiltration assure une clarification très efficace, avec un taux de rejet (TR) de la turbidité supérieure à 99 % (**Figure 28**). Cette performance se traduit visiblement par une nette amélioration de l'aspect du perméat, dont la couleur passe d'une teinte orangée pour les effluents de crevettes et jaunâtre pour ceux de crabes à une teinte limpide (**Figure 29**).

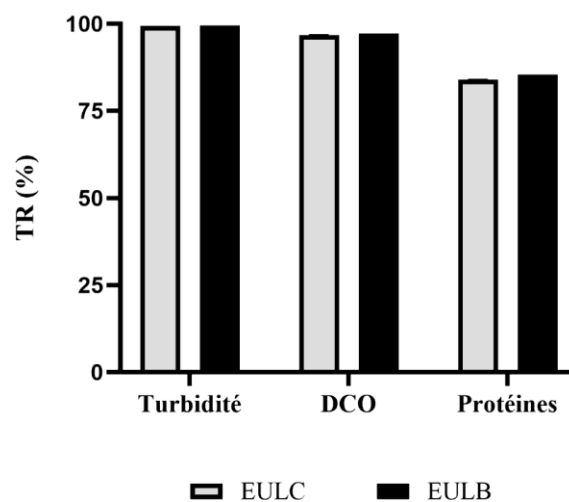


Figure 28 : Taux de rejet de la turbidité, de la DCO et des protéines lors du traitement des eaux usées de lavage de crevettes (EULC) et de crabes (EULB) par UF. Membrane UE005, PTM= 6 bars, T=25°C.

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

La DCO est également fortement réduite, avec un TR d'environ 97 % pour les deux types d'effluents. Les valeurs de la DCO dans le perméat moyen sont respectivement de l'ordre de $196 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les EULC et $222 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les EULB, des concentrations largement inférieures à la limite réglementaire tunisienne fixée à $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Ces résultats témoignent de l'efficacité du procédé et sont nettement supérieurs aux performances rapportées dans la littérature pour des effluents similaires, par exemple par Ferjani et al. (2005) qui ont observé un taux de rejet de seulement 65 % pour des effluents de seiche.

En ce qui concerne les protéines, le TR atteint 84 % pour les EULC et 85 % pour les EULB. Les protéines de faible masse moléculaire ou de petits peptides, dont la taille est proche du seuil de coupure de la membrane peuvent traverser partiellement celle-ci. Ce comportement a déjà été rapporté dans plusieurs études, qui mentionnent des taux de récupération protéique variant entre 93 et 97 %, en fonction de la nature des effluents traités (seiche, sardine, crevette, farine de poisson (Afonso et Bórquez 2002; Benhabiles et al. 2013; Oliveira et al. 2021).

La performance globale de séparation peut être influencée par deux phénomènes concomitants : la polarisation de concentration, qui crée un gradient à proximité de la surface membranaire, stimulant le transfert diffusif mais renforçant la rétention des macromolécules, et le colmatage, qui réduit la taille effective des pores et agit comme une couche filtrante secondaire (Jaffrin 2008).

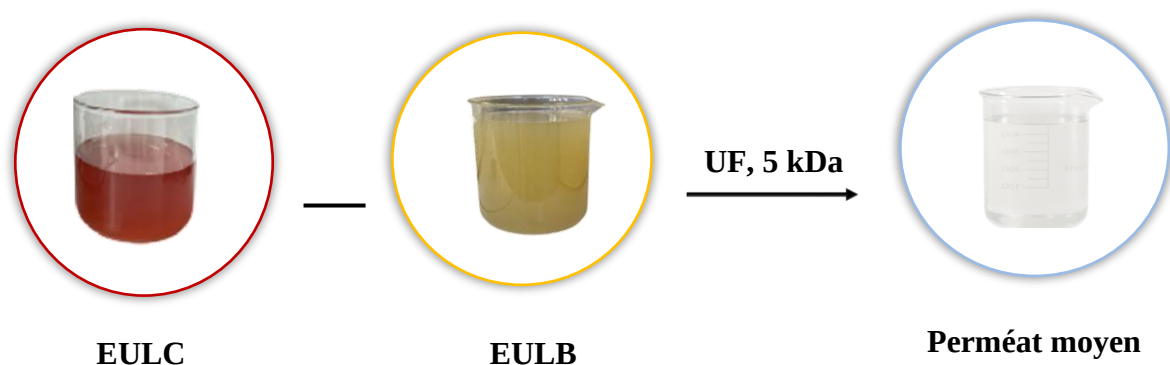


Figure 29 : Aspect visuel des effluents bruts et des perméats clarifiés après ultrafiltration des effluents de crevettes (EULC) et de crabes (EULB).

Bien que l'utilisation de la diafiltration soit généralement recommandée pour optimiser la récupération protéique et la réduction de la charge organique, les résultats à Sfax à grande échelle montrent que l'ultrafiltration seule peut atteindre des performances comparables. Cette efficacité peut varier selon la composition des effluents, les conditions opératoires ou l'état de

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

la membrane, et pourrait être amplifiée par les phénomènes de polarisation et de colmatage. Des études futures sont proposées pour approfondir la compréhension de ces mécanismes et évaluer la robustesse de cette approche simplifiée.

IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de caractériser la performance de la membrane UE005 dans le cadre du traitement des eaux usées de lavage de crevettes et de crabes par ultrafiltration. Les résultats montrent que la membrane présente une bonne stabilité hydraulique, sa perméabilité à l'eau restant quasi constante après six cycles d'utilisation. L'ultrafiltration a prouvé son efficacité pour concentrer les protéines tout en réduisant fortement la matière organique dissoute, comme le confirment les taux de rétention élevés pour les protéines, la DCO et la turbidité. Ces performances démontrent la pertinence de l'ultrafiltration pour la valorisation des coproduits marins, en produisant des concentrats protéiques enrichis et des perméats conformes aux exigences environnementales.

La comparaison des essais menés à l'échelle laboratoire **et** à l'échelle pilote, présentée dans le **Tableau 13**, montre que le procédé est robuste et peut s'adapter à différentes échelles et configurations. Même en l'absence de diafiltration, un compromis satisfaisant a été atteint entre la simplicité de mise en œuvre et la qualité du perméat, ce qui constitue un résultat très encourageant pour des applications industrielles.

Les bases établies ici ouvrent naturellement la voie à de nouvelles perspectives, notamment en ce qui concerne la valorisation des concentrats obtenus après traitement des eaux de lavage de crevettes et de crabes. Il s'agira, dans le chapitre suivant, d'étudier les propriétés fonctionnelles des protéines concentrées, pour mieux comprendre leur potentiel dans différents secteurs industriels, notamment agroalimentaire.

Chapitre II : Traitement des effluents de lavage de crevettes et de crabes à l'échelle pilote par ultrafiltration

Tableau 13 : Comparaison des performances de l'ultrafiltration des eaux de lavage de crevettes/crabes selon l'échelle d'expérimentation.

Paramètre	Échelle laboratoire (Chap. I)	Échelle pilote / semi-industrielle (Chap. II)
Type d'effluent	EULC (préfiltré 0,45 µm)	EULC et EULB (préfiltré 50 µm)
Type membrane	UF plane 28 cm ² , 5 kDa (sélectionnée après tests 5, 10, 50 kDa) + DF	UF spiralée 1,3 m ² , 5 kDa (UF seule)
Capacité du bac d'alimentation	500 mL	20 L
Conditions opératoires	2 bars (UF), DF à 2 bars, T = 20 °C, FRV = 5	6 bars, T = 25 °C, FRV = 5
Flux initial effluent	71 L.h ⁻¹ .m ⁻² (UF)	74 L.h ⁻¹ .m ⁻² (EULC) 61 L.h ⁻¹ .m ⁻² (EULB)
Perte de flux	11,6 %	17 – 24 %
Concentration protéique dans le rétentat (facteur d'enrichissement)	× 3,48	× 2,7 (EULC) ; > × 3 (EULB, plus concentré initialement)
Taux de rejet	Protéines : 90,8 % DCO : 91,6 % Turbidité : > 90 %	Protéines : 84 -85% DCO : 97 % Turbidité : > 99 %

Chapitre III : Évaluation des propriétés technofonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

Introduction

Les protéines issues des coproduits marins, qu'ils soient solides ou liquides, représentent une ressource prometteuse pour le développement d'ingrédients fonctionnels destinés à l'industrie agroalimentaire. Au-delà de leur richesse nutritionnelle, ces protéines marines se distinguent par de bonnes propriétés techno-fonctionnelles, telles que leur capacité à former des émulsions stables ainsi qu'à générer et stabiliser des mousses. Ces fonctionnalités sont essentielles pour leur intégration dans diverses formulations alimentaires (Małecki et al. 2021).

Si la majorité des recherches se concentrent sur les hydrolysats protéiques issus de coproduits solides (têtes, carapaces, viscères), dont la composition, les activités biologiques et les fonctionnalités des peptides sont bien documentées (Nguyen et al. 2022; Kumari et al. 2023; Chiodza et Goosen 2024), les protéines extraites des effluents liquides, notamment des rétentats obtenus via des procédés membranaires tels que l'ultrafiltration restent, en revanche, beaucoup moins étudiés. Ces effluents, souvent considérés comme de simples déchets, sont pourtant une source de protéines solubles et de peptides au fort potentiel fonctionnel (Karchiyappan et al. 2025). Leur valorisation est néanmoins freinée par la complexité de ces matrices liquides et par le manque de données sur leurs propriétés techno-fonctionnelles.

Dans ce contexte, l'évaluation rigoureuse des propriétés fonctionnelles, telles que l'émulsification, la capacité moussante et la stabilité des mousses, est indispensable pour mieux appréhender le comportement de ces protéines dans des formulations alimentaires et identifier les conditions optimales d'utilisation. Ces caractéristiques déterminent en effet la pertinence de leur incorporation et leur valeur ajoutée en tant qu'ingrédients fonctionnels dans le secteur agroalimentaire.

Ce chapitre présente une étude expérimentale approfondie des propriétés fonctionnelles des protéines extraites des eaux de lavage de crevettes et de crabes, issues de rétentats concentrés par ultrafiltration. Les résultats obtenus visent à combler les lacunes existantes dans la littérature, en apportant un éclairage nouveau sur le potentiel de ces protéines peu explorées, et ainsi contribuer à la valorisation durable des coproduits liquides marins.

I. Caractérisation des concentrés protéiques

I.1. Teneur en matières sèches

La lyophilisation constitue une méthode de déshydratation à basse température, couramment utilisée pour la conservation de produits biologiques ou thermosensibles. Elle permet de transformer des échantillons congelés en poudre sèche par sublimation. Elle repose sur le principe de la sublimation de la glace sous vide, permettant le passage direct de l'état solide à l'état gazeux sans transition par la phase liquide. Cette technique permet d'éviter les dégradations thermiques, chimiques ou enzymatiques susceptibles d'altérer la structure ou la fonctionnalité des biomolécules. (Toulemonde et Desage 2009).

Dans cette étude, les rendements de lyophilisation ont été évalués pour différents types d'échantillons issus des eaux de lavage de crevettes et de crabes, à divers stades après traitement membranaire. Ces résultats, exprimés en grammes de matière sèche par litre d'échantillon (g.L^{-1}), sont présentés dans la **Figure 30**, et montrent des profils spécifiques selon la source et la fraction considérée (brut, rétentat, perméat). Pour les effluents de crevette, une baisse progressive de la matière sèche est constatée : l'échantillon initial affiche une concentration de $11,82 \text{ g.L}^{-1}$, qui diminue à $9,43 \text{ g.L}^{-1}$ dans le rétentat, puis à $5,99 \text{ g.L}^{-1}$ dans le perméat. Cette tendance correspond au fonctionnement classique d'une ultrafiltration avec membrane ayant un seuil de coupure de 5 kDa, qui conserve majoritairement les macromolécules (comme les protéines) dans le rétentat, tandis que les composés de faible poids moléculaire traversent la membrane pour rejoindre le perméat. Ainsi, la concentration plus élevée de matière sèche dans le rétentat illustre la concentration des macromolécules dans cette fraction. À l'inverse, les effluents issus du crabe montrent un profil distinct. Le rendement initial de la matière sèche y est plus faible ($6,53 \text{ g.L}^{-1}$), mais le rétentat atteint une concentration proche de celle observée pour la crevette ($9,65 \text{ g.L}^{-1}$), tandis que le perméat présente une teneur légèrement supérieure (environ $6,12 \text{ g.L}^{-1}$). Ces écarts peuvent être attribués à une composition biochimique différente des effluents de crabe, caractérisés par une DCO initiale plus élevée et une teneur accrue en protéines solubles, entraînant un transfert plus important de matière dans le perméat.

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

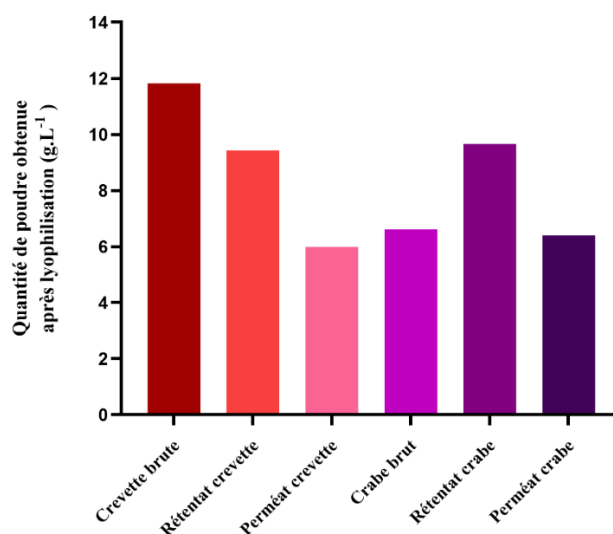


Figure 30 : Histogramme illustrant le rendement en matière sèche (g.L⁻¹) pour divers échantillons après lyophilisation.

Ces observations soulignent à la fois la sélectivité du procédé d'ultrafiltration et l'influence de la composition initiale des effluents sur la répartition des matières sèches après séparation. Le rétentat, en tant que fraction enrichie, constitue une cible privilégiée pour des applications industrielles, notamment sous forme de poudres fonctionnelles destinées aux secteurs agroalimentaire ou biotechnologique.

Bien que la lyophilisation soit reconnue pour sa capacité à préserver la qualité biochimique des matrices sensibles, sa cinétique lente et ses coûts élevés, constituent des freins majeurs à sa transposition industrielle. Pour les rétentats issus d'effluents de crevette ou de crabe, riches en macromolécules après ultrafiltration, des techniques alternatives comme l'atomisation (*spray drying*) représentent une option plus viable. Ce procédé, largement utilisé dans l'industrie laitière pour produire du lait en poudre (Baldelli et al. 2022), ainsi que pour la fabrication de poudres de jus de fruits et légumes (Tontul et Topuz 2017), consiste à pulvériser le liquide dans une chambre d'air chaud, entraînant une évaporation rapide de l'eau et la formation d'une poudre. Il permet de conserver les propriétés fonctionnelles des protéines tout en réduisant considérablement les temps de traitement et les coûts énergétiques. Par exemple, la poudre d'hydrolysate protéique obtenue par atomisation de crevettes démontré d'excellentes propriétés fonctionnelles, avec une solubilité atteignant 96,92% à pH 12, une capacité maximale d'émulsion de 26,67% et une stabilité d'émulsion de 23,33%, ainsi qu'une capacité de rétention d'eau importante (5,4 mL/g). Sur le plan nutritionnel, cette poudre contient 56% d'acides

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

aminés essentiels, conférant une haute valeur nutritionnelle (Dhanabalan et al. 2020). De même, une étude récente a confirmé l'efficacité de ce procédé appliqué à une pâte de crevettes *Litopenaeus vannamei*, sans ajout d'adjuvant, avec une température d'entrée de 120 °C. Les résultats indiquent une réduction de l'humidité à moins de 5 %, une stabilité microbiologique et une concentration élevée en protéines (jusqu'à 81 %), tout en assurant un rendement satisfaisant (31,5 %) (Costa et al. 2020). En complément, Dayakar et al. (2022) ont montré que des hydrolysats de caroténoprotéines, extraits de déchets de crevettes (carapace, tête), puis séchés par atomisation, pouvaient être convertis en poudres riches en protéines (>83 %), tout en conservant une activité antioxydante significative. Ces observations illustrent la faisabilité d'un séchage direct de matrices riches en protéines, ouvrant ainsi la voie à son application potentielle pour les effluents de crevettes ou de crabes, après ultrafiltration. Elles offrent ainsi des perspectives intéressantes pour la production industrielle de poudres fonctionnelles, issus de fractions marines, avec un potentiel d'application durable dans le secteur agroalimentaire et biotechnologique.

I.2. Concentration en protéines

La méthode de Kjeldahl a été retenue comme méthode analytique de référence dans cette étude, conformément aux standards établis par l'AOAC International (Latimer 2016). Cette approche analytique, bien que traditionnelle, constitue toujours la méthode de choix pour la quantification des protéines alimentaires. La conversion de l'azote total en teneur protéique a été effectuée en appliquant un facteur de conversion spécifique de 5,3, particulièrement adapté aux matrices crustacées selon les travaux de Mæhre et al. (2018). Ce choix méthodologique s'appuie sur des études approfondies démontrant que l'utilisation du facteur conventionnel de 6,25 engendre une surestimation systématique de la teneur protéique, particulièrement marquée dans le cas des produits d'origine marine (Imafidon et Sosulski 1990). En effet, Mæhre et al. (2018) ont rapporté que les valeurs obtenues par Kjeldahl avec le facteur 6,25 étaient de 44 % à 71 % plus élevées que celles mesurées par chromatographie des acides aminés, pour des espèces telles que la crevette, le saumon et la morue. Cette surestimation est liée à la présence notable de composés azotés non protéiques, incluant notamment l'urée, les acides nucléiques, les acides aminés libres et d'autres petites molécules azotées. Ainsi, l'emploi de facteurs spécifiques à chaque espèce permet d'obtenir une estimation plus rigoureuse de la teneur réelle en protéines.

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

Sur le plan expérimental, des différences notables ont été observées entre les échantillons (**Figure 31**). Pour la crevette, le rétentat présente une teneur protéique de $45,81 \pm 0,65 \%$, légèrement supérieure à celle mesurée dans l'effluent brut ($41,34 \pm 3,29 \%$). En revanche, dans le cas du crabe, l'effet concentrant de l'ultrafiltration apparaît de manière plus marquée. L'effluent brut affiche une teneur protéique plus faible ($28,21 \pm 1,03 \%$) que celui de crevette, probablement en raison d'une proportion plus importante de composés azotés non protéiques. Après traitement, la teneur protéique du rétentat atteint $44,67 \pm 3,97 \%$, indiquant un enrichissement significatif. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité du procédé d'ultrafiltration et soulignent sa robustesse malgré la diversité biochimique des effluents traités.

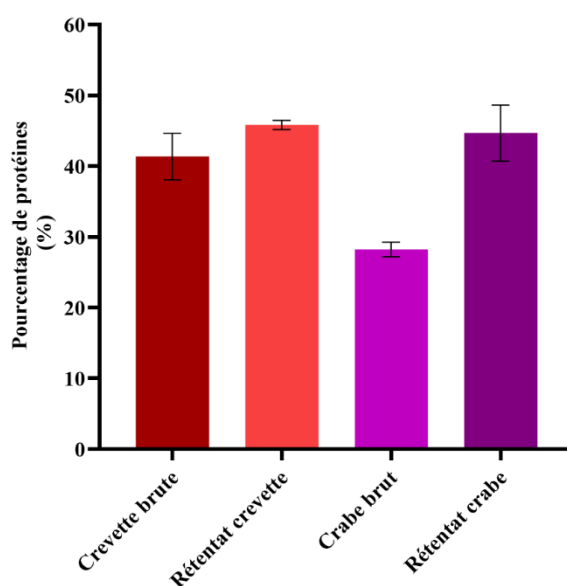


Figure 31 : Concentration protéique obtenue par la méthode Kjeldahl sur des échantillons lyophilisés.

II. Structure moléculaire

II.1. Spectroscopie de fluorescence

La fluorescence intrinsèque des protéines est essentiellement attribuée à la présence de résidus aromatiques, en particulier le tryptophane, dont l'émission est extrêmement sensible à l'environnement local, à la polarité du milieu et à la conformation tridimensionnelle de la chaîne polypeptidique. Ainsi, tout changement dans l'organisation tertiaire de la protéine peut se traduire par un déplacement du maximum d'émission ou une variation d'intensité de la fluorescence. Comme le montre la **Figure 32**, la solution de crabe brut (avant ultrafiltration) possède un maximum d'émission du tryptophane à 378 nm et le rétentat après ultrafiltration un maximum à 389 nm. Ce phénomène de red shift indique un dépliement partiel des protéines,

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

avec une exposition plus forte des résidus hydrophobes de tryptophane à l'environnement aqueux (Li et al. 2014). Cette exposition favorise des interactions renforcées entre les résidus aromatiques et les molécules d'eau environnantes, modifiant ainsi leur environnement électronique. Selon Dong et al. (2019), ces interactions peuvent entraîner un transfert d'électrons dans le noyau indole du tryptophane, affectant la densité électronique et pouvant, dans certains cas, conduire à une extinction partielle de la fluorescence. Toutefois, dans notre cas, l'intensité de fluorescence augmente dans les rétentats, ce qui indique que l'exposition accrue du tryptophane domine sur les phénomènes d'extinction. Cette structure moins compacte correspond probablement à une plus grande mobilité des chaînes latérales dans les protéines concentrées. Des observations similaires ont été rapportées par Q.-T.Zhang et al.(2014) lors de traitements ultrasoniques de protéines extraites d'os de poulet. Ils ont observé une intensité de fluorescence accrue, attribuée à un dépliement partiel des structures et à une relocalisation des chromophores, souvent accompagnés de phénomènes d'agrégation à forte intensité.

