

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

SPECIALITE : Sciences des Agroressources

par

Valérie JACQUET VIOLLEAU

**DEMINERALISATION PAR ELECTRODIALYSE
EN PRESENCE D'UN COMPLEXANT
APPLICATION AU LACTOSERUM**

Soutenue le 15 DECEMBRE 1999 devant le jury composé de

M.SANCHEZ Victor Directeur du Laboratoire de Génie Chimique UPS-INP de Toulouse	Président
M. DAUFIN Georges Directeur de recherche INRA au LRTL de Rennes	} Rapporteurs
M. PUJOL Roger Chef de département, Société DEGREMONT	
M. AIMAR Pierre Directeur de Recherche CNRS à l'UPS de Toulouse	} Membres
M. ALBET Joël Maître de Conférences à l'INP de Toulouse	
M. MOLINIER Jacques Professeur à l'INP de Toulouse	

« ...mais que diable allait-il faire dans cette galère ?... »
Les fourberies de Scapin, Molière (1622-1673).

A maman.

Ces travaux ont été effectués dans le cadre d'une collaboration entre la société Degremont et l'équipe de Génie Chimique du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

La direction de ce travail a été assurée par M. Jacques Molinier que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli dans son équipe. Son attention discrète, ses recommandations mesurées et la totale autonomie qu'il m'a donnée, m'ont permis, à force de persévérance et d'opiniâtreté, de mener à bien ces recherches.

Je remercie M. Victor Sanchez pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance et MM. Georges Daufin et Roger Pugol, rapporteur de ce mémoire pour l'attention particulière qu'ils ont portée à ce travail. Que MM. Pierre Aimar, Joel Albet et Jacques Molinier soient également remerciés pour avoir pris part au jury de soutenance.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Pierre Aimar sans qui ce travail n'aurait sans doute jamais abouti. Merci pour tes précieux conseils, l'attention, la confiance et le temps que tu m'as accordée malgré tes nombreuses occupations. J'ai particulièrement apprécié ta rigueur et ta passion dans ton métier de chercheur. Ta gentillesse et tes encouragements ont été une des clés de la construction de cette thèse. Je ne l'oublierai pas.

Durant ces années, le soutien sans borne de mon mari Frédéric a contribué à me faire avancer. La naissance de notre fille Albane, le plus beau cadeau et la plus belle preuve d'amour que je n'ai jamais reçu, a embelli ma vie et m'a donné chaque jour de nouvelles ressources. Toutes mes pensées affectueuses vont aussi à mon père.

Je remercie M. Antoine Gaset pour avoir cru en moi et m'avoir toujours encouragé dans mes recherches et dans mes démarches.

Je remercie l'ensemble de l'équipe de Génie Chimique, M. Guy Malmay, M. Joel Albet, Agus, Vincent et Mme Josette Constant pour leur sympathie.

Mes pensées vont plus particulièrement à Cécile Legay, en compagnie de qui j'ai effectué une grande partie de ma thèse et dont l'amitié m'est très précieuse. Merci aussi à Sylvie Baig pour sa complicité amicale.

Je remercie les stagiaires que j'ai encadrés et qui ont contribué à ce travail : Olivier Richard, Sandrine Sabathier et Maria Marinova.

Je n'oublie pas l'ensemble du personnel de l'atelier de l'ENSCT, en particulier Gilles, toujours disponible et efficace.

Mes remerciements vont aussi aux membres de l'équipe « Membranes » du Laboratoire de Génie chimique de l'Université Paul Sabatier qui m'ont toujours chaleureusement accueillis, en particulier, Catherine, David, Mathieu, Nathalie, Peggie, Christel, Martine, Hélène et Ernest ainsi que tous les permanents et étudiants que j'ai rencontré. Un Grand merci à M. Serge Mouysset qui m'a permis de réaliser des analyses très utiles à ce travail.

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

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. Problématique	5
I. La protection de l'environnement par la surveillance de la qualité de l'eau, une préoccupation politique et économique actuelle	6
I.1. La législation en vigueur en France aujourd'hui	6
I.2. Vers des technologies propres et la valorisation des effluents	10
II. Les procédés membranaires, une solution pour le traitement des effluents industriels	11
II.1. Les procédés membranaires classiques	13
II.1.1. Définition : techniques à flux tangentiel/flux croisé	13
II.1.2. Microfiltration et ultrafiltration	14
II.1.2.1. La microfiltration	14
II.1.2.2. L'ultrafiltration	16
II.1.3. Nanofiltration	17
II.1.4. Osmose inverse	17
II.1.5. Limites des procédés	20
II.1.5.1. Polarisation de concentration	20
II.1.5.2. Colmatage des membranes	22
II.1.5.3. Contrôle du colmatage et de la polarisation de concentration	23
II.2. Les procédés électromembranaires	23
II.2.1. Définition de la dialyse	24
II.2.2. L'électrodialyse	25
II.2.2.1. Définition	25
II.2.2.2. Variantes	26
a. Electrodialyseur à quatre circuits	26
b. Electrodialyseur à trois circuits	27
II.2.2.3. Electrodialyse à membranes bipolaires	27
II.2.2.4. Applications	28
II.3. Bilan	28
III. Conclusion	29

CHAPITRE II. Présentation de la technique d'électrodialyse et de notre fluide d'étude, le lactosérum	30
I. L'électrodialyse, la technique membranaire choisie	31
I.1. Les membranes échangeuses d'ions	31
I.1.1. Généralités	31
I.1.1.1. Membranes homopolaires	31
I.1.1.2. Membranes bipolaires	32
I.1.2. Préparation des membranes	33
I.1.2.1. Membranes homogènes	33
a. Polymérisation et polycondensation de monomères	33
b. Introduction de groupements anioniques ou cationiques dans un film solide préformé	34
c. Introduction de groupements anioniques ou cationiques dans une chaîne polymère suivi par un traitement à l'acétate de sodium	34
I.1.2.2. Membranes hétérogènes	35
I.1.2.3. Membranes douées de propriétés spécifiques	36
a. Membranes permsélectives seulement aux ions monovalents	36
b. Membranes échangeuses d'anions à faible fuite protonique	36
I.1.2.4. Membranes bipolaires	37
I.1.3. Propriétés physico-chimique	37
I.1.3.1. Exclusion ionique et potentiel Donnan	37
I.1.3.2. Permsélectivité	40
I.1.3.3. Résistance électrique	41
I.1.3.4. Gonflement des membranes	41
I.1.3.5. Capacité d'échange	41
I.1.3.6. Diffusion et auto-diffusion	41
I.2. Equations de transport membranaire	42
I.3. Phénomènes principaux liés à l'électrodialyse et limitations de la technique	42
I.3.1. Polarisation de concentration	43

I.3.2. Densité de courant limite	45
II. Le lactosérum, co-produit de l'industrie laitière, notre fluide d'étude	47
II.1. Définition et composition	47
II.2. Traitements en vue de la valorisation du lactosérum	48
II.3. La fraction protéique de lactosérum	51
I.3.1. Les protéines du lactosérum	51
II.3.2. Procédés de fractionnement	51
II.4. L' α -lactalbumine	52
II.4.1. Description	52
II.4.2. Phénomène de précipitation : influence de Ca^{++}	53
II.4.3 Procédés d'obtention de l' α -LA contenu dans un lactosérum	54
II.4.4. Discussion	57
III. Conclusion	58
Chapitre III. Matériels et méthodes	59
I. Matières premières	60
I.1. Solutions synthétiques	60
I.2. Substrats : lactosérum et concentré de protéines de lactosérum	61
II. Le pilote d'électrodialyse	62
II.1. Description	62
II.2. Paramètres expérimentaux	63
II.2.1. Mode de conduite	63
II.2.1.1. Mode "déminéralisations"	63
II.2.1.2. Mode "détermination des courants limites"	64
II.2.2. Paramètres de fonctionnement	64
II.2.3. Régulation thermique du pilote	65
II.3. L'empilement membranaire : nettoyage et rinçage	65
II.3.1. Séquence de nettoyage "constructeur"	65
II.3.2. Mise au point d'une séquence de nettoyage adaptée aux solutions faiblement minéralisées	66
II.3.2.1. Constat et discussion	66
II.3.2.2. Procédure de nettoyage-rinçage mise au point	70
II. 4. Détermination des courants limites	71

II.4.1. Méthode	71
II.4.2. Conditions opératoires	72
II.4.3. Résultats	73
II.5. Conduite et limite de déminéralisation	74
II.6. Etablissement du bilan matière au cours d'une déminéralisation	75
III. Méthodes analytiques	76
III.1. Analyse des cations	76
III.2. Analyse des anions	76
III.3. Analyse des Protéines	77
CHAPITRE IV. Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant : expérience et modélisation	78
I. Démarche	79
I.1. Objectif	79
I.2. Choix des conditions opératoires	79
II. Etude de la cinétique de la déminéralisation par électrodialyse de solutions ioniques synthétiques contenant un à trois cations distincts	80
II.1. Résultats expérimentaux	80
II.2. Discussion	81
II.2.1. Calcul des nombres de transport	82
II.2.2. Calcul des mobilités	85
III. Cinétique de déminéralisation de lactosérums et de concentrés de protéines de lactosérum	91
III.1. Démarche	9
III.2. Résultats et discussion	91
III.2.1. Solutions synthétiques de composition proche du milieu réel	91
III.2.2. Lactosérum et concentré de protéines	92
III.2.2.1. Choix et nature des solutions	92
III.2.2.2. Etude des courbes de déminéralisation : comparaison modèle-expérience	92
III.2.2.3. Discussion	94

III.3. Amélioration du modèle de description de la déminéralisation : présence d'un complexant dans le milieu	95
IV. Conclusion	99
CHAPITRE V. Application : Précipitation sélective de l'α-lactalbumine à son point isoélectrique à partir de lactosérum déminéralisé par électrodialyse	101
I. Objectif	102
II. L'étape d'électrodialyse	102
II.1 Choix du substrat	102
II.2. Ajustement de la teneur en calcium	103
III. Précipitation thermique isoélectrique de l' α -lactalbumine	104
III.1. Conditions opératoires	104
III.1.1. Solutions	104
III.1.2. Grandeur caractéristique : taux de précipitation de l' α -LA	105
III.1.3. Conditions de traitement thermique et de centrifugation	105
III.1.4. Choix du pH	105
III.1.5. Schéma du procédé	106
III.2. Résultats et discussion	108
III.2.1. Influence de la concentration initiale en α LA et de la température de traitement thermique sur le taux de précipitation de l' α -LA	108
III.2.2. Etude du taux de précipitation de l' α LA d'une solution déminéralisée de concentration initiale de 2,5 g/l en α LA en fonction de la température de traitement thermique	109
IV. Conclusion	111
CONCLUSION GENERALE	112
BIBLIOGRAPHIE	115

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La protection de l'environnement est depuis longtemps devenue un enjeu économique et politique majeur. Parmi les priorités figure la sauvegarde des ressources en eau. Tous les pays du monde sont concernés soit parce qu'ils manquent d'eau soit parce qu'ils la polluent. L'eau est nécessaire à la vie et à l'activité humaine mais la demande en eau n'est pas uniforme d'une région du globe à l'autre et la disponibilité des ressources encore moins. L'utilisation annuelle par individu, tous besoins confondus, varie entre 100 et 1500m³ et ces besoins ne cesseront de croître et de se diversifier. L'urbanisation et la concentration des populations viennent amplifier le phénomène : il faut fournir de plus en plus d'eau sur des surfaces habitées de plus en plus réduites. Nous sommes à présents six milliards d'habitants sur notre planète (contre trois milliards seulement en 1960) et la croissante démographique actuelle ne laisse entrevoir aucun fléchissement durant les cinquante prochaines années. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau. Il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs par les responsables politiques en charge de l'environnement et l'opinion publique. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'industrie agro-alimentaire, les tanneries, les industries produisant des déchets métalliques ou la papeterie, produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Les procédés basés sur les séparations par membranes connaissent dans ce cadre un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des fluides en vue d'un objectif «zéro déchet ».

La société Degremont, spécialiste du traitement de l'eau, soucieuse de répondre au mieux aux attentes de ces clients industriels du secteur de l'agro-alimentaires, a lancé, en 1996, un programme de recherche en étroite collaboration avec l'équipe de Génie Chimique du Laboratoire de Chimie Agroindustrielle de l'ENSC Toulouse.

Leur souhait était de mieux connaître les atouts et les limites de d'une technique à membrane particulière dont il n'avait pas la maîtrise : l'électrodialyse.

Introduction Générale

Au-delà de la connaissance théorique et du fonctionnement classique de la technique, l'objectif principal est de tenter de tenir compte du rôle des interactions existant entre les différentes espèces présentes dans un fluide sur le fonctionnement de l'électrodialyse. Nous avons d'abord étudié ces interactions lors de l'électrodialyse de solutions modèles contenant uniquement des espèces ioniques puis nous avons évolué vers des fluides réels. Notre partenaire industriel envisageait d'utiliser les résultats obtenus pour traiter les fluides issus de l'industrie agro-alimentaire. Comme nous n'avions pas de contact direct avec les industries du secteur nous avons cherché un fluide support facilement reconstituable en laboratoire et dont la composition était représentative des principaux composants des fluides de l'industrie agro-alimentaire : matière organique protéique et non protéique, matières grasses, sucres et sels. Notre choix s'est porté sur le lactosérum, co-produit de l'industrie laitière. Ce produit est disponible, peu onéreux et facilement reconstituable à partir de poudres.

Les résultats de cette étude font l'objet du présent mémoire.

Avant tout propos, nous souhaitons, dans le premier chapitre, donner quelques repères chronologiques sur l'évolution de la législation en France et en Europe en matière de rejets industriels. Puis, nous nous intéressons à l'évolution des techniques de recyclage des effluents incluant la recherche de technologies «propres» en particulier dans le secteur de l'industrie agro-alimentaire. Parmi, ces techniques, nous décrivons l'utilisation des techniques de séparation par membrane pour la valorisation des effluents. Elles présentent l'avantage essentiel de permettre la séparation de plusieurs co-produits valorisable ou réutilisables sans nécessiter l'apport de produits chimiques supplémentaires qui entraîneraient une pollution secondaire. Chacune de ces techniques utilise des propriétés particulières des composés pour obtenir leur séparation. L'électrodialyse permet de séparer les espèces ioniques des espèces neutres.

Le deuxième chapitre décrit d'abord la technique d'électrodialyse : son principe, les principaux phénomènes liés à la technique et ses limites. Le lactosérum est ensuite présenté. L'accent est mis sur les voies de valorisation déjà exploitées, en particulier le fractionnement des protéines sériques et sur les opportunités d'amélioration des procédés existants.

Le pilote d'électrodialyse et la mise en place des paramètres de fonctionnement ainsi que les méthodes analytiques sont décrits dans un troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des interactions ioniques dans un milieu synthétique puis dans le lactosérum. Les résultats obtenus donne lieu à une modélisation aidant à l'interprétation des phénomènes.

Introduction Générale

Enfin, nous souhaitons illustrer notre étude par un exemple qui réponde au double objectif de l'utilisation de l'électrodialyse et de la volonté croissante d'améliorer les procédés existants en incluant des techniques «propres».

La valorisation du lactosérum a donné lieu à la mise en œuvre de nombreux procédés. Certains s'intéressent au fractionnement des protéines. L' α -lactalbumine, est par exemple obtenue par précipitation thermique sélective. Un des paramètres influant sur le taux de précipitation est la teneur en calcium dans le lactosérum. Nous proposons de substituer, dans un procédé existant, l'étape d'élimination du calcium effectuée par agrégation chimique, par une étape de déminéralisation par électrodialyse. La faisabilité et l'efficacité de cette étape sont exposés dans un cinquième chapitre.

CHAPITRE I

Problématique

I. LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT PAR LA SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'EAU, UNE PREOCCUPATION POLITIQUE ET ECONOMIQUE ACTUELLE

I.1. LA LEGISLATION EN VIGUEUR EN FRANCE AUJOURD'HUI

En France, depuis une quarantaine d'années, les pouvoirs publics s'intéressent à la maîtrise qualitative et quantitative de l'eau [1]. La loi du 16 décembre 1964 sur la répartition des eaux et la lutte contre leurs pollutions régit l'usage de l'eau dans son ensemble. Elle divise la France en six bassins hydrographiques : Artois-Picardie, Seine-Normandie, Loire-Bretagne, Adour-Garonne, Rhône-Méditerranée-Corse, Rhin-Meuse. Les industries sont en plus soumises à la loi relative aux installations classées pour la protection de l'environnement du 19 juillet 1976. Cette loi régit l'ensemble des activités d'une industrie en particulier en matière de pollution de l'air et de l'eau. Une nomenclature définit les activités soumises à autorisation ou à déclaration suivant le degré de risque pour l'environnement. L'arrêté du 1er mars 1993 fixe les valeurs limites de rejet « sur la base de l'emploi des technologies possibles à un coût économique acceptable et des caractéristiques particulières du milieu récepteur ». Ces valeurs limites concernent :

- le débit des effluents
- la température et le pH des eaux rejetées
- les flux
- les concentrations des principaux polluants.

L'arrêté d'autorisation fixe le débit maximal journalier. Lorsque ce débit est supérieur à 100 m³/jour, l'arrêté fixe également une limite à la moyenne mensuelle du débit journalier. La température des effluents doit être inférieure à 30°C et le pH compris entre 5,5 et 8,5. Au-delà d'un certain seuil journalier en polluant, l'exploitant doit réaliser des mesures journalières. Lorsque le débit journalier dépasse 100 m³, la détermination du débit rejeté doit se faire en continu (tableau 1). Dans les autres cas, le débit devra être déterminé par une mesure journalière ou estimé à partir de la consommation d'eau.

Polluants	Seuil (kg/jour)
DCO	300
MES, DBO ₅	100
Azote total	50
Phosphore total	15
Hydrocarbures totaux, fluor et composés	10
Aluminium, fer et composés	5
Etain, zinc et composés	4
Composés organiques du chlore, manganèse et composés	2
Chrome, cuivre, nickel, plomb et composés	1
Indice phénol	0,5
Arsenic et composés, chrome hexavalent, cyanures	0,2

Tableau I.1. Seuils de mesures journalières ou permanentes
(source : arrêté du 1^{er} mars 1993)

Pour certaines substances, un prélèvement continu proportionnel au débit et une mesure journalière doivent être réalisés lorsque le rejet annuel dépasse les valeurs suivantes :

- mercure : 7,5 kg/an
- cadmium : 10 kg/an
- Tétrachlorure de carbone : 30 kg/an.

De plus, les concentrations maximales dans les rejets polluants principaux sont fixées (tableau 2).

Chapitre I

Polluants	Valeurs limites (mg/l)	Remarque
MES, DBO ₅	100	Flux 10 kg/jour 30mg/l au-delà
DCO	300	Flux 45 kg/jour 120 mg/l au-delà
Azote total	30	Flux 20kg/jour
Phosphore	10	Flux 5 kg/jour
Phénols, chrome hexavalent, cyanures, arsenic et composés	0,1	Si flux > 2 g/jour
Plomb et composés	1	Si flux > 20 g/jour
Cuivre, étain, manganèse et composés	2	Si flux > 50 g/
Zinc, fer, nickel aluminium et composés	5	Si flux > 100 g/
Hydrocarbures, fluor et composés	15	Si flux > 100 g/

*d'après le flux maximal journalier autorisé par l'arrêté.

Tableau I.2. Concentrations maximales dans les rejets polluants principaux

Pour certaines substances (mercure, cadmium) les valeurs limites dépendent du secteur d'activité.

L'arrêté du 1er mars 1993 préconise, en plus, la séparation des réseaux d'eau de l'industrie et d'eau pluviale. Il interdit le refroidissement en circuit ouvert et la dilution des effluents pour pouvoir les rejeter sans traitement. Enfin, l'arrêté du 2 février 1998, précise que les installations classées doivent être conçues de manière à limiter les émissions polluantes dans l'environnement notamment par la mise en oeuvre de technologies propres et le développement de la valorisation de co-produits.

Chaque bassin hydrographique est géré par une Agence de l'eau. elles ont été créées en 1964 pour faciliter les «actions d'intérêt commun aux rivières» . Très vite, elles sont intervenues dans le domaine des stations d'épuration, puis des améliorations de procédés industriels. Elles fonctionnent suivant un principe simple : « celui qui investit pour la protection de l'environnement est aidé, celui qui prélève de l'eau ou rejette de la pollution est soumis à une redevance ». Ces transferts financiers représentent, pour l'industrie, plus d'un milliard de francs par

an. Mais, le système actuel des redevances est davantage conçu pour financer selon une logique «mutualiste» le programme général de dépollution que pour inciter par elles-mêmes à une réduction des pollutions : cela coûte souvent moins cher de payer la redevance que d'épurer ses effluents.

La loi du 3 janvier 1992 complète celle de 1964, en renforçant la réglementation en matière d'autorisation de prélèvement d'eau et de rejet. Par ailleurs, la loi du 13 juillet 1992 a rénové la loi cadre sur les déchets du 15 juillet 1975. Elle initie une politique générale ambitieuse axée sur le développement de la prévention, de la valorisation et du recyclage avec pour corollaire la limitation du stockage des déchets et des boues. A partir du 1^{er} juillet 2002, ce stockage sera réservé aux seuls déchets ultimes, c'est à dire qui ne seront pas susceptibles d'être traités aux vues des connaissances techniques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction du caractère polluant ou dangereux.

Des directives européennes tendent à harmoniser l'ensemble des législations des pays membres de l'union en matière de rejets. En septembre 1989, la Commission a soumis au Conseil et au Parlement européens, une communication relative à la stratégie communautaire pour la gestion des déchets. Les principales dispositions, révisées en 1996, préconisent la priorité à la valorisation et la limitation de la production de déchets par l'utilisation de technologies propres. Le cadre légal français est globalement en phase avec l'ensemble de ces textes. Très récemment (Conseil des Ministres du 27 octobre 1999), une réforme de la politique de l'eau a été annoncée pour 2001. Elle vise à réformer les redevances perçues par les Agences de l'eau afin de renforcer le principe du «pollueur-payeur» et couvrir des champs nouveaux comme les excédants d'azote et les rejets thermiques. L'article 45 de la loi de finance 1999 a même introduit dans le code des douanes, des articles créant la taxe générale sur les activités polluantes (TGAP). Elle doit s'appliquer dès l'an 2000 aux lessives, aux produits phytosanitaires et aux granulats. Cela devrait générer une recette gouvernementale d'environ un milliard de francs.

Les industriels sont donc soumis à une pression de plus en plus forte des autorités mais aussi de l'opinion publique, de plus en plus soucieuse de son cadre de vie, et doivent gérer avec de plus en plus de rigueur leurs effluents et leurs rejets.

Ces nouvelles orientations dans la politique d'élimination des déchets, ainsi que les coûts plus élevés qu'entraîne ce meilleur souci de la protection de

l'environnement, nécessitent la connaissance et la mise au point de nouveaux outils technologiques.

I.2. VERS DES TECHNOLOGIES PROPRES ET LA VALORISATION DES EFFLUENTS

Comme le préconisent les directives du législateur, les industries, tous secteurs confondus, élaborent des plans de recyclage et de valorisation des déchets sans oublier, en amont de revoir leurs procédés de fabrication.

En effet, elles doivent aujourd'hui produire mieux pour polluer moins. Pour cela, l'optimisation des procédés existants et la mise au point de nouveaux modes de fabrication sont largement exploités. Les économies réalisées en matières premières, en eau de procédés, de lavage et de produits chimiques sont autant d'effluents en moins à traiter. Ensuite, le traitement des effluents restants doit être repensé ou instauré pour réduire jusqu'à parfois éliminer les rejets sans opérer seulement des transferts de pollution.

De plus, chaque type d'industrie demande des adaptations particulières.

En 1995, en France, l'industrie agro-alimentaire a généré 30 millions de tonnes de déchets dont 1/3 d'origine végétale et 2/3 d'origine animale. Cependant certains d'entre eux peuvent servir de matière première à d'autres industries (mélasses...). De nombreux travaux de recherche et de développement sont effectués pour obtenir de plus en plus de valorisation. Actuellement, 60% des déchets sont valorisés par quatre grands types de traitement:

- la récupération énergétique
- l'obtention de composts
- la méthanisation
- les procédés de transformations "nobles" de certains effluents en produits plus élaborés.

Mais, ces procédés de transformations ne peuvent pas absorber les 10 millions de tonnes de déchets qui restent non traités chaque année.

Les traitements ultimes des effluents sont indispensables d'autant que le fonctionnement "zéro déchet" devra être opérationnel en 2002 pour se conformer à la législation. Les techniques employées sont la floculation, les traitements chimiques et biologiques et les techniques à membranes. Toutes ne répondent pas au double objectif : dépollution et valorisation. La floculation génère des boues qui doivent être traitées à leur tour. Les traitements biologiques dégradent la matière fermant la porte à la plupart des valorisations. Les traitements physico-chimiques

sont susceptibles de générer des résidus toxiques encore plus difficiles à traiter que les effluents de départ.

Les procédés basés sur les séparations par membrane permettent de coupler dépollution et valorisation. Ils représentent un ensemble assez diversifié de techniques utilisées pour clarifier, purifier, concentrer, fractionner, séparer divers composants à partir d'un fluide.

Ces techniques sont en constant développement [2].

Leur adoption et leur usage comme procédés de recyclage et de valorisation sont gouvernés par plusieurs facteurs. D'abord, la possibilité d'obtenir des économies d'énergie importantes assure une part du succès. Ils sont plus économiques que les techniques de séparation classiques telles que la distillation ou l'évaporation. En outre, les séparations à l'aide de membranes peuvent être réalisées à température ambiante et par conséquent, l'énergie de chauffe est économisée. Puis, l'opportunité d'améliorer la productivité en permettant la récupération de produits dilués et des additifs chimiques par le traitement des effluents de procédés constitue un atout. Ces sous-produits peuvent être soit recyclés dans la chaîne de traitement, soit vendus comme matière première à d'autres industries. Enfin, les membranes permettent de réduire voire même supprimer la consommation de produits chimiques (floculants, coagulants...) pour le traitement de l'effluent. Ceci est un avantage non négligeable dans l'objectif d'élaborer des systèmes plus propres [3].

Nous allons, à présent, définir plus précisément ce que sont les techniques de séparation par membranes. Puis, nous examinerons les techniques utilisées à grande échelle dans les installations industrielles à savoir la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse.

Nous avons précisé que notre principal intérêt est l'industrie agro-alimentaire. Toutefois, les applications données à titre d'exemple, concernent plusieurs types de secteurs industriels, pour donner un aperçu, non exhaustif, des réalisations industrielles existantes. Ces applications sont transposables d'un effluent à l'autre suivant le secteur concerné.

II. LES PROCÉDES MEMBRANAIRES, UNE SOLUTION POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Une membrane [4] est une barrière, de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une

Chapitre I

force d'entraînement. Elle diffère selon le procédé de séparation : cela peut être la gravité, la pression, un gradient de concentration ou un champ électrique.

Polymères organiques ou inorganiques, métaux, matières céramiques, couches de produits chimiques (liquides ou gaz) peuvent constituer des membranes. Elles peuvent être homogènes ou comportées plusieurs phases : elles sont dites hétérogènes.

La séparation par membrane est fondée sur le concept du déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, composant sur lequel, nous l'avons vu, il faut appliquer une force. Dans un système de séparation par membrane, un flux d'alimentation pénètre dans le système membranaire alors même que l'on met en oeuvre une force qui favorise un déplacement à travers la surface de membrane. Les composants du flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connus sous le nom de "perméat". Le fluide retenu, appelé "rétentat" constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la membrane; pour chaque application, le flux ou les composants présentant un intérêt sont déterminés. Les procédés de séparation à membranes peuvent être utilisés pour clarifier ou purifier en éliminant les particules indésirables d'un fluide (suspension, couleur, bactéries...) concentrer, fractionner ou séparer plusieurs constituants.

Le développement des procédés membranaires pour le traitement des effluents industriels est en pleine expansion depuis dix ans [3]. Les principaux atouts de ces techniques sont l'utilisation possible en continu sur une chaîne déjà existante, la non-altération des composés et des fluides et la séparation physique sans ajout de produit chimique d'où l'appellation de technologie "propre".

Comme nous l'avons précisé, nous allons nous intéresser uniquement aux principales techniques rencontrées pour le traitement des effluents. Les procédés membranaires peuvent être classés suivant la nature des membranes utilisées, selon leur force motrice ou encore selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer. Nous avons choisi de présenter les principaux procédés existants en prenant comme critère de classification, la force motrice utilisée. En premier lieu, nous détaillerons le principe et quelques applications caractéristiques de procédés dit "classiques" utilisant la pression hydrostatique comme force motrice : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Puis, nous examinerons la plus courante des techniques utilisant une différence de potentiel électrique comme force motrice, l'électrodialyse.

II.1. LES PROCÉDES MEMBRANAIRES CLASSIQUES

II.1.1. Définition : techniques à flux tangentiel/flux croisé

La filtration à flux tangentiel/flux croisé, notée T.F.F/C.F.F (Tangential Flow Filtration/Cross Flow Filtration) a été mise au point pour diminuer les effets indésirables et problématiques du colmatage des pores en surface de la membrane et du phénomène dit du "gâteau". Elle se distingue du mode de filtration classique frontale notée DEF (Dead End Flow) par le mode d'introduction du flux d'alimentation sur le média filtrant.

En mode frontal (figure 1), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer le colmatage par la formation d'un gâteau. Cela exige un nettoyage périodique.

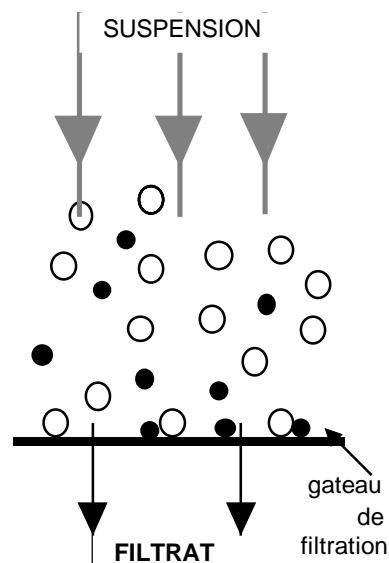


Figure I.1. Principe de la filtration en mode frontal

En filtration tangentielle (figure 2) le flux d'alimentation s'écoule parallèlement à la membrane entraîné par une pompe. Au fur et à mesure de son passage, le perméat, composé du fluide et des solutés s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le concentré contenant les particules et solutés de taille supérieure diamètre des pores est récupéré en sortie. Ce procédé a donc trois flux. Le débit du flux d'alimentation crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant.

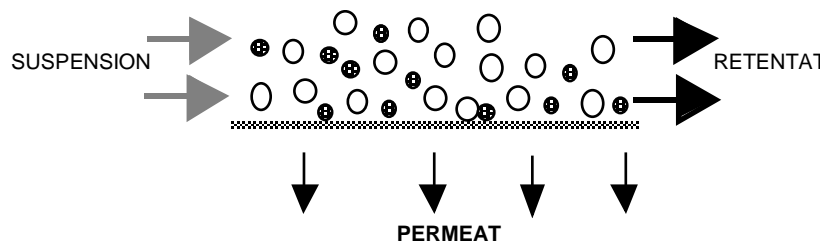


Figure I.2. Principe de la filtration tangentielle

II.1.2. Microfiltration et ultrafiltration.

Le but est la séparation d'un flux d'alimentation en deux fractions à l'aide de membranes sur la base entre autre des tailles des particules et des molécules sous l'effet de la pression comme force motrice. Chacun des deux procédés travaille par exclusion dimensionnelle, permettant aux espèces les plus petites de passer à travers la membrane tandis que les plus grosses sont retenues.

Bien qu'historiquement la MF ait été et est encore utilisée en filtration frontale (figure 1), on s'oriente aujourd'hui à l'image de l'UF vers la filtration à flux tangentiel (figure 2). La filtration tangentielle permet en MF, autant qu'en UF, de récupérer à la fois le rétentat et le perméat mais aussi de réduire les problèmes de colmatage et d'élimination du "gâteau". Les deux techniques diffèrent par la gamme de seuils de coupure des membranes utilisées et par les phénomènes limitants : l'osmose négligeable en MF peut perturber la séparation en UF. De plus, les phénomènes de colmatage sont différents : un gâteau de surface apparaît souvent en MF. En UF, il peut s'ajouter la formation d'un gel colmatant qui pénètre dans la membrane entraînant un colmatage irréversible des membranes.

II.1.2.1. La microfiltration

La MF consiste à éliminer d'un fluide les espèces dont les dimensions sont comprises entre 0,05 et 10 μm . Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion. Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique).

En flux frontal direct, la totalité du fluide est pompé à travers la membrane pendant que le rétentat s'accumule à la surface formant un gâteau dont l'épaisseur dépend du temps de filtration. Quand le débit du filtrat n'atteint plus le débit nominal aux valeurs maximales de pression transmembranaire, le gâteau doit être retiré. Cela impose un travail en mode discontinu. Par contre, en flux tangentiel, la solution circulant parallèlement à la paroi à une vitesse de 0,5 à 5m/s imprimée par un système de pompes, cela limite la formation d'une couche obstruant les

pores du simple fait du régime de l'écoulement; cela permet de travailler en continu. De plus, perméat et rétentat peuvent être récupérés.

La pression transmembranaire varie environ de 0,05 à 3 bars. La MF se prête non seulement à la séparation solide-liquide [5] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau [6].

L'utilisation de la MF pour le traitement des effluents industriels à pour but de récupérer d'un côté les particules ou des macrosolutés et de restituer de l'autre un fluide propre. La démarche consiste soit à purifier un fluide, soit à recycler les solutés collectés. Dans les cas les plus favorables, les deux opérations peuvent être envisagées simultanément.

A titre d'exemple, citons l'emploi d'une unité de MF destinée à retenir des agrégats de métaux contenu dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel [5]. Le perméat semble être conforme aux normes de pollution en vigueur; par contre, le rétentat est une liqueur concentrée constituée d'un mélange de métaux lourds qui ne peut pas être réutilisé et présente une énorme charge toxique : seulement la moitié du problème est traité.

Une opération plus achevée consiste à substituer un traitement classique par un traitement par MF [6]. Un effluent de blanchisserie contenant un détergeant, plusieurs solvants, des hydrocarbures et des solides en suspension présente une DCO (Demande Chimique en Oxygène) supérieure à 100 000 mg/l. Le traitement classique mettant en jeu des réactifs chimiques donne un faible abattement de DCO. Par contre, le perméat de MF a une DCO réduite de 90% par rapport à sa valeur initiale, 90% des huiles sont extraites et la réduction des MES (Matières en Suspension) est supérieure à 95%. Il contient, de surcroît, la quasi-totalité du tensioactif et sa température est proche de celle du bain de lavage : le recyclage est possible en réajustant la concentration en tensioactif et la température. Une économie d'eau et d'énergie est ainsi réalisée. Le rétentat, riche en matière organique est utilisé comme combustible de chaudière.

Nous voyons donc que la MF permet de participer au recyclage de certains effluents à conditions que les composés puissent être séparés en fonction de leur taille et que les différences entre les composés à retenir et les autres soient importantes en raison des diamètres de pores des membranes de MF. Cette dépollution par le tri peut être transposée à l'industrie agro-alimentaire. Mais, dans tous les cas, l'utilisation doit être pensée à l'intérieur d'un procédé global de retraitement, la solution ne pouvant être seulement apportée par une opération de MF.

La MF sert aussi de prétraitement en industrie agro-alimentaire [4] en particulier en amont d'un autre procédé membranaire soit pour concentrer soit pour clarifier un lactosérum avant l'opération suivante [7]. Dans le cas où la MF a un rôle de clarification, le principal atout est la diminution du colmatage des membranes placées en aval dans le procédé [8]. Ceci est un exemple de complémentarité et confirme la nécessité d'associer plusieurs procédés pour obtenir l'épuration complète d'un effluent.

II.1.2.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) repose, comme la microfiltration, sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence avec la MF est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm.

Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

L'UF fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 1 à 5 bars environ).

L'UF est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux. L'UF est utilisée par exemple pour éliminer les contaminants et recycler les eaux de procédé dans la fabrication de jus de fruits. Elle sert aussi à récupérer les enzymes dans la production de bière [4]. Citons son emploi dans l'industrie textile pour le recyclage des eaux de lavage [9] ou la récupération de tensioactif ou d'enduit pour les fibres [10]. L'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchiment de pâte à papier [11] et même leur couleur. Une fois l'opération d'UF effectuée, avec des membranes au seuil de coupure adapté, un ou plusieurs composés de taille très proche sont séparés. Le rétentat d'UF génère souvent des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe, mal définie ce qui décourage toute valorisation. Tant que la mise en décharge est autorisée, elle est choisie dans la grande majorité des cas. A terme, et les recherches vont dans ce sens, l'UF s'appliquera sur de petites unités afin d'obtenir un recyclage avant le rejet et le mélange des effluents qui deviennent ensuite trop

complexes. En réduisant la toxicité et le volume de l'effluent final, l'usage en boucle fermée du perméat et du concentré serait possible. Se dessine en fait l'emploi de l'UF comme un outil de prévention et, à défaut si la pollution existe, comme un moyen de tri des effluents afin d'envoyer des solutions moins chargées vers les stations classiques.

II.1.3. Nanofiltration

La nanofiltration (NF) est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'UF (1 à 10 nm) et l'osmose inverse (OI) (0,1 à 1 nm). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, laissant perméer les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. Ceux-ci contribuant à la valeur élevée de la pression osmotique de la solution, leur non-rétention implique la diminution de pression à appliquer, environ 5 à 10 bars. Par-là même, l'énergie consommée sera moindre.

La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents [14] ou plus généralement au dessalement d'effluents [15] et plus récemment à la désacidification [16]. La séparation ionique est alors en concurrence avec les procédés électrodialytiques mais dès que le milieu devient complexe sa composition joue sur la sélectivité et l'efficacité des membranes. Pour connaître les avantages de l'une ou l'autre des méthodes il faudrait posséder des résultats comparables pour juger, en particulier, de la sensibilité de la NF et de l'électrodialyse par exemple.

II.1.4. Osmose inverse

L'osmose inverse (OI) est née de la réversibilité de l'osmose naturelle.

a. Osmose directe

Lorsque l'on place dans deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable, la même quantité d'une solution d'eau pure (B) et d'une solution aqueuse contenant des sels (A), on constate le transfert de l'eau pure de (B) vers (A) jusqu'à ce que la pression due au liquide contenu en (A) empêche le transfert. La différence de niveau entre les deux compartiments est la pression osmotique, notée P_0 (figure 3).

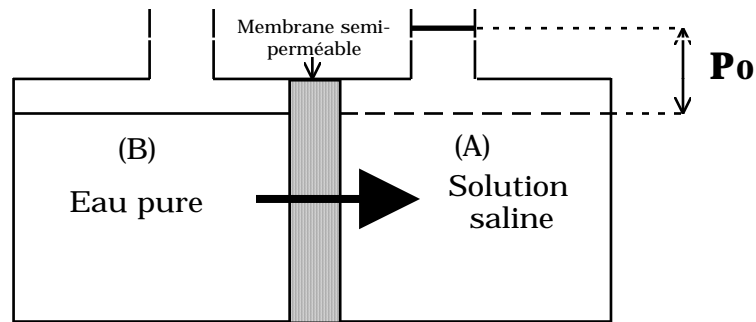


Figure I.3. Osmose directe

En première approximation, la pression osmotique d'une solution peut être calculée avec la loi de Van't Hoff [85]. Elle exprime que la pression osmotique P_0 exercée par le soluté est égale à la pression que le corps aurait exercé à l'état gazeux parfait dans le même volume et à la même température.

$$P_0 \cdot V = N_j \cdot R \cdot T$$

N_j Nombre de moles de soluté j

R Constante des gaz parfaits

T Température absolue

Si le soluté est dissocié en i ions, la pression est i fois supérieure. En notant que $C_j = N_j/V$, on a :

$$P_0 = i \cdot C_j \cdot R \cdot T$$

Cette loi n'est valable que pour les solutions diluées et donc les pressions osmotiques faibles (environ 60-70 bars maximum).

b. Osmose inverse

Si l'on applique à la solution (A) une pression $P > P_0$, l'eau pure s'écoule en sens inverse de (A) vers (B) à travers la membrane semi-perméable (permet seulement le passage de l'eau) (figure 14b): c'est l'osmose inverse.

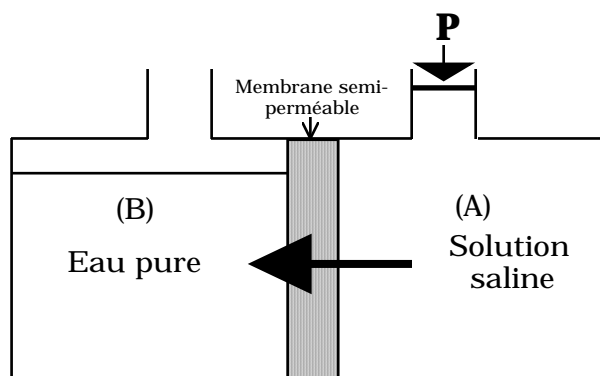


Figure I.4. Osmose inverse

Chapitre I

L'eau (ou le liquide) est ainsi débarrassée des contaminants type bactéries, colloïdes fins, molécules de petite taille et les ions qui sont bloqués par la structure membranaire.

Les membranes couramment employées sont asymétriques, constituées de feuilles plates en acétate de cellulose, de fibres creuses en polyamide aromatique ou d'un film mince composite où une couche extrêmement fine de polymère très hydrophobe est placée sur un support microporeux usuellement fait en polysulfone.

Les performances d'un module d'osmose inverse sont non seulement déterminées par la structure de la membrane mais aussi par la nature et la concentration des solutés à séparer qui déterminent, en fonction de la pression osmotique, la pression à appliquer. De plus, il faut veiller à la température et au pH. Le rendement est déterminé par la quantité de fluide traversant la membrane par rapport à la quantité pompée en direction du système.

La plus commune des utilisations pour l'osmose inverse est le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. Le but est de supprimer les sels dissous et les matières organiques de l'eau. A cause de la forte pression osmotique de ces solutions, les unités d'osmose inverse doivent fréquemment opérer à forte pression (jusqu'à 70 bars) et les composants annexes doivent être beaucoup plus robustes que pour d'autres techniques membranaires (tableau I.3).

	Concentration (mg/l)	Pression osmotique (bars)
NaCl	35	27,9
	5	3,9
	1	1,2
	0,5	0,9
Eau de mer	44	32,3
	32	23,1
Glucose	18	2,4
	90	1,2

Tableau I.3. Pression osmotique de quelques solutions aqueuses en fonction de leur concentration [12]

L'OI apparaît comme une solution pour le traitement de certains effluents. La technologie est encore parfois considérée comme problématique avec un risque dans

la sécurité du procédé à cause des pressions à exercer. Il existe tout de même des applications où la valeur du matériau récupéré ou l'enjeu économique accompagnant les rejets polluants justifient le coût du procédé. C'est le cas pour le traitement des effluents de papeterie. Ils contiennent beaucoup de matière organique donnant une DCO (demande chimique en oxygène) élevée. Mais, la présence de composés organo-chlorés empêche tout traitement biologique à cause de leur forte toxicité envers les bactéries. La séparation par UF n'est que faiblement efficace à cause des faibles masses moléculaires de ces composés. L'utilisation de l'OI permet d'obtenir une eau de bonne qualité qui peut, soit, être recyclée comme eau de lavage par exemple, soit envoyée dans le réseau d'eau pluviale. Le niveau de pollution est ainsi largement abaissé. Par contre, le rétentat n'est qu'un déplacement de pollution. Pour que la réponse soit complète il faudra aussi le traiter. Sur ce point les papetiers cherchent aussi d'autres voies en améliorant les procédés de blanchiment par l'élimination du chlore au profit de l'ozone [13].

II.1.5. Limites des procédés

II.1.5.1. Polarisation de concentration

Les procédés membranaires sont utilisés pour accomplir une séparation : la concentration dans le perméat (C_p) est plus faible que dans l'alimentation (C_a) : c'est le concept de base (figure I.5).

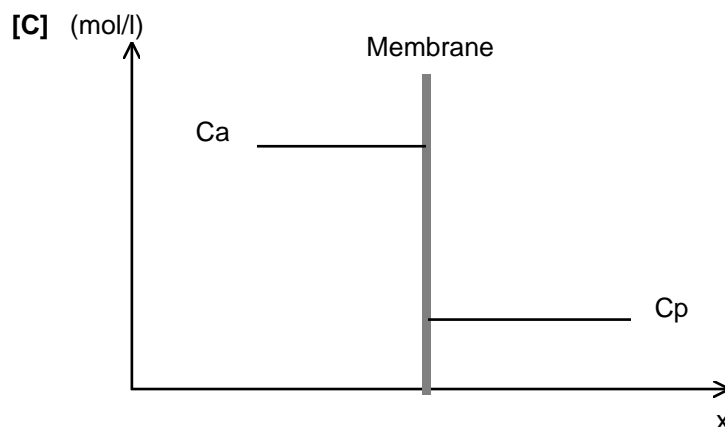


Figure I.5. Séparation membranaire : concept de base

Les solutés retenus s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet du flux de convection normale à la membrane J_c . La concentration croît graduellement dans la zone interfaciale entre la membrane et la veine liquide : c'est la polarisation de concentration. Une telle croissance génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution, qui assure l'évacuation du flux de solutés en excès. A l'état stationnaire, le flux de soluté dans le sens

solution-interface (J_c) est en équilibre avec le flux de soluté à travers la membrane (J_p) et le flux diffusionnel (J_d) dans le sens interface membranaire vers la solution (figure I.6).

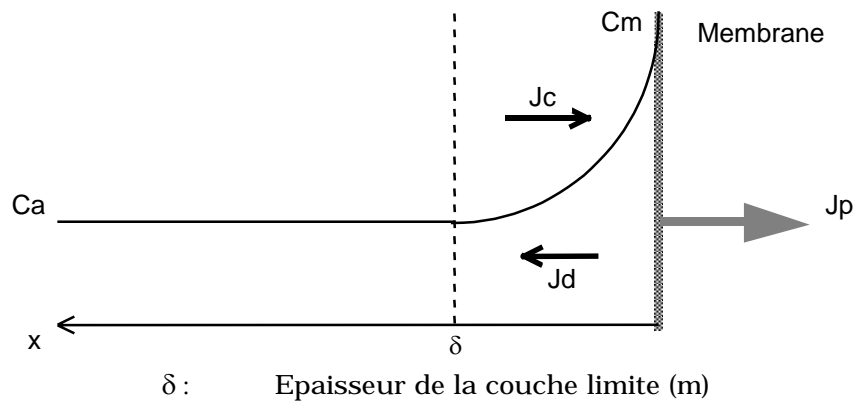


Figure I.6. Polarisation de concentration.