À l'inverse, les échantillons de crevette présentent une fluorescence plus stable : le maximum d'émission varie faiblement de 390 nm à 387 nm entre effluent brut et rétentat ce qui est en accord avec une charge de surface stable et une conformation tertiaire peu modifiée. Cette stabilité pourrait être attribuée à une plus grande rigidité structurale des protéines, possiblement liée à une teneur relativement élevée en proline, comme suggéré dans la littérature (Tonon et al. 2016; Hossain et Shahidi 2024). En effet, la proline est un acide aminé connu pour induire des contraintes conformationnelles dans les chaînes polypeptidiques, limitant la flexibilité et l'exposition des résidus aromatiques ou chargés à la surface lors du traitement par ultrafiltration (Ren et al. 2013). Bien que la composition en acides aminés de nos échantillons n'ait pas été déterminée, cette hypothèse mérite d'être approfondie dans de futurs travaux.

Par ailleurs, Gałęcki et al. (2023), ont établi que le tryptophane libre en solution aqueuse absorbe principalement à 350 nm. Ainsi, le déplacement du maximum d'émission observé ici confirme que les résidus de tryptophane sont bien intégrés à la matrice protéique, leur environnement chimique étant modifié par l'ultrafiltration. Ce phénomène est particulièrement marqué dans les échantillons de crabe, où l'exposition concomitante de domaines hydrophobes et de groupements chargés polaires à la surface pourrait favoriser les interactions avec les phases aqueuses ou lipidiques. Cette organisation amphiphile est idéale pour l'adsorption aux interfaces air/eau ou huile/eau, contribuant à la réduction de la tension interfaciale et à la stabilisation des systèmes colloïdaux.

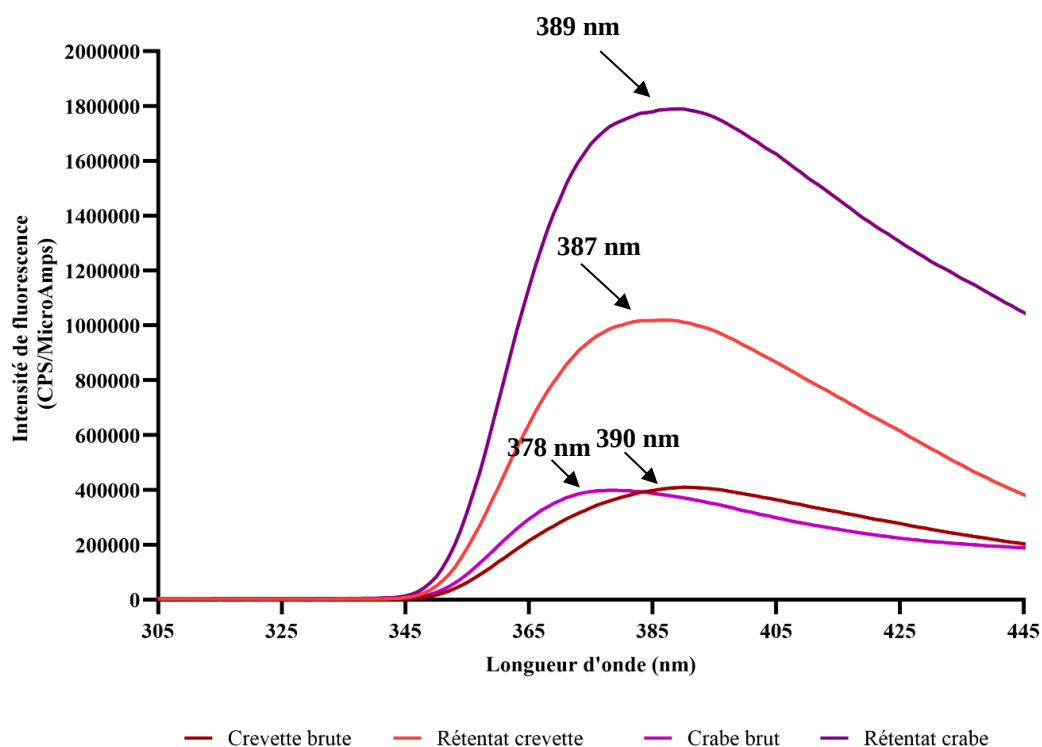


Figure 32 : Spectre de fluorescence d'émission du tryptophane.

II.2. Spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), dans la région du moyen infrarouge (MIR), constitue une approche analytique puissante permettant d'identifier les groupes fonctionnels présents dans un échantillon, et ainsi de fournir des informations précieuses sur la structure secondaire des protéines. Dans le cadre de l'étude des échantillons brutes et rétentats de crevettes et de crabes, les spectres MIR ont été analysés dans la plage spectrale de 900 à 1700 cm^{-1} (**Figures 33**), correspondant principalement aux vibrations caractéristiques des structures protéiques, notamment les bandes amides I, II et III. La bande d'amide I (1574 – 1650 cm^{-1}) est principalement associée aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ dans le squelette peptidique, et elle est largement reconnue comme indicatrice sensible des structures secondaires des protéines, permettant d'identifier la proportion d'hélices α , de coudes β et de feuillets β (Ellepola et al. 2005). La bande d'amide II (1386 – 1427 cm^{-1}) résulte quant à elle des vibrations de flexion des groupes C-H et d'étirement des liaisons C-N . Enfin, une bande Amide III a été observée entre 1040 et 1150 cm^{-1} , correspondant aux pics de combinaison entre les vibrations d'élongation des liaisons C-N et les vibrations de déformation des liaisons N-H . Des profils similaires ont été rapportés

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

pour des fractions protéiques extraites des eaux usées de la transformation du poisson et du surimi (Bethi et al. 2020).

Les spectres MIR des solutions brutes et des rétentats de crevette et de crabe présentent des profils globalement similaires, dominés par les bandes caractéristiques des protéines (Amide I, II et III). Après ultrafiltration, les comportements observés varient selon l'espèce considéré. Chez la crevette, les spectres brut et rétentat sont quasiment superposables, indiquant une forte conservation des structures secondaires et de la composition protéique. Ce constat est consolidé par l'analyse de la fluorescence intrinsèque : le maximum d'émission varie très peu entre brut et rétentat, indiquant une préservation de l'environnement des résidus aromatiques (notamment le tryptophane) et donc de la conformation tertiaire ; cela suggère un maintien des interactions intramoléculaires et une structure globale restée compacte malgré le traitement (détails dans la section suivante). À l'inverse, chez le crabe, on observe une diminution plus marquée de l'intensité des bandes d'amide dans le rétentat par rapport au brut, associée à une légère atténuation de la concentration protéique ou à une altération partielle des structures secondaires. Cette atténuation peut être interprétée comme une désorganisation de ces structures, similaire à ce qui a été rapporté pour des peptides de gélatine après hydrolyse enzymatique de la peau de bar (*Dicentrarchus labrax*) (Tekle et al. 2022). Cette évolution est corroborée par la fluorescence intrinsèque : le maximum d'émission se décale vers des longueurs d'onde plus élevées dans les rétentats, indiquant une exposition accrue des groupements tryptophane à un environnement plus polaire et traduisant un début de dépliement protéique. Ce phénomène, fréquemment rapporté lors de traitements physiques ou chimiques, traduit une fragilité supérieure des protéines de crabe face aux contraintes de l'ultrafiltration par rapport à celles de la crevette. De plus, l'élargissement de certaines bandes dans les deux matrices, mais surtout chez le crabe, peut refléter la contribution de la chitine, un polysaccharide abondant dans les exosquelettes de crustacés. Comme le soulignent Le Roux (2012), la chitine génère des bandes larges et chevauchantes dans les régions spectrales situées entre 1000 et 1250 cm^{-1} , 1300 et 1500 cm^{-1} ainsi que 1500 et 1800 cm^{-1} .

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

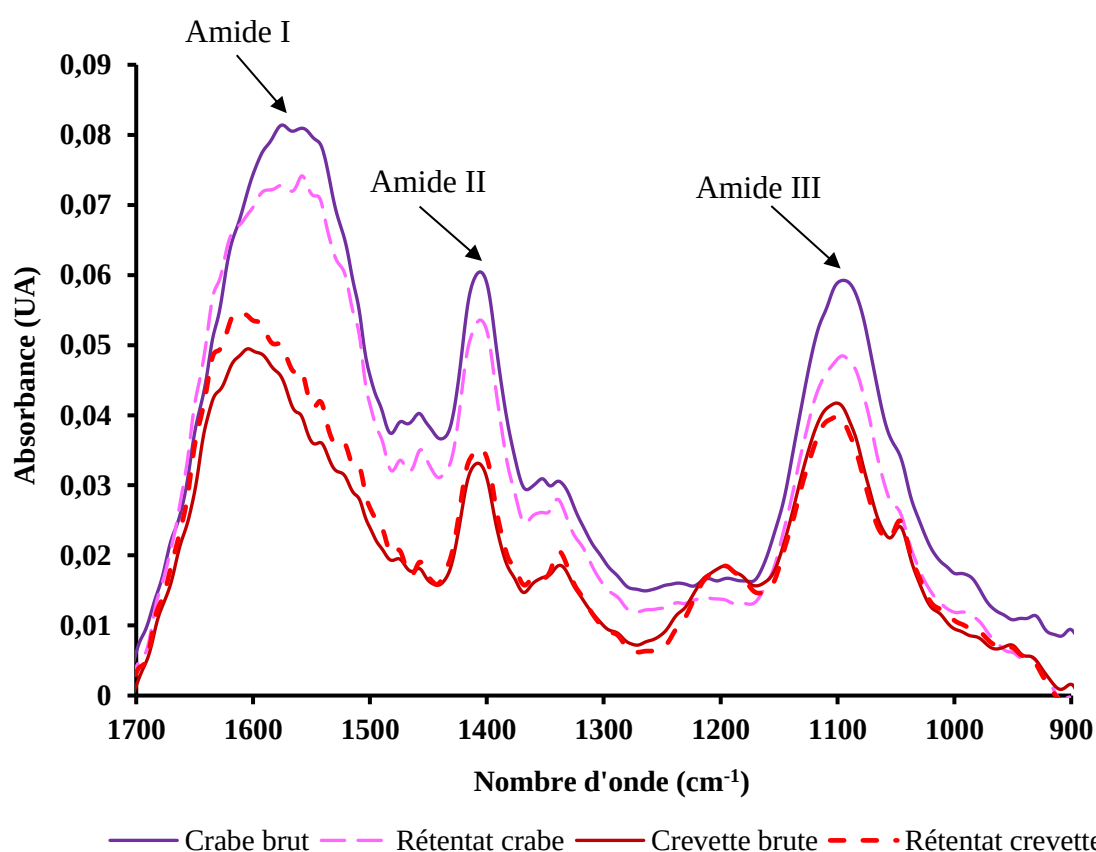


Figure 33 : Spectres MIR des échantillons de crevette et de crabe zoomé sur la fenêtre spectrale des protéines (1700-900 cm⁻¹).

L'analyse quantitative des structures secondaires par dérivée seconde des spectres MIR de crevette et de crabe (bruts et rétentats) révèle une composition relativement stable des conformations protéiques (**Figure 34**). En effet, les proportions d'hélices α (~24%), de coudes β (33–35%), de feuillets β intermoléculaires (26–27%) et de feuillets β intramoléculaires (15–16%) sont similaires dans tous les échantillons, sans différence significative entre les espèces étudiées. Cette constance suggère que le procédé d'ultrafiltration, malgré la concentration et la rétention sélective des macromolécules, préserve la structure secondaire native des protéines, limitant ainsi les altérations majeures au niveau structural secondaire. Toutefois, bien que la structure secondaire globale demeure stable selon cette analyse, les observations issues des mesures de fluorescence (présentées dans la section précédente) indiquent des modifications au niveau tertiaire. Ce phénomène, illustre la possibilité d'une déstabilisation plus subtile de la conformation protéique, où la structure tertiaire est modifiée sans altération majeure des hélices α ou des feuillets β . Par ailleurs, la littérature fait état d'effets contrastés de traitements physiques ou chimiques sur la structure secondaire des protéines. Par exemple, des traitements

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

par ultrasonication à haute intensité ou des changements de pH peuvent provoquer une augmentation de la proportion d'hélices α au détriment des structures β dans certaines protéines, notamment végétales ou de lactosérum. Dans le cas des protéines de quinoa, (Vera et al. 2019) ont montré que le traitement par ultrasons induisait une augmentation significative des hélices α (de 15,6 % à environ 26 %), accompagnée d'une diminution des feuillets β (de 31,3 % à environ 24 %), liée à une désorganisation conformationnelle due à la rupture des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques. De même, pour la β -lactoglobuline (β -LG), Chandrapala et al. (2011) ont observé qu'une sonication de 60 min augmentait d'environ 10 % la teneur en hélices α , tout en réduisant de 6 à 9 % la proportion de feuillets β . Dans le cas spécifique des protéines marines, Pezeshk et al. (2022) ont observé qu'un traitement par ultrasons à pH alcalin (notamment pH 12,5) induit une augmentation significative de la proportion d'hélices α , avec une hausse de 50 %. Parallèlement, la proportion de feuillets β diminuait légèrement de 0,2 %, tandis que les structures en coudes β diminuaient plus nettement, d'environ 7,6 % (de 33 % à 30,5 %). Ces changements reflètent une réorganisation conformationnelle des protéines, liée à la rupture des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques sous l'effet de l'ultrasonication. En contraste, nos résultats démontrent que l'ultrafiltration appliquée seule, sans traitement thermique ni chimique, ne provoque pas de désorganisation notable de la structure secondaire, ce qui traduit une préservation relative de l'état natif des protéines. Cette caractéristique est particulièrement avantageuse en termes de maintien des propriétés fonctionnelles, essentielles pour les applications techno-fonctionnelles.

D'un point de vue fonctionnel, la dominance des structures en feuillets β est particulièrement bénéfique. Ces motifs, connus pour leur capacité à former des réseaux protéiques stables grâce aux liaisons hydrogène, favorisent la rétention d'eau et contribuent à la gélification des protéines (K. Li et al. 2019). À l'inverse, la présence moindre d'hélices α , généralement associées à une moindre aptitude gélifiante, corrobore le potentiel fonctionnel observé (Ogawa et al. 1996).

Enfin, la stabilité de ces motifs β joue également un rôle crucial dans la stabilité colloïdale des solutions protéiques. En effet, la cohésion des structures secondaires permet le maintien d'un potentiel zêta élevé, garantissant des forces de répulsion électrostatique suffisantes pour éviter l'agrégation. Cependant, un dépliement partiel au niveau tertiaire, même en l'absence de changement majeur dans la structure secondaire, pourrait réduire ces

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

forces répulsives, abaissant le potentiel zêta vers 0 mV et favorisant ainsi l'agrégation des protéines en solution aqueuse.

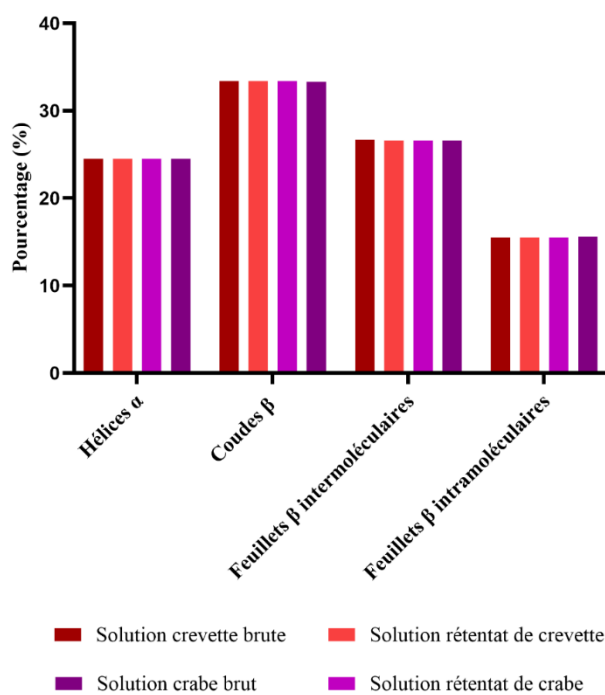


Figure 34 : Les différents types de structures secondaires identifiés dans les échantillons de crevette.

III. Propriétés techno-fonctionnelles des concentrés protéiques

III.1. Potentiel Zêta

Le potentiel zêta constitue une mesure essentielle permettant de caractériser la charge électrique totale que portent les particules suspendues dans une solution. Cette charge influence directement les interactions électrostatiques à leur surface, ce qui joue un rôle fondamental dans la stabilité colloïdale des dispersions telles que les émulsions et les mousses. En effet, le potentiel zêta renseigne sur la répulsion électrostatique existante entre les particules, qu'il s'agisse de gouttelettes huileuses ou de bulles d'air, et prévaut ainsi sur leur capacité à rester dispersées ou à s'agréger (Cai et al. 2020).

Dans le cadre de cette étude, le potentiel zêta a été mesuré sur des échantillons d'effluents bruts et de rétentats issus de crevettes et de crabes, afin d'évaluer l'impact du traitement d'ultrafiltration sur la charge de surface des protéines et leur stabilité fonctionnelle ultérieure.

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

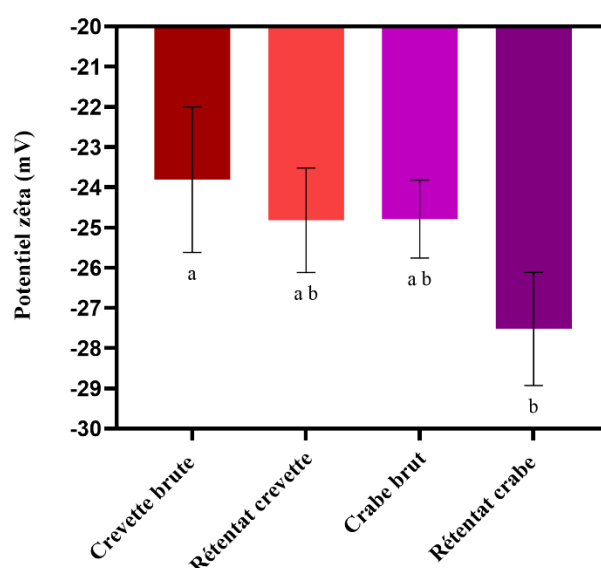


Figure 35 : Le potentiel Zêta mesuré pour les échantillons de crevette et de crabe. Les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ ET ($n = 3$). a-b : des lettres différentes signifient des différences significatives entre les échantillons ($p < 0,05$).

L'ensemble des échantillons analysés présente des potentiels zêta négatifs (**Figure 35**), ce qui indique une prédominance d'acides aminés chargés négativement par rapport à ceux chargés positivement à la surface des protéines. Ces charges négatives engendrent une forte répulsion électrostatique entre les molécules, ce qui contribue à maintenir leur séparation et, par conséquent, à améliorer la stabilité des systèmes émulsionnés ou moussants. Ce phénomène s'explique par le fait que les forces répulsives entre charges de même signe empêchent l'agrégation des gouttelettes dans une émulsion ou des bulles d'air dans une mousse, préservant ainsi l'intégrité physique du système.

Les propriétés électriques à la surface des protéines sont gouvernées par la composition et la disposition de différents groupements chimiques. Les groupes hydrophiles polaires ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), les résidus hydrophobes non polaires (chaînes alkyles, groupements aromatiques), ainsi que des groupements ioniques ($-\text{COO}^-$, NH_3^+), influencent la charge globale que peut porter une protéine. L'équilibre entre ces différents groupements détermine la charge de surface finale des protéines (Arredondo-Parada et al. 2020). Par conséquent, la valeur du potentiel zêta est directement liée à la stabilité du système. Un faible potentiel zêta en valeur absolue signale une répulsion électrostatique atténuée entre les particules, ce qui peut conduire à l'instabilité du système. Plus la valeur du potentiel zêta est faible, plus les forces de répulsion sont faibles, ce qui peut provoquer un dépliement des protéines et altérer leur structure secondaire. Inversement, un potentiel zêta élevé en valeur absolue génère une forte répulsion électrostatique

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

entre les particules, limitant ainsi leur agrégation et favorisant la stabilité du système (Zhang et al. 2017; Zamorano-Apodaca et al. 2020).