L'équation s'écrit :

$$\begin{aligned}
 J_c &= J_p + J_d \\
 J.C_x &= J.C_p - D \cdot \frac{dC_x}{dx} \\
 \Leftrightarrow J.C_p &= J.C_x + D \cdot \frac{dC_x}{dx} \quad (I.1)
 \end{aligned}$$

D Coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

J Densité de flux de solvant ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)

C_p Concentration du perméat ($mol \cdot m^{-3}$)

C_x Concentration dans la solution d'alimentation (sa valeur varie avec la distance x par rapport à l'interface dans l'épaisseur de la couche limite δ).

Les conditions aux limites s'établissent comme suit :

Pour $x=0$, $C_x=C_m$ et pour $x=\delta$, $C_x=C_a$, concentration au sein de la solution.

En intégrant l'équation (1), on obtient la relation dite du "modèle du film" telle que :

$$\ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_a - C_p} \right) = \frac{J \cdot \delta}{D} \quad (I.2)$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_m - C_p}{C_a - C_p} = \exp \left(\frac{J \cdot \delta}{D} \right) \quad (I.3)$$

On appelle k le coefficient de transfert massique (exprimé en $m \cdot s^{-1}$), rapport du coefficient de diffusion D du soluté à l'épaisseur de la couche limite δ tel que :

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (I.4)$$

On introduit la rétention intrinsèque, R_{int} exprimée par la relation suivante :

$$R_{\text{int}} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (\text{I.5})$$

L'équation devient :

$$\frac{C_m}{C_a} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{\text{int}} + (1 - R_{\text{int}})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (\text{I.6})$$

$\frac{C_m}{C_a}$ est appelé module de polarisation. Il augmente avec le flux J , avec l'augmentation de R_{int} et quand k décroît. Si le soluté est complètement retenu $R_{\text{int}}=1$. Le coefficient de transfert massique k dépend fortement de l'hydrodynamique du système.

L'effet de la polarisation de concentration est très fort en microfiltration et ultrafiltration car, dans les deux cas J est grand et k faible. Les macromolécules, les colloïdes et tensioactifs divers sont peu transférés et leur diffusivité est d'environ 10^{-10} à $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

II.1.5.2. Colmatage des membranes

Le colmatage peut être défini comme le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux en quelques secondes ou en quelques mois.

Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être un précipité organique ou minéral, ou encore le dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire.

Ce serait un non sens de vouloir supprimer complètement le colmatage puisqu'il est inhérent à la conception des procédés à membranes, mais il est possible de le prévoir et de le réduire. Les modèles les plus simples donnant une description raisonnable du phénomène sont de type semi-empirique.

Il existe plusieurs types de colmatages.

Le colmatage "rapide" est un phénomène d'adsorption. Il peut intervenir en un temps très court : un moyen de détection simple est de mouiller la membrane avec le liquide d'alimentation sans appliquer de pression. Si une décroissance marquée du flux est observée en sortie, cela indique une forte probabilité de colmatage

"rapide" causé par des composés présents dans l'alimentation et rapidement adsorbés dans les pores de la membrane testée.

Le colmatage "cumulatif" est la lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences. Il peut réduire le flux du perméat de moitié à plus ou moins longue échéance. C'est souvent le résultat de la décomposition progressive de composés au contact de la membrane et d'un réarrangement en une couche stable difficile à supprimer.

Enfin, le colmatage "destructif" est, comme son nom l'indique, totalement irréversible. Une substance présente dans l'alimentation, parfois même à très faible concentration, ayant une affinité pour le matériau de membrane, est habituellement coupable. Certains composés peuvent lentement s'adsorber dans la membrane et dans les plus mauvais cas changer irréversiblement la structure de la membrane.

Comme la modélisation du colmatage est quasi impossible, une mesure de la tendance au colmatage par des tests préventifs simples adaptés à chaque procédé ou à chaque membrane est plus appropriée. Beaucoup de ces tests sont décrits au cas par cas par les fabricants de membranes.

II.1.5.3. Contrôle du colmatage et de la polarisation de concentration

La conséquence du colmatage et de la polarisation de concentration est toujours la réduction des performances. L'étendue des dommages est spécifique et dépend beaucoup de l'application. Aussi, la méthode pour réduire le colmatage et la polarisation peut être seulement décrite en général à cause de la complexité des phénomènes. Toutefois, les méthodes peuvent être classées en quatre catégories :

- le prétraitement de la solution d'alimentation,
- l'ajustement ou l'adaptation des propriétés des membranes,
- le nettoyage des membranes [17],
- l'amélioration des conditions opératoires.

Elles peuvent être appliquées une à une successivement. Quelquefois une opération suffit. Cela dépend du procédé et de la solution à traiter.

II.2. LES PROCÉDES ELECTROMEMBRANAIRES

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. Nous nous intéressons à l'électrodialyse, technique la plus répandue industriellement. Cette technique utilise

l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique.

II.2.1. Définition de la dialyse

Le terme de dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane. Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane.

La dialyse sert à extraire les matières indésirables d'un fluide, la séparation s'effectuant en fonction de la masse moléculaire (MM) dans le sens concentration élevée vers concentration faible.

L'utilisation la plus connue est médicale, sous le nom d'hémodialyse (rein artificiel). C'est l'application qui représente la plus grande part du marché mondial des membranes (environ 50%). Le sang des déficients reinaux est épuré par la mise en contact, via une membrane de dialyse, avec une solution synthétique isotonique contenant seulement les éléments minéraux qui doivent rester dans le sang à concentration identique. Par renouvellement de la solution, le transfert total de l'urée et autres composés poisons est finalement obtenu. Un sang "propre" est restitué à l'organisme du patient (figure I.7).

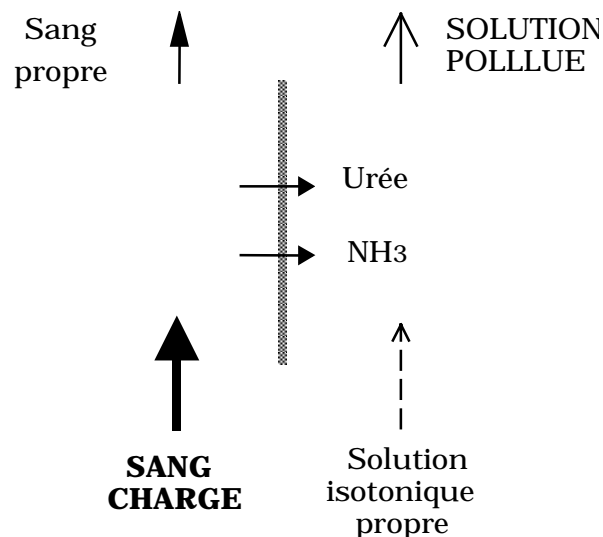


Figure I.7. Principe de la dialyse rénale

II.2.2. L'électrodialyse

II.2.2.1. Définition

On sait que lorsqu'on soumet un liquide contenant des espèces ioniques à un champ électrique grâce à deux électrodes plongées dans le milieu entre lesquelles on applique une DDP, les cations et les anions migrent respectivement vers les électrodes positives et négatives où ils se déchargent : il y a électrolyse.

Si l'on place sur le trajet des ions une série de membranes permselectives, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières. Certains s'appauvrissent tandis que d'autres, dans le même temps, s'enrichissent en espèces ioniques. Ce procédé est appelé électrodialyse (par analogie à la dialyse qui se fait, ici, sous l'impulsion du champ électrique).

Fondée sur les propriétés des membranes échangeuses d'ions homopolaires à ne transférer qu'un seul type d'ions, l'application d'un champ électrique perpendiculairement au plan des membranes permet donc d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans un fluide et d'opérer ainsi une séparation espèces chargées/espèces neutres. Un schéma explicatif permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse (figure I.8).

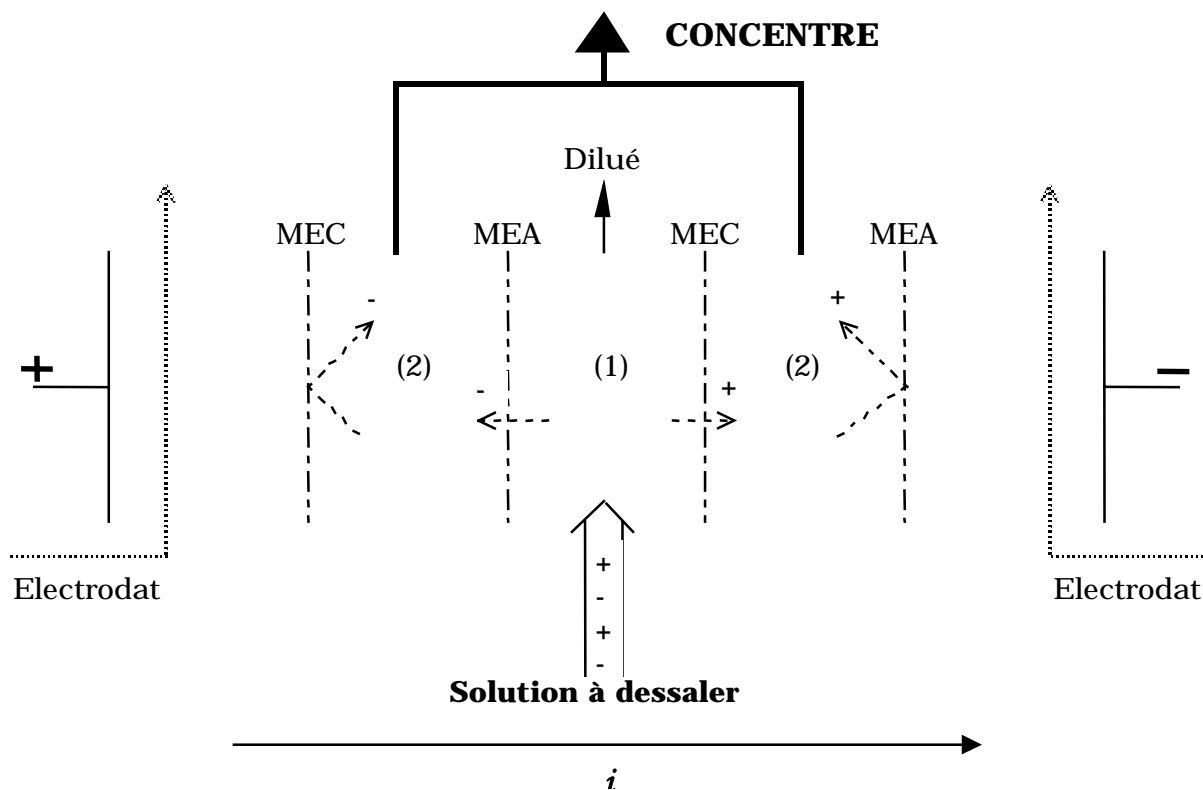


Figure I.8. Principe de l'électrodialyse

Les membranes sélectives aux anions (MEA) et aux cations (MEC) sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique i , les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans (2) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée « dilué ») tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (concentré).

Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le dilué. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-presse.

II. 2. 2. 2. Variantes

Des dérivés du procédé de base où la cellule comporte plus de deux circuits permettent de réaliser des conversions chimiques calquées sur des réactions de métathèse (réaction de double décomposition ionique, classique en chimie des solutions) forcées électriquement appelées électrométathèse.

a. Electrolyseur à quatre circuits

Deux solutions sont injectées dans deux compartiments non contigus. Sous l'action du champ électrique, les anions et les cations de la solution initiale quittent leur compartiment et pénètrent dans le compartiment adjacent. Il se produit ainsi une réaction de double décomposition ionique mais grâce à la présence des membranes les nouveaux sels formés ne sont pas mélangés et les réactions n'ont pas besoin d'être suivies de phases de séparation (figure I.9).

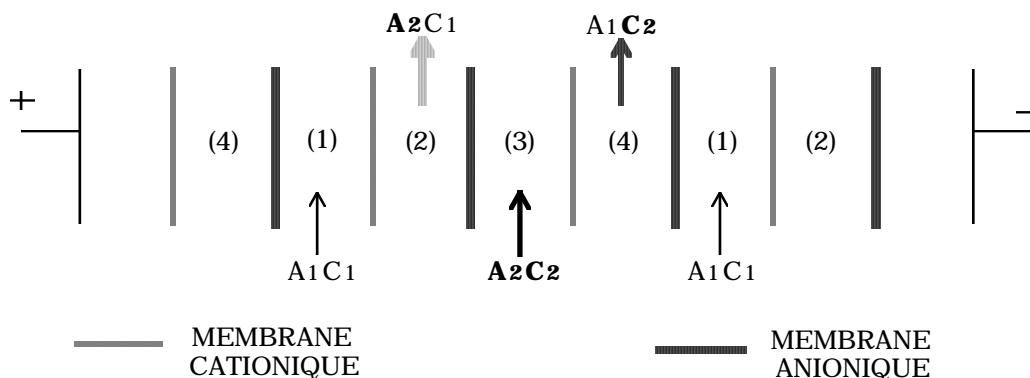


Figure I.9. Montage à quatre circuits

b. Electrolyseur à trois circuits

Prenons l'exemple de la neutralisation d'une base par conversion cationique. La soude à neutraliser est introduite dans les compartiments notés (1). Une solution d'acide chlorhydrique circule dans les compartiments notés (3). Les anions chlorures sont transférés à travers les MEA et se recombinent avec les cations sodium pour donner en sortie du chlorure de sodium. L'eau est évacuée au fur et à mesure des compartiments (1) et (3) (figure I.10).

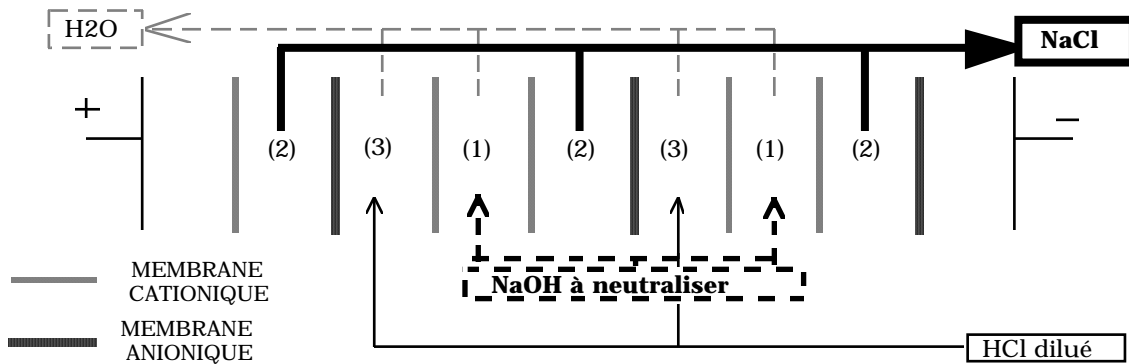


Figure I.10. Montage à trois circuits

II.2.2.3. Electrolyse à membranes bipolaires

Quand une membrane bipolaire se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte A^-M^+ (face échangeuse d'anions côté anode et face échangeuse de cations côté cathode), elle génère, sous l'effet du champ électrique des ions H^+ et OH^- provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice intermembranaire (figure I.11). L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une MEC entre chaque membrane bipolaire.

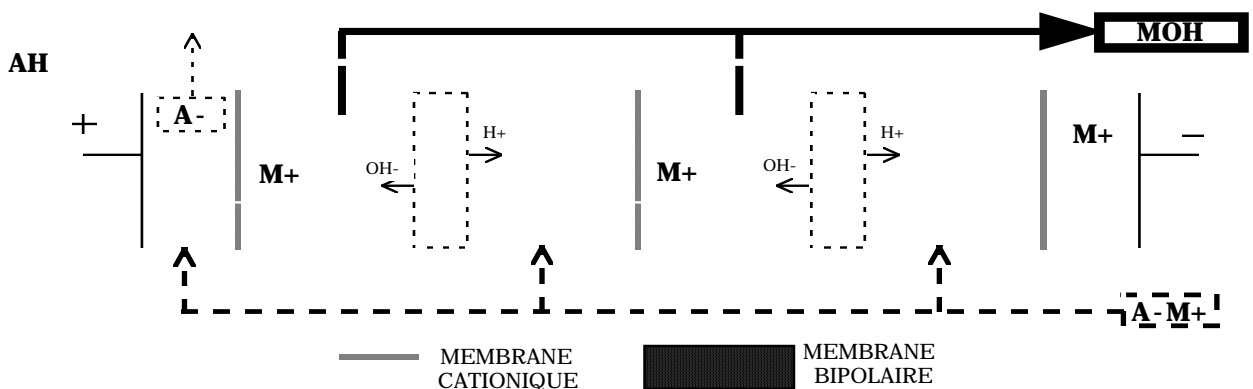


Figure I.11. Electrolyse à membranes bipolaires

II.2.2.4. Applications

Les principales applications de l'électrodialyse consistent en la concentration, la dilution voire l'épuisement ionique de solutions. Depuis plus de trente ans, il existe des installations de dessalement d'eau de mer à grande échelle installées en Arabie Saoudite ou dans les zones où les eaux souterraines sont saumâtres aux USA et en Russie. Dans ce domaine, l'ED classique est concurrencée par l'OI. Pour le dessalement des eaux saumâtres cette technique est plus rentable car elle permet de traiter de beaucoup plus grandes quantités d'eau pour un coût énergétique identique (18). Par contre, l'ED est intéressante pour la production de sel. La technique consiste à concentrer l'eau de mer pour augmenter sa teneur en sel avant d'extraire ce dernier. Ceci entraîne une augmentation de la pression osmotique au point de rendre l'OI très difficile à mettre en oeuvre. Une opération d'ED est plus appropriée.

D'autre part, l'ED occupe une large place dans l'industrie agro-alimentaire pour traiter les co-produits. Elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits et les vins [19, 20], pour purifier les mélasses de sucrerie [21], et pour le dessalement de lactosérum en vue de son recyclage pour l'alimentation animale, la confection de glaces ou encore comme base pour les préparations de laits infantiles [22, 23, 24, 25]. Enfin de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluent de tannerie [26], de bains acides, d'eau de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques [27, 28].

Dans tous les cas, l'électrodialyse semble utilisée sur le principe du "tout" ou rien". Cela signifie que si l'opération est un succès l'ED est utilisée industriellement. Dans le cas contraire, il est rare que l'on cherche à remédier aux problèmes rencontrés même si on peut le faire : on préfère essayer une autre méthode. Par ailleurs, souvent seules les performances globales du procédé sont étudiées en terme de rendement énergétique, d'efficacité de déminéralisation sur l'effluent présenté. Les transpositions vers d'autres fluides ne sont pas exposées. Enfin, l'ED semble souvent considérée comme un système "boite noire" en pratique. Les théories sur la technique sont rarement illustrées.

II.3. BILAN

Les procédés membranaires classiques et l'électrodialyse connaissent un essor important dans le traitement des effluents industriels. Leur conception, sur le modèle de la filtration permet d'obtenir des procédés sans ajout de produits chimiques. La charge polluante est alors déjà réduite. Toutefois, quelle que soit la

technique, elle constituera un élément dans une chaîne d'opération de retraitement. Par ailleurs, comme nous l'avons précisé chaque industrie est un cas particulier. C'est la connaissance du procédé de fabrication dans sa globalité et la mise en correspondance avec les spécificités de chaque procédé membranaire qui aboutit au traitement des effluents. Les exemples, non exhaustifs et non limités à l'industrie agro-alimentaire à laquelle nous allons par la suite nous consacrer, montrent que les avancées technologiques sur les membranes couplées à la volonté de mieux protéger l'environnement offrent de nombreuses possibilités d'emploi des techniques membranaires pour le traitement des déchets industriels.

III. CONCLUSION

Les effluents et les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus drastiques. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin. Parmi les solutions dont ils disposent, les procédés membranaires peuvent leur apporter des éléments de réponse.

Nous allons, à présent, nous intéresser en détail au procédé membranaire qui nous occupe : l'électrodialyse.

Puis, nous présenterons le fluide choisi comme support d'étude : le lactosérum.

CHAPITRE II

**Présentation de la technique d'électrodialyse
et de notre fluide d'étude,
le lactosérum**

I. L'ELECTRODIALYSE, LA TECHNIQUE MEMBRANAIRE CHOISIE

I.1. LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

I.1.1. Généralités

Les membranes échangeuses d'ions [12] sont constituées d'une matrice polymère fonctionnalisée par des entités ioniques. Elles peuvent être obtenues à partir de résines échangeuses d'ions de très fine granulométrie mélangées à un liant pour former un gel qui est enduit sur une trame : ces membranes sont dites hétérogènes.

Une conception de type homogène est plus commune. La membrane se présente sous la forme d'un film de macromolécules fonctionnalisées. Le plus souvent la matrice consiste en un polymère hydrophobe, tel que le polystyrène, le polyéthylène ou le polysulfone, ponté pour former une trame plus résistante. Le degré d'enchevêtrement détermine souvent la stabilité thermique. La fonctionnalisation par les entités ioniques fixe la permselectivité et a un effet sur les propriétés mécaniques (la matrice peut même être rendue soluble dans certaines conditions en étant insoluble au départ).

Elles sont classées suivant leur nature et leur fonctionnalisation.

I.1.1.1. Membranes homopolaires

Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions. Les membranes échangeuses de cations ou cationiques (MEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement tels que SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , HPO_2^- et AsSO_3^{2-} , tandis que les membranes échangeuses d'anions ou anioniques, (MEA) ne portent que des sites chargés positivement tels que NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ , R_3P^+ , R_2S^+ .

Les différents groupes ioniques ont un effet sur la stabilité vu que certains seront dissociés sur tout le domaine de pH pendant que d'autres ne le seront qu'au-delà ou en deçà d'une limite donnée : ces membranes se comportent comme des acides et des bases, forts ou faibles.

Les ions échangeables, les contre-ions, sont de signe opposé au groupe fonctionnel fixé sur le matériau et peuvent circuler de site en site.

Les groupes fonctionnels sont appelés ions fixés : les ions de même signe, les co-ions, sont normalement rejetés de la membrane par répulsion électrostatique

mais une forte concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer (figure II.1).

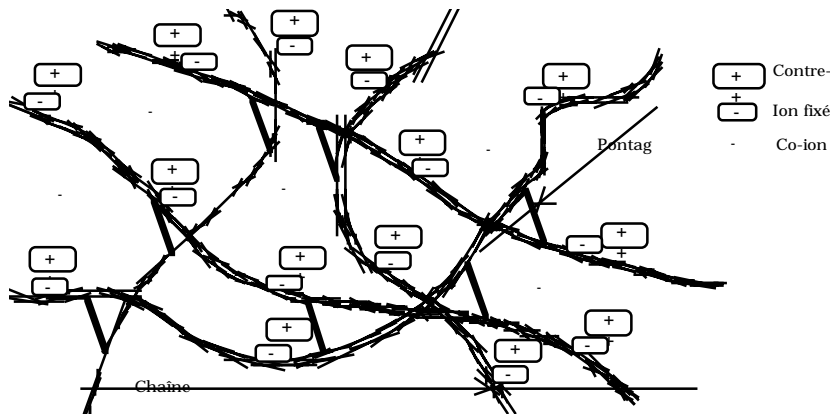


Figure II.1. Structure d'une membrane échangeuse d'ions. Exemple d'une MEC.