L'analyse des potentiels zêta met en évidence des différences subtiles entre les échantillons de crevette et de crabe. Pour la crevette, les valeurs mesurées dans l'effluent brut ($-23,81 \pm 1,81$ mV) et dans le rétentat ($-24,82 \pm 1,30$ mV) sont proches ($p > 0,05$), suggérant que les caractéristiques électrostatiques à la surface des protéines restent similaires après ultrafiltration. Ce constat est en accord avec les spectres de fluorescence intrinsèque, qui révèlent des modifications conformationnelles limitées après ultrafiltration, traduisant le maintien d'une structure native relativement compacte. Pour le crabe, le rétentat présente un potentiel zêta légèrement plus négatif ($-27,73 \pm 1,41$ mV) que l'effluent brut ($-24,79 \pm 0,97$ mV), bien que cette différence ne soit pas statistiquement significative ($p > 0,05$). Cette tendance est cohérente avec les données de fluorescence, qui indiquent un dépliement partiel des chaînes polypeptidiques, probablement associé à l'exposition de résidus hydrophobes mais également de groupements ionisables. Cette réorganisation conformationnelle conduit à une meilleure distribution de charges à la surface des protéines, favorisant leur répulsion mutuelle et donc une plus grande stabilité colloïdale. En conséquence, le rétentat de crabe pourrait présenter un meilleur potentiel pour la stabilisation des interfaces, en particulier dans les systèmes émulsifiés ou moussants. Un phénomène similaire a été rapporté par Zou et al. (2025), qui ont observé une augmentation du potentiel zêta en valeur absolue, passant de 2,25 à 5 mV, après traitement par ultrasons de protéines myofibrillaires provenant de viande de poulet haché. Cette élévation a été attribuée à l'exposition accrue de groupes électronégatifs, notamment des chaînes latérales acides, consécutive à une dénaturation partielle. De tels changements structuraux induisent un dépliement des protéines, rendant ces groupes plus accessibles à la surface, ce qui renforce les forces répulsives électrostatiques et améliore la stabilité colloïdale. Ces observations soutiennent l'hypothèse selon laquelle, dans le cas du crabe, l'augmentation du potentiel zêta mesurée après ultrafiltration serait liée à une exposition similaire de charges négatives, révélée également par la fluorescence intrinsèque. Par ailleurs, les valeurs obtenues dans la présente étude peuvent être rapprochées de celles rapportées par Pezeshk et al. (2022), qui ont mesuré, à pH basique, des potentiels zêta compris entre -25 et -40 mV pour des hydrolysats protéiques de crevette. Bien que les conditions expérimentales diffèrent, notamment le pH plus élevé dans leur protocole (contre un pH proche de la neutralité ici, autour de 7,5), les ordres de grandeur des charges de surface restent cohérents, confirmant la validité des résultats obtenus.

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

III.2. Taille des particules

La mesure du diamètre des particules dans les solutions protéiques constitue une approche fiable pour déterminer le degré d'agrégation des protéines (Estévez 2011). L'analyse granulométrique menée sur les échantillons de crevette et de crabe avant et après ultrafiltration met en évidence des différences notables (**Figure 36**).

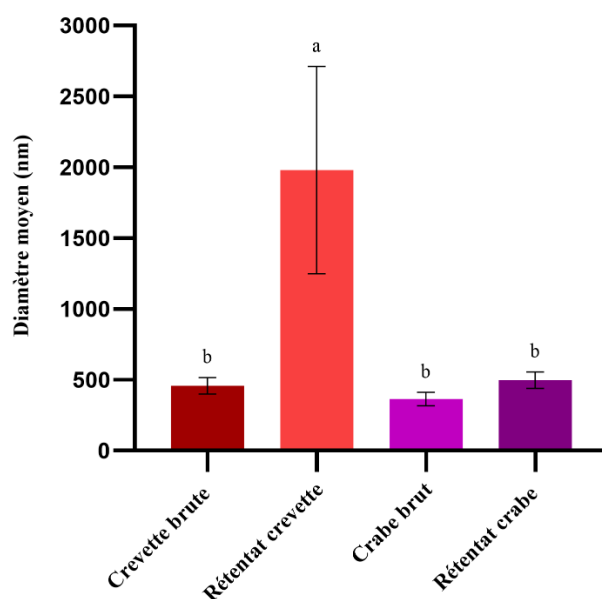


Figure 36 : La distribution granulométrique moyenne des particules dans les échantillons de crevette et de crabe. Les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ ET ($n = 3$). a-b : des lettres différentes signifient des différences significatives entre les échantillons ($p < 0,05$).

Chez la crevette, le diamètre moyen des particules passe de $475,60 \pm 58,69$ nm dans l'effluent brut à $1980,33 \pm 73$ nm dans le rétentat, traduisant une agrégation marquée induite par le processus de concentration ($p < 0,05$). Paradoxalement, les valeurs du potentiel zêta restent inchangées entre effluent brut et rétentat, indiquant une charge de surface stable et, par conséquent, une répulsion électrostatique similaire. Or, un potentiel zêta élevé est généralement associé à une meilleure stabilité colloïdale en renforçant les forces répulsives entre protéines. Ici, l'agrégation semble donc dominée par d'autres mécanismes non électrostatiques, tels que les forces hydrophobes ou de Van der Waals, favorisées par l'augmentation de la concentration protéique lors de l'ultrafiltration. Par ailleurs, bien que le déplacement du maximum d'émission fluorescente soit modeste, la fluorescence intrinsèque révèle que de légers réarrangements exposent certaines zones hydrophobes, stimulant ainsi l'agrégation. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de L. Cai et al. (2020), qui ont montré, lors de traitements de décongélation des protéines myofibrillaires de l'achigan, une augmentation similaire de la taille

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

des particules, le diamètre effectif passant de 737,30 nm à des valeurs comprises entre 801,43 nm et $970,40 \pm 12,83$ nm selon le traitement, liée à une exposition accrue des groupes hydrophobes et à une baisse de la stabilité du système protéique.

L'analyse de l'indice de polydispersité (PDI), qui réfère à l'hétérogénéité de taille des particules dans une suspension colloïdale, corrobore ces résultats (**Tableau 14**). Pour la crevette, le PDI augmente de $0,73 \pm 0,12$ dans l'effluent brut à $0,96 \pm 0,07$ dans le rétentat après ultrafiltration ($p < 0,05$), traduisant une distribution granulométrique plus dispersée et une diversité accrue des agrégats. Ainsi, l'ultrafiltration entraîne non seulement une augmentation de la taille moyenne des particules, mais aussi une complexité plus grande dans la forme et la taille des agrégats, caractéristique d'une agrégation protéique complexe.

Chez le crabe, un comportement similaire, bien que moins prononcé est observé. Le diamètre moyen passe de $394,45 \pm 47,45$ nm à $497,57 \pm 57,80$ nm, tandis que le PDI croît légèrement de $0,48 \pm 0,05$ à $0,59 \pm 0,05$. Cela indique une augmentation modérée de l'hétérogénéité, mais une organisation protéique encore relativement homogène. Cette agrégation limitée coexiste avec un dépliement plus marqué des protéines, révélé par des variations dans la fluorescence intrinsèque qui traduisent une exposition accrue des zones hydrophobes. Cette apparente contradiction s'explique par une charge de surface plus négative dans le rétentat de crabe, traduite par une augmentation du potentiel zêta, qui renforce les répulsions électrostatiques et limite ainsi l'agrégation excessive. Ce profil stabilise la distribution granulométrique et limite la taille des agrégats. Ces caractéristiques granulométriques ont des implications fonctionnelles importantes. Des études récentes ont montré que des particules de plus petite taille, associées à un dépliement partiel des protéines et une exposition plus importante des groupes hydrophobes, migrent plus efficacement vers l'interface huile-eau, favorisant la formation et la stabilisation des émulsions (Yang et al. 2018). Cette configuration correspond bien aux protéines du crabe, présentant une agrégation modérée, une stabilité colloïdale renforcée et un potentiel fonctionnel élevé.

Plus généralement, la taille des particules influence directement leur mobilité vers les interfaces air/eau ou huile/eau. Plus les molécules sont volumineuses, plus leur migration vers ces interfaces est lente, ce qui peut affecter leur efficacité dans la stabilisation des émulsions et des mousses. Les particules plus petites, au contraire, migrent plus rapidement et se positionnent à l'interface, formant une barrière physique qui empêche la coalescence des gouttelettes ou bulles. Ainsi, les échantillons bruts, contenant des particules plus petites et moins agrégées,

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

pourraient offrir un meilleur potentiel de stabilisation que les rétentats, où les agrégats massifs migrent plus lentement et s'organisent moins efficacement à l'interface.

Enfin, la granulométrie affecte également les propriétés physico-chimiques des ingrédients alimentaires et constitue un indicateur important de leur qualité. En effet, les particules de petite taille se dispersent davantage, entraînant une viscosité plus élevée des suspensions et contribuant à une meilleure stabilité des suspensions et des émulsions (Walstra 2002; Nurdiani et al. 2015).

Tableau 14 : Indice de polydispersité (PDI) dans les échantillons de crevette et de crabe. Les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ ET (n = 3). a-c : des lettres différentes signifient des différences significatives entre les échantillons ($p < 0,05$).

Échantillon	Indice de polydispersité (PDI)
Crevette brute	$0,73 \pm 0,12^b$
Rétentat de crevette	$0,96 \pm 0,07^a$
Crabe brut	$0,48 \pm 0,05^c$
Rétentat de crabe	$0,59 \pm 0,05^{bc}$

III.3. Propriétés moussantes

Les propriétés moussantes des protéines jouent un rôle essentiel dans l'industrie agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique, car elles influencent la texture, l'apparence et la stabilité des formulations. Une mousse est une dispersion de bulles de gaz dans un liquide, thermodynamiquement instable du fait de sa forte surface interfaciale. La stabilité et la formation efficace d'une mousse reposent donc sur la capacité des molécules tensioactives à réduire la tension superficielle et à former un film résistant à l'interface air-eau.

Dans un 1^{er} temps,

les propriétés de surface ont été évaluées à l'interface air-eau à l'aide d'un tensiomètre à goutte tombante/pendante (Tracker). Cet appareil permet d'analyser le comportement des molécules protéiques agissant comme tensioactifs à l'interface air-eau lors de la formation d'une mousse. La capacité des protéines à réduire la tension de surface est un indicateur clé de leur aptitude à générer une mousse. Pour quantifier cette réduction, la pression superficielle (π) a été calculée selon l'équation suivante :

$$\pi(t) = \gamma_0 - \gamma(t) \quad (19)$$

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

où $\gamma(t)$ représente la tension superficielle de l'échantillon à un instant donné (t), et γ_0 est la tension de surface de l'eau ultra pure (72 mN/m) (**Figure 37**).

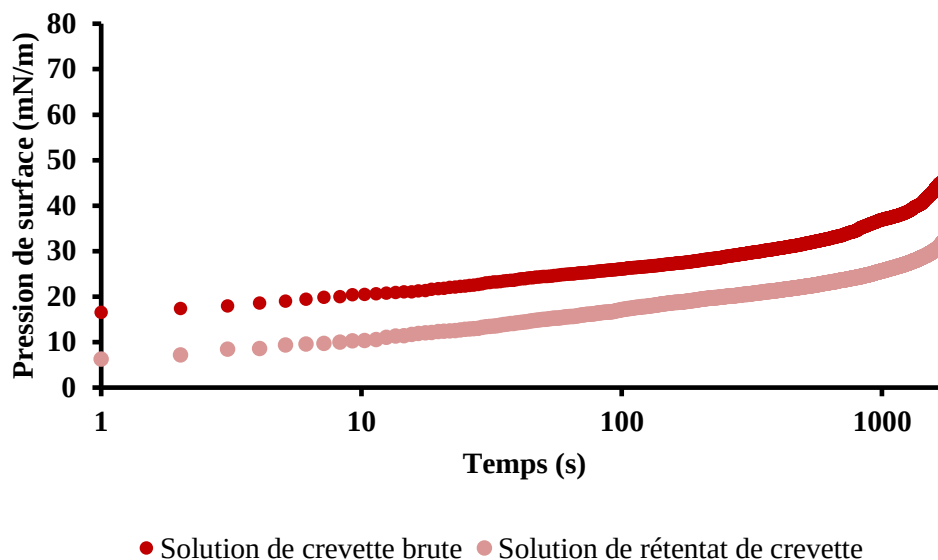


Figure 37 : Évolution la pression de surface des différents échantillons de crevette en fonction du temps.

L'analyse du graphique montre une pression superficielle plus élevée pour la solution de crevette brute comparée à celle du rétentat. Cela suggère une plus grande aptitude de la crevette brute à réduire la tension interfaciale air/eau. Cette observation est contre-intuitive, puisque la concentration protéique mesurée est plus faible dans la solution brute. Plusieurs hypothèses expliquent ce phénomène :

- La présence de petites protéines (15–20 kDa) détectées exclusivement dans la crevette brute, favorisant une adsorption plus rapide et efficace à l'interface.
- La contribution d'autres molécules telles que des lipides, corroborée par l'analyse spectrale MIR (données non présentées), qui pourraient agir en synergie avec les protéines pour diminuer la tension superficielle. Ces résultats trouvent un écho dans les travaux de Kobayashi et Park (2018) qui ont démontré que la composition d'un mélange protéique (isolats de carpe et surimi d'Alaska) influence le degré de dépliement des protéines, modifiant ainsi leur hydrophobicité de surface. Une augmentation de cette hydrophobicité a été associée à une meilleure capacité des protéines à s'adsorber à l'interface, favorisant leur efficacité dans les systèmes interfaciaux tels que les mousses ou les émulsions. Transposée à notre étude, cette relation structure-fonction suggère que les protéines présentes dans la fraction brute, bien que moins concentrées, pourraient adopter une conformation plus favorable à

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

l'interaction interfaciale, ce qui compenserait, voire surpasserait, l'effet de la concentration protéique brute.

- Une hydrophobicité plus élevée des composés présents dans la solution brute, favorisant leur adsorption et réorganisation à l'interface, conformément aux observations de Chutinara et al. (2024).

Dans un second temps, à l'aide d'un foamsan,

les propriétés moussantes d'une solution à 5% (p/v) de rétentat de crevette ont été déterminées à différents pH (pH 4, pH 8 (pH natif de la solution) et pH 10) (Figure 38). Au pH natif, le rétentat de crevette possède une capacité moussante de 28%, une expansion de la mousse de 36,5% et une stabilité de la mousse de 12 sec. En effet, la capacité moussante augmente nettement à pH 4 (75 %) et atteint 47 % à pH 10, contre seulement 28 % à pH 8, confirmant l'influence marquée du pH sur la formation de la mousse ($p < 0,05$). L'acidification de la solution favorise donc la génération de mousses plus volumineuses et plus cohésives, tandis que la basification réduit significativement leur expansion. La stabilité est fortement accrue à pH 4 (44 %), alors qu'elle demeure faible à pH 8 (14–16 %) ($p < 0,05$), et modérée à pH 10 (23 %). Ces résultats confirment que les conditions acides favorisent simultanément la formation, l'expansion et la stabilité de la mousse. Cette dépendance au pH s'explique par des phénomènes physicochimiques bien connus : au voisinage du point isoélectrique, la charge nette des protéines est minimale, ce qui favorise les interactions hydrophobes et la formation de films cohésifs à l'interface air-eau. À l'inverse, à des pH éloignés du point isoélectrique, la charge nette plus élevée induit des répulsions électrostatiques qui, bien qu'elles facilitent la dispersion des protéines, peuvent fragiliser les films interfaciaux et réduire la cohésion de la mousse.

La capacité moussante est améliorée par le changement du pH, en effet il est obtenu 75% à pH4 et 47% à pH10. Concernant l'expansion de la mousse, celle-ci est favorisée par une acidification de la solution (42,2%) mais diminuée en cas de basification, comparativement à la solution native à pH8. Le changement de pH affecte également la stabilité de la mousse qui est fortement augmentée à pH acide. Cette dépendance s'explique par des phénomènes physicochimiques connus : au voisinage du point isoélectrique, la charge nette des protéines est minimale, ce qui favorise les interactions hydrophobes et la formation de films cohésifs à l'interface. À pH éloigné du point isoélectrique, une charge nette plus élevée induit des

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

répulsions électrostatiques qui, si elles facilitent la dispersion des protéines, peuvent fragiliser les films interfaciaux.

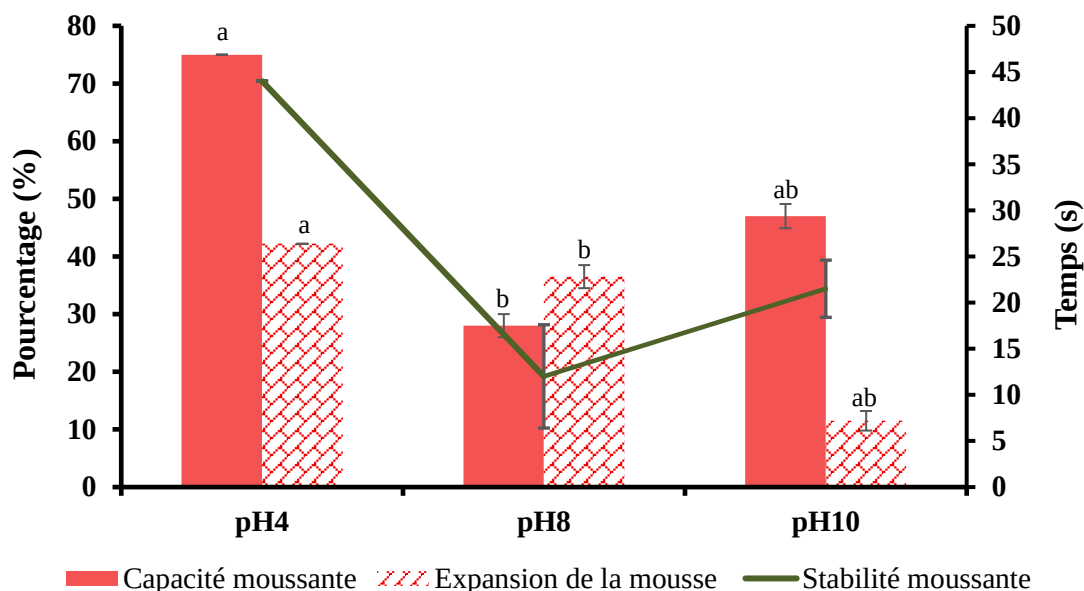


Figure 38 : Propriétés moussantes obtenues pour le rétentat de crevette à différents pH : Capacité moussante, expansion de la mousse et stabilité de la mousse. Les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ ET ($n = 3$). a-d : des lettres différentes signifient des différences significatives entre les échantillons ($p < 0,05$).

En comparaison avec les travaux de Dhanabalan et al. (2020), qui ont étudié les hydrolysats protéiques de crevette à différentes concentrations (0,5 à 2 %) et sur une large plage de pH (2 à 10), le rétentat testé dans notre étude présente une capacité moussante nettement supérieure, particulièrement en milieu acide, alors que l'hydrolysat présente une capacité moussante de 23,75 % à pH 6. Cette supériorité peut être attribuée à la conservation d'une conformation partiellement native des protéines dans le rétentat, qui favorise la formation de films interfaciaux cohésifs, alors que les peptides plus petits issus d'hydrolyse enzymatique ont une aptitude réduite à former ces films. Ces résultats soulignent ainsi le potentiel accru des concentrats protéiques obtenus par ultrafiltration, notamment pour des applications agroalimentaires requérant une formation rapide et stable de mousse en milieu acide. De plus, Bethi et al. (2020) ont rapporté des valeurs de stabilité moussante plus élevées (jusqu'à 128 %) pour des mousses issues de poudres protéiques de surimi ou de poissons, utilisées à une concentration plus faible (1 %), bien que leur capacité moussante (56 %) soit inférieure à celle observée dans notre étude. Ce constat suggère que le rétentat de crevette affiche un bon

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

compromis entre capacité à générer une mousse et maintien de sa structure, deux critères essentiels en formulation industrielle.

III.4. Propriétés émulsifiantes

III.4.1. Capacité émulsifiante

L'émulsification par les protéines correspond à leur aptitude à s'adsorber rapidement et de manière stable à l'interface huile-eau lors de la formation de l'émulsion. Cette adsorption réduit la tension interfaciale, empêchant la coalescence, la floculation et la séparation gravitationnelle des phases. L'efficacité d'une protéine à stabiliser une émulsion se mesure classiquement à travers son indice d'activité émulsifiante (AEI) qui reflète sa capacité à générer des surfaces huile-eau, et l'indice de stabilité d'émulsion (ESI) qui quantifie sa capacité à résister à la séparation et à maintenir sa dispersion.