I.1.1.2. Membranes bipolaires

Les membranes bipolaires résultent de l'accolement de deux membranes échangeuses d'ions de perméabilité opposée. Leur description ne peut être dissociée de l'application à laquelle elles sont employées : la dissociation des molécules d'eau en protons et ions hydroxydes sous l'effet d'un champ électrique dans le but de leur recombinaison avec les anions et les cations pour obtenir acide et base à partir d'un sel.

La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée par un schéma (figure II.2).

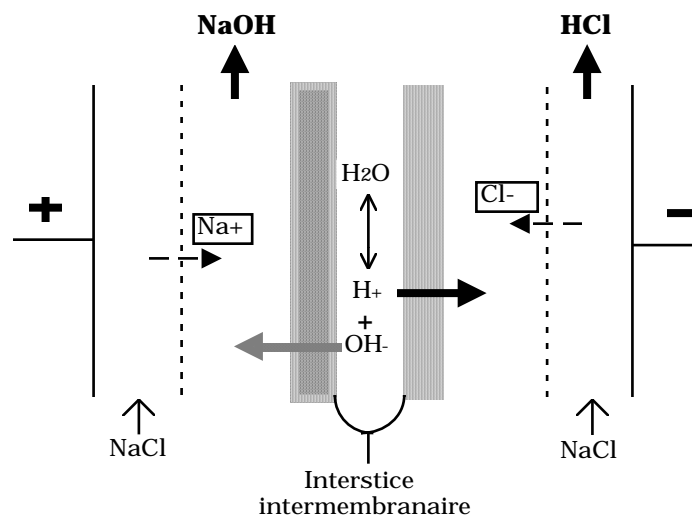


Figure II.2. Schéma général d'une membrane bipolaire

I.1.2. Préparation des membranes

Les procédures pour préparer des membranes échangeuses d'ions (MEI) sont étroitement liées à celle des résines échangeuses d'ions. Beaucoup de combinaisons impliquant différentes matrices polymères et leurs fonctionnalisations existent. Des essais avec des matériaux inorganiques type zéolithes existent mais sont peu usitées actuellement.

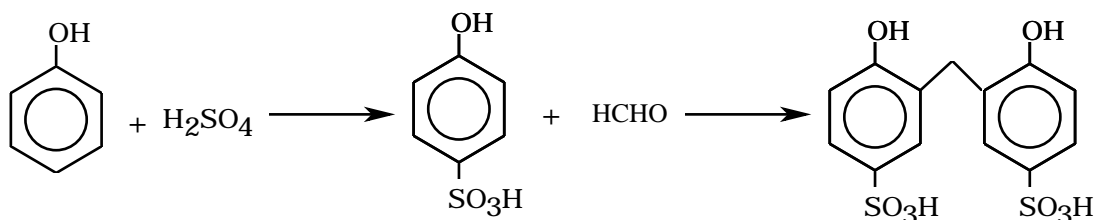
I.1.2.1. Membranes homogènes

Les méthodes de préparation peuvent être classées en trois catégories.

a. Polymérisation et polycondensation de monomères

Exemple 1. Polycondensation phénol-formaldéhyde

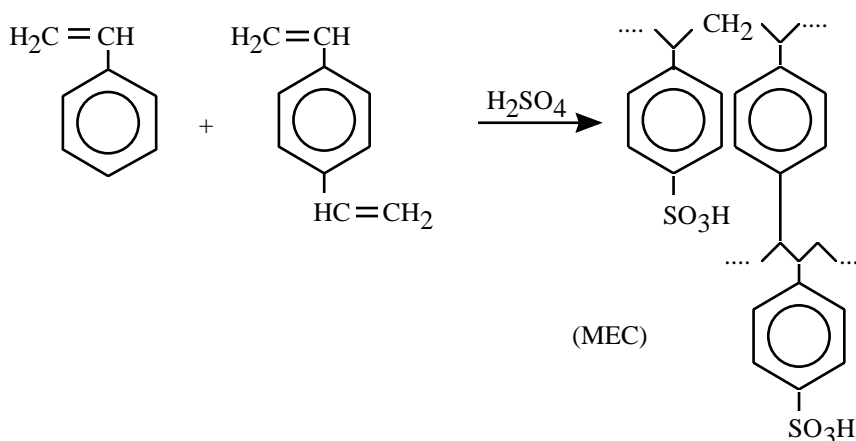
Le phénol est traité par l'acide sulfurique concentré pour donner de l'acide paraphénolsulfonique qui réagit avec le formaldéhyde dans l'eau :



La solution est coulée sur une plaque et polymérise à température ambiante.

Exemple 2. Copolymérisation styrène-divinylbenzène

La MEC est obtenue par copolymérisation en présence d'acide sulfurique.



La MEA s'obtient par chloration puis amination du copolymère :

réciroquement. En général, les membranes hétérogènes auront de trop hautes résistances électriques pour être rentables industriellement.

I.1.2.3. Membranes douées de propriétés spécifiques

a.Membranes permsélectives seulement aux ions monovalents

Le but est de pouvoir séparer les ions monovalents d'une solution contenant un mélange d'ions dont certains ont une valence supérieure à l'unité. Les membranes subissent un traitement spécifique breveté par Tokuyama Soda [30]. Pour les MEC, il s'agit d'un dépôt d'une fine couche de charges positives à la surface de la membrane. Pour les MEA, la technique consiste en une surcouche possédant un haut degré de réticulation enduite sur la membrane préexistante [29, 30].

Par ailleurs, on trouve aussi des membranes permsélectives exclusivement aux protons, excluant tous les autres cations même monovalents [31].

b.Membranes échangeuses d'anions à faible fuite protonique

Parfois, les membranes anioniques peuvent présenter une baisse de permsélectivité aux anions après un contact avec une solution aqueuse à cause d'une fuite de protons. En effet, les molécules d'eau s'introduisent dans la membrane, provoquant le gonflement du matériau, devenant ainsi un excellent conducteur de protons qui viennent perturber la fonction première de la membrane anionique.

L'intérêt à limiter cette fuite a pour origine les travaux menés sur la récupération d'acides dans des solutions mixtes sels/acides par électrodialyse. Les brevets concernant les membranes satisfaisant assez bien à cette exigence [30] sont détenus par Tokuyama Soda.

Ces quelques exemples, non exhaustifs, montre que de la préparation générale des membranes échangeuses d'ions découlent plusieurs variantes : elles sont destinées à améliorer les propriétés ou à en valoriser une par rapport à une autre pour une application donnée. Il existe donc, mise au point par les principaux fabricants, des membranes spécifiques : elles font l'objet de nombreuses recherches car elles sont porteuses de progrès. Leurs caractéristiques sont fournies par le constructeur : il faut savoir qu'elles existent de manière à pouvoir les utiliser si les membranes les plus simples ne suffisaient pas à atteindre l'objectif visé.

I.1.2.4. Membranes bipolaires

Elles peuvent être simplement préparées en accolant deux membranes conventionnelles, l'une anionique, l'autre cationique, dos à dos [32]. Lors de la jonction, une attention particulière doit être portée sur l'épaisseur de l'interstice intermembranaire. En effet, pour que la résistivité électrique soit la plus faible possible et vu la résistivité élevée de l'eau pure, l'espace ne devrait pas dépasser 5 nm. La stabilité chimique, peu satisfaisante, surtout pour les fortes valeurs de pH, vient s'ajouter au problème de résistivité : des traitements de surface spéciaux ont été élaborés [33] et des membranes commerciales affichent des propriétés plus satisfaisantes en particulier lorsque la technique adoptée est le moulage d'une MEC sur une MEA préexistante et fortement réticulée. De plus, la stabilité chimique est largement influencée par les propriétés des groupements positifs fixés de la MEA et de la matrice polymère [34].

I.1.3. Propriétés physico-chimique

I.1.3.1. Exclusion ionique et potentiel Donnan

Prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations pour expliciter le phénomène d'exclusion ionique.

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui le premier a apporté une réponse satisfaisante [35]. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente : le potentiel de Donnan. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations sont attirés par la membrane et ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre, la concentration des co-ions est supérieure dans la solution que dans la membrane (exclusion de Donnan). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en *cations*) et la solution adjacente (riche en anions). Puisque l'électroneutralité est requise en tout point de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient

Chapitre II

contrecarrer le gradient de concentration : un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre (figure II.3).

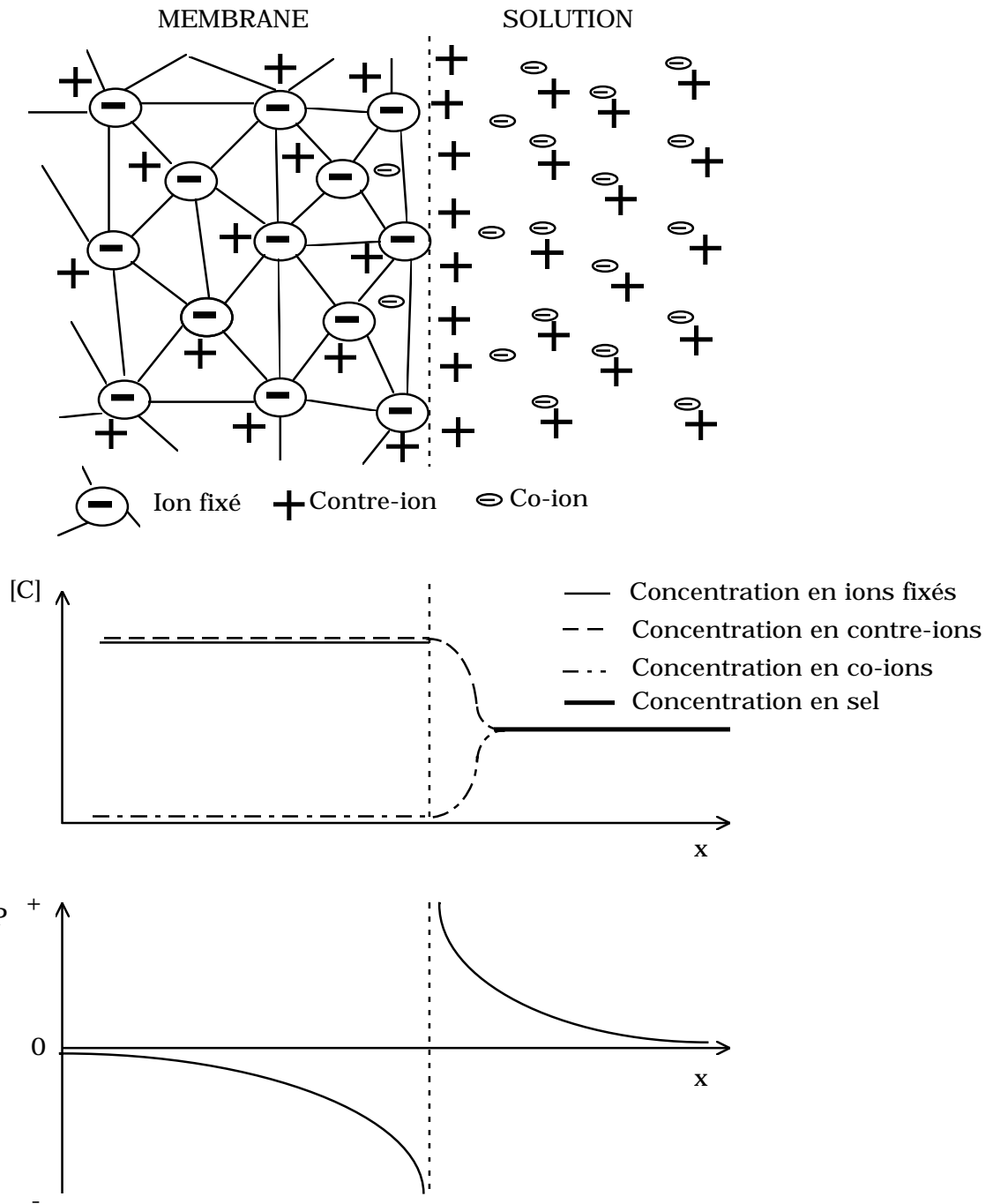


Figure II.3. Profil de concentration et potentiel Donnan à l'interface membrane solution.

Le potentiel Donnan ne peut pas être directement mesuré. Il peut seulement être évalué en faisant intervenir la thermodynamique.

Les potentiels chimiques du cation C^+ de valence z_c dans la membrane, $\mu_m(C^+)$ et dans la solution $\mu_s(C^+)$ s'écrivent:

Chapitre II

$$\mu_m(C^+) = \mu_m^0(C^+) + RT \ln a_m(C^+) + F\Phi_m \quad (\text{II.1})$$

$$\mu_s(C^+) = \mu_s^0(C^+) + RT \ln a_s(C^+) + F\Phi_s \quad (\text{II.2})$$

où $\mu_m^0(C^+)$ et $\mu_s^0(C^+)$ représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion C^+ dans la membrane et dans la solution.

Les activités du cation dans la membrane et en solution sont notées respectivement $a_m(C^+)$ et $a_s(C^+)$. Φ_m et Φ_s sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution.

R est la constante des gaz parfait, T la température absolue (K) et F est la Constante de Faraday (96500 Cb.eq⁻¹).

A l'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration (car nous sommes en milieu dilué, l'expression du potentiel Donnan s'écrit :

$$\Phi_m - \Phi_s = \frac{RT}{z_c \cdot F} \cdot \ln \frac{[C^+]_s}{[C^+]_m} \quad (\text{II.3})$$

Ce potentiel peut aussi s'écrire pour l'anion A^- , par analogie, tel que :

$$\Phi_m - \Phi_s = \frac{RT}{z_a \cdot F} \cdot \ln \frac{[A^-]_m}{[A^-]_s} \quad (\text{II.4})$$

Ainsi, on a :

$$\frac{1}{z_a} \cdot \ln \frac{[A^-]_m}{[A^-]_s} = \frac{1}{z_c} \cdot \ln \frac{[C^+]_s}{[C^+]_m} \quad (\text{II.5})$$

$$\left(\frac{[A^-]_m}{[A^-]_s} \right)^{\frac{1}{z_a}} = \left(\frac{[C^+]_s}{[C^+]_m} \right)^{\frac{1}{z_c}} \quad (\text{II.6})$$

Lorsque la concentration est faible en solution, $\frac{[C^+]_s}{[C^+]_m}$ tend vers 0.

D'après (II.6), $\frac{[A^-]_m}{[A^-]_s}$ tend aussi vers zéro. Donc, la concentration en anion

dans la membrane $[A^-]_m$ tend elle aussi vers zéro. Le co-ion A^- ne peut pratiquement pas pénétrer dans la membrane; c'est la traduction mathématique du principe d'exclusion de Donnan.

Ce phénomène d'exclusion de Donnan est à l'origine de la permsélectivité. Une membrane soumise à une différence de potentiel se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux cations (MEC) ou aux anions (MEA).

I.1.3.2 Permsélectivité

La permsélectivité φ décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane : elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations.

Elle est donnée pour chaque ion par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{\bar{t} - t}{1 - t}. \quad (\text{II.7})$$

t et \bar{t} sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la solution et dans la membrane. Dans une membrane idéalement permsélective, en application du principe de Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est entièrement transporté par les contre-ions. Donc, on a $\varphi=1$.

Le nombre de transport d'un ion mesure la fraction de courant transporté par cet ion. L'expression du nombre de transport est :

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{\text{tot}}^*} \quad (\text{II.8})$$

i_i est la densité de courant transportée par l'ion i (exprimée en A.m^{-2}) et i_{tot}^* la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution.

Cette densité de courant i_i , est reliée au flux d'ion correspondant, J_i (exprimé en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) par l'expression:

$$i_i = z_i \cdot F \cdot J_i \quad (\text{II.9})$$

L'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane parmi j ions est donc :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i \cdot J_i}{\sum (z_j \cdot J_j)} \quad (\text{II.10})$$

Par ailleurs, par définition, la vitesse de l'ion i dans un champ électrique E s'écrit :

$$\vec{v} = u_i \cdot \vec{E} \quad (\text{II.11})$$

où u est la mobilité de l'ion i [37]. De plus, la densité de flux J_i s'écrit :

$$\vec{J}_i = \vec{v}_i \cdot C_i \quad (\text{II.12})$$

Donc, on a :

$$\vec{J}_i = u_i \cdot C_i \cdot \vec{E} \quad (\text{II.13})$$

En introduisant l'expression de J_i dans (II.10), on obtient finalement l'expression du nombre de transport :

$$t_i = \frac{\bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i}{\sum_i \bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i} \quad (\text{II.14})$$

I.1.3.3. Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuses d'ions. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utilisation dans un procédé électromembranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation. Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique sachant que la conductivité de plusieurs membranes ne peut être comparée que si elle est mesurée dans des conditions exactement identiques (température, électrolyte, concentration, etc.). Elle est comprise entre 0,7 et 18 ohm.cm⁻¹ suivant les caractéristiques des membranes [36].

I.1.3.4. Gonflement des membranes

Un gonflement des membranes est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane par le solvant [37]. En particulier l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Le gonflement est limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes qui constituent la trame de la membrane.

I.1.3.5. Capacité d'échange

La capacité d'échange d'une membrane est le nombre de sites ioniques fixés par gramme de membrane sèche. En pratique il peut aussi être évalué par le nombre de mole d'ions (et donc d'équivalents) échangés par mètre carré de membrane.

I.1.3.6. Diffusion et auto-diffusion

Si une membrane échangeuse d'ions est placée entre deux solutions d'un même électrolyte, les ions la traversent. Si les concentrations sont différentes de part et d'autre de la membrane, il y a diffusion ionique, le transfert s'effectuant de manière à équilibrer les potentiels chimiques du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré. Si les concentrations sont identiques, un phénomène d'auto-diffusion est constaté : il a lieu en respectant un bilan de transfert de

Chapitre II

matière nul à travers la membrane. Lorsque les concentrations de part et d'autre de la membrane sont trop différentes le phénomène de diffusion peut être limitant pour l'électrodialyse.

I.2. EQUATIONS DE TRANSPORT MEMBRANAIRE

Les phénomènes de transport membranaires sont le plus souvent traités à partir de l'équation de Nernst-Planck [39]. La membrane est considérée comme une phase épaisse assimilable à une solution et séparant deux phases aqueuses adjacentes. La force agissante est le gradient de potentiel électrochimique de part et d'autre de la membrane.

Soit J_i , le flux de l'espèce i à travers la membrane:

$$J_i = -C_i \cdot \bar{u}_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (\text{II.15})$$

C_i est la concentration de l'espèce i , \bar{u}_i sa mobilité dans la membrane et μ_i son potentiel chimique dans la membrane.

Connaissant l'expression de μ_i (II.1), on introduit le coefficient de diffusion $D_i = k.T.u_i$, et γ_i , le coefficient d'activité de l'ion i tel que :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i. \quad (\text{II.16})$$

Le flux d'électromigration d'une espèce ionique i , pour une solution idéale, à travers une membrane échangeuse d'ions soumise à un champ électrique est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$J_i = -D_i \cdot \left[\frac{dC_i}{dx} + C_i \cdot \frac{d\gamma_i}{dx} + z_i \cdot \frac{F}{R.T} \cdot C_i \cdot \frac{dE}{dx} \right] \quad (\text{II.17})$$

Cette équation, bien que ne prenant pas en compte les couplages de flux entre les espèces traversant la membrane, présente l'intérêt de décrire les principaux facteurs influant sur le transfert des ions.

I.3. PHENOMENES PRINCIPAUX LIES A L'ELECTRODIALYSE ET LIMITATIONS DE LA TECHNIQUE

La capacité de séparation de certains ions d'un mélange ions/molécules neutres est non seulement déterminée par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par des paramètres opératoires directement liés au module membranaire : ce sont la densité de courant et la densité de courant limite. Une définition de ces paramètres permet d'expliquer les phénomènes auquel tout procédé membranaire est confronté : la polarisation de concentration et le colmatage. Dans le cas de l'électrodialyse, la polarisation de concentration est déterminée essentiellement par la densité de courant et les vitesses d'écoulement

des flux du dilué et du concentré. Le colmatage, difficile à contrôler et aux conséquences quasi irréversibles est souvent dû à l'adsorption de polyélectrolytes ioniques souvent contenus dans les solutions à traiter : ces composés pénètrent partiellement ou totalement dans la membrane entraînant une baisse définitive de la perméabilité sélective par occupation des sites échangeurs d'ions.

I.3.1. Polarisation de concentration

Nous avons vu que la solution à traiter passe à travers des membranes planes disposées en parallèle. L'hydrodynamique de fluides passant entre deux plaques plates peut être discutée sur la base d'un modèle simplifié qui suppose des couches limites laminaires à la surface de la membrane (sur chacune des faces) et un flux turbulent parfaitement agité au sein de la solution.

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes. Ces dernières sont, en effet, conçues pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires. Côté dilué, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentré (figure II.4) : c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.

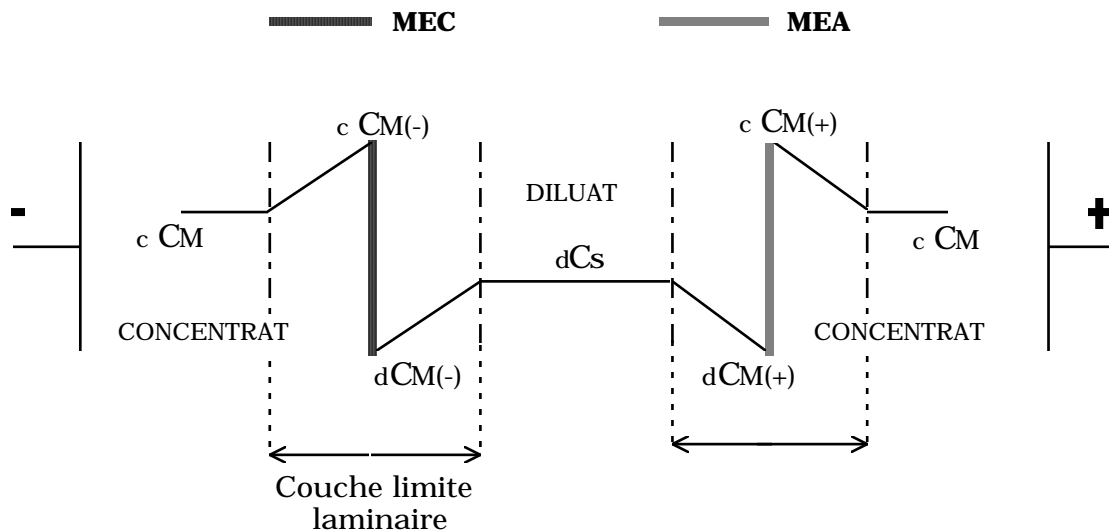


Figure II.4. Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.

En employant le modèle de Nernst (qui néglige tous les effets d'entrée et de sortie, et suppose que les flux parallèles à la membrane sont constants), le

Chapitre II

transport des différents ions et leurs gradients de concentration peuvent être calculés.

Le transport du contre-ion i à travers une membrane échangeuse d'ions (MEI) sous l'action d'un courant électrique (force motrice) est donné par l'équation suivante :

$$\bar{J}_i^e = \bar{t}_i \cdot \frac{i_{\text{tot}}}{z_i \cdot F} \quad (\text{II.18})$$

\bar{J}_i^e Flux de l'ion i sous l'effet du champ électrique dans la membrane ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

\bar{t}_i Nombre de transport de l'ion i dans la membrane.