Dans cette étude, l'AEI et l'ESI ont été évaluées par spectrophotométrie UV après l'addition d'une solution de dodécylsulfate de sodium (SDS) aux émulsions préparées, ceci afin d'empêcher l'agrégation des gouttelettes d'huile et d'améliorer la stabilisation de l'émulsion

Les résultats indiquent que le rétentat de crevette présente une AEI plus élevée ($1,98 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) que la solution brute ($1,74 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), suggérant un meilleur pouvoir émulsifiant induit par l'ultrafiltration (**Figure 39a**). Cependant, l'ESI est maximal pour la crevette brute, avec une valeur moyenne élevée à 4348 minutes, bien que des variations importantes soient observées ($p < 0,05$). (**Figure 39b**). Chez le crabe, le traitement par ultrafiltration améliore nettement à la fois l'AEI (de $0,81$ à $2,57 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et l'ESI (de 258 à 1755 min). Ces améliorations s'expliquent par des modifications conformationnelles des protéines, révélées par la fluorescence intrinsèque : un dépliement partiel chez le crabe facilite l'exposition des résidus hydrophobes et l'adsorption aux interfaces, augmentant l'activité émulsifiante, tandis qu'une conformation plus stable chez la crevette conduit à une meilleure stabilité de l'émulsion.

Au-delà de la conformation protéique, le type de protéine influence fortement les propriétés émulsifiantes. Par exemple, Abdollahi et al. (2021) ont comparé des protéines de saumon, morue et hareng, montrant que la morue présente la meilleure capacité émulsifiante avec un indice d'activité émulsifiante (AEI) de $67 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette performance remarquable est attribuée à une hydrophobicité de surface plus prononcée, qui facilite l'adsorption rapide des

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

protéines à l'interface huile-eau, assurant ainsi une diminution efficace de la tension interfaciale et contribuant à la formation d'émulsions plus stables. En revanche, les protéines de hareng ont affiché un AEI plus faible, d'environ $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui pourrait s'expliquer par une hydrophobicité moins marquée et un déficit en chaînes lourdes de myosine.

D'autres facteurs comme la taille des gouttelettes émulsionnées et le potentiel zêta jouent également un rôle clé. En effet, un potentiel zêta modéré favorise une meilleure dispersion des gouttelettes en limitant leur agrégation par interactions électrostatiques, optimisant ainsi l'activité émulsifiante. De plus, la distribution des acides aminés hydrophiles et hydrophobes dans les chaînes polypeptidiques conditionne non seulement la fonctionnalité émulsifiante, mais aussi la formation de mousses et de films. Ce lien étroit entre hydrophobicité et propriétés émulsifiantes a également été souligné par Gbogouri et al. (2004). Des travaux antérieurs sur des hydrolysats de crabe rapportent des valeurs d'AEI de $10,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et d'ESI de 47,3 min à une concentration en protéines de $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Jiang et al. 2017). Comparativement, bien que l'AEI mesurée dans notre étude soit plus faible, l'ESI du rétentat de crabe est nettement supérieur, atteignant 1755 min, témoignant d'une meilleure stabilité des émulsions après ultrafiltration. Par ailleurs, Duppeti et al. (2023) ont observé que l'AEI des fractions protéiques issues de chair de crevette traitée par différentes méthodes thermiques variait entre 13,56 et $69,58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tandis que l'ESI se situait entre 15,05 et 25,89 minutes. Ces résultats indiquent que, malgré une AEI plus faible, le traitement par ultrafiltration favorise la formation de films protéiques plus résistants à l'interface huile-eau, améliorant ainsi la stabilité des émulsions.

À titre de comparaison, les protéines commerciales de référence présentent généralement des valeurs plus élevées en activité émulsifiante mais une stabilité comparable. Ainsi, les isolats de soja (SPI) affichent des AEI compris entre 25 et $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des ESI de 35 à 70 % selon leur degré d'hydrolyse (Guo et al. 2025), tandis que les protéines du blanc d'œuf atteignent des AEI de 30 à $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des ESI de 60 à 80 % (Van der Plancken et al., 2006).

Enfin, il convient de rappeler que les protéines possèdent intrinsèquement d'excellentes propriétés émulsifiantes du fait de leur nature amphiphile, caractérisée par la présence simultanée de segments hydrophobes et hydrophiles. La stabilité des émulsions dépend principalement des forces de répulsion électrostatiques entre protéines adsorbées sur la surface

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

des gouttelettes. Ces forces empêchent leur coalescence et la floculation, assurant ainsi une dispersion homogène et retardant la déstabilisation de l'émulsion (Aewsiri et al. 2009).

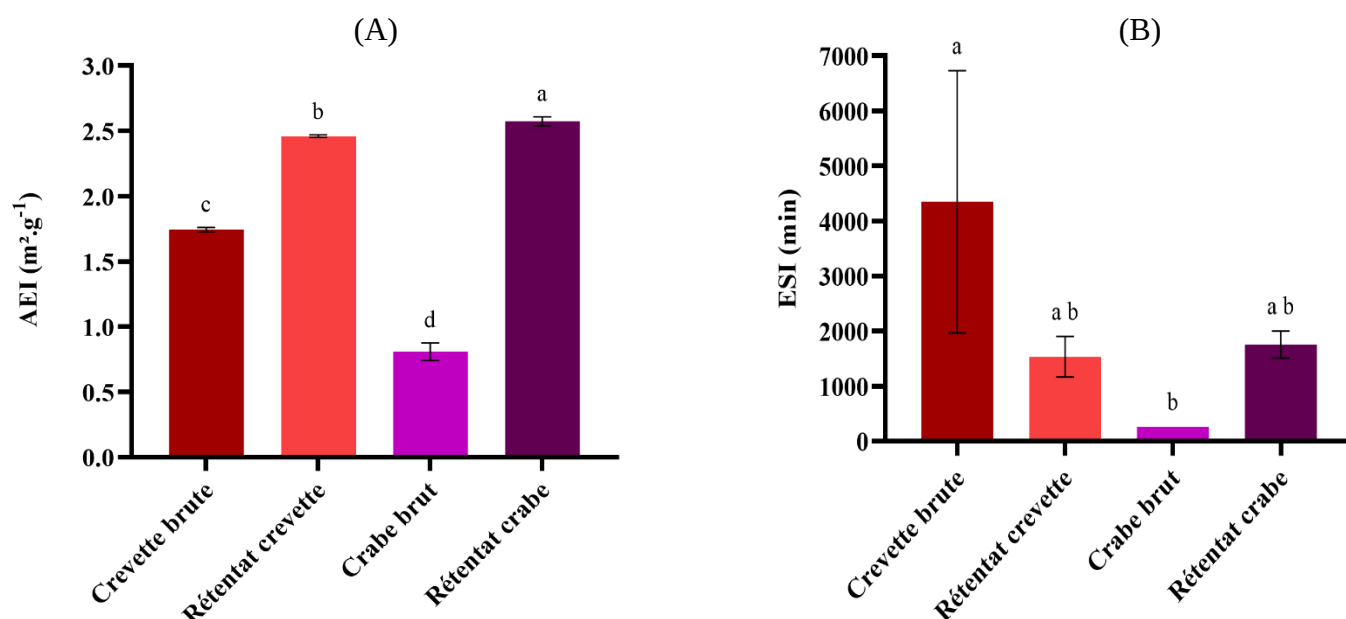


Figure 39 : L'AEI (Emulsion Activity Index) (A) et l'ESI (Emulsion stability Index) (B) des différents échantillons de crabe et de crevette. Les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ ET ($n = 3$). a- d : des lettres différentes signifient des différences significatives entre les échantillons ($p < 0,05$).

III.4.2. Stabilité émulsifiante

III.4.2.1. Potentiel zêta

Après émulsification, une nouvelle mesure du potentiel zêta a été réalisée sur les différents échantillons (**Figure 40**), révélant des évolutions significatives de ce paramètre. Tous les échantillons présentent un potentiel zêta négatif, indiquant une prédominance des charges négatives à la surface des gouttelettes d'émulsion. L'augmentation en valeur absolue du potentiel zêta génère une barrière électrostatique renforcée, favorisant une répulsion accrue entre les gouttelettes et contribuant ainsi à l'amélioration de la stabilité de l'émulsion, comme le souligne D. Li et al. (2020). Shanmugam et Ashokkumar (2014) ont également démontré que le potentiel zêta constitue un indicateur fiable de la stabilité des émulsions, les forces électrostatiques empêchant efficacement l'agrégation et la coalescence des gouttelettes. Cependant, la stabilité réelle d'une émulsion, telle qu'évaluée par l'indice de stabilité d'émulsion (ESI), dépend aussi du degré de recouvrement de l'interface par les agents tensioactifs ou les protéines adsorbées. En effet, une interface entièrement recouverte renforce la résistance des films interfaciaux à la coalescence et à la floculation. Ce recouvrement est

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

lui-même régulé par des facteurs tels que la quantité maximale adsorbée, la surface interfaciale disponible et la cinétique d'adsorption (Delahaije et al. 2015). Cette complexité peut expliquer que des émulsions présentant des potentiels Zêta comparables affichent néanmoins des stabilités différentes.

L'analyse montre que le potentiel zêta augmente en valeur absolue après émulsification, avec des variations distinctes selon les échantillons. Pour la crevette, le potentiel zêta de l'échantillon brut passe de $-23,81$ mV à $-36,36$ mV, tandis que celui du rétentat évolue de $-24,82$ mV à $-45,60$ mV, témoignant d'une stabilité électrostatique nettement renforcée après émulsification ($p < 0,05$). À l'inverse, les échantillons de crabe présentent une augmentation plus modérée du potentiel zêta, l'échantillon brut passant de $-24,79$ mV à $-30,31$ mV, alors que le potentiel du rétentat n'a pas pu être mesuré après émulsification, faute de quantité suffisante. Ces différences suggèrent que les protéines issues du rétentat de crevette interagissent plus efficacement avec l'interface huile-eau, générant une répulsion électrostatique plus marquée entre les gouttelettes. Conformément à Shanmugam et Ashokkumar (2014), un potentiel zêta compris entre -41 et -50 mV correspond à une émulsion physiquement stable, alors que des valeurs inférieures à -20 mV indiquent une tendance à la déstabilisation. Dans ce contexte, la valeur observée pour le rétentat de crevette ($-45,6$ mV) témoigne d'une stabilité élevée, tandis que les échantillons de crabe demeurent dans une zone de stabilité modérée. Ces résultats suggèrent que le rétentat de crevette construit une barrière électrostatique plus efficace, conduisant à une répulsion accrue entre les gouttelettes et une meilleure stabilité de l'émulsion. Selon Shanmugam et Ashokkumar (2014), un potentiel zêta compris entre -41 et -50 mV est généralement associé à une stabilité physique élevée des émulsions, alors que des valeurs situées entre -11 et -20 mV indiquent un seuil proche de déstabilisation. Dans ce contexte, les valeurs mesurées pour le rétentat de crevette après émulsification ($-45,60$ mV) suggèrent une émulsion particulièrement stable, conforme aux critères d'une forte répulsion électrostatique entre les gouttelettes. À l'inverse, les valeurs plus faibles observées pour les échantillons de crabe (autour de -30 mV) indiquent une stabilité moindre, bien que restant modérée. Par ailleurs, le potentiel zêta est étroitement lié à l'hydrophobicité de la surface protéique : une diminution de l'amplitude du potentiel zêta engendre une réduction des forces répulsives électrostatiques, favorisant l'agrégation protéique. Cette agrégation expose davantage les groupes hydrophobes, ce qui diminue l'hydrophobicité de surface globale et conduit, par conséquent, à une baisse de la stabilité de l'émulsion (D. Li et al. 2020). En cohérence avec cette observation, les résultats obtenus

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

montrent que les protéines de crevette, qui présentent un potentiel zêta élevé en valeur absolue après émulsification, possèdent également une meilleure capacité à former des émulsions stables comparées aux protéines de crabe.

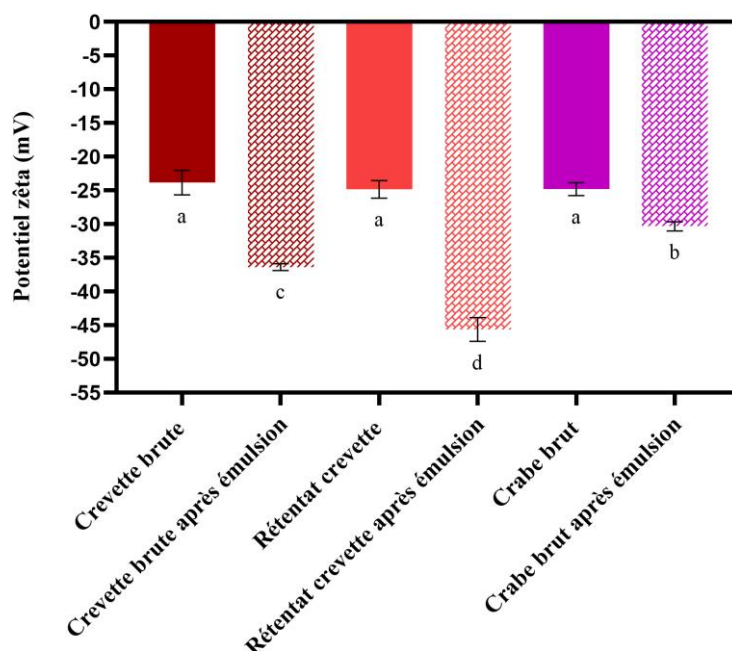


Figure 40 : Potentiel zêta des différents échantillons avant et après émulsion. Les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ ET ($n = 3$). a-d : des lettres différentes signifient des différences significatives entre les échantillons ($p < 0,05$).

III.4.2.2. Taille des particules

Une analyse granulométrique a été réalisée sur les différents échantillons avant et après émulsification, révélant des variations significatives de la taille moyenne des particules (**Figure 41**). Pour la crevette brute, le diamètre moyen des particules augmente légèrement après émulsification (de 475,6 à 671,6 nm), indiquant une coalescence partielle, phénomène souvent observé lors du cisaillement mécanique (Barea et al., 2024). En revanche, le rétentat de crevette présente un comportement inverse : la taille moyenne passe de 1980 nm avant émulsification à environ 560 nm après, soit une réduction drastique et statistiquement significative ($p < 0,05$). Cette diminution témoigne d'une meilleure dispersion des gouttelettes et d'une adsorption plus efficace des protéines à l'interface huile-eau, favorisant la stabilisation de l'émulsion. Pour la crevette brute, le diamètre moyen des particules est passé de 475,60 nm avant émulsion à 671,60 nm après émulsification, suggérant un phénomène de coalescence. En effet, la fusion de gouttelettes lors du processus conduit à la formation d'agrégats plus volumineux, ce qui diminue la stabilité de l'émulsion. Ce phénomène s'inscrit

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

dans une tendance similaire à celle observée par Barea et al. (2024) sur des émulsions d'huile enrichies en hydrolysats protéiques de poisson, où une augmentation de la taille des gouttelettes comprise entre 14 et 95% a été rapportée selon les conditions expérimentales. À l'inverse, le rétentat de crevette suit une tendance opposée, avec une diminution marquée du diamètre moyen, passant de 1980,33 nm avant émulsion à 561 nm après. Cette réduction importante témoigne d'une interaction plus efficace des protéines du rétentat avec l'interface huile-eau, permettant la formation de gouttelettes plus petites et mieux dispersées. Cette amélioration peut être attribuée à une exposition accrue des groupes hydrophobes, favorisant l'activité de surface des protéines et leur adsorption à l'interface, ce qui limite la coalescence et stabilise la dispersion. Ces observations sont corroborées par une augmentation concomitante du potentiel zêta, soulignant une barrière électrostatique renforcée autour des gouttelettes. L'association de ces deux phénomènes, diminution de la taille des particules et augmentation du potentiel zêta, illustre un mécanisme de stabilisation efficace de l'émulsion. Ces résultats rejoignent les conclusions de Klompong et al. (2007), qui ont montré qu'une meilleure solubilité des extraits protéiques, souvent liée à une taille réduite des particules, garantit leur potentiel fonctionnel dans divers produits alimentaires. De manière comparable, Benito-Román et al. (2019) ont observé, lors de l'élaboration de microémulsions d'huile de son de riz stabilisées par un mélange de protéines de pois et de maltodextrine, une réduction de la taille moyenne des gouttelettes de 9 μm à 0,2 μm , ce qui accroît considérablement la stabilité. Pour les échantillons issus du crabe, les variations de taille sont plus modérées : pour la solution de crabe brut le diamètre moyen passe de 364,45 nm à 454,87 nm avant et après émulsification, respectivement, ce qui suggère une légère coalescence, mais moins prononcée que dans le cas de la crevette brute.

Il est également notable qu'après émulsification, le rétentat de crevette présente une taille moyenne des particules inférieure à celle de la crevette brute. Cette différence a des conséquences directes sur les propriétés fonctionnelles et la stabilité des émulsions formées, ainsi que sur leur aptitude à être intégrées dans des formulations alimentaires et industrielles. En effet, des gouttelettes plus petites favorisent une meilleure texture, une diffusion plus homogène et une durée de conservation prolongée, qualités recherchées dans la plupart des applications formulaires.

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

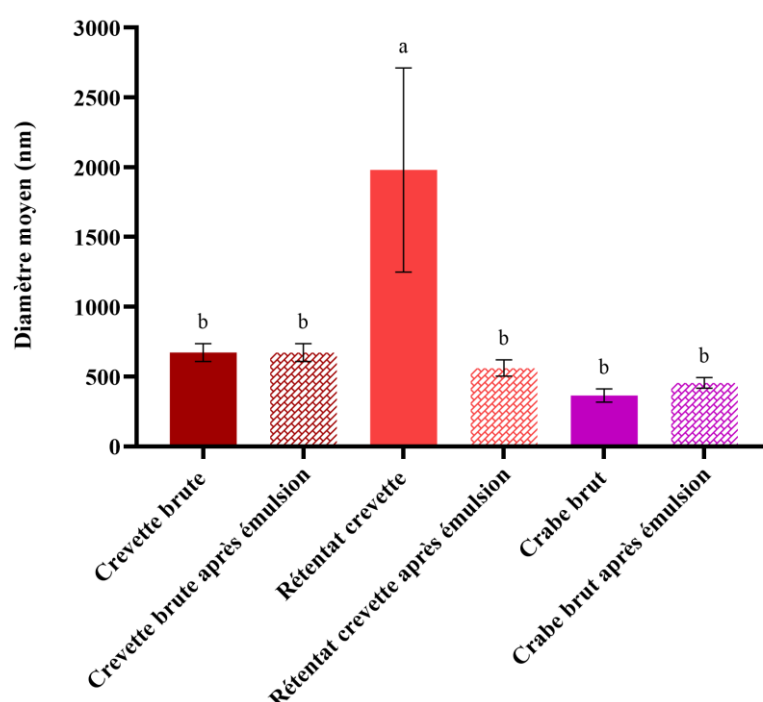


Figure 41 : Distribution de la taille des particules des différents échantillons avant et après émulsion. Les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ ET ($n = 3$). a-b : des lettres différentes signifient des différences significatives entre les échantillons ($p < 0,05$).

IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les propriétés techno-fonctionnelles des protéines extraites des effluents de crevette et de crabe par ultrafiltration, en l'occurrence leurs capacités moussantes et émulsifiantes. Les analyses approfondies ont révélé que ces protéines présentent de bonnes propriétés émulsifiantes et moussantes, directement liées à leur conformation moléculaire et aux conditions du milieu.

Tous les échantillons possèdent un potentiel zêta négatif, indiquant une prédominance de groupements acides en surface, ce qui confère une stabilité colloïdale par répulsion électrostatique. L'ultrafiltration influence différemment les protéines selon leur origine : pour le crabe, elle favorise l'exposition des groupements ionisables et améliore la stabilité, tandis que pour la crevette, elle maintient la charge de surface malgré une légère augmentation de l'agrégation protéique. Les études structurales par spectroscopie FTIR et fluorescence confirment que le procédé préserve globalement la structure secondaire tout en permettant des réarrangements modérés de la structure tertiaire, bénéfiques pour les propriétés fonctionnelles. L'analyse granulométrique met en évidence une bonne stabilité colloïdale, renforcée par la

Chapitre III : Résultats et Discussion : Évaluation des propriétés techno-fonctionnelles des fractions protéiques obtenus par ultrafiltration

charge de surface, essentielle pour la formation d'émulsions stables avec une faible coalescence. Les différences observées entre crevette et crabe peuvent être expliquées par des variations dans la composition protéique et à leur réactivité, soulignant l'importance de la nature de la matière première sur la qualité des ingrédients protéiques extraits.