F Constante de Faraday (Cb.eq^{-1})

z_i Valence électrochimique de l'ion i (eq.mol^{-1})

i densité de courant (A.m^{-2})

Son transport dans la couche limite adjacente s'écrit :

$$J_i^e = t_i \cdot \frac{i_{\text{tot}}}{z_i \cdot F} \quad (\text{II.19})$$

J_i^e Flux de l'ion i sous l'effet du potentiel électrique dans la couche limite

t_i Nombre de transport de l'ion i dans la couche limite

Nous avons vu que les conditions sont choisies pour que $\bar{t} > t$, donc, le flux ionique dans la membrane est toujours plus grand que dans la couche limite. Cela explique la construction du gradient de concentration.

Ce gradient conduit à l'établissement d'un flux diffusionnel dans la couche limite visant à la mise en place d'un équilibre.

$$J_i^d = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{II.20})$$

J_i^d Flux diffusionnel des sels dans la couche limite

D_i Coefficient de diffusion de l'ion i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

C_i concentration de l'ion i dans la couche limite (mol.l^{-1})

x Coordonnées de direction dans la couche limite

La combinaison du flux dû au potentiel électrique et du flux de diffusion dans la couche laminaire limite doit être égale au flux dû au potentiel électrique dans la membrane pour que s'établisse le régime stationnaire tel que :

$$\bar{t}_i \cdot \frac{i_{\text{tot}}}{z_i \cdot F} = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} + t_i \cdot \frac{i_{\text{tot}}}{z_i \cdot F} \quad (\text{II.21})$$

Chapitre II

En intégrant cette relation, on obtient une expression reliant l'épaisseur de la couche limite, la densité de courant, la surface membranaire et la concentration dans la solution.

$$C_i^{ms} = C_i^s \pm \left[(\bar{t} - t) \cdot i \cdot \frac{\delta}{D_i \cdot z_i \cdot F} \right] \quad (\text{II.22})$$

C_i^{ms} Concentration de l'ion i à l'interface membrane/solution

C_i^s Concentration de l'ion i dans la solution.

\bar{t} Nombre de transport de i dans la membrane

t Nombre de transport de i dans la couche limite

I.3.2. Densité de courant limite

Si la densité de courant augmente (en augmentant la tension appliquée aux bornes du module) cela provoque un accroissement du flux d'ions jusqu'à ce que la concentration à la paroi membranaire devienne nulle. C'est la densité maximale de courant qui peut être atteinte. Elle est appelée densité de courant limite et notée i_{lim} [40].

$$i_{lim} = \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot C_i^s}{\delta \cdot (\bar{t} - t)} \quad (\text{II.23})$$

δ est l'épaisseur de la couche limite.

Une réflexion sur le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être menée en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes du module [24]. La courbe obtenue a l'allure suivante (figure II.5).

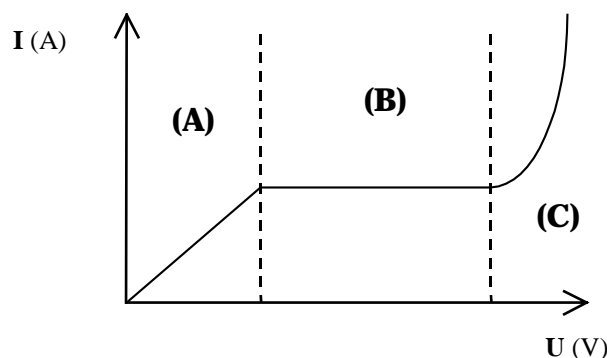


Figure II.5. Evolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes de l'empilement

Chapitre II

On y observe trois parties distinctes. Une région pratiquement linéaire, notée (A), rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes, et du terme de polarisation de concentration. Dans cette zone, la loi d'Ohm $U=R.I$ est vérifiée. Un palier, noté (B), marque l'état de polarisation totale de la cellule : il donne la valeur de l'intensité de courant limite qui est conditionnée par l'apport des ions à la membrane par le flux dû au potentiel électrique, le flux diffusionnel et le flux lié à la convection. Au-delà, l'intensité se remet à croître (C). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à l'électrolyse de l'eau. En effet quand la tension devient suffisamment grande, le courant appliqué sert à la dissociation de l'eau en H^+ et OH^- qui transporte à leur tour le courant. Ceci entraîne une surconsommation néfaste d'énergie, des variations de pH pouvant occasionner des dégradations irréversibles et une augmentation de la résistivité du milieu. L'efficacité du procédé est donc altérée. Il faudra donc toujours opérer en deçà de la valeur de la densité de courant limite.

En pratique, cette valeur est déterminée en mesurant l'intensité I (en A) pour une tension U (en V) croissante appliquée aux bornes de l'empilement.

L'intensité I et la densité de courant i sont liées par l'expression :

$$I=i.a \quad \text{où } a \text{ est l'aire de la membrane.}$$

En portant: le rapport $\frac{U}{I}$ en fonction de $\frac{1}{I}$, le point de changement de pente P , appelé point de polarisation donne la valeur de I_{lim} (figure II.6). C'est la méthode Cowan et Brown [41].

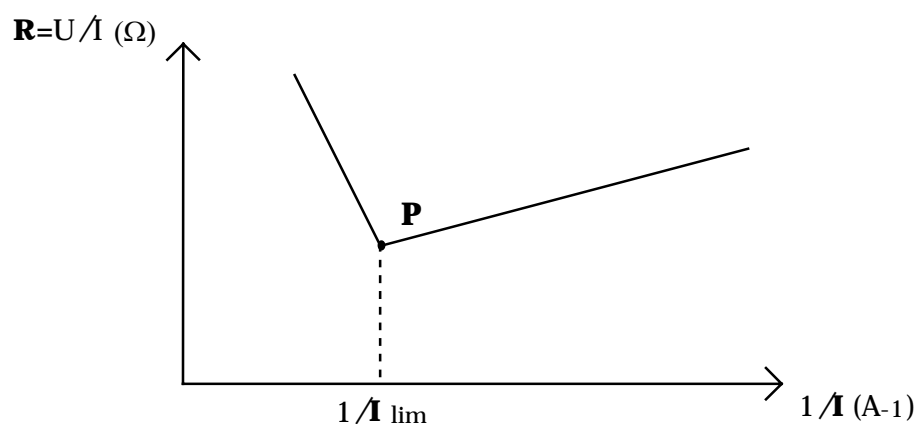


Figure II.6. Détermination expérimentale de la valeur de I_{lim} .

La densité de courant limite i_{lim} est donc une fonction directe de la concentration ionique de la solution à déminéraliser. Lors de l'électrodialyse, au fur et à mesure que la concentration en ions diminue, le courant limite diminue.

S'il est dépassé, la concentration à l'interface membrane solution tend vers zéro et la résistance de la solution tend vers l'infini : ceci crée un échauffement local pouvant entraîner une détérioration irréversible de la membrane (brûlure, variation de pH). i_{lim} doit donc être impérativement connu et maîtriser tout au long de l'électrodialyse. Pour cela, il sera intéressant de déterminer i_{lim} à concentration constante. Les conditions opératoires pourront alors être fixées de manière à ne jamais dépasser i_{lim} .

II. LE LACTOSÉRUM, CO-PRODUIT DE L'INDUSTRIE LAITIÈRE, NOTRE FLUIDE D'ÉTUDE

L'industrie laitière génère de grandes quantités de co-produits issus de la fabrication des fromages et du beurre: le babeurre et le lactosérum. Leur charge organique est très élevée (tableau II.4) et les composés qu'ils renferment sont depuis longtemps réutilisés et valorisés.

Produits	DBO (mg/l)	Pourcentage de contribution à la DBO ₅ de		
		Matières grasses	Protéines	Lactose
Lait	104000	31,5	36,4	44,5
Babeurre	68000	4,2	48,2	46,7
Lactosérum	34000	5,9	20,6	70,8

Tableau II.4. Comparaison de la DBO₅ entre le lait et ces co-produits

Les quantités produites [42] sont importantes (environ 9,5 l de lactosérum par kg de fromage) : les installations de recyclage et de valorisation sont indispensables.

Le lactosérum a été choisi comme support d'étude à nos travaux pour trois raisons. C'est un produit d'une industrie du secteur agro-alimentaire qui intéresse plus particulièrement notre partenaire industriel. Sa composition varie peu et est parfaitement connue. Enfin, réduit sous forme de poudre, il est facilement transportable et peut facilement être reconstitué au laboratoire.

II.1. DÉFINITION ET COMPOSITION

Le lactosérum est la phase liquide se séparant du caillé lors de la transformation du lait en fromage ou de la production de caséines. Un lactosérum "acide" est obtenu après coagulation du lait par précipitation des caséines à leur pH isoélectrique de 4,6. L'acidification peut être obtenue, par exemple, par ajout

Chapitre II

d'acide (acide chlorhydrique, sulfurique ou lactique) ou par passage sur résines échangeuses d'ions.

Par contre, si la coagulation du lait provient de la déstabilisation des micelles de caséines sous l'action de la présure, le lactosérum obtenu est "doux".

Le lactosérum est donc un milieu dilué complexe contenant essentiellement du lactose, des protéines globulaires, une fraction azotée non protéique, de la matière grasse et des minéraux (43). La composition dépend du lait d'origine et du procédé de coagulation des caséines (tableau II.5). Il y a donc des lactosérums

	Lactosérum doux	Lactosérum acide
Matière sèche	71	65,8
Matières grasses	2,0	0,4
Lactose	49,0	44,0
Azote non protéique	0,5	0,2
Protéines	8,0	7,0
Acide lactique	2,0	5,0
Acide citrique	1,3	0,3
Minéraux	5,0	8,0
Dont phosphore	0,41	0,65
(entre autres) calcium	0,47	1,25
potassium	1,45	1,48
sodium	0,5	0,53
chlorures	2,19	2,09

Tableau II.5. Composition type (en g/l) de lactosérum acide et doux [44]

II.2. TRAITEMENTS EN VUE DE LA VALORISATION DU LACTOSERUM

Longtemps considéré comme un déchet, le lactosérum était épandu dans les champs ou utilisé tel quel pour l'alimentation animale. Mais, les contraintes sur les rejets devenant de plus en plus sévères, la mise au point de procédés de traitement et de valorisation est devenue impérative depuis les années 70. Le développement des techniques de séparation par membrane, en particulier l'ultrafiltration a permis de répondre en partie à cette nouvelle donne. Pourtant, encore environ 50% des lactosérums produits dans le monde ne feraient l'objet d'aucun traitement [45]. La production mondiale de lactosérum, en augmentation constante, était de 150 millions de tonnes en 1997 (source : Site Web du CIDIL, 1999).

Chapitre II

Les opérations de concentration permettent de réduire les volumes à traiter. Le séchage permet un transport plus aisé des poudres obtenues. La séparation des fractions protéiques, minérales et lactosées ouvre des perspectives dans la valorisation individuelle des constituants du lactosérum (figure II.7).

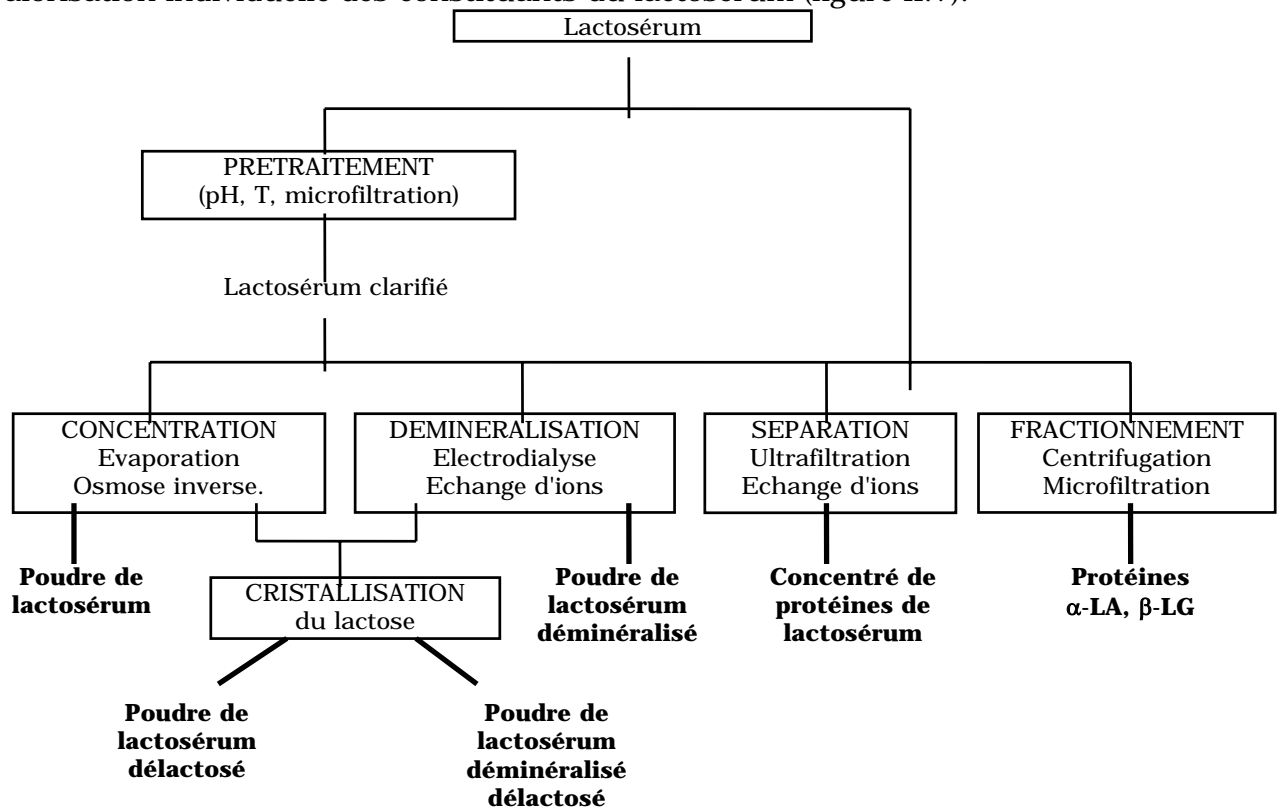


Figure II.7. Fractions valorisées du lactosérum et technologies utilisées [42]

La poudre de lactosérum est fabriquée par élimination partielle de l'eau puis par déshydratation par atomisation en tour de séchage. La préconcentration par osmose inverse a un plus faible coût énergétique que l'évaporation. Mais, au-delà de 20% de concentration la viscosité et la pression osmotique des solutions deviennent trop élevées. L'évaporation permet une préconcentration jusqu'à 60% de matière sèche : au-delà, le lactose peut cristalliser spontanément dans l'évaporateur.

La poudre de lactosérum brut est essentiellement destinée à l'alimentation porcine [46].

Les concentrés de protéines de lactosérum (CPL) sont essentiellement préparés par ultrafiltration : les protéines sont concentrées dans le rétentat alors que le lactose et une bonne partie des minéraux passent dans le perméat. L'UF seule permet une concentration à 35%, combinée à la diafiltration elle peut atteindre 70%. Les lipides affectent les propriétés et la pureté des CPL car ils sont retenus lors de la filtration sur membrane. Des prétraitements par précipitation thermocalcique associée à la microfiltration [47;48] permettent d'augmenter la

pureté. Les CPL sont utilisés pour leurs propriétés gélifiantes [49] comme additifs alimentaires et comme base dans la fabrication d'aliments pour les malades [50].

L'intérêt pour la poudre de lactosérum déminéralisée existe depuis la fin des années 50, lorsque certains laboratoires américains se sont intéressés à la possibilité de se servir de poudres de lactosérum dont la minéralité serait réajustée pour la préparation de laits infantiles [45]. De plus, à mesure que la surveillance de la pollution augmentait, l'offre de poudre de lactosérum couvrait largement la demande. Il fallait envisager d'autres moyens de valorisation, car l'épandage du surplus, majoritairement de rigueur à l'époque, devenait de plus en plus problématique [51]. Les industriels se sont rapidement intéressés à la déminéralisation par la technique d'électrodialyse et ont déposé de nombreux brevets dans ce domaine [52,53,54,55,56] ce qui a limité la diffusion scientifique des progrès effectués. Nous savons que l'électrodialyse permet de traiter le lactosérum à température ambiante, sans dénaturation et avec peu de pertes du contenu protéique. Le taux de déminéralisation varie entre 25 et 90% suivant les besoins. L'efficacité de la déminéralisation varie avec le contenu minéral initial, la densité de courant appliquée et la durée du traitement [45]. L'électrodialyse a été mise en concurrence avec l'échange d'ions [57] car le coût de ce procédé était moindre surtout quand la teneur en minéraux était faible et le taux de déminéralisation souhaité de 90%. Pourtant, l'échange d'ions à l'aide de résines, en plus de dénaturer les protéines (à cause du pH faible des résines cationiques) présente l'inconvénient de demander la régénération des résines avec des solvants [57]. Un compromis consiste à combiner les deux techniques, l'électrodialyse assurant la déminéralisation jusqu'à 70% puis, l'échange d'ions achevant le procédé jusqu'à des taux supérieurs à 95%. Toutefois, il est raisonnable d'envisager que la déminéralisation par électrodialyse soit possible jusqu'à 95% à condition d'adopter les paramètres opératoires pour ne pas dépasser les limites imposées par la polarisation de concentration [58]. La législation sur les rejets polluants devenant de plus en plus drastique, l'amélioration des paramètres opérationnels a permis d'augmenter les performances de l'électrodialyse : le recours à l'échange d'ions peut être ainsi évité [59]. L'emploi de l'électrodialyse pour le dessalement partiel de lactosérums a initié des études sur les membranes échangeuses d'ions dans le but d'améliorer la technique [60,61,62]. En Europe, la baisse du coût de l'électricité peut également jouer en faveur de l'électrodialyse.

Le lactose peut, après cristallisation éventuelle être utilisé en industrie alimentaire ou comme excipient pharmaceutique [63].

Chapitre II

Au-delà de l'utilisation du lactosérum entier, l'industrie laitière a ouvert de nombreuses pistes en cherchant à récupérer les composés contenus dans le lactosérum pouvant avoir une valeur ajoutée.

II.3.LA FRACTION PROTEIQUE DE LACTOSERUM

La fraction protéique totale constitue l'attrait majeur du lactosérum par les débouchés qu'elle trouve dans l'industrie alimentaire [64]. En effet, les protéines, et en particulier celles du lactosérum, possèdent des propriétés nutritionnelles et aussi fonctionnelles [65].

II.3.1. Les protéines du lactosérum

La fraction protéique du lactosérum est composée de 6 protéines majeures : la β -lactoglobuline (β -LG), l' α -lactalbumine (α -LA), la sérum albumine bovine (SAB), immunoglobulines (Ig), la lactoferrine (LF) et la lactoperoxydase (LP). La β -LG est majoritaire suivie de l' α -LA : elles représentent à elles deux 70% des protéines totales. Les acides aminés constitutifs de chaque protéine porteurs de groupements acides ou basiques s'ionisent en fonction du pH et confèrent aux protéines des propriétés amphotères. Le pH pour lequel la charge globale nette s'annule est le point isoélectrique pI de la protéine. La structure et les propriétés fonctionnelles de ces protéines ont largement été étudiées [65]. Nous n'en ferons pas une revue détaillée. Leurs principales caractéristiques sont présentées (tableau II.6) et nous détaillerons, pour les besoins de l'étude ultérieure, les propriétés de l' α -LA plus loin dans ce chapitre.

Protéine	Point isoélectrique, pI	Masse moléculaire, Mw (kDa)	r _{stockes} (nm) *
α -LA	4,2-4,5	14,2	2,1
β -LG	5,1-5,4	36,6 (dimère)	2,7
SAB	4,9-5,1	69	3,6
Ig	6,6-8	>100	~5,1
LF	8-9	77	3,6

* rayon de Stokes-Einstein ou de la sphère équivalente.

Tableau II.6. Principales caractéristiques des protéines du lactosérum [43]

II.3.2. Procédés de fractionnement

Lorsque l'on compare les compositions protéiniques des laits humain et bovin, on constate deux différences majeures : le rapport inverse caseines/ protéines du

lactosérum et la proportion relative des protéines sériques : dans le lait bovin, la β -LG est majoritaire alors que dans le lait humain l' α -LA, la LF et les Ig prédominent (tableau II.7). Certaines études ont montré que la β -LG serait allergène [66,67]. Pour l'alimentation infantile en particulier, il est alors intéressant d'obtenir des mélanges par recombinaison de composition proche du lait humain et ne contenant pas de β -LG [64]. Par ailleurs, la β -LG pure peut être utilisée pour ces propriétés fonctionnelles de gélifiant et d'émulsifiant.

	lait humain	lait bovin
Protéines totales	9,0	33,0
Caséine	2,5	26,0
Protéines sériques	6,4	7,0
α -LA	2,6	1,2
β -LG	0,0	3,0
Ig	1,1	0,8
SAB	0,5	0,3

Tableau II.7. Composition en protéines du lait humain et bovin [68]

Il existe plusieurs types de procédés de fractionnement des protéines, en particulier ceux qui visent à obtenir des fractions enrichies en l' α -LA de la β -LG [46]. Les principaux sont la précipitation fractionnée, les procédés chromatographiques et les procédés membranaires. Les techniques sont basées sur les propriétés des protéines, depuis la taille et la charge, jusqu'à la solubilité différentielle des composés à séparer. Ces procédés ont été largement étudiés à l'échelle du laboratoire et plusieurs brevets ont été déposés [65].

Parmi les enjeux du fractionnement figure donc l'obtention d' α -lactalbumine par précipitation sélective.

II.4. L' α -LACTALBUMINE

II.4.1. Description

L' α -lactalbumine (α -LA) est une métalloprotéine (protéine qui a la propriété de fixer spécifiquement des ions) globulaire compacte de masse moléculaire 14,2 kDa Composée de 123 acides aminés, sa structure est stabilisée par 4 ponts disulfure [69,70].

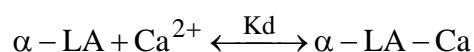
Elle présente la particularité de fixer, mole à mole, du calcium [69]. Elle

possède un site cationique fort [71] fixant une mole de calcium par mole de protéine par liaison de coordination pour former un complexe α -LA-calcium (α -LA-Ca) appelé forme native de la protéine ou holo- α -LA [72]. Le calcium influence la stabilité de la protéine vis à vis de la température : en effet, il augmente la température de transition de l' α -LA, ce qui entraîne une stabilisation de la protéine par rapport à la température [73].

L' α -LA peut exister sous deux conformations, native (N) et acide (A). A température ambiante, pour des pH inférieurs à 5, l' α -LA adopte une nouvelle conformation appelée forme "acide" [74,75] ou apo- α -LA, due à la compétition entre le calcium et les protons au niveau du site de fixation. La forme « apo » est moins soluble que la forme « holo » vraisemblablement à cause d'une hydrophobicité de surface accrue en l'absence de calcium [65]. Cela se traduit par une agrégation puis une précipitation de l' α -LA d'autant plus importante que le pH est proche du point isoélectrique de la protéine et que la température augmente (supérieure à 50°C).

II.4.2. Phénomène de précipitation : influence de Ca^{++}

L'agrégation de l' α -LA est influencée non seulement par le pH et la température mais aussi par la concentration en calcium dans le milieu [75,46]. En effet, les auteurs étudient l'agrégation thermique de l' α -LA au point isoélectrique et s'intéressent au rôle spécifique du calcium. Dans les conditions optimales de pH et de température de traitement thermique (pH=4 et T>50°C) préalablement fixés, ils constatent un taux de précipitation plus élevé lorsque la teneur en calcium de la solution est abaissée par dialyse. L'équilibre de complexation du calcium s'écrit:



où K_d est la constante apparente de dissociation du complexe calcium-protéine.