Ces protéines marines ainsi valorisables représentent donc des ingrédients prometteurs pour des applications agroalimentaires, ouvrant la voie à une économie circulaire au sein de la filière des produits de la mer. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'envisager des analyses supplémentaires, comme l'étude de l'influence du pH et de la concentration protéique sur les comportements fonctionnels, ainsi que l'analyse des propriétés rhéologiques (viscosité, élasticité, stabilité structurale), pour mieux comprendre les mécanismes en jeu et optimiser leur valorisation à l'échelle industrielle.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Cette étude s'inscrit dans une démarche de valorisation des effluents générés par l'industrie de transformation des produits de la mer, en particulier les eaux de lavage de crevettes et de crabes fortement chargées en matières organiques, comme en témoigne une demande chimique en oxygène nettement supérieure aux normes tunisiennes de rejet dans le réseau d'assainissement. Ces rejets, souvent sous-exploités, constituent une source prometteuse de biomolécules d'intérêt, notamment des protéines fonctionnelles. Afin d'en optimiser la récupération de manière durable, des procédés innovants, respectueux de l'environnement et économiquement viables, ont été mis en œuvre, avec un accent sur l'ultrafiltration membranaire. La démarche adoptée, visant une application à l'échelle industrielle, s'est articulée autour des volets suivants :

- ✓ L'optimisation des conditions opératoires du procédé d'ultrafiltration afin de maximiser la récupération des protéines présentes dans les eaux de lavage.
- ✓ La caractérisation des concentrats protéiques obtenus, en ciblant leurs propriétés techno-fonctionnelles et leurs applications potentielles dans les domaines agroalimentaire et biotechnologique.

Les crevettes et les crabes ont été choisis comme matière première d'étude en raison de leur importance stratégique dans la filière des produits de la mer, particulièrement en Tunisie, où ils représentent une ressource clé pour les industries de transformation. Par ailleurs, la demande croissante à l'exportation pour ces crustacés stimule une activité de conditionnement générant d'importants volumes de co-produits, dont l'élimination représente un coût non négligeable pour les industriels. Pourtant, ces résidus constituent une biomasse abondante, peu coûteuse et à haut potentiel de valorisation. Le développement de la filière de transformation des crustacés a par ailleurs conduit à une concentration d'unités industrielles en zones côtières, accentuant ainsi les pressions anthropiques sur ces écosystèmes.

Dans une première partie du travail, un procédé d'ultrafiltration-diafiltration (UF-DF) a été développé pour traiter des eaux usées de lavage de crevettes. Trois membranes d'ultrafiltration, présentant de différents seuils de coupure moléculaire (MWCO) ont été testées. Toutes les membranes ont montré une diminution du flux de perméat au cours de la concentration des eaux usées. La membrane de 5 kDa a affiché le flux le plus stable et la meilleure efficacité de nettoyage, suggérant un colmatage irréversible plus marqué. La membrane de 50 kDa a initialement présenté le flux le plus élevé, mais celui-ci a subi une chute significative en raison du colmatage, bien que celui-ci soit en grande partie réversible. La membrane de 10 kDa a affiché un comportement intermédiaire, avec une diminution

notable de l'efficacité de nettoyage. La diafiltration a permis une certaine récupération du flux, bien que cette restauration ait été plus efficace pour la membrane de 5 kDa. En termes d'efficacité de séparation, toutes les membranes ont efficacement éliminé la turbidité (> 90%), avec la membrane de 5 kDa atteignant le taux de rétention le plus élevé pour la DCO (91,62 %) et pour les protéines (90,8 %). De plus, cette membrane à plus petite taille de pores a permis une concentration plus élevée de protéines dans le rétentat (63,68 %, soit un facteur de concentration de 3,48), tout en entraînant une réduction des cendres. Ces résultats contribuent à une meilleure compréhension des performances de l'ultrafiltration dans le traitement des eaux de lavage de crevettes, offrant des pistes pour optimiser le choix des membranes et les conditions opératoires.

La deuxième partie de cette étude a démontré la faisabilité et la performance du procédé d'ultrafiltration (UF) à grande échelle pour le traitement des eaux usées de lavage de crevettes (EULC) et de crabes (EULB) dans un contexte industriel à Sfax, en Tunisie. La membrane UE005 (5 kDa) a démontré une stabilité opérationnelle satisfaisante, avec une perméabilité hydraulique relativement constante malgré un léger vieillissement. Elle a permis une rétention efficace des protéines (84-85 %), conduisant à une concentration accrue dans le rétentat, tout en assurant une élimination remarquable de la DCO (>97 %) et de la turbidité (>99 %), garantissant un perméat conforme aux normes tunisiennes de rejets dans le réseau d'assainissement.

La comparaison des essais réalisés à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote confirme la robustesse et la transférabilité du procédé. Malgré les différences d'échelle, de configuration membranaire et de flux initiaux, l'ultrafiltration a fourni des performances comparables, démontrant sa capacité à s'adapter à différents contextes opérationnels.

La troisième partie de cette étude a permis d'évaluer les propriétés technofonctionnelles des concentrés protéiques issus de l'ultrafiltration des eaux de lavage de crevettes et de crabes, soulignant leur fort potentiel pour des applications agroalimentaires et biotechnologiques. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a montré que les protéines présentes dans les rétentats sont dominées par des structures secondaires en feuillets β (33–35 %) et en hélices α (23–25 %), des motifs qui sont favorables à des propriétés telles que la gélification et la rétention d'eau. Ces structures sont importantes pour les applications alimentaires où la texture et l'hydratation sont cruciales. L'analyse en spectroscopie de fluorescence a mis en évidence un dépliement partiel des protéines de crabe, caractérisé par un décalage du maximum d'émission du tryptophane de 378 à 389 nm,

accompagné d'une augmentation du potentiel zêta. Cette modification traduit une exposition accrue des résidus hydrophobes, conférant une plus grande flexibilité protéique favorable aux applications émulsifiantes et moussantes. En revanche, les protéines de crevette conservent une conformation plus stable (390 à 387 nm), ce qui leur assure une meilleure stabilité électrostatique. Sur le plan colloïdal, la présence de charges de surface négatives élevées et la diminution de la taille des particules après émulsification confirment la capacité des concentrés, particulièrement ceux issus de la crevette, à stabiliser efficacement des systèmes dispersés.

Cependant, ces concentrés ne sont pas encore directement intégrables dans des formulations industrielles. Des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre leur comportement dans des matrices complexes, d'évaluer leur stabilité à long terme, ainsi que leur innocuité. Dans cette optique, la réalisation d'analyses de sécurité (métaux lourds, contaminants) et d'évaluations sensorielles constituerait une étape indispensable pour valider leur utilisation dans des produits destinés à la consommation humaine. L'optimisation de paramètres tels que le pH, la concentration protéique ou l'hydrolyse enzymatique pourrait améliorer leurs performances fonctionnelles. À terme, ces rétentats pourraient être valorisés dans des produits alimentaires innovants (boissons enrichies, mousses, émulsions, substituts de viande) ou intégrés dans des procédés biotechnologiques, notamment pour la production de films bioactifs, d'encapsulats ou comme supports de culture en fermentation. Par ailleurs, la transposition du procédé d'ultrafiltration-diafiltration à l'échelle industrielle constitue une perspective importante. Cette étape nécessiterait une évaluation technico-économique approfondie afin de déterminer les coûts d'investissement, d'exploitation et de maintenance, ainsi que la rentabilité du procédé dans le contexte réel des usines de transformation de crustacés. Une telle démarche pourrait également aider à définir les conditions opératoires optimales pour atteindre des taux de concentration plus élevés ($FRV > 5$).

De plus, un prétraitement plus poussé des effluents, tel qu'une microfiltration ou une coagulation-floculation légère, devrait être envisagé pour mieux protéger les membranes et prolonger leur durée de vie en conditions industrielles. L'impact de ces étapes préliminaires sur le flux, le colmatage et la qualité du rétentat mériterait d'être étudié. L'amélioration du procédé pourrait également passer par la réévaluation des techniques de séchage. Le séchage par atomisation, plus économique et facilement industrialisable que la lyophilisation, représente une alternative prometteuse. Des analyses complémentaires seraient alors

nécessaires afin d'étudier son effet sur les propriétés fonctionnelles, nutritionnelles et aromatiques de la poudre obtenue.

Enfin, bien que l'étude se soit principalement centrée sur le rétentat, des pistes de valorisation supplémentaires peuvent être envisagées. Le résidu solide pourrait être utilisé en alimentation animale, tandis que le perméat, largement déchargé en matière organique, mérite une caractérisation plus approfondie (composition minérale, qualité microbiologique). Sous réserve de conformité sanitaire, ce perméat pourrait être recyclé en milieu industriel, par exemple pour le lavage des sols ou des équipements, contribuant ainsi à une gestion plus durable de l'eau.

Ainsi, ces travaux contribuent à enrichir les connaissances sur les opportunités de valorisation des coproduits marins et ouvrent des perspectives concrètes pour le développement de procédés durables de traitement et de réutilisation des effluents agro-industriels.

Références bibliographiques

A

- Abdel-Fatah, Mona A. 2018. « Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article ». *Ain Shams Engineering Journal* 9 (4): 3077-92. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>.
- Abdollahi, Mehdi, et Ingrid Undeland. 2018. « Structural, Functional, and Sensorial Properties of Protein Isolate Produced from Salmon, Cod, and Herring by-Products ». *Food and Bioprocess Technology* 11 (9): 1733-49. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2138-x>.
- Abdollahi, Mehdi, Haizhou Wu, et Ingrid Undeland. 2021. « Impact of Processing Technology on Macro- and Micronutrient Profile of Protein-Enriched Products from Fish Backbones ». *Foods* 10 (5): 950. <https://doi.org/10.3390/foods10050950>.
- ADEME. 2000. *Coproduits d'origine végétale des industries agroalimentaires (les) : leur valorisation en alimentation animale et leur place dans les circuits courts industries-éleveurs. CONNAITRE POUR AGIR. ADEME. ANGERS.* <https://side.developpement-durable.gouv.fr/GRDE/doc/SYRACUSE/59188/coproduits-d-origine-vegetale-des-industries-agroalimentaires-les-leur-valorisation-en-alimentation->.
- Aewsiri, Tanong, Soottawat Benjakul, Wonnop Visessanguan, Jong-Bang Eun, Peter A. Wierenga, et Harry Gruppen. 2009. « Antioxidative activity and emulsifying properties of cuttlefish skin gelatin modified by oxidised phenolic compounds ». *Food Chemistry* 117 (1): 160-68. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.03.092>.
- Afonso, Maria Diná, et Rodrigo Bórquez. 2002. « Review of the Treatment of Seafood Processing Wastewaters and Recovery of Proteins Therein by Membrane Separation Processes — Prospects of the Ultrafiltration of Wastewaters from the Fish Meal Industry ». *Desalination* 142 (1): 29-45. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00423-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00423-4).
- Akbari, Nastaran, Jafar Mohammadzadeh Milani, et Pourya Biparva. 2020. « Functional and Conformational Properties of Proteolytic Enzyme-Modified Potato Protein Isolate ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 100 (3): 1320-27. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10148>.
- Al-Hazmi, Hussein E., Ali Mohammadi, Aleksander Hejna, et al. 2023. « Wastewater reuse in agriculture: Prospects and challenges ». *Environmental Research* 236 (novembre): 116711. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116711>.
- Alkaya, E., et G.N. Demirer. 2016. « Minimizing and Adding Value to Seafood Processing Wastes ». *Food and Bioprocess Technology* 100 (octobre): 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.07.003>.
- Aloulou, Imen, Khaled Walha, Raja Amar, Francis Quemeneur, et Pascal Jaouen. 2006. « Étude préliminaire du traitement d'effluents contenant de l'encre de seiche par centrifugation et procédés à membranes ». *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science* 19 (4): 383-92. <https://doi.org/10.7202/014422ar>.
- Aloulou, Wala, Hajer Aloulou, Afef Attia, Sudip Chakraborty, et Raja Ben Amar. 2022. « Treatment of Tuna Cooking Juice via Ceramic Ultrafiltration Membrane: Optimization Using Response Surface Methodology ». *Membranes* 12 (8): 8. <https://doi.org/10.3390/membranes12080813>.

Références bibliographiques

- Amado, Isabel Rodríguez, M^a Pilar González, Miguel Anxo Murado, et José Antonio Vázquez. 2016. « Shrimp Wastewater as a Source of Astaxanthin and Bioactive Peptides ». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 91 (3): 793-805. <https://doi.org/10.1002/jctb.4647>.
- Amado, Isabel Rodríguez, José Antonio Vázquez, M^a Pilar González, et Miguel Anxo Murado. 2013. « Production of antihypertensive and antioxidant activities by enzymatic hydrolysis of protein concentrates recovered by ultrafiltration from cuttlefish processing wastewaters ». *Biochemical Engineering Journal* 76 (juillet): 43-54. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.04.009>.
- Amado, Isabel Rodríguez, José Antonio Vázquez, Miguel Anxo Murado, et M. Pilar González. 2015. « Recovery of Astaxanthin from Shrimp Cooking Wastewater: Optimization of Astaxanthin Extraction by Response Surface Methodology and Kinetic Studies ». *Food and Bioprocess Technology* 8 (2): 371-81. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1403-x>.
- Ambati, Ranga Rao, Siew-Moi Phang, Sarada Ravi, et Ravishankar Gokare Aswathanarayana. 2014. « Astaxanthin: Sources, Extraction, Stability, Biological Activities and Its Commercial Applications—A Review ». *Marine Drugs* 12 (1): 1. <https://doi.org/10.3390/md12010128>.
- Amiri, Hamid, Mortaza Aghbashlo, Minaxi Sharma, et al. 2022. « Chitin and Chitosan Derived from Crustacean Waste Valorization Streams Can Support Food Systems and the UN Sustainable Development Goals ». *Nature Food* 3 (10): 822-28. <https://doi.org/10.1038/s43016-022-00591-y>.
- Ang, Wei Lun, Abdul Wahab Mohammad, Nidal Hilal, et Choe Peng Leo. 2015. « A Review on the Applicability of Integrated/Hybrid Membrane Processes in Water Treatment and Desalination Plants ». *Desalination* 363 (mai): 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.008>.
- Anh, Hoang Thi Hong, Esmaeil Shahsavari, Nathan J. Bott, et Andrew S. Ball. 2021. « Options for Improved Treatment of Saline Wastewater From Fish and Shellfish Processing ». *Frontiers in Environmental Science* 9 (juin). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.689580>.
- Anh, Pham Thi, Carolien Kroeze, Simon R Bush, et Arthur P J Mol. 2010. « Water Pollution by Pangasius Production in the Mekong Delta, Vietnam: Causes and Options for Control: Water Pollution by Pangasius Production in the Mekong Delta ». *Aquaculture Research* 42 (1): 108-28. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2109.2010.02578.x>.
- Antonov, Yuriy A., Irina L. Zhuravleva, R. Cardinaels, et P. Moldenaers. 2015. « Structural studies on the interaction of lysozyme with dextran sulfate ». *Food Hydrocolloids* 44 (février): 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.09.006>.
- Argun, Mustafa Samil, et Mehmet Emin Argun. 2018. « Treatment and Alternative Usage Possibilities of a Special Wastewater: Nejayote ». *Journal of Food Process Engineering* 41 (1): e12609. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12609>.
- Arredondo-Parada, Isabel, Wilfrido Torres-Arreola, Guadalupe M. Suárez-Jiménez, et al. 2020. « Effect of ultrasound on physicochemical and foaming properties of a protein concentrate from giant squid (*Dosidicus gigas*) mantle ». *LWT* 121 (mars): 108954. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108954>.

Arrêté du ministre des affaires locales et de l'environnement et du ministre de l'industrie et des petites et moyennes entreprises du 26 mars. 2018. « Arrêté du ministre des affaires locales et de l'environnement et du ministre de l'industrie et des petites et moyennes entreprises du 26 mars 2018 ». <https://documents1.worldbank.org/curated/pt/254711575642731435/pdf/Annexes.pdf>.

Aspelund, Matthew T., et Charles E. Glatz. 2010. « Purification of Recombinant Plant-Made Proteins from Corn Extracts by Ultrafiltration ». *Journal of Membrane Science* 353 (1-2): 103-10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.036>.

Azelee, Nur Izyan Wan, Digvijay Dahiya, Seenivasan Ayothiraman, et al. 2023. « Sustainable Valorization Approaches on Crustacean Wastes for the Extraction of Chitin, Bioactive Compounds and Their Applications - A Review ». *International Journal of Biological Macromolecules* 253 (décembre): 126492. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126492>.

B

Bacchin, P, P Aimar, et R Field. 2006. « Critical and Sustainable Fluxes: Theory, Experiments and Applications ». *Journal of Membrane Science* 281 (1-2): 42-69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.014>.

Baldelli, Alberto, Hale Oguzlu, Diana Yumeng Liang, Alison Subiantoro, Meng Wai Woo, et Anubhav Pratap-Singh. 2022. « Spray freeze drying of dairy products: Effect of formulation on dispersibility ». *Journal of Food Engineering* 335 (décembre): 111191. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111191>.

Balti, Rafik, Mourad Jridi, Assaad Sila, et al. 2011. « Extraction and functional properties of gelatin from the skin of cuttlefish (*Sepia officinalis*) using smooth hound crude acid protease-aided process ». *Food Hydrocolloids* 25 (5): 943-50. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.09.005>.

Barea, Pedro, Rodrigo Melgosa, Óscar Benito-Román, Alba Esther Illera, Sagrario Beltrán, et María Teresa Sanz. 2024. « Green fractionation and hydrolysis of fish meal to improve their techno-functional properties ». *Food Chemistry* 452 (septembre): 139550. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139550>.

Benhabiles, M. S., N. Abdi, N. Drouiche, et al. 2013. « Protein recovery by ultrafiltration during isolation of chitin from shrimp shells *Parapenaeus longirostris* ». *Food Hydrocolloids* 32 (1): 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.035>.

Benito-Román, Ó., M. Teresa Sanz, Alba E. Illera, R. Melgosa, J.M. Benito, et Sagrario Beltrán. 2019. « Pectin Methylesterase Inactivation by High Pressure Carbon Dioxide (HPCD) ». *The Journal of Supercritical Fluids* 145 (mars): 111-21. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.11.009>.

Berthelot, Ugo, Sofia Ricci Piché, Guillaume Brisson, et Alain Doyen. 2024. « Exploring the use of ultrafiltration-diafiltration for the concentration and purification of mealworm proteins ». *Future Foods* 9 (juin): 100382. <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2024.100382>.

Bethi, Cathrine M. S., Bhaskar Narayan, Asha Martin, et Tanaji G. Kudre. 2020. « Recovery, Physicochemical and Functional Characteristics of Proteins from Different Meat Processing

- Wastewater Streams ». *Environmental Science and Pollution Research* 27 (20): 25119-31. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08930-x>.
- Bobone, Sara, Marco van de Weert, et Lorenzo Stella. 2014. « A reassessment of synchronous fluorescence in the separation of Trp and Tyr contributions in protein emission and in the determination of conformational changes ». *Journal of Molecular Structure* 1077: 68-76.
- Bourseau, P., A. Massé, S. Cros, L. Vandanjon, et P. Jaouen. 2014. « Recovery of aroma compounds from seafood cooking juices by membrane processes ». *Journal of Food Engineering* 128 (mai): 157-66. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.12.014>.
- Boy, Virginie. 2012. « Rôle de la composition ionique sur le transfert de sucres à travers des membranes de nanofiltration ». PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier. <https://core.ac.uk/download/pdf/12095700.pdf>.
- Boyd, Claude E. 2020. *Eutrophication, Water Quality: An Introduction*. Vol. 331-322. Springer Science & Business Media.
- Bu, Junzhi, Zhiyuan Dai, Tao Zhou, Yanbin Lu, et Qianqian Jiang. 2013. « Chemical Composition and Flavour Characteristics of a Liquid Extract Occurring as Waste in Crab (*Ovalipes Punctatus*) Processing ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93 (9): 2267-75. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6036>.
- C**
- Cadena, Erasmo, Ozan Kocak, Jo Dewulf, et al. 2024. « Valorisation of Seafood Side-Streams through the Design of New Holistic Value Chains: WaSeaBi Project ». *Sustainability* 16 (5): 1846. <https://doi.org/10.3390/su16051846>.
- Cai, Luyun, Jiangli Wan, Xiuxia Li, et Jianrong Li. 2020. « Effects of Different Thawing Methods on Conformation and Oxidation of Myofibrillar Protein from Largemouth Bass (*Micropterus Salmoides*) ». *Journal of Food Science* 85 (8): 2470-80. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15336>.
- Cai, Weiwei, Zeyuan Gao, Sijia Yu, Mingyu Lv, Yingxian Shi, et Jingwei Wang. 2021. « New Insights into Membrane Fouling Formation during Ultrafiltration of Organic Wastewater with High Salinity ». *Journal of Membrane Science* 635 (octobre): 119446. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119446>.
- Camero, M. I., Carlos J. Jaramillo, Juan A. Ordoñez, Angel Cobos, Claudia I. Pereira-Lima, et Gonzalo D. García De Fernando. 1998. « Effect of Cooking Conditions on the Flavour Compounds and Composition of Shrimp (*Parapenaeus Longirostris*) Broth ». *Zeitschrift Fr Lebensmitteluntersuchung Und -Forschung A* 206 (5): 311-22. <https://doi.org/10.1007/s002170050265>.
- Castro-Muñoz, Roberto, Blanca E. Barragán-Huerta, Vlastimil Fíla, Pierre Charles Denis, et René Ruby-Figueroa. 2018. « Current Role of Membrane Technology: From the Treatment of Agro-Industrial by-Products up to the Valorization of Valuable Compounds ». *Waste and Biomass Valorization* 9 (4): 513-29. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0003-1>.