Au pH isoélectrique, associé à une augmentation de la température qui favorise la formation de la forme "apo", l'abaissement de la teneur en calcium aboutit à un déplacement de l'équilibre en faveur de la forme sans calcium, plus hydrophobe et à un plus grand taux de précipitation. Un modèle rend compte quantitativement du taux de précipitation en fonction de la température, du pH, de la force ionique et de la concentration initiale en α -LA de la solution, et de la concentration en calcium, insistant sur son rôle clé. Cela apporte un degré de compréhension supplémentaire dans l'obtention de l' α -LA.

II.4.3 Procédés d'obtention de l' α -LA contenu dans un lactosérum

Il existe plusieurs voies pour obtenir, à partir d'un lactosérum une fraction enrichie en α -LA [65]. La déminéralisation partielle offre la possibilité d'envisager l'utilisation d'installation d'électrodialyse déjà existante pour opérer un fractionnement de protéines.

En 1982, Amundson [77] proposent la séparation de l' α -LA et de la β -LG sur la base de leur différence de solubilité à pH=4,65, à température ambiante et à très faible force ionique. Pour faire cette séparation, les protéines de lait sont concentrées par UF, le pH est ajusté à 4,65 et la solution est déminéralisée par électrodialyse avant d'être centrifugée pour obtenir la séparation en deux fractions. La fraction précipitée contient la β -LG tandis que le surnageant renferme majoritairement de l' α -LA. La valeur du pH est fixée à 4,65 à la suite d'essais préliminaires montrant une plus grande précipitation de β -LG. L'effet de la déminéralisation est signalé : la quantité globale de protéines précipitées est 4,5 fois supérieure à celle obtenue sans déminéralisation. Mais, aucune hypothèse n'est avancée sur le rôle de la force ionique totale ou d'un ion en particulier. Par contre, par ce procédé aucune des deux fractions obtenues n'est pure: le précipité ne contient qu'un tiers de la β -LG initiale et le surnageant contient d'autres protéines que l' α -LA. L'amélioration du procédé et le passage à l'échelle pilote [78] n'améliore pas la sélectivité malgré une préconcentration du lactosérum plus grande. Des pertes en protéines sont évaluées à 44,9% : elles sont attribuées au colmatage successif en UF et ED et au transfert de fluide entre les deux étapes. Pour y remédier, les auteurs préconisent de remplacer l'ED par une étape de diafiltration qu'ils effectuent sur le pilote UF. Le volume d'eau utilisé est de 285 l pour 95 l de lactosérum concentré. Aucune évaluation du coût du procédé n'est proposée mais les quantités d'eau semblent élevées et la sélectivité recherchée n'est pas atteinte dans tous les cas.

En 1995, Stack [79] et al. mettent au point un procédé de fractionnement basé sur une succession de traitements thermiques permettant la cristallisation du lactose et l'obtention de fractions enrichies, l'une en α -LA l'autre en β -LG. Les auteurs utilisent, dans ce cas, l'électrodialyse comme prétraitement pour abaisser la concentration en calcium de la solution. Comme le lactosérum doit être acidifié, ils proposent de coupler l'opération d'électrodialyse à un passage sur résines échangeuses d'ions : cela permet d'abaisser le pH et d'achever la réduction de concentration en calcium. Ce procédé est protégé par un brevet: le rôle du prétraitement par électrodialyse n'est pas précisé mais le procédé comporte un

grand nombre d'étapes où l'électrodialyse ne semble pas jouer un rôle clé.

Ces deux procédés montrent l'intérêt d'utiliser l'électrodialyse pour traiter le lactosérum au-delà d'une déminéralisation partielle non sélective. Mais, dans le premier cas, la séparation des protéines n'est pas satisfaisante et dans le second, l'ED n'est qu'un prétraitement.

En 1994, de Wit et al. [80] utilisent les résines échangeuses d'ions dans le même but d'obtenir des fractions enrichies en β -LG et α -LA. Un concentré de protéines de lactosérum est mis en contact avec une résine acide échangeuses de cations dans le but d'échanger les ions calcium et déstabiliser l' α -LA. En sortie, le pH est ajusté entre 4,3 et 4,8 et la solution chauffée entre 10 et 50°C. Une fraction précipitée contient au moins 60% d' α -LA et le surnageant au moins 90% de β -LG. Cette application étant protégée par un brevet, nous ne disposons pas de plus de détail. Toutefois, nous voyons que la sélectivité du procédé est bonne. De plus, le passage sur résine échangeuse d'ions est effectué pour abaisser la teneur en calcium. On peut supposer que les auteurs en connaissent le rôle, ou du moins le suspecte, sur la précipitation thermique de l' α -LA. Le procédé paraît pouvoir être mis en oeuvre industriellement mais l'utilisation des résines échangeuses d'ions sous entend leur régénération après chaque traitement et donc la production d'une grande quantité d'effluent.

Une autre manière d'obtenir de l' α -LA à partir de lactosérums qui a retenu notre attention, est sa précipitation thermique au point isoélectrique. Le principe du procédé a été établi par Pearce en 1983 [81] : il a confirmé que l' α -LA a une tendance à précipiter plus facilement dans des conditions spécifiques. Le pH doit être abaissé autour du point isoélectrique de la protéine et la température élevée autour de 60°C. Cette tendance est accrue quand la concentration en α -LA dans la solution augmente. Il a proposé un procédé pilote en 1987 [82] (figure II.8).

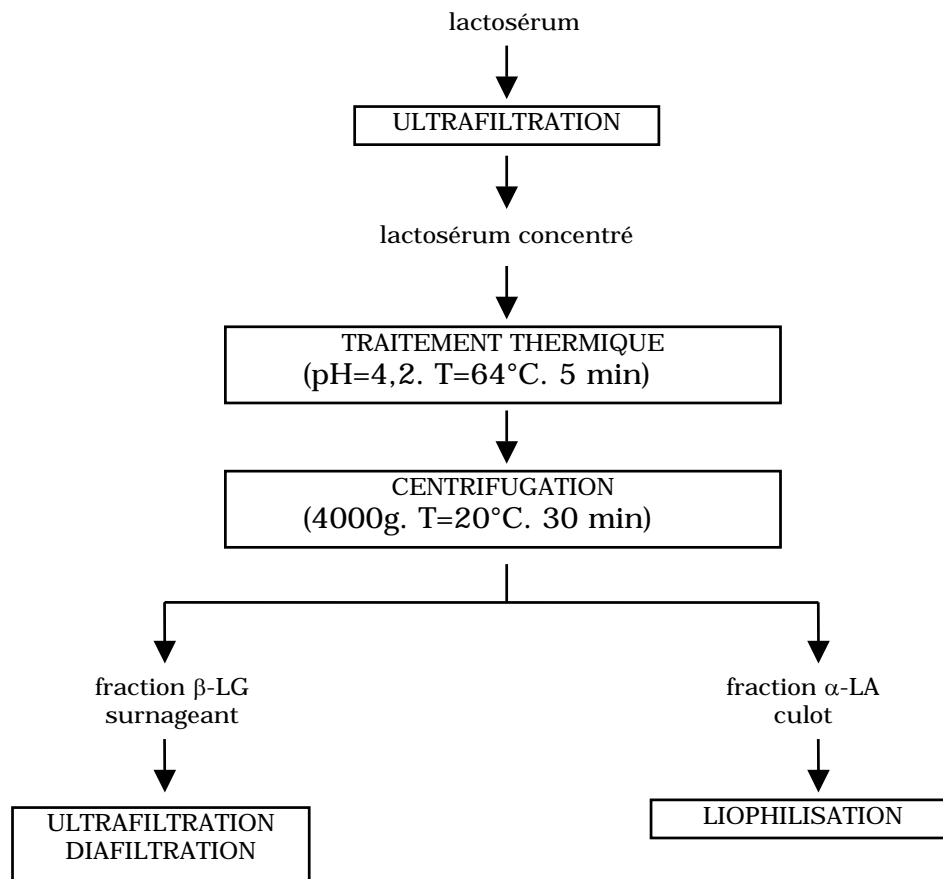


Figure II.8. Procédé de fractionnement mis au point par Pearce (1987)

En 1995, Bramaud et al. [76] proposent à leur tour un procédé basé sur les conclusions de Pearce puis Fauquant et al. qui en 1986 [83], avaient étudié la délipidation des lactosérums avant traitement [8].

Ils intègrent dans leur procédé leurs conclusions sur le rôle clé du calcium (que nous avons évoqué plus haut). Ils proposent l'ajout dans le milieu, de citrate de sodium sous la forme d'acide citrique. Cette opération permet à la fois de réduire la teneur en calcium, le citrate étant un séquestrant du calcium, et d'ajuster le pH au point isoélectrique (figure II.9). Cette méthode présente l'avantage de faire deux opérations en une seule, mais aussi l'inconvénient majeur d'apporter dans le milieu un produit chimique qu'il faudra par la suite éliminer. Le taux de précipitation obtenue est de 81% pour l' α -LA. La phase précipitée contient 87% de SAB et 74% d'IG et seulement 2% de β -LG : une dernière phase du procédé propose un gain en pureté en α -LA ou une élimination des Ig suivant l'utilisation ultérieure envisagée avec élimination des β -LG.

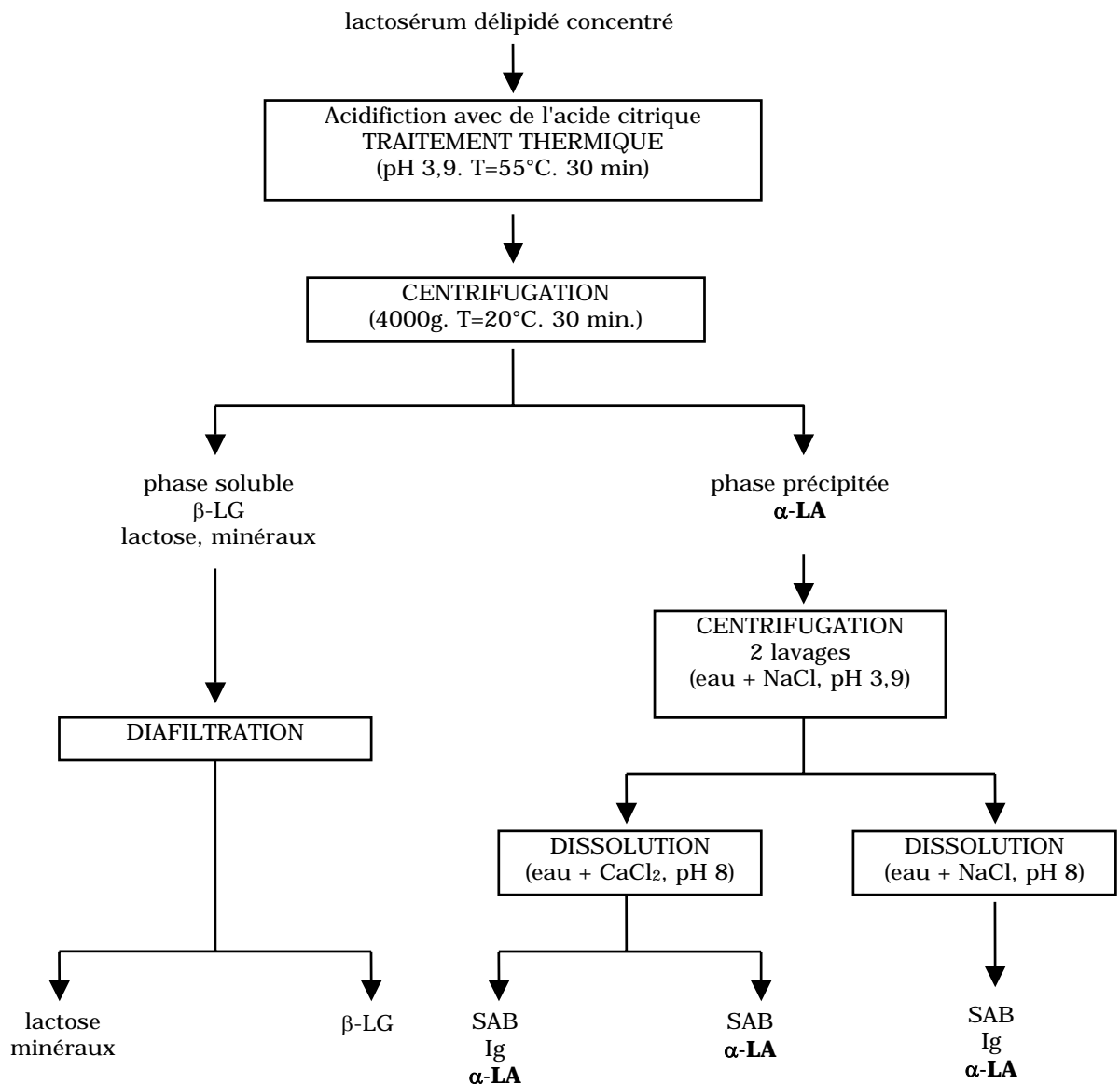


Figure II.9. Procédé de fractionnement mis au point par Bramaud et al. (1995)

II.4.4. Discussion

L' α -LA présente des propriétés fonctionnelles et nutritionnelles qui lui confèrent une valeur ajoutée intéressante. Son obtention, à partir d'un lactosérum donne lieu à plusieurs types de procédés. D'un côté, ceux utilisant l'électrodialyse sont peu sélectifs ou intègrent une étape d'électrodialyse sans que celle-ci soit fondamentale pour le procédé. De l'autre, la précipitation thermique au point isoélectrique de l' α -LA optimisée par Bramaud, nécessite l'abaissement de la concentration en calcium. Il y a emploi d'additif chimique. Cette option n'est pas satisfaisante dans l'objectif de concevoir des techniques plus propres.

III. CONCLUSION

La technique d'électrodialyse, son principe, ses variantes et ses limites ainsi que les phénomènes de transport électromembranaires sont connus et largement exposés dans la bibliographie. Par contre, nous avons vu que lors de son utilisation, en particulier pour le traitement des lactosérums, les performances de la technique sont évaluées par la faisabilité, l'efficacité globale de déminéralisation et le rendement énergétique. Ceci permet la validation du procédé appliqué au fluide considéré mais la transposition vers un autre fluide ou vers un autre procédé est difficile. Par ailleurs, la valorisation de l' α -LA en utilisant l'électrodialyse a été envisagée mais les résultats sont peu probants. Par contre, la précipitation thermique au point isoélectrique de la protéine a fait l'objet de plusieurs études aboutissant à l'optimisation du procédé avec l'intégration du rôle du calcium dans le mécanisme de précipitation. La méthode utilisée pour éliminer le calcium est malheureusement génératrice d'un effluent, ce qui n'est pas compatible avec les orientations législatives "zéro déchet".

Ce constat a dirigé les travaux qui constituent la suite de ce mémoire.

Dans un premier temps, nous allons nous attacher à l'étude de l'opération d'électrodialyse en terme de cinétique de déminéralisation. Nous souhaitons évaluer les interférences entre ions mais aussi entre ions et composés non ioniques présents dans le milieu et en déduire un modèle qui sera utilisable quel que soit le fluide considéré.

Puis, afin de donner une application concrète à nos travaux, nous utiliserons l'électrodialyse pour abaisser la concentration en calcium libre d'un lactosérum et utiliserons le fluide obtenu pour la précipitation thermique sélective de l' α -LA à son point isoélectrique. Nous évaluerons les performances de ce nouveau procédé qui prend en compte les exigences accrues sur la protection de l'environnement par la limitation des rejets polluants.

Au préalable, nous allons présenter le matériel utilisé et étudier quelques paramètres opérationnels de l'électrodialyse nécessaires à la conduite de l'étude.

CHAPITRE III

Matériels et méthodes

I. MATIERES PREMIERES

Les solutions étudiées, synthétiques ou réelles auront une composition ionique en sodium, calcium et potassium contrôlée voisine de la composition habituellement constatée dans un lactosérum de fromagerie (tableau III.1). Si ces concentrations ne sont pas atteintes lors de la reconstitution des lactosérums et des concentrés de protéines, elles seront artificiellement ajustées de manière à atteindre au moins ces concentrations.

Sodium	$9 \cdot 10^{-3}$ mol/l
Calcium	$2 \cdot 10^{-2}$ mol/l
Potassium	$2 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tableau III.1. Composition moyenne en cations d'un lactosérum brut.
(Source : EURIAL, France)

I.1. SOLUTIONS SYNTHETIQUES

Les produits chimiques utilisés sont fournis par OSI-FISHER pris dans la gamme "produits pour l'analyse" d'une pureté supérieure à 99%. L'ensemble des types de solutions utilisés est présenté dans le tableau ci-dessous (tableau III.2).

Un type de solution fixe la composition de la solution en terme de nombre de composés et d'espèces ioniques présents en solution et leurs concentrations respectives. Les expériences menées avec chaque type de solution donnent lieu aux calculs de valeurs moyennes qui sont utilisées pour l'exploitation des résultats. Cette démarche nous a permis de vérifier la reproductibilité des expériences.

Composés	Type de solution					
	TYPE I	TYPE II	TYPE III	TYPE IV	TYPE V	TYPE VI
Na ⁺ (mol/l)	$3 \cdot 10^{-2}$		$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Ca ⁺⁺ (mol/l)	0	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
K ⁺ (mol/l)	0		0	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Cl ⁻ (mol/l)	$3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
Lactose (g/l)	0		0	0	50	50
SAB (g/l)	0		0	0	0	5

Tableau III.2. Type de solutions synthétiques utilisées pour l'étude.

La composition des solutions synthétiques a été définie pour pouvoir étudier leur cinétique de déminéralisation par électrodialyse, avec le pilote dont nous

Chapitre III

disposons. Les compositions ioniques sont identiques à celles attendues dans le fluide réel afin de pouvoir faire des comparaisons.

I.2. SUBSTRATS : LACTOSERUM ET CONCENTRE DE PROTEINES DE LACTOSERUM

Nous avons vu que le fluide d'étude choisi est le lactosérum. Pour des raisons pratiques (volume, facilité de transport) les solutions de lactosérum doux et de concentré de protéines de lactosérum sont reconstituées à partir de poudres fournies par la société EURIAL (Herbignac, France).

La composition des fluides (tableau III.3) est le résultat des données du fournisseur associées à des analyses complémentaires réalisées au laboratoire sur des solutions contenant 100g de poudre par litre de solution. Le lactosérum reconstitué présente des teneurs plus élevées en protéines totales (+3%), en minéraux (+2%) et moins élevées en matières grasses (-0,5%) qu'un lactosérum frais. Ceci peut être dû au séchage lors de la mise sous forme de poudre.

Composants (g/100g de poudre)	Lactosérum doux (LD) reconstitué	Concentré de protéines (CPL) reconstitué
Extrait sec	95,5	95
Protéines totales	11,5	85
Minéraux	6,9	3
Lactose	74	3,8
Matières grasses	1,5	3
Na ⁺	0,51	0,18
Ca ⁺⁺	0,34	0,27
K ⁺	1,94	0,55

Tableau III.3. Composition des poudres.

La poudre de lactosérum doux est obtenue par atomisation de lactosérums doux de caséinerie. La poudre de concentré de protéines est obtenue par atomisation d'un concentré protéique contenant 80% de protéines sériques, lui-même obtenu par ultrafiltration de lactosérum doux de caséinerie. La faible teneur en minéraux du concentré de protéines provient de la perte engendrée lors de l'étape d'ultrafiltration effectuée pour obtenir la concentration du lactosérum. A

Chapitre III

partir de ces poudres, nous reconstituons des solutions de lactosérum doux (LD) et de concentré de protéines de lactosérum (CPL) contenant des quantités croissantes d' α -LA. (tableau III.4).

	Type de poudre/ concentration totale	$[\alpha\text{-LA}]_i$		$[\text{Ca}^{2+}]_i$
		(g/l)	(mol/l)	(mol/l)
Type A (la.04)	LD/52.1	0,15	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$10,4 \cdot 10^{-3}$
Type B (la.07)	LD/130.3	1,01	$7,11 \cdot 10^{-5}$	$11,9 \cdot 10^{-3}$
Type C (la.08)	CPL/28.5	1,35	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$
Type D (la.10)	CPL/52.5	2,55	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.4. Composition des solutions de lactosérums et de concentré de protéines utilisées pour l'étude cinétique.

II. LE PILOTE D'ELECTRODIALYSE

II.1. DESCRIPTION

L'électrodialyseur utilisé est un pilote de laboratoire EURODIA modèle EUR2D-5 à 5 circuits : 2 circuits "concentré", 2 circuits "dilué" et un circuit "électrolyte". Il est équipé de 5 réservoirs de 2,5 litres permettant un fonctionnement en mode discontinu avec recyclage. La circulation des fluides est assurée par 5 pompes magnétiques IWAKI modèle MD-30RX de capacité maximale 1000l/h. La mesure des débits se fait au moyen de rotamètres GEMO.

Les membranes utilisées, au nombre total de $n=22$, sont de marque NEOSEPTA-TOKUYAMA SODA, modèle AMXsb pour les membranes anioniques au nombre de $n_a=10$ et CMXsb pour les membranes cationiques au nombre de $n_c=12$ (10 dans l'empilement et 2 au contact du compartiment d'électrode).

La surface active de chaque membrane est 2 dm^2 et est notée "a". Donc la surface totale de membrane de notre empilement est notée « A » et est de 44 dm^2 .

Entre chaque membrane, un cadre séparateur constitué d'un joint et d'un séparateur-distributeur permet l'écoulement des fluides. L'ensemble constitué par:

- une membrane cationique,
- un cadre séparateur,
- une membrane anionique,
- un cadre séparateur,

délimite deux compartiments, un "dilué" et un "concentré". Cette paire de compartiments représente le motif élémentaire d'électrodialyse et est appelée

Chapitre III

"cellule". C'est la succession de ces cellules qui forme l'empilement membranaire. Aux extrémités de l'empilement sont placées les électrodes : l'anode est en INOX Sus.316 et la cathode en Titane platiné. Le tout est maintenu par deux plaques de serrage en inox.

L'alimentation électrique est assurée par une alimentation stabilisée Micronics Systems type SKA 60-10 équipée d'un limiteur de courant à caractéristique rectangulaire qui permet son utilisation, soit en générateur de courant, soit en générateur de tension. Le mode d'utilisation est visualisé par une diode. Le réglage tension/courant se fait à l'aide d'un potentiomètre 10 tours et la lecture par affichage numérique. La précision n'étant pas suffisante nous avons équipé le circuit d'un multimètre METRIX ASYC II-MX 53 à affichage numérique.

Le suivi instantané des déminéralisations s'effectue par le contrôle de la conductivité globale dans le "dilué" avec un conductimètre à microprocesseur WTW LF 320 équipé d'une cellule de conductivité TETRACON 325. Il faut établir une corrélation empirique entre conductivité totale et concentration ionique totale pour pouvoir arrêter les déminéralisations : cette corrélation sera établie lors de la détermination des courants limites (cf.II.4).