- CCIS. 2022. « Commerce Tunisie , chambre de commerce de sfax , transport Tunisie , sfax Export ». <http://www.sfaxexport.com/fr/chiffres.php>.
- Chandrapala, Jayani, Bogdan Zisu, Martin Palmer, Sandra Kentish, et Muthupandian Ashokkumar. 2011. « Effects of Ultrasound on the Thermal and Structural Characteristics of Proteins in Reconstituted Whey Protein Concentrate ». *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (5): 951-57. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.12.016>.
- Charoenkool, Pollawat, Wichapol Leephakphumphanich, Raktawan Muangnamsuk, Peam Cheali, Phavanee Narataraksa, et Santi Chuetor. 2024. « Process Analysis and Environmental Assessment of Gelatin Production From Shrimp Shell Wastes ». *Korean Journal of Chemical Engineering* 41 (4): 1105-17. <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00042-3>.
- Chen, Jiahui, Xing Zhang, Siwen Xue, et Xinglian Xu. 2020. « Effects of ultrasound frequency mode on myofibrillar protein structure and emulsifying properties ». *International Journal of Biological Macromolecules* 163 (novembre): 1768-79. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.114>.
- Chen, Xi, Huiying Yang, et Ning Yan. 2016. « Shell Biorefinery: Dream or Reality? » *Chemistry – A European Journal* 22 (38): 13402-21. <https://doi.org/10.1002/chem.201602389>.
- Chen, Xing, Li Liang, et Xinglian Xu. 2020. « Advances in Converting of Meat Protein into Functional Ingredient via Engineering Modification of High Pressure Homogenization ». *Trends in Food Science & Technology* 106 (décembre): 12-29. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.032>.
- Chen, Xueming, Guohua Chen, et Po Lock Yue. 2002. « Novel Electrode System for Electroflotation of Wastewater ». *Environmental Science & Technology* 36 (4): 778-83. <https://doi.org/10.1021/es011003u>.
- Chiodza, Kudzai, et Neill J. Goosen. 2024. « Emulsion Formation during Enzymatic Protein Hydrolysis and Its Effect on Protein Recovery and Molecular Weight Distribution of Protein Hydrolysates from Sardine (*Sardina Pilchardus*) by-Products ». *Biomass Conversion and Biorefinery* 14 (19): 24069-80. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04438-9>.
- Chutinara, Chaya, Leonard M. C. Sagis, et Jasper Landman. 2024. « Interfacial rheological properties of pepsin-hydrolyzed lentil protein isolate at oil-water interfaces ». *Food Hydrocolloids* 155 (octobre): 110201. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110201>.
- Cifuentes-Cabezas, Magdalena, María Cinta Vincent-Vela, José Antonio Mendoza-Roca, et Silvia Álvarez-Blanco. 2022. « Use of Ultrafiltration Ceramic Membranes as a First Step Treatment for Olive Oil Washing Wastewater ». *Food and Bioproducts Processing* 135 (septembre): 60-73. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.07.002>.
- Conidi, C, E Drioli, et A Cassano. 2018. « Membrane-based agro-food production processes for polyphenol separation, purification and concentration ». *Current Opinion in Food Science, Food Engineering & Processing* part 1 * Food Engineering & Processing part 2 * Food Mycology, vol. 23 (octobre): 149-64. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.10.009>.

- Coskun, Tamer, Eyup Debik, et Neslihan Manav Demir. 2010. « Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes ». *Desalination* 259 (1): 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.034>.
- Costa, Janaina De Paula Da, Luís Gomes De Moura Neto, Sueli Rodrigues, et José Maria Correia Da Costa. 2020. « Assessing the use of arabic gum as a drying adjuvant for powdered shrimp obtained using a spray dryer ». *Ciência Animal Brasileira* 21. <https://doi.org/10.1590/1809-6891v21e-56666>.
- Cros, S., B. Lignot, P. Bourseau, et P. Jaouen. 2005. « Reverse osmosis for the production of aromatic concentrates from mussel cooking juices: a technical assessment ». *Desalination* 180 (1): 263-69. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.01.008>.
- Cros, S., B. Lignot, P. Jaouen, et P. Bourseau. 2006. « Technical and Economical Evaluation of an Integrated Membrane Process Capable Both to Produce an Aroma Concentrate and to Reject Clean Water from Shrimp Cooking Juices ». *Journal of Food Engineering* 77 (3): 697-707. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.06.077>.
- Cui, Z. F., Y. Jiang, et R. W. Field. 2010. « Chapter 1 - Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes ». In *Membrane Technology*, édité par Z. F. Cui et H. S. Muralidhara. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-632-3.00001-X>.

D

- Damodaran, Srinivasan, et Kirk L. Parkin, éd. 2017. *Fennema's Food Chemistry*. 5^e éd. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315372914>.
- Dayakar, Bandela, K.A. Martin Xavier, Soibam Ngasotter, et al. 2022. « Characterization of Spray-Dried Carotenoprotein Powder from Pacific White Shrimp (*Litopenaeus Vannamei*) Shells and Head Waste Extracted Using Papain: Antioxidant, Spectroscopic, and Microstructural Properties ». *LWT* 159 (avril): 113188. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113188>.
- Delahaije, Roy J. B. M., Harry Gruppen, Marco L. F. Giuseppin, et Peter A. Wierenga. 2015. « Towards predicting the stability of protein-stabilized emulsions ». *Advances in Colloid and Interface Science* 219 (mai): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.008>.
- Deng, Xiao-hong, Xiang-xiang Ni, Jia-hui Han, et al. 2023. « High-Intensity Ultrasound Modified the Functional Properties of Neosalanx Taihuensis Myofibrillar Protein and Improved Its Emulsion Stability ». *Ultrasonics Sonochemistry* 97 (juillet): 106458. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106458>.
- DGPA. 2023. « Direction Générale de la Pêche et de l'Aquaculture (DGPA) ». <http://www.onagri.tn/uploads/filieres/Fiche-peche-et-aquaculture-version-actualisee.pdf>.
- Dhanabalan, Vignaesh, Martin Xavier, Lakshmi N Murthy, Kurukkan K Asha, Amjad K Balange, et Binaya B Nayak. 2020. « Evaluation of Physicochemical and Functional Properties of Spray-Dried Protein Hydrolysate from Non-Penaeid Shrimp (*Acetes Indicus*) ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 100 (1): 50-58. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9992>.

Références bibliographiques

- Dinakarkumar, Yuvaraj, Sathyakala Krishnamoorthy, Gopinath Margavelu, Gnanasekaran Ramakrishnan, et Masi Chandran. 2022. « Production and Characterization of Fish Protein Hydrolysate: Effective Utilization of Trawl by-Catch ». *Food Chemistry Advances* 1 (octobre): 100138. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100138>.
- Doiron, K., L. Beaulieu, R. St-Louis, et K. Lemarchand. 2018. « Reduction of Bacterial Biofilm Formation Using Marine Natural Antimicrobial Peptides ». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 167 (juillet): 524-30. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.04.051>.
- Dong, Zhou Yong, Meng Yao Li, Gang Tian, Tie Hua Zhang, Hui Ren, et Siew Young Quek. 2019. « Effects of ultrasonic pretreatment on the structure and functionality of chicken bone protein prepared by enzymatic method ». *Food Chemistry* 299 (novembre): 125103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125103>.
- Doria, Monica, Antonella Ferrara, et Alberto Auricchio. 2013. « AAV2/8 Vectors Purified from Culture Medium with a Simple and Rapid Protocol Transduce Murine Liver, Muscle, and Retina Efficiently ». *Human Gene Therapy Methods* 24 (6): 392-98. <https://doi.org/10.1089/hgtb.2013.155>.
- Duppeti, Haritha, Sachindra Nakkarike Manjabhatta, et Bettadaiah Bheemanakere Kempaiah. 2023. « Propriétés physicochimiques, structurales, fonctionnelles et d'adsorption de saveur des protéines de crevettes blanches (*Penaeus vannamei*) affectées par les méthodes de traitement ». *Food Research International* 163 (janvier): 112296. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112296>.

E

- Ebadi, Zeynab, Babak Doostshenas, Nasrin Sakhaei, et Kamal Ghanemi. 2021. « Evaluation of Antioxidant Activity of Hydrolyzed Peptides from Portunus Segnis Shell Crab ». *Iranian Scientific Fisheries Journal* 30 (4): 65-77. <https://doi.org/10.22092/isfj.2021.125169>.
- Elkhalifa, Abd Elmoneim O., et Rita Bernhardt. 2010. « Influence of grain germination on functional properties of sorghum flour ». *Food Chemistry* 121 (2): 387-92. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.041>.
- Ellepola, Sureka Weerakoon, Siu Mei Choi, et Ching Yung Ma. 2005. « Conformational Study of Globulin from Rice (*Oryza Sativa*) Seeds by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy ». *International Journal of Biological Macromolecules* 37 (1-2): 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2005.07.008>.
- Elogeb, Ranim, Med Aziz Touati, et Oumayma Gabsi. 2023. « (PDF) Modélisation Des Données Dynamiques de Filtration d'un Bioréacteur à Membrane Immersée Pour Le Traitement Des Eaux Usées Par Matlab ». ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/373103385_Modelisation_des_donnees_dynamiques_de_filtration_d'un_bioreacteur_a_membrane_immergee_pour_le_traitement_des_eaux_usées_par_Matlab.
- Estévez, Mario. 2011. « Protein carbonyls in meat systems: A review ». *Meat Science*, 57th International Congress of Meat Science and Technology (57th ICoMST), 7-12 August 2011, Ghent, Belgium, vol. 89 (3): 259-79. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2011.04.025>.

F

- FAO. 2022. *La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture 2022*. FAO ; <https://openknowledge.fao.org/handle/20.500.14283/cc0461fr>.
- FAO. 2024. « Rapport de la FAO: La production mondiale des pêches et de l'aquaculture atteint un nouveau record ». Newsroom. <https://www.fao.org/newsroom/detail/fao-report-global-fisheries-and-aquaculture-production-reaches-a-new-record-high/fr>.
- Feng, Yu, Yaru Pang, Yukun Xu, et al. 2025. « Resource recovery and safe discharge of food wastewater based on membrane treatment technology: a case of mixed processing wastewater from potato and sweet potato ». *Journal of Food Engineering* 399 (octobre): 112626. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2025.112626>.
- Fennema, Owen R., éd. 1996. *Food Chemistry*. 3. ed. Food Science and Technology 76. Dekker.
- Ferjani, E., E. Ellouze, et R. Ben Amar. 2005. « Treatment of Seafood Processing Wastewaters by Ultrafiltration-Nanofiltration Cellulose Acetate Membranes ». *Desalination* 177 (1-3): 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.015>.
- Forestier, Adrien, Yanath Belguesmia, François Krier, Djamel Drider, Pascal Dhulster, et Loubna Firdaous. 2022. « Recovery of Nisin from Culture Supernatants of Lactococcus Lactis by Ultrafiltration: Flux Properties and Separation Efficiency ». *Food and Bioproducts Processing* 136 (novembre): 196-210. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.10.002>.
- Forghani, Bitan, Ann-Dorit Moltke Sørensen, Gustaf Fredeus, et al. 2021. « Biochemical Characterization and Storage Stability of Process Waters from Industrial Shrimp Production ». *ACS Omega* 6 (46): 30960-70. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03304>.
- Forghani, Bitan, Ann-Dorit Moltke Sørensen, Johan Johannesson, Tore C. Svendsen, et Ingrid Undeland. 2020. « Flocculation and Flotation to Recover Protein-Enriched Biomasses from Shrimp Boiling and Peeling Process Waters: A Case Study ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (26): 9660-68. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01154>.
- Fuentes, Cristina, Samuel Verdú, Raúl Grau, José Manuel Barat, et Ana Fuentes. 2024. « Impact of raw material and enzyme type on the physico-chemical and functional properties of fish by-products hydrolysates ». *LWT* 201 (juin): 116247. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.116247>.

G

- Galanakis, Charis M. 2015. « Separation of functional macromolecules and micromolecules: From ultrafiltration to the border of nanofiltration ». *Trends in Food Science & Technology* 42 (1): 44-63. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.11.005>.
- Gałęcki, Krystian, Agnieszka Kowalska-Baron, Katarzyna E. Nowak, Anna Gajda, et Beata Kolesińska. 2023. « Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Study of Selected Tryptophan-Containing Peptides in an AOT Reverse Micelle Environment ». *International Journal of Molecular Sciences* 24 (20): 20. <https://doi.org/10.3390/ijms242015438>.

Références bibliographiques

- Garcia-Castello, Esperanza, Monica Moratalla, Milagro Reig, Maria Iborra-Clar, Alicia Iborra-Clar, et Antonio Rodriguez-Lopez. 2023. « Clarification of the Cardoon (*Cynara Cardunculus*) Blanching Wastewater by Ultrafiltration—Study of Membrane Fouling and Flux Recovery after Chemical Cleaning ». *Separations* 10 (7): 418. <https://doi.org/10.3390/separations10070418>.
- Gbogouri, G.A., M. Linder, J. Fanni, et M. Parmentier. 2004. « Influence of Hydrolysis Degree on the Functional Properties of Salmon Byproducts Hydrolysates ». *Journal of Food Science* 69 (8). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb09909.x>.
- Ghalamara, Soudabeh, Ezequiel R. Coscueta, Sara Silva, Carla Brazinha, Carlos D. Pereira, et Manuela E. Pintado. 2022. « Integrated Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis Pilot Process to Produce Bioactive Protein/Peptide Fractions from Sardine Cooking Effluent ». *Journal of Environmental Management* 317 (septembre): 115344. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115344>.
- González-Serrano, Diego J., Milad Hadidi, Matin Varcheh, Aniseh Zarei Jelyani, Andres Moreno, et Jose M. Lorenzo. 2022. « Bioactive Peptide Fractions from Collagen Hydrolysate of Common Carp Fish Byproduct: Antioxidant and Functional Properties ». *Antioxidants* 11 (3): 509. <https://doi.org/10.3390/antiox11030509>.
- Gringer, Nina, Seyed Vali Hosseini, Tore Svendsen, Ingrid Undeland, Morten Lykkegaard Christensen, et Caroline P. Baron. 2015. « Récupération de biomolécules à partir de la saumure de hareng mariné (*Clupea harengus*) à l'aide d'ultrafiltration à travers des membranes céramiques ». *LWT - Food Science and Technology* 63 (1): 423-29. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.001>.
- Guimarães, Jonas T., André L. M. Souza, Ana Iraidy S. Brígida, et al. 2018. « Quantification and characterization of effluents from the seafood processing industry aiming at water reuse: A pilot study ». *Journal of Water Process Engineering* 26 (décembre): 138-45. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.006>.
- Guo, Zhihao, Weiyu Li, Yuan Xue, Liying Bo, Jian Ren, et Chunli Song. 2025. « Enhancement of Emulsifying Activity in Soy-Protein-Based Products by Partial Substitution with Zein Hydrolysates and Transglutaminase Addition ». *Foods* 14 (8): 1353. <https://doi.org/10.3390/foods14081353>.

H

- Hall, Stephen, J, Anne Delaporte, Michael Philips J, et Malcolm Beveridge. 2011. *Blue Frontiers: Managing the Environmental Costs of Aquaculture*. WorldFish.
- Hamed, Fatma. 2023. « Production d'hydrolysats de protéines des muscles du pataclet (*Diplodus annularis*) et leur caractérisation physicochimique, fonctionnelle, biologique et peptidomique ». Phdthesis, Université de Lille ; Université de Sfax (Tunisie). <https://theses.hal.science/tel-04562895>.
- Hamed, Fatma, Imen Elgaoud, Barbara Deracinois, Christophe Flahaut, Naima Nedjar, et Ahmed Barkia. 2022. « Production of hydrolysates and peptides from a new protein source: *Diplodus*

- annularis* ». *Food Bioscience* 50 (décembre): 102129. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.102129>.
- Harnedy, Pádraigín A., et Richard J. FitzGerald. 2012. « Bioactive peptides from marine processing waste and shellfish: A review ». *Journal of Functional Foods* 4 (1): 6-24. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.09.001>.
- Hart, Marcus R., Charles C. Huxsoll, Lee-Shin Tsai, et Keng C. Ng. 1988. « Preliminary Studies of Microfiltration for Food Processing Water Reuse1 ». *Journal of Food Protection* 51 (4): 269-76. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-51.4.269>.
- Hassoun, Abdo, Janna Cropotova, Hana Trollman, et al. 2023. « Use of industry 4.0 technologies to reduce and valorize seafood waste and by-products: A narrative review on current knowledge ». *Current Research in Food Science* 6 (janvier): 100505. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2023.100505>.
- Ho, K. C., Y. H. Teow, A. W. Mohammad, W. L. Ang, et P. H. Lee. 2018. « Development of graphene oxide (GO)/multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposite conductive membranes for electrically enhanced fouling mitigation ». *Journal of Membrane Science* 552 (avril): 189-201. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.001>.
- Hossain, Abul, et Fereidoon Shahidi. 2024. « Upcycling Shellfish Waste: Distribution of Amino Acids, Minerals, and Carotenoids in Body Parts of North Atlantic Crab and Shrimp ». *Foods* 13 (17): 2700. <https://doi.org/10.3390/foods13172700>.
- Hua, F. L., Y. F. Tsang, Y. J. Wang, S. Y. Chan, H. Chua, et S. N. Sin. 2007. « Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment ». *Chemical Engineering Journal* 128 (2): 169-75. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.017>.
- Hube, Selina, Majid Eskafi, Kolbrún Fríða Hrafnkelsdóttir, et al. 2020. « Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review ». *Science of The Total Environment* 710 (mars): 136375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136375>.

I

- Imafidon, Gilbert I., et Frank W. Sosulski. 1990. « Nonprotein nitrogen contents of animal and plant foods ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38 (1): 114-18. <https://doi.org/10.1021/jf00091a023>.

J

- Jaffrin, Michel Y. 2008. « Dynamic Shear-Enhanced Membrane Filtration: A Review of Rotating Disks, Rotating Membranes and Vibrating Systems ». *Journal of Membrane Science* 324 (1-2): 7-25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.050>.
- Jamieson, Bryan Lee, Alex Augusto Gonçalves, et Graham A. Gagnon. 2010. « Toxicology Evaluation of Atlantic Canadian Seafood Processing Plant Effluent ». *Environmental Toxicology* 25 (2): 137-46. <https://doi.org/10.1002/tox.20479>.

Références bibliographiques

- Jarrault, Céline, Manuel Dornier, Marie-Luce Labatut, Pierre Giampaoli, et Marie-Laure Lameloise. 2017. « Coupling Nanofiltration and Osmotic Evaporation for the Recovery of a Natural Flavouring Concentrate from Shrimp Cooking Juice ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 43 (octobre): 182-90. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.07.035>.
- Jayarajah, C. N., et C. M. Lee. 1999. « Ultrafiltration/Reverse Osmosis Concentration of Lobster Extract ». *Journal of Food Science* 64 (1): 93-98. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1999.tb09868.x>.
- Jemli, Meryem, Fatma Karray, Firas Feki, et al. 2015. « Biological treatment of fish processing wastewater: A case study from Sfax City (Southeastern Tunisia) ». *Journal of Environmental Sciences* 30 (avril): 102-12. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.11.002>.
- Jiang, Wei, Shiwei Hu, Shijie Li, et Yu Liu. 2017. « Biochemical and antioxidant properties of peptidic fraction generated from crab (*Portunus trituberculatus*) shells by enzymatic hydrolysis ». *International Journal of Food Science and Technology* 52 (11): 2479-88. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13533>.

K

- Karchiyappan, Thirugnanasambandham, Parameswari Ettiyagounder, Paul Sebastian Selvaraj, et Krishnan Ramanujam. 2025. « Transforming waste into value: Advancements in protein recovery and functional product development from wastewater sources ». *Desalination and Water Treatment* 321 (janvier): 101044. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101044>.
- Karnila, R, et A A Yunus. 2022. « Carotenoid Pigments in Vanname Shrimp Carapace (*Litopenaeus Vanname*) as Natural Antioxidant ». *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 1118 (1): 012038. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1118/1/012038>.
- Kchaou, Hela, Mourad Jridi, Nasreddine Benbettaieb, Frédéric Debeaufort, et Moncef Nasri. 2020. « Bioactive Films Based on Cuttlefish (*Sepia Officinalis*) Skin Gelatin Incorporated with Cuttlefish Protein Hydrolysates: Physicochemical Characterization and Antioxidant Properties ». *Food Packaging and Shelf Life* 24 (juin): 100477. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100477>.
- Keirsse, Julie. 2003. « Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique ». Phdthesis, Université Rennes 1. <https://theses.hal.science/tel-00006248>.
- Khatprathum, A., P. Siri Wongpaisaan, et W. Youravong. 2010. « Concentration of protein in fish mince wash water discharged from Surimi processing plant by ultrafiltration ». *Desalination and Water Treatment* 21 (1): 1-7. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1148>.
- Khongnakorn, W., et W. Youravong. 2016. « Concentration and recovery of protein from tuna cooking juice by forward osmosis ». *J. Eng. Sci. Technol* 11 (7): 962-73.
- Klompong, Vilailak, Soottawat Benjakul, Duangporn Kantachote, et Fereidoon Shahidi. 2007. « Antioxidative activity and functional properties of protein hydrolysate of yellow stripe trevally (*Selaroides leptolepis*) as influenced by the degree of hydrolysis and enzyme type ». *Food chemistry* 102 (4): 1317-27.

Références bibliographiques

- Kobayashi, Yuka, et Jae W. Park. 2018. « Optimal Blending of Differently Refined Fish Proteins Based on Their Functional Properties ». *Journal of Food Processing and Preservation* 42 (1): e13346. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13346>.
- Koop, Betina Luiza, Mateus Antonio Knapp, Marco Di Luccio, et al. 2021. « Bioactive Compounds from Jambolan (*Syzygium Cumini* (L.)) Extract Concentrated by Ultra- and Nanofiltration: A Potential Natural Antioxidant for Food ». *Plant Foods for Human Nutrition* 76 (1): 90-97. <https://doi.org/10.1007/s11130-021-00878-8>.
- Kotsanopoulos, Konstantinos V., et Ioannis S. Arvanitoyannis. 2015. « Membrane Processing Technology in the Food Industry: Food Processing, Wastewater Treatment, and Effects on Physical, Microbiological, Organoleptic, and Nutritional Properties of Foods ». *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 55 (9): 1147-75. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.685992>.
- Kumar, R. Vinoth, Lalit Goswami, Kannan Pakshirajan, et G. Pugazhenth. 2016. « Dairy wastewater treatment using a novel low cost tubular ceramic membrane and membrane fouling mechanism using pore blocking models ». *Journal of Water Process Engineering* 13 (octobre): 168-75. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.08.012>.
- Kumarakuru, K., Chagam Koteswara Reddy, et Sundaramoorthy Haripriya. 2018. « Physicochemical, Morphological and Functional Properties of Protein Isolates Obtained from Four Fish Species ». *Journal of Food Science and Technology* 55 (12): 4928-36. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3427-0>.
- Kumari, Asha, Nutan Kaushik, Rasa Slizyte, et Khushboo. 2023. « Production and Microencapsulation of Protein Hydrolysate of Pink Perch (*Nemipterus Japonicus*) By-Products Obtained from Surimi Industry for Its Sustainable Utilization ». *Waste and Biomass Valorization* 14 (1): 209-26. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01853-3>.

L

- Laemmli, U. K. 1970. « Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4 ». *Nature* 227 (5259): 680-85. <https://doi.org/10.1038/227680a0>.
- Lam, Ricky S. H., et Michael T. Nickerson. 2013. « Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure–function approach ». *Food Chemistry* 141 (2): 975-84. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.038>.
- Lamolinaire, Julien. 2023. « Stabilisation de mousses liquides par des charges ioniques : étude multi-échelle simultanée dans l'espace de Fourier et l'espace réel ». Phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....]. <https://theses.hal.science/tel-04218340>.
- Latimer, G.W. 2016. « Latimer, G.W. (2016) Official Methods of Analysis of AOAC International. 20th Edition, AOAC International, Rockville. - References - Scientific Research Publishing ». <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=3427212>.
- Latorres, J. M., D. G. Rios, G. Saggiomo, W. Wasielesky, et C. Prentice-Hernandez. 2018. « Functional and Antioxidant Properties of Protein Hydrolysates Obtained from White Shrimp

Références bibliographiques

- (Litopenaeus Vannamei) ». *Journal of Food Science and Technology* 55 (2): 721-29. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2983-z>.
- Le Roux, Karine. 2012. « Purification de La Chitine Par Hydrolyse Enzymatique à Partir de Coproduits de Crevette Penaeus Vannamei. Caractérisations Des Produits et Optimisation Du Procédé ». Université de Nantes. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00087/19828/>.
- Li, Chen, Haoran Xue, Zhiyan Chen, Qiao Ding, et Xingguo Wang. 2014. « Comparative Studies on the Physicochemical Properties of Peanut Protein Isolate–Polysaccharide Conjugates Prepared by Ultrasonic Treatment or Classical Heating ». *Food Research International* 57 (mars): 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.12.038>.
- Li, Dan, Yue Zhao, Xu Wang, et al. 2020. « Effects of (+)-catechin on a rice bran protein oil-in-water emulsion: Droplet size, zeta-potential, emulsifying properties, and rheological behavior ». *Food Hydrocolloids* 98 (janvier): 105306. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105306>.
- Li, Hongbin, Xianhua Zeng, Wenying Shi, et al. 2020. « Recovery and purification of potato proteins from potato starch wastewater by hollow fiber separation membrane integrated process ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 63 (juillet): 102380. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102380>.
- Li, Ke, Jun-Ya Liu, Lei Fu, Ying-Ying Zhao, et Yan-Hong Bai. 2019. « Comparative study of thermal gelation properties and molecular forces of actomyosin extracted from normal and pale, soft and exudative-like chicken breast meat ». *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* 32 (5): 721-33. <https://doi.org/10.5713/ajas.18.0389>.
- Li, Zhenyu, Wirote Youravong, et Aran H-Kittikun. 2006. « Separation of Proteases from Yellowfin Tuna Spleen by Ultrafiltration ». *Bioresource Technology* 97 (18): 2364-70. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.019>.
- Li-Chan, E. C. Y., et I. M. E. Lacroix. 2018. « 1 - Properties of proteins in food systems: An introduction ». In *Proteins in Food Processing (Second Edition)*, édité par Rickey Y. Yada. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100722-8.00002-4>.
- Lin, Haiyang, Shenhui Li, Yuanyuan Wang, Zhi-Ping Zhao, et Weiwei Cai. 2024. « Molecular-level understanding of membrane fouling formation during ultrafiltration of high-saline organic wastewater: Insights from molecular dynamics simulations ». *Journal of Membrane Science* 711 (novembre): 123208. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123208>.

M

- Ma, Wuchao, Jiamei Wang, Di Wu, Xianbing Xu, Ming Du, et Chao Wu. 2021. « Effects of Preheat Treatment on the Physicochemical and Interfacial Properties of Cod Proteins and Its Relation to the Stability of Subsequent Emulsions ». *Food Hydrocolloids* 112 (mars): 106338. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106338>.
- Mæhre, Hanne K., Lars Dalheim, Guro K. Edvinsen, Edel O. Elvevoll, et Ida-Johanne Jensen. 2018. « Protein Determination—Method Matters ». *Foods* 7 (1): 1. <https://doi.org/10.3390/foods7010005>.

- Małecki, Jan, Siemowit Muszyński, et Bartosz G. Sołowiej. 2021a. « Proteins in Food Systems—Bionanomaterials, Conventional and Unconventional Sources, Functional Properties, and Development Opportunities ». *Polymers* 13 (15): 2506. <https://doi.org/10.3390/polym13152506>.
- Małecki, Jan, Siemowit Muszyński, et Bartosz G. Sołowiej. 2021b. « Proteins in Food Systems—Bionanomaterials, Conventional and Unconventional Sources, Functional Properties, and Development Opportunities ». *Polymers* 13 (15): 2506. <https://doi.org/10.3390/polym13152506>.
- Malmali, Mahdi, John Askegaard, Kamyar Sardari, Satchithanandam Eswaranandam, Arijit Sengupta, et S. Ranil Wickramasinghe. 2018. « Evaluation of Ultrafiltration Membranes for Treating Poultry Processing Wastewater ». *Journal of Water Process Engineering* 22 (avril): 218-26. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.010>.
- Mao, Xiangzhao, Na Guo, Jianan Sun, et Changhu Xue. 2017. « Comprehensive utilization of shrimp waste based on biotechnological methods: A review ». *Journal of Cleaner Production* 143 (février): 814-23. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.042>.
- Matche, R. S., G. J. Anup, et G. Mrudula. 2020. « Development of Biodegradable Films from Marine Ingredients Incorporated with Natural Antimicrobial Agents for Food Packaging ». *Journal of Packaging Technology and Research* 4 (1): 45-55. <https://doi.org/10.1007/s41783-020-00085-x>.
- Maurel, Alain, Pierre Aimar, et Patrice Bacchin. 2013a. *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert*. . . Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines Base Documentaire : TIB318DUO. Tech. Ing Édition. Tech. Ing Édition.
- Maurel, Alain, Pierre Aimar, et Patrice Bacchin. 2013b. *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité*. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines Base Documentaire : TIB318DUO. Tech. Ing Édition. Tech. Ing Édition.
- Messina, Concetta Maria, Simona Manuguerra, Rosaria Arena, et al. 2021. « In Vitro Bioactivity of Astaxanthin and Peptides from Hydrolysates of Shrimp (*Parapenaeus Longirostris*) By-Products: From the Extraction Process to Biological Effect Evaluation, as Pilot Actions for the Strategy “From Waste to Profit” ». *Marine Drugs* 19 (4): 4. <https://doi.org/10.3390/md19040216>.
- Mohammad, Abdul Wahab, Ching Yin Ng, Ying Pei Lim, et Gen Hong Ng. 2012. « Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control ». *Food and Bioprocess Technology* 5 (4): 1143-56. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0806-9>.
- Mohanty, Upasana, Ranendra K. Majumdar, Biswajit Mohanty, Naresh Kumar Mehta, et Janmejy Parhi. 2021. « Influence of the Extent of Enzymatic Hydrolysis on the Functional Properties of Protein Hydrolysates from Visceral Waste of *Labeo Rohita* ». *Journal of Food Science and Technology* 58 (11): 4349-58. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04915-3>.
- Mohd Hatta, Farah Ayuni, et Rashidi Othman. 2020. « 9 - Carotenoids as potential biocolorants: A case study of astaxanthin recovered from shrimp waste ». In *Carotenoids: Properties,*

Processing and Applications, édité par Charis M. Galanakis. Academic Press.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817067-0.00009-9>.

N

- Nag, Moupriya, Dibyajit Lahiri, Ankita Dey, et al. 2022. « Seafood Discards: A Potent Source of Enzymes and Biomacromolecules With Nutritional and Nutraceutical Significance ». *Frontiers in Nutrition* 9 (avril). <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.879929>.
- Nalinanon, Sitthipong, Soottawat Benjakul, Hideki Kishimura, et Fereidoon Shahidi. 2011. « Functionalities and antioxidant properties of protein hydrolysates from the muscle of ornate threadfin bream treated with pepsin from skipjack tuna ». *Food Chemistry* 124 (4): 1354-62. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.07.089>.
- Nanda, Pramod Kumar, Arun K. Das, Premanshu Dandapat, et al. 2021. « Nutritional aspects, flavour profile and health benefits of crab meat based novel food products and valorisation of processing waste to wealth: A review ». *Trends in Food Science & Technology* 112 (juin): 252-67. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.059>.
- Narayan, Bhaskar, Suresh Puthanveetil Velappan, Sakhare Patiram Zituji, Sachindra Nakkerike Manjabhatta, et Lalitha Ramakrishna Gowda. 2010. « Yield and Chemical Composition of Fractions from Fermented Shrimp Biowaste ». *Waste Management & Research* 28 (1): 64-70. <https://doi.org/10.1177/0734242X09337658>.
- Nasr, Anis Ben, Khaled Walha, Raja Ben Amar, et Pascal Jaouen. 2010. « PERFORMANCES DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES POUR LE TRAITEMENT D'UN JUS DE CUISSON DE THON ». *Journal de la Société Chimique de Tunisie* 12: 89-95.
- Nayyar, Darakhshan, Tabish Nawaz, Saba Noore, et Anubhav Pratap Singh. 2021. « Food Processing Wastewater Treatment: Current Practices and Future Challenges ». In *Pollution Control Technologies: Current Status and Future Prospects*, édité par Swatantra P. Singh, Karthik Rathinam, Tarun Gupta, et Avinash Kumar Agarwal. Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-16-0858-2_9.
- Ng, Kenneth S. Y., Dave E. Dunstan, et Gregory J. O. Martin. 2018. « Influence of diafiltration on flux decline during skim milk ultrafiltration ». *International Dairy Journal* 87 (décembre): 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2018.07.021>.
- Ngasotter, Soibam, K. A. Martin Xavier, Maibam Malemngamba Meitei, et al. 2023. « Crustacean shell waste derived chitin and chitin nanomaterials for application in agriculture, food, and health – A review ». *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 6 (décembre): 100349. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100349>.
- Nguyen. 2009. « Valorisation de matières premières marines de faible valeur ajoutée ». <https://nantilus.univ-nantes.fr/vufind/Record/PPN149637357/TOC>.
- Nguyen, Hang Thi, Huynh Nguyen Duy Bao, Huong Thi Thu Dang, Tumi Tómasson, Sigurjón Arason, et María Gudjónsdóttir. 2022. « Protein Characteristics and Bioactivity of Fish Protein Hydrolysates from Tra Catfish (*Pangasius Hypophthalmus*) Side Stream Isolates ». *Foods* 11 (24): 4102. <https://doi.org/10.3390/foods11244102>.

- Nguyen, Trung T., Andrew R. Barber, Kendall Corbin, et Wei Zhang. 2017. « Lobster Processing By-Products as Valuable Bioresource of Marine Functional Ingredients, Nutraceuticals, and Pharmaceuticals ». *Bioresources and Bioprocessing* 4 (1): 27. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0157-5>.
- Nguyen, Trung T., Kirsten Heimann, et Wei Zhang. 2020. « Protein Recovery from Underutilised Marine Bioresources for Product Development with Nutraceutical and Pharmaceutical Bioactivities ». *Marine Drugs* 18 (8): 8. <https://doi.org/10.3390/md18080391>.
- Nie, Xiaohua, Haizhen Liu, Ningxiang Yu, Qiwen Tang, Congcong Wu, et Xianghe Meng. 2021. « Effect of High Pressure Homogenization on Aggregation, Conformation, and Interfacial Properties of Bighead Carp Myofibrillar Protein ». *Journal of Food Science* 86 (12): 5318-28. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15965>.
- Nirmal, Nilesch Prakash, Chalat Santivarangkna, Mithun Singh Rajput, et Soottawat Benjakul. 2020. « Trends in shrimp processing waste utilization: An industrial prospective ». *Trends in Food Science & Technology* 103 (septembre): 20-35. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.001>.
- Nollet, Leo M. L., Terri Boylston, Feng Chen, et al. 2008. *Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality*. John Wiley & Sons.
- Nurdiani, Rahmi, Muditha Dissanayake, Wayne E. Street, Osaana N. Donkor, Tanoj K. Singh, et Todor Vasiljevic. 2015. « Sustainable Use of Marine Resources – Turning Waste into Food Ingredients ». *International Journal of Food Science & Technology* 50 (11): 2329-39. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12897>.
- Nurdiani, Rahmi, Asep Awaludin Prihanto, et Muhamad Firdaus. 2020. « Seafood as Source of Protein-Based Functional Foods ». In *Encyclopedia of Marine Biotechnology*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119143802.ch133>.

O

- Ochando-Pulido, J. M., S. Rodriguez-Vives, G. Hodaifa, et A. Martinez-Ferez. 2012. « Impacts of operating conditions on reverse osmosis performance of pretreated olive mill wastewater ». *Water Research* 46 (15): 4621-32. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.026>.
- Ogawa, Masahiro, Tôru Tamiya, et Takahide Tsuchiya. 1996. « α -Helical Structure of Fish Actomyosin Changes during Storage ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44 (10): 2944-45. <https://doi.org/10.1021/jf960229r>.
- Okuda, Tetsuji, Wataru Nishijima, Mayo Sugimoto, et al. 2014. « Removal of coagulant aluminum from water treatment residuals by acid ». *Water Research* 60 (septembre): 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.041>.
- Oliveira, Dayse Lícia de, Thiago Luís Magnani Grassi, Natália Mingues Paiva, et al. 2021. « Ultrafiltration for the recovery of proteins from surimi washing water ». *Food Science and Technology* 41 (suppl 2): 458-64. <https://doi.org/10.1590/fst.30120>.
- Ottaviana, Daniela, Tsuji Sachiko, et Cassandra De young. 2016. « Lessons Learned in Water Accounting: The Fisheries and Aquaculture Perspective in the System of Environmental-

- Economic Accounting (SEEA) Framework - ProQuest ». <https://www.proquest.com/openview/5287a56e10e49305655a8a3272ea0633/1?pq-origsite=gscholar&cbl=237320>.
- Ouellet, Diane, Marie-Elise Carbonneau, et Nadine Renaud. 2015. « Portrait des caroténoïdes des coproduits de crustacés marins ». <https://docplayer.fr/27362918-Portrait-des-carotenoides-des-coproduits-de-crustaces-marins-diane-ouellet-marie-elise-carbonneau-nadine-renaud.html>.
- Ozogul, Fatih, Martina Cagalj, Vida Šimat, et al. 2021. « Recent Developments in Valorisation of Bioactive Ingredients in Discard/Seafood Processing by-Products ». *Trends in Food Science & Technology* 116 (octobre): 559-82. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.007>.
- Ozturk, Bengu, et David Julian McClements. 2016. « Progress in Natural Emulsifiers for Utilization in Food Emulsions ». *Current Opinion in Food Science* 7 (février): 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.07.008>.
- P**
- Pal, Gaurav Kumar, et P. V. Suresh. 2016. « Sustainable valorisation of seafood by-products: Recovery of collagen and development of collagen-based novel functional food ingredients ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, Harnessing Marine Bioresources for Innovations in the Food Industry, vol. 37 (octobre): 201-15. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.03.015>.
- Panpipat, Worawan, et Manat Chaijan. 2017. « Functional Properties of pH-Shifted Protein Isolates from Bigeye Snapper (*Priacanthus Tayenus*) Head by-Product ». *International Journal of Food Properties* 20 (3): 596-610. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1171778>.
- Park, Jae W., éd. 2013. « Manufacture of Surimi: Harvest to Frozen Block ». In *Surimi and Surimi Seafood*, 3^e éd. CRC Press.
- Pasquet, P. L., M. Villain-Gambier, et D. Trébouet. 2023. « Productivity, selectivity performances and fouling control of brewery wastewater micro-ultrafiltration through operation optimization and membrane screening ». *Journal of Water Process Engineering* 53 (juillet): 103815. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103815>.
- Pei, Zhisheng, Huibo Wang, Guanghua Xia, et al. 2023. « Emulsion Gel Stabilized by Tilapia Myofibrillar Protein: Application in Lipid-Enhanced Surimi Preparation ». *Food Chemistry* 403 (mars): 134424. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134424>.
- Pereira, M. J., C. Brazinha, et J. G. Crespo. 2022. « Pervaporation recovery of valuable aromas from by-products of the seafood industry: Modelling of fractionated condensation for off-flavour removal ». *Separation and Purification Technology* 286 (avril): 120441. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120441>.
- Pereira, Maria João, Oceane Grosjean, Manuela Pintado, Carla Brazinha, et João Crespo. 2022. « Clean Technologies for Production of Valuable Fractions from Sardine Cooking Wastewaters: An Integrated Process of Flocculation and Reverse Osmosis ». *Clean Technologies* 4 (2): 276-95. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4020016>.

Pérez-Santín, E., M.M. Calvo, M.E. López-Caballero, P. Montero, et M.C. Gómez-Guillén. 2013. « Compositional Properties and Bioactive Potential of Waste Material from Shrimp Cooking Juice ». *LWT - Food Science and Technology* 54 (1): 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.05.038>.

Pervez, Md Nahid, Monira Rahman Mishu, George K. Stylios, et al. 2021. « Sustainable Treatment of Food Industry Wastewater Using Membrane Technology: A Short Review ». *Water* 13 (23): 23. <https://doi.org/10.3390/w13233450>.

Pezeshk, Samaneh, Masoud Rezaei, Hedayat Hosseini, et Mehdi Abdollahi. 2022. « Ultrasound-assisted alkaline pH-shift process effects on structural and interfacial properties of proteins isolated from shrimp by-products ». *Food Structure* 32 (avril): 100273. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2022.100273>.

Q

Quezada, Carolina, Humberto Estay, Alfredo Cassano, Elizabeth Troncoso, et René Ruby-Figueroa. 2021. « Prediction of Permeate Flux in Ultrafiltration Processes: A Review of Modeling Approaches ». *Membranes* 11 (5): 368. <https://doi.org/10.3390/membranes11050368>.

R

Rajasekaran, Bharathipriya, Avtar Singh, Arunachalasivamani Ponnusamy, et al. 2023. « Ultrasound Treated Fish Myofibrillar Protein: Physicochemical Properties and Its Stabilizing Effect on Shrimp Oil-in-Water Emulsion ». *Ultrasonics Sonochemistry* 98 (août): 106513. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106513>.

Ren, Wenkai, Yinghui Li, Yulong Yin, et François Blachier. 2013. « Structure, Metabolism and Functions of Amino Acids: An Overview ». In *Nutritional and Physiological Functions of Amino Acids in Pigs*, édité par Francois Blachier, Guoyao Wu, et Yulong Yin. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-1328-8_7.