II.2. PARAMETRES EXPERIMENTAUX

II.2.1. Mode de conduite

II.2.1.1. Mode «déminéralisations» (DEMIN)

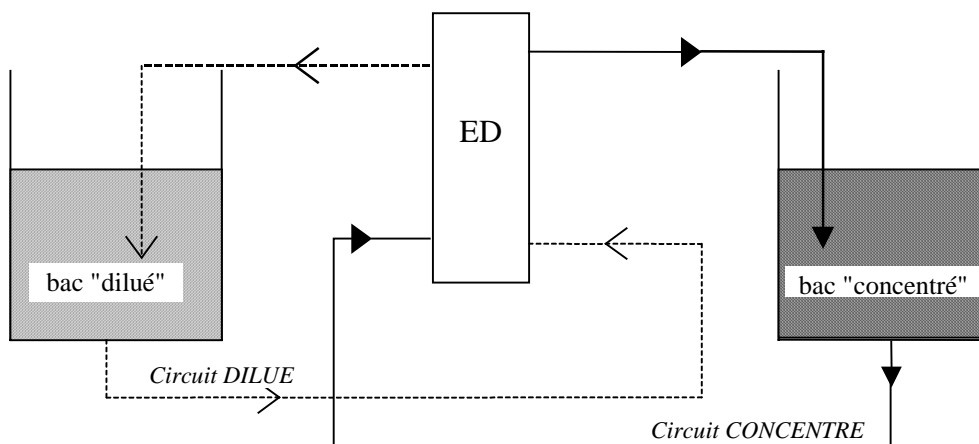


Figure III.1. Fonctionnement en mode «déminéralisation».

Pour effectuer les déminéralisations le pilote fonctionne en mode discontinu avec recyclage. Les circuits "dilué" et "concentré" sont indépendants et le contact entre les solutions ne se fait que dans l'empilement par l'intermédiaire des

Chapitre III

membranes. La circulation des fluides est maintenue jusqu'à obtention du taux de déminéralisation du fluide à traiter. (figure III.1).

II.2.1.2. Mode «détermination des courants limites» (CL)

Pour effectuer la détermination des courants limites, il est nécessaire de maintenir la solution de référence à concentration constante car la valeur du courant limite dépend de la concentration (cf. Chapitre II).

L'installation est modifiée de manière à recycler le contenu ionique du "concentré dans le "dilué" : le contenu des deux bacs est identique. La détermination du courant limite peut s'effectuer pour une solution donnée à concentration constante (figure III.2).

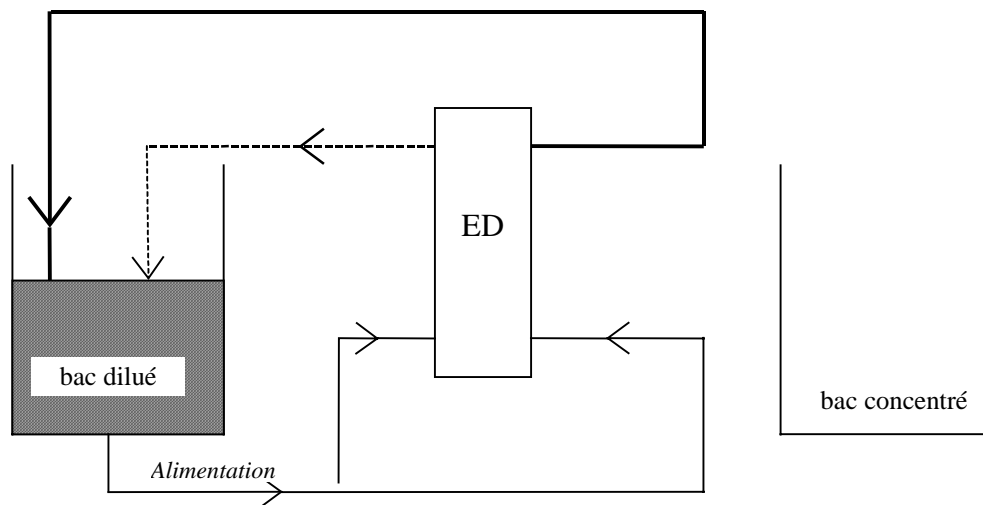


Figure III.2. Fonctionnement en mode «détermination des courants limites».

II.2.2. Paramètres de fonctionnement (tableau III.5)

		Compartiment "dilué"	Compartiment "concentré"	Compartiment "électrode" *
Volume de solution		2l	2l	3l
Débit de circulation des fluides		180l/h	300l/h	180l/h
S O L U T I O N S	mode CL	Solution de concentration connue constante dont on veut connaître la valeur de i_{lim}		NaCl de conductivité $\chi=20$ mS/cm
	mode DEMIN	Solution à traiter de conductivité $\chi_{d,i}$	NaCl de conductivité $\chi_{c,i} = \chi_{d,i}$	

* Le compartiment "électrodes" est équipé d'un système de bullage d'azote pour entraîner via une hotte d'aspiration les dégagements de chlore gazeux produits aux électrodes.

Tableau III.5. Paramètres de fonctionnement

Chapitre III

$\chi_{d,i}$ est la conductivité initiale de la solution contenue dans le bac "dilué" et $\chi_{c,i}$ la conductivité initiale de la solution contenue dans le bac "concentré"

II.2.3. Régulation thermique du pilote

Les expériences de déminéralisation doivent être conduites dans des conditions de températures voisines de la température ambiante (entre 19 et 21°C) et la température doit rester constante d'un bout à l'autre de l'expérience (à un degré près). Or, un réchauffement des solutions est constaté lors de la mise en route des pompes magnétiques assurant la circulation des fluides dans le pilote. Ces pompes fournies par le constructeur de l'électrodialyseur ne sont pas prévues pour fonctionner dans la gamme de débit qu'il leur est imposé. La première solution aurait pu être de modifier le système en changeant les pompes mais cette opération n'était pas envisageable dans un délai court.

Aussi, nous avons opté pour une régulation externe de température. Pour cela, nous avons équipé le pilote d'un réservoir contenant un mélange eau-éthylène glycol. La régulation thermique à la température de 20°C (à un degré près) est assurée par un cryothermostat équipé d'une sonde de température.

II.3. L'EMPILEMENT MEMBRANAIRE : NETTOYAGE ET RINÇAGE

II.3.1. Séquence de nettoyage "constructeur"

L'empilement membranaire doit être nettoyé et rincé chaque fois que les performances de la déminéralisation sont altérées (suspicion de colmatage) et aussi après chaque cycle de déminéralisation pour rétablir les conditions initiales avant de traiter un fluide nouveau.

Pour ce nettoyage, le fournisseur préconise la circulation alternée de solutions diluées acide et basique, précédée et suivie d'un rinçage à l'eau. La séquence de nettoyage doit se terminer par le passage d'une solution acide suivie d'un rinçage à l'eau (tableau III.6).

Solutions	Concentrations (g/l)
Acide Chlorhydrique	4
Eau	/
Soude	4
Eau	/
Acide Chlorhydrique	4
Eau	/

Tableau III.6. Séquence nettoyage "constructeur"

Chapitre III

Lors de l'application de cette séquence avant l'utilisation de solutions faiblement concentrées en espèces ioniques, nous constatons une chute du pH de la solution à traiter au contact de l'empilement. Comme la concentration en espèces ioniques est faible ($\sim 1 \cdot 10^{-1}$ mol/l) et le pH proche de la neutralité, un apport même faible de protons ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) entraîne une importante variation du pH des solutions.

II.3.2. Mise au point d'une séquence de nettoyage adaptée aux solutions faiblement minéralisées

II.3.2.1. Constat et discussion

Nous souhaitons résoudre le problème de variation du pH des solutions introduites dans les circuits du pilote d'électrodialyse après un nettoyage. Pour cela, nous introduisons dans chaque circuit, «dilué», «concentré» et «électrode», un volume v de 2 litres d'eau. Nous faisons circuler le liquide à l'aide des pompes sans appliquer de tension aux bornes de l'empilement et nous effectuons un relevé de pH dans chaque compartiment de manière à suivre son évolution au cours du temps. (figure III.3).

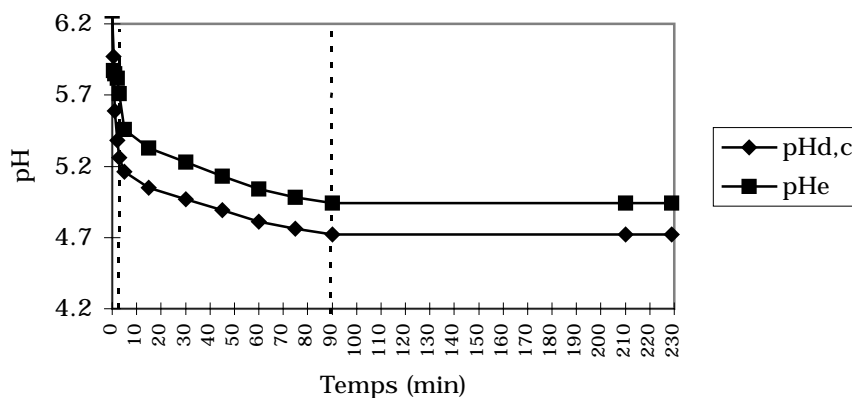


Figure III.3. Evolution du pH d'une solution introduite dans le pilote d'électrodialyse après un nettoyage "constructeur".

pH_{d,c} représente le pH dans les compartiments «dilué» et «concentré» et pH_e le pH du compartiment «électrode».

La courbe peut être divisée en 3 parties :

a) Décroissance rapide du pH pendant 3 minutes. Cette durée correspond à la mise en eau de l'installation et au rinçage du circuit avec un débit $Q=180$ l/h. En effet, le volume de l'empilement est $V_{emp}=0,18$ l et le volume total (empilement +

Chapitre III

circuit hydraulique) est $V_T=9$ l. Donc, le volume mort est $V_m=8,82$ l. Si on note τ , le temps de remplissage du circuit hydraulique tel que :

$$\tau = \frac{V_m}{Q} \quad (\text{III.1})$$

on obtient : $\tau=2'56''$.

b) Décroissance linéaire du pH : ceci peut correspondre au transfert de protons de la membrane vers la solution de manière à équilibrer les concentrations entre membrane et solution.

Le flux de diffusion des protons entre membrane et solution s'écrit :

$$J_H = k \cdot \bar{C}_H \quad (\text{III.2})$$

où k est la constante de transfert, \bar{C}_H , la concentration en H^+ dans la membrane. On pose :

$$\bar{C}_H = \gamma \cdot C_H \quad (\text{III.3})$$

où γ est le coefficient de partage entre membrane et solution et C_H la concentration en protons dans la solution (cf. Chapitre IV).

Puis, on pose :

$$K = k \cdot \gamma \quad (\text{III.4})$$

Par ailleurs, J_H , représente le nombre de mole de H^+ , N_H , qui disparaissent de la membrane au cours du temps tel que :

$$J_H = -\frac{dN_H}{dt} = -V \cdot \frac{dC_H}{dt} \quad (\text{III.5})$$

avec V , le volume de la solution.

En substituant (III.3) dans (III.2) et en égalant (III.2) et (III.5) on obtient :

$$\frac{dC_H}{dt} = -\frac{K}{V} \cdot dt \quad (\text{III.6})$$

En intégrant, on a :

$$\ln \frac{C_H}{C_{0,H}} = -\frac{K}{V} (t - t_0) \quad (\text{III.7})$$

où K est la constante apparente de transfert de H^+ de la membrane vers la solution, obtenue expérimentalement par la pente de la droite $pH = f(t)$.

c) Au-delà de 90 minutes, le pH se stabilise. Les concentrations en H^+ dans la membrane et dans la solution sont en équilibre. Au cours d'un nouveau rinçage l'évolution du pH au cours du temps est la même. La variation de pH est de plus en

Chapitre III

plus faible puisque peu à peu la membrane relargue l'excédant de protons vers les solutions successives.

Etant donné que le système fonctionne en mode discontinu avec recyclage, plusieurs rinçages successifs, simulant une circulation d'eau en continu, sont nécessaires pour obtenir une variation de pH de plus en plus faible (figure III.4). Le pH tend vers une valeur limite inférieure de ½ point au pH de l'eau de rinçage.

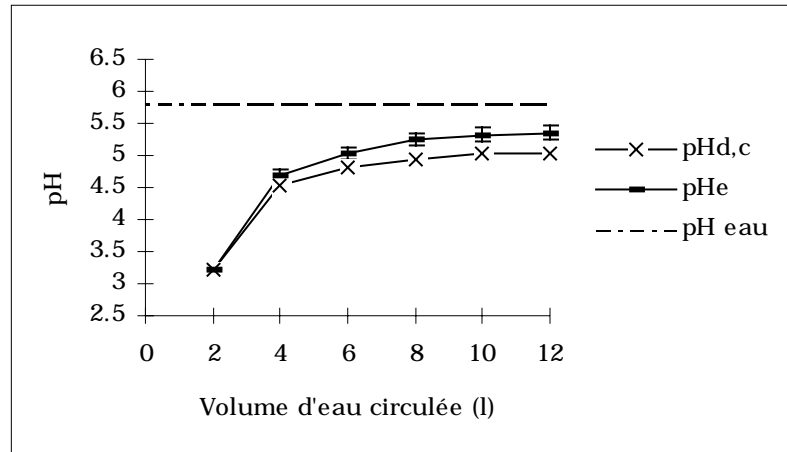


Figure III.4. Evolution du pH de stabilisation avec le volume d'eau circulé.

Une fois le pH limite atteint, la membrane conserve le nombre de moles de protons nécessaire pour assurer sa neutralité électrique. Lors de la mise en contact des membranes avec la solution ionique à traiter, des échanges, dus à l'affinité plus ou moins grande des ions avec la membrane, ont lieu et une nouvelle variation de pH est constatée.

Pour évaluer les échanges qui peuvent avoir lieu entre membrane et solution lors de la mise en contact d'une solution ionique avec l'empilement membranaire nettoyé et rincé, nous avons calculé une capacité d'échange empirique des

membranes cationiques C_{emp}^{MEC} qui sont sous forme «proton» à ce stade.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Solution	Concentration (mol/l)	Volume (l)
NaCl	0,1	4

La circulation de la solution pendant une durée de 5 minutes dans l'empilement donne le bilan matière suivant :

Quantité de H^+ passée en solution : $\Delta C_H = 38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Quantité de Na^+ disparue de la solution : $\Delta Na = 42 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Il y a échange entre les deux cations.

Le nombre de moles total pris par les membranes cationiques est :

Chapitre III

$$\Delta N_{Na}=4.\Delta C_{Na}=0,168 \text{ moles.}$$

La surface totale de membrane cationique de notre empilement est :

$$S_c=10*a=0,2m^2 \quad (III.8)$$

La capacité d'échange empirique est donc :

$$C_{emp}^{MEC^*} = \frac{\Delta N_{Na}}{S_c} = 0.84 \text{ mol/m}^2 \quad (III.9)$$

* cette capacité empirique est calculée pour un ion monovalent. Chaque mole portant une charge, cela équivaut à une capacité de 0,84 équivalents par mètre carré.

Lorsque les membranes sont sous forme "proton" elles peuvent donc relarguer 0,84 équivalent par m² de membrane, soit 0,168 équivalent pour notre empilement.

Les solutions utilisées ont un pH autour de la neutralité, au voisinage de pH=6, soit une concentration en protons de 10⁻⁶mol/l.

L'introduction d'environ 10⁻² mol/l de protons abaisse le pH autour de 2. Avec une solution de NaCl à 0,1 mol/l, 3 rinçages ont été nécessaires pour qu'il n'y ait plus de variation de pH lors de la circulation de la solution au contact de l'empilement (figure III.5).

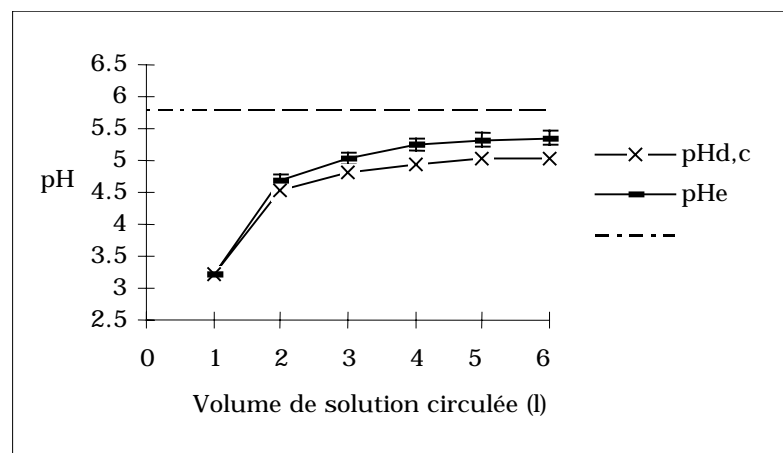


Figure III.5. Evolution du pH de stabilisation avec le volume de solution NaCl à 0,1 mol/l circulé.

II.3.2.2. Procédure de nettoyage-rinçage mise au point

Nous avons donc mis en place une nouvelle procédure qui assure dans un premier temps un nettoyage efficace dans les conditions préconisées par le fournisseur. Ce nettoyage est suivi d'abord d'une série de rinçages à l'eau pour permettre de laver les canalisations et aux membranes de «relarguer» l'excès de protons. Puis, nous effectuons un rinçage-équilibre avec des solutions de composition identique à celle que l'on veut traiter par électrodialyse : cette étape, comme son nom l'indique, permet d'équilibrer les membranes avec les espèces

Chapitre III

ioniques contenues dans la solution. Ainsi, la solution à déminéraliser ne subit plus de variation de pH lors de son introduction dans l'empilement.

La procédure établie (tableau III.7) est appliquée entre chaque série d'expériences (à chaque changement de type de solution) pour assurer des conditions opératoires identiques et prévenir un éventuel colmatage des membranes.

PHASE I : NETTOYAGE

Solution	Volume (l/bac)	Concentration (g/l)	Temps de circulation (min)
HCl	2	4	10
Eau	2	/	5
NaOH	2	4	10
Eau	2	/	5
HCl	2	4	10

PHASE II : RINCAGE

Solution	Volume (l/bac)	Temps de circulation (min)	Nombre de rinçages
Eau	2	5	5

PHASE III : EQUILIBRAGE MEMBRANE-SOLUTION

Solution	Volume (l/bac)	Temps de circulation (min)	Nombre de rinçages
Fluide à déminéraliser	2	5	3

Tableau III.7. Procédure de nettoyage-rinçage spécifique à l'utilisation de l'empilement avec des solutions de concentrations ioniques faibles.

II. 4. DETERMINATION DES COURANTS LIMITES

II.4.1. Méthode

Nous avons vu que (cf.chap.2), il existe une valeur limite de densité de courant, i_{lim} à ne pas dépasser au cours d'une électrodialyse sous peine d'endommager irréversiblement l'empilement. Cette valeur dépend de la composition ionique de la solution et de sa concentration (II.18).

La détermination des densités de courant limite est obtenue expérimentalement par la méthode décrite par Cowan et Brown. Elle consiste à tracer la courbe $U/I=f(1/I)$ à partir d'un relevé de la valeur de l'intensité I qui traverse l'empilement lorsque l'on augmente graduellement la tension U appliquée aux bornes de l'empilement de 0 à 40V. La courbe présente un minimum, appelé

Chapitre III

point de polarisation P, déterminé par le tracé des tangentes aux deux portions de la courbe (figure III.6). Le tracé des tangentes introduit une incertitude de mesure sur la valeur de I_{lim} de 4% : en effet, pour déterminer le point de polarisation, il faut tracer un faisceau de tangente à la courbe. Plusieurs valeurs de I_{lim} sont obtenues :

$$I_{lim,moy} = \frac{\sum I_{lim}}{n} \quad (III.10)$$

L'incertitude est calculée comme l'écart à la moyenne en pourcentage soit 4%.

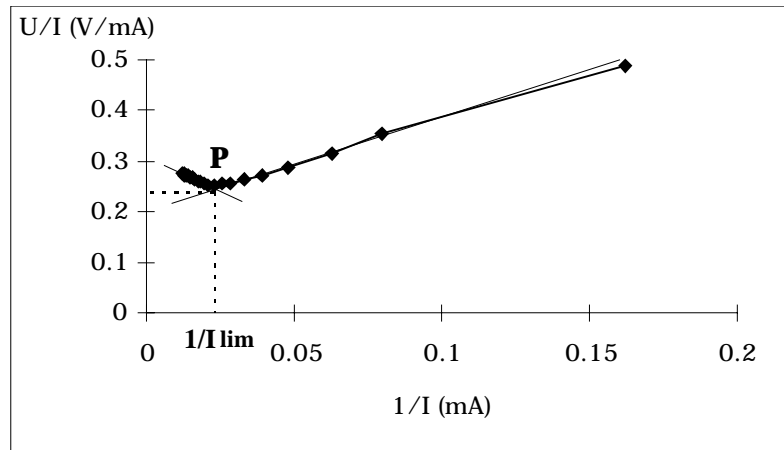


Figure III.6. Application de la méthode de Cowan et Brown pour la détermination des densités de courant limite.

La valeur de la densité de courant limite i_{lim} tel que :

$$i_{lim} (A.m^{-2}) = \frac{I_{lim}}{a} \quad (III.11)$$

où a est l'aire d'une membrane exprimée en m^2 et I_{lim} le courant limite exprimé en ampères.

II.4.2. Conditions opératoires

Nous avons choisi de travailler uniquement avec des solutions aqueuses, contenant au maximum deux cations différents pour un même contre-ion. En effet, la méthode de détermination demande, d'une part, d'augmenter la tension appliquée aux bornes de l'empilement au-delà des limites préconisées par le constructeur de 1,5V par cellule. On redoute que dans de telles conditions, la matière organique et en particulier les protéines du lactosérum, subissent localement des grandes variations de température ou de pH qui provoqueraient leur dénaturation et la brûlure des membranes. Aussi, nous avons préféré opérer seulement en milieu aqueux. De plus, seul la concentration ionique doit jouer sur la valeur du courant limite. D'autre part, au-delà d'un mélange binaire il nous semblait difficile d'attribuer l'influence de l'un ou l'autre des cations sur la valeur de la densité de courant limite.

Chapitre III

La densité de courant limite est déterminée à concentration constante en opérant avec le montage expérimental décrit plus haut (figure III.3) sachant que sa valeur dépend directement de la concentration ionique. Le contrôle s'effectue par le suivi en continu de la conductivité et du pH de la solution tout au long de l'expérience de détermination du courant limite.

Les déminéralisations seront conduites jusqu'à atteindre une concentration ionique totale dans le milieu (synthétique ou réel) d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Aussi, nous déterminons les valeurs des densités de courant limite dans cette gamme de concentration pour NaCl seul, CaCl_2 seul et un mélange binaire NaCl/ CaCl_2 afin de préciser l'influence de l'un et l'autre des cations sur la valeur de la densité de courant limite.