Ren, Zhongyang, Yaqing Cui, Yueqi Wang, et al. 2022. « Effect of Ionic Strength on the Structural Properties and Emulsion Characteristics of Myofibrillar Proteins from Hairtail (*Trichiurus haumela*) ». *Food Research International* 157 (juillet): 111248. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111248>.

Rjiba-Bahri, Wafa, Faten Khamassi, Emna Soufi Kechaou, Amani Chaffai, et Jamila Ben Souissi. 2019. « Morphological and Biological Traits, Exoskeleton Biochemistry and Socio-Economic Impacts of the Alien Invasive Crab *Libinia Dubia* H. Milne Edwards, 1834 from the Tunisian Coast (Central Mediterranean) ». *Thalassas: An International Journal of Marine Sciences* 35 (1): 291-303. <https://doi.org/10.1007/s41208-019-0122-5>.

Robins, Margaret M. 2000. « Emulsions — creaming phenomena ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5 (5): 265-72. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00065-0).

S

- Saadaoui, Houssein. 2020. « Etude de fractionnement des hydrolysats protéiques de co-produits de l'industrie de transformation du thon par ultrafiltration et nanofiltration ». Doctoral thesis, Universidad de Granada. <https://digibug.ugr.es/handle/10481/63553>.
- Sandt, Christophe. 2024. « Identification and classification of proteins by FTIR microspectroscopy. A proof of concept ». *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* 1868 (10): 130688. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2024.130688>.
- Santos, Cláudia Destro dos, Roberta Külzer Scherer, Aline Schilling Cassini, Ligia Damasceno Ferreira Marczak, et Isabel Cristina Tessaro. 2016. « Clarification of red beet stalks extract by microfiltration combined with ultrafiltration ». *Journal of Food Engineering* 185 (septembre): 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.03.031>.
- Saravanan, A., P. Senthil Kumar, D. Yuvaraj, et al. 2023. « A Review on Extraction of Polysaccharides from Crustacean Wastes and Their Environmental Applications ». *Environmental Research* 221 (mars): 115306. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115306>.
- Sasidharan, Abhilash, et Vazhiyil Venugopal. 2020. « Proteins and Co-Products from Seafood Processing Discards: Their Recovery, Functional Properties and Applications ». *Waste and Biomass Valorization* 11 (11): 5647-63. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00812-9>.
- Senadheera, Tharindu R. L., Abul Hossain, Deepika Dave, et Fereidoon Shahidi. 2023. « Functional and physiochemical properties of protein isolates from different body parts of North Atlantic sea cucumber (*Cucumaria frondosa*) ». *Food Bioscience* 52 (avril): 102511. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102511>.
- Shanmugam, Akalya, et Muthupandian Ashokkumar. 2014. « Ultrasonic Preparation of Stable Flax Seed Oil Emulsions in Dairy Systems – Physicochemical Characterization ». *Food Hydrocolloids* 39 (août): 151-62. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.01.006>.
- Shi, Huijuan, Li Li, Ruibin Guo, et al. 2025. « Protein recovery from potato starch wastewater by combined process of MCM-41/PSF ultrafiltration and PT-MCM-41/PSF nanofiltration composite membrane ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 13 (4): 117286. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117286>.
- Shiau, C. Y., et T. Chai. 1990. « Characterization of Oyster Shucking Liquid Wastes and Their Utilization as Oyster Soup ». *Journal of Food Science* 55 (2): 374-78. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1990.tb06767.x>.
- Sila, Assaad, et Ali Bougatef. 2016. « Antioxidant Peptides from Marine By-Products: Isolation, Identification and Application in Food Systems. A Review ». *Journal of Functional Foods* 21 (mars): 10-26. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.11.007>.
- Sila, Assaad, Moncef Nasri, et Ali Bougatef. 2012. « Isolation and characterisation of carotenoproteins from deep-water pink shrimp processing waste ». *International Journal of Biological Macromolecules* 51 (5): 953-59. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.011>.

- Singh, Shikhangi, Taru Negi, Narashans Alok Sagar, et al. 2022. « Sustainable processes for treatment and management of seafood solid waste ». *Science of The Total Environment* 817 (avril): 152951. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152951>.
- Skuse, Clara, Alejandro Gallego-Schmid, Adisa Azapagic, et Patricia Gorgojo. 2021. « Can Emerging Membrane-Based Desalination Technologies Replace Reverse Osmosis? » *Desalination* 500 (mars): 114844. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114844>.
- Smaoui, Slim, Elahesadat Hosseini, Zenebe Tadesse Tsegay, Teresa D'Amore, et Theodoros Varzakas. 2024. « Sustainable valorisation of seafood-derived proteins: Current approaches for recovery and applications in biomedical and food systems ». *Food Bioscience* 62 (décembre): 105450. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.105450>.
- Soares, Lenilton Santos, Ana Carolina Flôr Vieira, Fernanda Fidler, Leandro Guarezi Nandi, Alcilene Rodrigues Monteiro, et Marco Di Luccio. 2020. « Volatile Organic Compounds Profile Obtained from Processing Steps of Pacific Oysters (*Crassostrea gigas*) as Perspective for Food Industry ». *Journal of Aquatic Food Product Technology* 29 (2): 194-206. <https://doi.org/10.1080/10498850.2019.1708833>.
- Sun, Weiguang, Jun Nan, Jia Xing, et Jiayu Tian. 2016. « Influence and Mechanism of Different Molecular Weight Organic Molecules in Natural Water on Ultrafiltration Membrane Fouling Reversibility ». *RSC Advances* 6 (86): 83456-65. <https://doi.org/10.1039/C6RA17376D>.
- Sundaramahalingam, M. A., et P. Sivashanmugam. 2024. « Synergistic biodiesel production from food flavourant industry wastewater using *Rhodotorula mucilaginosa* and *Chlorella vulgaris* ». *Process Safety and Environmental Protection* 191 (novembre): 2064-73. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.09.057>.
- Surasani, Vijay Kumar Reddy, Sunil Kumar Khatkar, et Sandeep Singh. 2017. « “Effect of process variables on solubility and recovery yields of proteins from pangas (*Pangasius pangasius*) frames obtained by alkaline solubilization method: Characteristics of isolates” ». *Food and Bioproducts Processing* 106 (novembre): 137-46. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.09.008>.
- Suresh, P. V., Tanaji G. Kudre, et Lidiya C. Johny. 2018. « Sustainable Valorization of Seafood Processing By-Product/Discard ». In *Waste to Wealth*, édité par Reeta Rani Singhania, Rashmi Avinash Agarwal, R. Praveen Kumar, et Rajeev K Sukumaran. Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7431-8_7.
- Suresh, Puthanveetil V., A.r. Brundha, Tanaji G. Kudre, et S.k. Sandesh. 2025. « Valorization of Seafood Processing By-Products for Bioactive Compounds ». In *Nutraceuticals from Agri-Food By-Products*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781394174867.ch10>.

T

- Tahergorabi, Reza, Kristen E. Matak, et Jacek Jaczynski. 2015. « Fish protein isolate: Development of functional foods with nutraceutical ingredients ». *Journal of Functional Foods* 18 (octobre): 746-56. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2014.05.006>.
- Taktak, Wafa, Rim Nasri, Amparo López-Rubio, et al. 2021. « Enzymatic Production of Novel European Eel Proteins Hydrolysates: Biological Activities, Techno-Functional Properties and

Références bibliographiques

- Maltodextrin-Hydrolysates Efficient Electrosprayability ». *International Journal of Peptide Research and Therapeutics* 27 (2): 1129-48. <https://doi.org/10.1007/s10989-020-10156-x>.
- Tatulian, Suren A. 2013. « Structural Characterization of Membrane Proteins and Peptides by FTIR and ATR-FTIR Spectroscopy ». In *Lipid-Protein Interactions: Methods and Protocols*, édité par Jörg H. Kleinschmidt. Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-275-9_9.
- Tchoukanova, N, M Gonzalez, et S Poirier. 2004. *Guide de bonnes pratiques de gestion de la matière première, de l'eau et des effluents pour les usines de transformation de produits marins du Nouveau-Brunswick*. Institut de recherche sur les zones côtières.
- Teixeira, A.R.S., J.L.C. Santos, et J.G. Crespo. 2014. « Solvent Resistant Diananofiltration for Production of Steryl Esters Enriched Extracts ». *Separation and Purification Technology* 135 (octobre): 243-51. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.007>.
- Tekle, Sefik, Fatih Bozkurt, Perihan Kubra Akman, et Osman Sagdic. 2022. « Bioactive and Functional Properties of Gelatin Peptide Fractions Obtained from Sea Bass (*Dicentrarchus Labrax*) Skin ». *Food Science and Technology* 42 (mars): e60221. <https://doi.org/10.1590/fst.60221>.
- Thamaraiselvan, Chidambaram, et Michael Noel. 2015. « Membrane Processes for Dye Wastewater Treatment: Recent Progress in Fouling Control ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45 (10): 1007-40. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900242>.
- Thomas, Sherly, MV Harindranathan Nair, et IS Bright Singh. 2015. « Physicochemical analysis of seafood processing effluents in Aroor Gramapanchayath, Kerala ». *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* 9 (6): 38-44.
- Thuan, Nguyen Chuyen, Vien Vinh Phat, Tran Thi Thai Hang, Tran Le Luu, Jana Tripple, et Martin Wagner. 2024a. « Treatment of seafood processing wastewater toward carbon neutrality: A comparison between coagulation/flocculation, chemical oxidation and absorbent methods ». *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 10 (décembre): 100792. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100792>.
- Thuan, Nguyen Chuyen, Vien Vinh Phat, Tran Thi Thai Hang, Tran Le Luu, Jana Tripple, et Martin Wagner. 2024b. « Treatment of seafood processing wastewater toward carbon neutrality: A comparison between coagulation/flocculation, chemical oxidation and absorbent methods ». *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 10 (décembre): 100792. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100792>.
- Tokuşoğlu, Özlem. 2018. *Food By-Product Based Functional Food Powders*. CRC Press.
- Tong, P. S., D. M. Barbano, et M. A. Rudan. 1988. « Characterization of Proteinaceous Membrane Foulants and Flux Decline During the Early Stages of Whole Milk Ultrafiltration ». *Journal of Dairy Science* 71 (3): 604-12. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(88\)79597-1](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(88)79597-1).
- Tonon, Renata V., Bianca A. dos Santos, Cinthia C. Couto, Caroline Mellinger-Silva, Ana Iraidy S. Brígida, et Lourdes M.C. Cabral. 2016. « Coupling of Ultrafiltration and Enzymatic Hydrolysis Aiming at Valorizing Shrimp Wastewater ». *Food Chemistry* 198 (mai): 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.094>.

Références bibliographiques

- Tontul, Ismail, et Ayhan Topuz. 2017. « Spray-drying of fruit and vegetable juices: Effect of drying conditions on the product yield and physical properties ». *Trends in Food Science & Technology* 63 (mai): 91-102. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.03.009>.
- Tosh, Susan M., et Sylvia Yada. 2010. « Dietary fibres in pulse seeds and fractions: Characterization, functional attributes, and applications ». *Food Research International*, Molecular, Functional and Processing Characteristics of Whole Pulses and Pulse Fractions and their Emerging Food and Nutraceutical Applications, vol. 43 (2): 450-60. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.005>.
- Toulemonde, Matthieu, et Simon Desage. 2009. « La Lyophilisation ou Cryodessiccation ». Prépublication, Unpublished. <https://doi.org/10.13140/2.1.3636.4807>.
- Tremblay, Ariane, Ronan Corcuff, Charles Goulet, Samuel B Godefroy, Alain Doyen, et Lucie Beaulieu. 2020a. « Valorization of Snow Crab (*Chionoecetes Opilio*) Cooking Effluents for Food Applications ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 100 (1): 384-93. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10066>.
- Tsegay, Zenebe Tadesse, Sofia Agriopoulou, Moufida Chaari, Slim Smaoui, et Theodoros Varzakas. 2024. « Statistical Tools to Optimize the Recovery of Bioactive Compounds from Marine Byproducts ». *Marine Drugs* 22 (4): 182. <https://doi.org/10.3390/md22040182>.

U

- Ucak, Ilknur, Maliha Afreen, Domenico Montesano, et al. 2021. « Functional and Bioactive Properties of Peptides Derived from Marine Side Streams ». *Marine Drugs* 19 (2): 2. <https://doi.org/10.3390/md19020071>.
- Unnikrishnan, Parvathy, Binsi Puthenveetil Kizhakkethil, Madhurima Anant Jadhav, et al. 2020. « Protein Hydrolysate from Yellowfin Tuna Red Meat as Fortifying and Stabilizing Agent in Mayonnaise ». *Journal of Food Science and Technology* 57 (2): 413-25. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04069-x>.
- US EPA, OW. 2021. « Ocean Disposal of Fish Wastes ». Other Policies and Guidance. <https://www.epa.gov/ocean-dumping/ocean-disposal-fish-wastes>.

V

- Vallejos, M.B., M.S. Marcos, C. Barrionuevo, et N.L. Olivera. 2020. « Fish-Processing Effluent Discharges Influenced Physicochemical Properties and Prokaryotic Community Structure in Arid Soils from Patagonia ». *Science of The Total Environment* 714 (avril): 136882. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136882>.
- Vandanjon, L., S. Cros, P. Jaouen, F. Quéméneur, et P. Bourseau. 2002. « Recovery by Nanofiltration and Reverse Osmosis of Marine Flavours from Seafood Cooking Waters ». *Desalination* 144 (1-3): 379-85. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00347-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00347-8).
- Varank, Gamze, et Mustafa Eren Sabuncu. 2015. « Application of Central Composite Design approach for dairy wastewater treatment by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes:

Références bibliographiques

- modeling and optimization ». *Desalination and Water Treatment* 56 (1): 33-54. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.934731>.
- Venugopal, Vazhiyil. 2022. « Green Processing of Seafood Waste Biomass towards Blue Economy ». *Current Research in Environmental Sustainability* 4: 100164. <https://doi.org/10.1016/j.crsust.2022.100164>.
- Venugopal, Vazhiyil, et Abhilash Sasidharan. 2021. « Seafood industry effluents: Environmental hazards, treatment and resource recovery ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2): 104758. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104758>.
- Venugopal, Vazhiyil, et Abhilash Sasidharan. 2022. « Functional proteins through green refining of seafood side streams ». *Frontiers in Nutrition* 9 (août): 974447. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.974447>.
- Vera, A., M.A. Valenzuela, M. Yazdani-Pedram, C. Tapia, et L. Abugoch. 2019. « Conformational and Physicochemical Properties of Quinoa Proteins Affected by Different Conditions of High-Intensity Ultrasound Treatments ». *Ultrasonics Sonochemistry* 51 (mars): 186-96. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.026>.
- Vidal, Juliana L., Tony Jin, Edmond Lam, Francesca Kerton, et Audrey Moores. 2022. « Blue is the new green: Valorization of crustacean waste ». *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 5 (janvier): 100330. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100330>.
- Vilar, Juliana, Flavia Monteiro, Luiz Corrêa-Filho, et al. 2025. « Chemical and Sensory Evaluation of Blackberry (Rubus Sp.) Juice Concentrated by Reverse Osmosis and Osmotic Evaporation ». *Membranes* 15 (1): 1. <https://doi.org/10.3390/membranes15010010>.
- Villamonte, Gina, Laurence Pottier, et Marie De Lamballerie. 2016. « Influence of High-Pressure Processing on the Physicochemical and the Emulsifying Properties of Sarcoplasmic Proteins from Hake (Merluccius Merluccius) ». *European Food Research and Technology* 242 (5): 667-75. <https://doi.org/10.1007/s00217-015-2574-z>.
- Vourch, Mickael, Béatrice Balannec, Bernard Chaufer, et Gérard Dorange. 2008. « Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse ». *Desalination* 219 (1): 190-202. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.013>.

W

- Walha, K., R. Ben Amar, P. Bourseau, et P. Jaouen. 2009. « Nanofiltration of concentrated and salted tuna cooking juices ». *Process Safety and Environmental Protection* 87 (5): 331-35. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.04.002>.
- Walha, Khaled, Raja Ben Amar, Anthony Massé, et al. 2011. « Aromas potentiality of tuna cooking juice concentrated by nanofiltration ». *LWT - Food Science and Technology* 44 (1): 153-57. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.05.035>.
- Walstra. 2002. *Physical Chemistry of Foods*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203910436>.

Warner, Robyn Dorothy. 2023. « Chapter 14 - The eating quality of meat: IV—Water holding capacity and juiciness ». In *Lawrie's Meat Science (Ninth Edition)*, édité par Fidel Toldrá. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85408-5.00008-X>.

X

Xu, Fuqing, Yangyang Li, Xumeng Ge, Liangcheng Yang, et Yebo Li. 2018. « Anaerobic Digestion of Food Waste – Challenges and Opportunities ». *Bioresource Technology* 247 (janvier): 1047-58. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.020>.

Xu, Hang, Chen Liu, Ao Wang, Baofeng Yue, Tao Lin, et Mingmei Ding. 2024. « Microalgae treatment of food processing wastewater for simultaneous biomass resource recycling and water reuse ». *Journal of Environmental Management* 369 (octobre): 122394. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122394>.

Y

Yadav, Monika, Priynshi Goswami, Kunwar Paritosh, Manish Kumar, Nidhi Pareek, et Vivekanand Vivekanand. 2019. « Seafood Waste: A Source for Preparation of Commercially Employable Chitin/Chitosan Materials ». *Bioresources and Bioprocessing* 6 (1): 8. <https://doi.org/10.1186/s40643-019-0243-y>.

Yang, Feng, Xue Liu, Xian'e Ren, Yongchun Huang, Chengdu Huang, et Kunming Zhang. 2018. « Swirling cavitation improves the emulsifying properties of commercial soy protein isolate ». *Ultrasonics Sonochemistry* 42 (avril): 471-81. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.014>.

Yang, Zhen, Haijiang Li, Han Yan, et al. 2014. « Evaluation of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation performance, low toxicity and good floc properties ». *Journal of Hazardous Materials* 276 (juillet): 480-88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.061>.

Yuan, Guoqi, Yuxiang Pan, Weiwei Li, Cong Wang, et Haixia Chen. 2019. « Effect of Extrusion on Physicochemical Properties, Functional Properties and Antioxidant Activities of Shrimp Shell Wastes Protein ». *International Journal of Biological Macromolecules* 136 (septembre): 1096-105. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.145>.

Z

Zamorano-Apodaca, Julio Cesar, Celia Olivia García-Sifuentes, Elizabeth Carvajal-Millán, Belinda Vallejo-Galland, Susana María Scheuren-Acevedo, et María Elena Lugo-Sánchez. 2020. « Biological and Functional Properties of Peptide Fractions Obtained from Collagen Hydrolysate Derived from Mixed By-Products of Different Fish Species ». *Food Chemistry* 331 (novembre): 127350. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127350>.

Zhang, Jingnan, Mirja Kaizer Ahmmed, Joe M. Regenstein, et Haizhou Wu. 2024. « Recent advances of recycling proteins from seafood by-products: Industrial applications, challenges, and breakthroughs ». *Trends in Food Science & Technology* 149 (juillet): 104533. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2024.104533>.

Références bibliographiques

- Zhang, Qiu-Ting, Zong-Cai Tu, Hui Xiao, et al. 2014. « Influence of ultrasonic treatment on the structure and emulsifying properties of peanut protein isolate ». *Food and Bioprocess Processing* 92 (1): 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.07.006>.
- Zhang, Yuemei, Hangbin Lyu, Ying Wang, et al. 2024. « Optimizing the Formation of Myosin/High-Density Lipoprotein Composite Gels: PH-Dependent Effects on Heat-Induced Aggregation ». *International Journal of Biological Macromolecules* 268 (mai): 131786. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131786>.
- Zhang, Ziyue, Joe M. Regenstein, Peng Zhou, et Yuling Yang. 2017. « Effects of high intensity ultrasound modification on physicochemical property and water in myofibrillar protein gel ». *Ultrasonics Sonochemistry* 34 (janvier): 960-67. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.008>.
- Zielińska, Magdalena, et Maciej Galik. 2017. « Use of Ceramic Membranes in a Membrane Filtration Supported by Coagulation for the Treatment of Dairy Wastewater ». *Water, Air, & Soil Pollution* 228 (5): 173. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3365-x>.
- Zou, Ye, Lingjuan Wang, Xiaowen Wang, et al. 2025. « Effect of ultrasound combined with plasma protein treatment on the structure, physicochemical and rheological properties of myofibrillar protein ». *Ultrasonics Sonochemistry* 112 (janvier): 107151. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.107151>.
- Zulaikha, S., W. J. Lau, A. F. Ismail, et J. Jaafar. 2014. « Treatment of restaurant wastewater using ultrafiltration and nanofiltration membranes ». *Journal of Water Process Engineering* 2 (juin): 58-62. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.001>.
- Zydney, Andrew L. 1998. « Protein Separations Using Membrane Filtration: New Opportunities for Whey Fractionation ». *International Dairy Journal* 8 (3): 243-50. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(98\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(98)00045-4).