Une fois ces valeurs connues, nous proposerons une valeur de tension de travail U_T constante à laquelle nous effectuerons toutes les déminéralisations. Ce choix a été fait de manière à ne jamais dépasser les valeurs limites de notre installation. En effet, en opérant à tension constante, à mesure que la déminéralisation a lieu, la résistance de l'empilement augmente, donc le courant diminue ($U=R \cdot I$) et ne peut pas aller au-delà du courant limite. Comme le préconise le constructeur, U_T sera inférieure à la valeur de tension limite U_{lim} la plus faible (celle déterminée pour la plus faible concentration ionique en solution) tel que :

$$U_T = 0,8 U_{lim}. \quad (\text{III.12})$$

II.4.3. Résultats

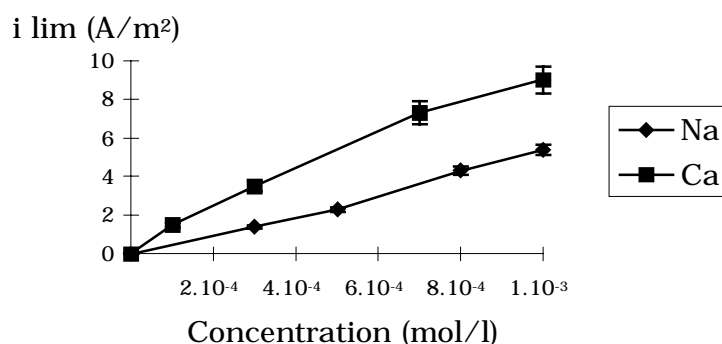


Figure III.7. Variation de i_{lim} en fonction de la concentration en cations.

La valeur de la densité de courant limite décroît proportionnellement avec la concentration (figure III.7) : pour notre pilote, la limite de détection se situe à une concentration de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. En deçà, le point de polarisation ne peut pas être déterminé expérimentalement à cause d'une instabilité de la tension délivrée aux bornes de l'empilement entre 0 et 5 volts.

Chapitre III

L'influence de l'ajout de calcium dans une solution de NaCl est testée en déterminant la densité de courant limite pour une solution contenant différentes proportions de sodium et de calcium pour une concentration globale choisie égale à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (tableau III.8).

	[NaCl]		[CaCl ₂]	
	(mol/l)	%	(mol/l)	%
Solution 1	$5 \cdot 10^{-4}$	100	0	0
Solution 2	$3,75 \cdot 10^{-4}$	75	$1,25 \cdot 10^{-4}$	25
Solution 3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	50	$2,5 \cdot 10^{-4}$	50
Solution 4	$1,25 \cdot 10^{-4}$	25	$3,75 \cdot 10^{-4}$	75
Solution 5	0	0	$5 \cdot 10^{-4}$	100

Tableau III.8. Composition des solutions Na/Ca.

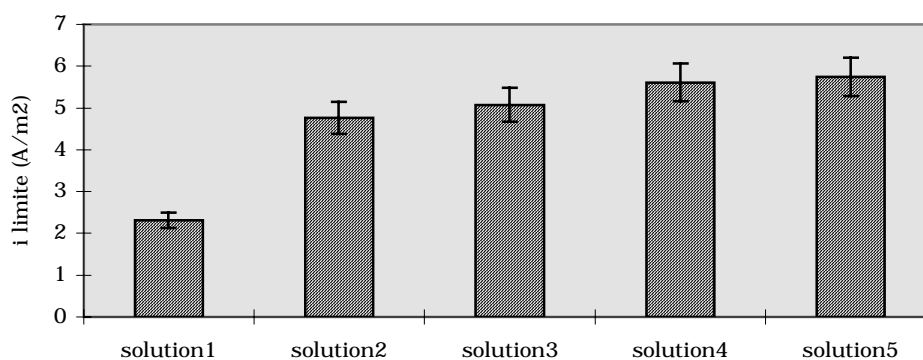


Figure III.8. Variation de la densité de courant limite en fonction de la proportion Na/Ca.

L'ajout de 25% de calcium double la valeur du courant limite pour une même concentration globale. Les variations suivantes se situent dans l'incertitude de mesure de la densité de courant due à la méthode de détermination. Les densités de courant limite ainsi déterminées permettent de connaître la valeur de la tension limite correspondante et la tension de travail correspondante (figure III.8).

Suite à cette étude, nous retenons la valeur de i_{lim} pour une concentration globale en solution de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, la tension limite U_{lim} et nous fixons ainsi la différence de potentiel constante, U_T , que nous utiliserons pour l'ensemble des expériences d'électrodialyse (tableau III.9).

$i_{lim}=5,5$ A/m ²	$U_{lim}=12,5$ V	$U_T=10$ V
--------------------------------	------------------	------------

Tableau III.9. Valeurs limites en courant et tension pour notre empilement.

Chapitre III

II.5. CONDUITE ET LIMITE DE DEMINERALISATION

La déminéralisation est réalisée en mode discontinu avec recyclage par application d'une tension constante U_T jusqu'à ce que la concentration ionique totale atteigne $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Des prélèvements d'échantillon sont faits périodiquement dans le milieu pour connaître le contenu ionique et l'avancement de la déminéralisation en vue de l'étude cinétique.

Mais, l'analyse de ces échantillons ne peut pas être réalisée en continu (cf.III.1) et simultanément car l'appareil n'est pas sur place. Les échantillons sont congelés, stockés et analysés par campagne.

Pourtant, la tension de travail est établie pour une concentration limite de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$: il est impératif de ne pas aller en deçà de cette concentration au cours des expériences.

Pour suivre en continu la déminéralisation, nous disposons de la mesure de la conductivité totale du «dilué» ; nous avons donc établi une relation empirique entre concentration ionique et conductivité totale.

La conductivité d'un échantillon de concentration totale de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ varie entre 30 et $50 \mu\text{s/cm}$ suivant les proportions en sodium, calcium et potassium.

La limite de déminéralisation, pour notre empilement, avec les conditions de tension fixées est donc, en terme de conductivité : $50 \mu\text{s/cm}$. Les déminéralisations seront stoppées dès que cette valeur sera atteinte.

II.6. ÉTABLISSEMENT DU BILAN MATIERE AU COURS D'UNE DEMINERALISATION

Pour s'assurer du bon déroulement des déminéralisations, lors de chaque expérimentation, un bilan ionique est effectué ainsi qu'une évaluation du rendement électrique.

$$\text{Posons :} \quad n_i = C_i \cdot V \quad (\text{III.13})$$

Avec n_i , le nombre de moles de l'ion i et C_i sa concentration en mole/l, V étant le volume de la solution considérée.

Le bilan ionique global s'écrit :

$$n_{d,d} + n_{d,e} = n_{c,a} + \text{pertes} \quad (\text{III.14})$$

$n_{d,d}$ est le nombre de moles total d'ions disparues du dilué, $n_{d,e}$ le nombre de moles total d'ions disparus du compartiment électrode et $n_{c,a}$ le nombre de moles total d'ions apparus dans le concentré.

Chapitre III

Ils sont calculés, pour chaque ion i présent dans le milieu, par la somme des différences entre le nombre de moles d'ion i présent initialement, $n_{i,i}$ et le nombre de mole de l'ion i restant après la déminéralisation, $n_{i,f}$.

On a :

$$\text{- pour le dilué :} \quad n_{d,d} = \sum_i (n_{i,i} - n_{i,f})_d \quad (\text{III.15})$$

$$\text{- pour les électrodes :} \quad n_{d,e} = \sum_i (n_{i,i} - n_{i,f})_e \quad (\text{III.16})$$

$$\text{- pour le concentré :} \quad n_{c,a} = \sum_i (n_{i,i} - n_{i,f})_c \quad (\text{III.17})$$

Les nombres de mole de chacun des ions sont calculés à partir de la mesure des concentrations en solution en début et fin de déminéralisation par spectrométrie ICP (cf.III.2).

L'évaluation des incertitudes de mesure sur chaque prise d'échantillons et chaque analyse de concentration conduit à évaluer l'incertitude de mesure sur l'établissement du bilan à 10%.

L'expérience est validée chaque fois que les pertes au bilan sont inférieures à 10%.

III. METHODES ANALYTIQUES

III.1. ANALYSE DES CATIONS

L'analyse porte systématiquement sur le sodium, le calcium et le potassium qui sont les cations majoritaires d'un lactosérum et dont la teneur sera suivi tout au long de l'étude.

Leur concentration est déterminée à l'aide d'un spectromètre d'émission séquentiel à plasma. L'analyse par plasma à couplage inductif (ICP) est une méthode par laquelle les éléments à analyser sont introduits dans un plasma d'argon induit par hautes fréquences où règne une température de l'ordre de 8000K. L'échantillon, mis sous la forme d'un aérosol par un nébuliseur, est introduit dans le plasma par l'intermédiaire d'une «torche» où il est excité. Chaque élément présent produit alors un spectre caractéristique dont l'intensité lumineuse est directement proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon : ceci permet une analyse quantitative directe.

Cette technique présente le double intérêt d'avoir une limite de détection très faible (autour de 1.10^{-4} mol/l) et de s'affranchir de la plupart des interférences chimiques grâce à la température du plasma d'argon (8000K). Pour les échantillons prélevés dans le lactosérum ou le concentré de protéines, une dilution par 50 est nécessaire afin d'obtenir la précision de $\pm 1.10^{-4}$ mol/l souhaitée. L'appareil utilisé

Chapitre III

est de marque Jobin Yvon et appartient au Laboratoire de Génie Chimique de l'Université Paul Sabatier qui a réalisé les analyses.

III.2. ANALYSE DES ANIONS

Les ions chlorures, dont la concentration doit être connue pour la réalisation des bilans ioniques, sont analysés par chromatographie ionique. L'appareil DX 300 utilisé est de marque Dionex équipé d'une colonne AS12, d'un autosupprimeur électrochimique et d'un détecteur à conductivité ionique. Les analyses se font en mode isocratique avec comme éluant un mélange carbonate de sodium/bicarbonate de sodium (tableau III.10). Pour les échantillons de lactosérum, une défécation des protéines est réalisée par un ajout de 1ml de méthanol par ml d'échantillon (précaution préconisée par Dionex).

Composé	Concentration (mol/l)
Na ₂ CO ₃	2,7.10 ⁻³
NaHCO ₃	0,3.10 ⁻³

Tableau III.10. Composition de l'éluant utilisé en chromatographie ionique

III.3. ANALYSE DES PROTEINES

Les protéines sont analysées par chromatographie à perméation de gel équipée d'un détecteur UV. La colonne est une TSK G 3000 SW, l'éluant est un mélange tampon soude/hydrogénocarbonate de potassium (tableau III.11). Le débit de cet éluant est fixé à 0,3 ml/min et la longueur d'onde d'analyse des protéines à 280 nm.

Composé	Concentration (mol/l)
KH ₂ PO ₄	0,05
NaOH	0,02

Tableau III.11. Composition de l'éluant utilisé en chromatographie à perméation de gel

CHAPITRE IV

**Déminéralisation par électrodialyse
en présence d'un complexant :
expérience et modélisation**

I. DEMARCHE

I.1. OBJECTIF

L'étude qui nous est confiée a pour objet de rassembler des éléments d'évaluation sur la faisabilité du traitement d'effluents issus de l'industrie agro-alimentaire en utilisant la technique d'électrodialyse.

Dans un premier temps, une étude bibliographique nous a montré comment l'électrodialyse est utilisée industriellement depuis trente ans non seulement pour le dessalement des eaux mais aussi pour le traitement d'effluents par déminéralisation, par exemple sur les lactosérums. Les performances de l'opération sont toujours évaluées en terme de rendement énergétique, d'efficacité, de sélectivité et de taux de déminéralisation. L'amélioration de ces performances passe souvent par l'utilisation de membranes à propriétés spécifiques ou par l'optimisation des conditions opératoires.

Nous avons souhaité compléter les outils d'évaluation déjà existants par une étude de la cinétique de déminéralisation du milieu concerné par l'opération d'électrodialyse. Notre but est de fournir un outil permettant de comprendre et éventuellement de prévoir la cinétique de déminéralisation d'un milieu aqueux dilué contenant plusieurs espèces ioniques et d'autres composés pouvant intervenir sur la conduite de la déminéralisation.

Notre démarche comporte deux étapes. Dans un premier temps, nous chercherons à comprendre le transport ionique en phase aqueuse et l'effet des interactions éventuelles entre ions sur leur transport à travers les membranes lors d'une étape d'électrodialyse. Puis, nous utiliserons nos observations pour analyser la déminéralisation d'un effluent pris comme exemple, le lactosérum. Nous évaluerons l'influence du substrat sur la cinétique de déminéralisation.

I.2. CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES

Nous avons choisi de travailler sur des solutions aqueuses synthétiques (type I à IV) avant de passer à l'effluent réel pour contrôler au mieux tous les paramètres.

Les solutions synthétiques contiennent au plus trois espèces ioniques : le chlorure de sodium, NaCl, le chlorure de calcium, CaCl₂ et le chlorure de potassium, KCl. Na⁺, Ca²⁺ et K⁺ sont les trois cations majoritaires habituellement rencontrés dans un lactosérum. Les sels sont tous sous forme de chlorures pour simplifier l'étude, Cl⁻ étant aussi l'anion majoritaire dans les lactosérums. Nos travaux seront ainsi plus facilement transposables au milieu réel. L'étude de la cinétique de déminéralisation portera sur les cations. Si on le souhaite, elle pourra

être transposée aux anions.

Avant de passer à l'étude des lactosérums, nous introduirons un à un les principaux composés organiques qu'il contient pour évaluer leur effet. Nous ajouterons successivement du lactose puis des protéines aux solutions aqueuses (solutions type V et VI).

Enfin, nous suivrons la déminéralisation de lactosérums, notés LD, et de concentrés de protéines de lactosérums, notés CPL (solutions type A à D).

Nous avons décrit l'appareillage utilisé qui est un modèle standard de laboratoire qui n'a subi aucune modification. De même, les membranes sont de type "universel" et ne présentent aucune spécificité de structure ou propriétés. Les conditions opératoires pour les déminéralisations sont celles décrites dans le chapitre Matériels et Méthodes.

II. ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA DEMINERALISATION PAR ELECTRODIALYSE DE SOLUTIONS IONIQUES SYNTHETIQUES CONTENANT UN A TROIS CATIONS DISTINCTS

II.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le but est de réaliser la déminéralisation des solutions synthétiques jusqu'à épuisement du milieu ionique en tenant compte de la limite de déminéralisation précédemment déterminée.

Chaque type de solution a fait l'objet d'une série de quatre essais. Les résultats présentés sont des valeurs moyennes obtenues à partir des valeurs expérimentales au cours des quatre essais.

En fin de déminéralisation, lorsque la conductivité totale atteint la limite de déminéralisation fixée à $50\mu\text{S}/\text{cm}$, les concentrations finales en cations sont inférieures à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. A titre indicatif, le taux de déminéralisation, TD est calculé :

$$\text{TD} = \frac{N_{i,\text{tot}} - N_{f,\text{tot}}}{N_{i,\text{tot}}} * 100$$

où $N_{i,\text{tot}}$ est le nombre de moles d'ions total initial et $N_{f,\text{tot}}$ le nombre de moles d'ions total final (moles).

Le taux de déminéralisation total est supérieur à 99% dans tous les cas. (tableau IV.1).

	Concentrations finales (mol/l)			Taux de déminéralisation
	Na	Ca	K	
Type I	2.10^{-4}	/	/	99.1
Type II	/	2.10^{-4}	/	99.2
Type III	2.10^{-4}	0	/	99.0
Type IV	5.10^{-4}	0	2.10^{-4}	99.1
Type V	Non détectable	Non détectable	Non détectable	$\cong 100$
Type VI	Non détectable	Non détectable	Non détectable	$\cong 100$

Tableau IV.1. Composition des solutions après la déminéralisation

Pour décrire le transport des cations au cours d'une déminéralisation, nous traçons les courbes d'évolution de la concentration en chacun des cations du milieu au cours du temps (figure IV.1).

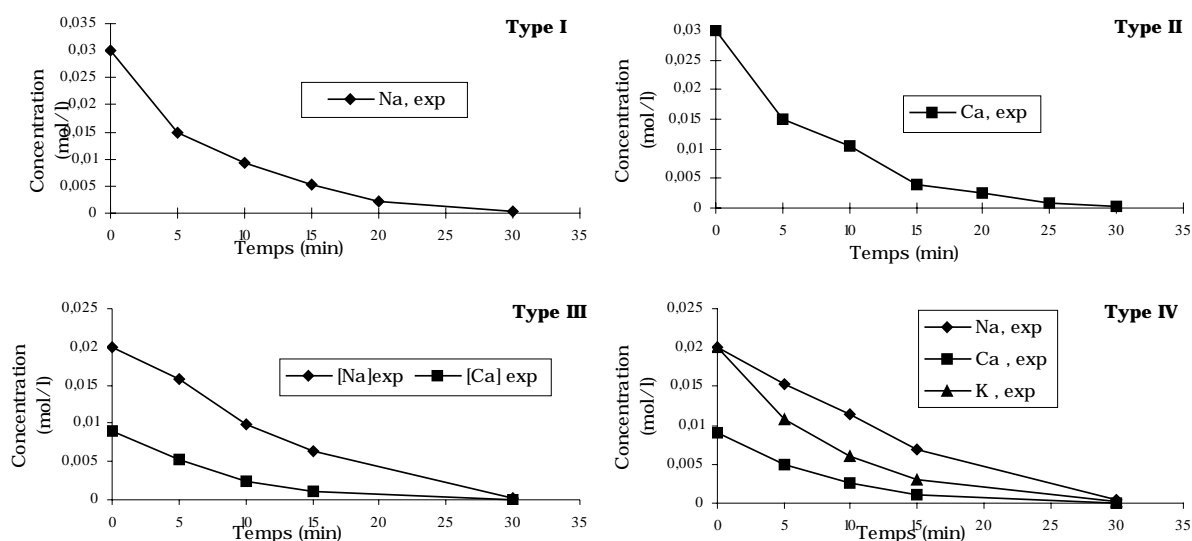


Figure IV.1. Evolution des concentrations en cations au cours du temps. Courbes expérimentales.

L'allure générale des courbes rappelle une décroissance de forme exponentielle. Lorsque le milieu contient au moins deux ions distincts, cette allure change : la décroissance des concentrations devient plus linéaire. La composition ionique aurait donc une influence sur la cinétique de déminéralisation.

II.2. DISCUSSION

Le calcul, à partir des résultats expérimentaux, du nombre de transport de chaque ion est un moyen de décrire la déminéralisation.

Chapitre IV

On sait qu'il représente la fraction de courant transporté par l'ion i au cours de l'électrodialyse, tel que :

$$\bar{t}_i = \frac{i_i}{i_t} \quad (\text{II.8})$$

i_t est la densité de courant totale.

ρ est le rendement électrique de l'opération d'électrodialyse, défini comme le rapport de la quantité d'électricité qui sert à transporter les ions sur la quantité totale d'électricité qui a traversé l'empilement.

$$\rho = \frac{i_t^*}{i_t} \quad (\text{IV.1})$$

D'autre part, la densité de courant transportée par l'ion i s'écrit :

$$i_i = z_i \cdot F \cdot J_i \quad (\text{II.9})$$

avec i_i en (A.m⁻²) et où J_i en (mol.m⁻².s⁻¹) est le flux de cation i traversant l'empilement au cours de l'électrodialyse, z_i , la valence de l'ion i et F la constante de Faraday.

L'expression du nombre de transport dans la membrane est donc :

$$\bar{t}_i = \frac{u_i \cdot C_i \cdot z_i}{\sum_i u_i \cdot C_i \cdot z_i} \quad (\text{II.14})$$

II.2.1. Calcul des nombres de transport

Considérons le réacteur d'électrodialyse comme un réacteur fermé avec recirculation, contenant un volume V de solution à traiter. A chaque ion i présent dans le milieu correspond un flux de transport J_i . (figure IV.2).

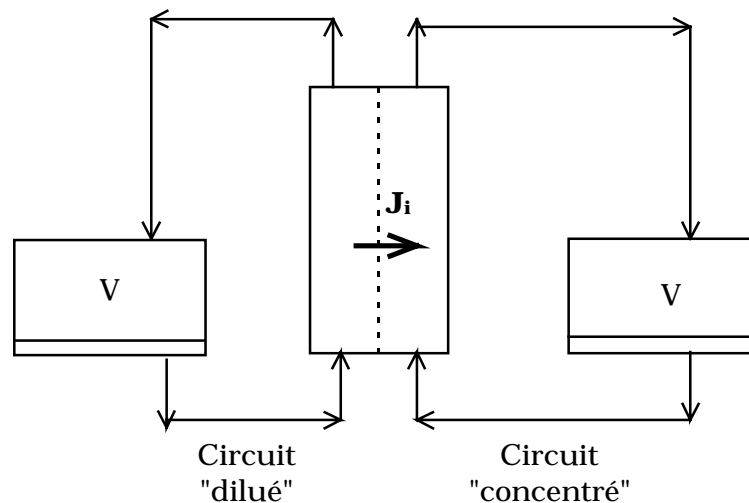


Figure IV.2. Représentation schématique d'un électrodialyseur.

En l'absence de réaction chimique, le nombre de moles de l'ion i qui disparaît

Chapitre IV

de la solution traitée, noté dN_i pendant un intervalle de temps dt s'écrit :

$$-\frac{dN_i}{dt} = J_i \cdot A \quad (IV.2)$$

avec $\frac{dN_i}{dt}$ en mol/s, J_i en mol/(m².s) et A en m².

De plus, de (II.9) on déduit :

$$J_i = \frac{i_i}{z_i \cdot F} \quad (IV.3)$$

et de (IV.1)
$$i_i = \bar{t}_i \cdot \rho \cdot i_t \quad (IV.4)$$

Donc, il vient
$$J_i = \frac{\rho \cdot i_t \cdot \bar{t}_i}{z_i \cdot F} \quad (IV.5)$$

Finalement, en posant que $N_i = V \cdot C_i$, où V est le volume constant de la solution, on obtient :

$$-V \cdot \frac{dC_i}{dt} = \frac{\rho \cdot i_t \cdot A \cdot \bar{t}_i}{z_i \cdot F}$$

soit
$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{\rho \cdot i_t \cdot A}{z_i \cdot F \cdot V} \cdot \bar{t}_i \quad (IV.6)$$

L'expression obtenue peut être reliée, par analogie avec une réaction chimique, à l'expression d'une vitesse de réaction définie comme la dérivée par rapport au temps de la concentration en cation.

La résolution de l'équation différentielle devrait nous permettre d'exprimer les nombres de transport de chacun des cations et d'expliquer la cinétique de déminéralisation expérimentale.

Pour cela il faut exprimer les nombres de transport en fonction de la concentration en cations en solution.

On sait que :
$$\bar{t}_i = \frac{\bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i}{\sum_i \bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i} \quad (II.14)$$

Lorsque le taux de déminéralisation est faible, on exprime \bar{t}_i comme une fonction linéaire de la concentration, et on nomme θ , le coefficient de proportionnalité.

Pour cela, nous faisons l'hypothèse que la mobilité de chaque cation \bar{u}_i est une caractéristique intrinsèque de valeur constante. Ainsi, on peut écrire :

$$\bar{t}_i = \theta \cdot \bar{C}_i \quad (IV.7)$$

Chapitre IV

\bar{C}_i est la concentration de l'ion i dans la membrane. Sa valeur ne peut pas être directement mesurée.

Nous faisons l'hypothèse que l'équilibre entre membrane et solution est régi par un coefficient de partage noté γ tel que :

$$\bar{C}_i = \gamma \cdot C_i \quad (\text{IV.9})$$

γ est fonction de la force ionique de la solution, noté FI.

L'expression de γ a été donné par Bacchin* tel que:

$$\gamma = FI^x \quad (\text{IV.8})$$

Nous supposons que la valeur de x dépend de l'ion considéré :

Posons : $x = \theta$)

C_i est la concentration de l'ion i en solution.

Donc l'expression du nombre de transport devient ici :

$$\bar{t}_i = \theta \cdot \gamma \cdot C_i \quad (\text{IV.10})$$

Alors (IV.6) devient :

$$\frac{dC_i}{dt} = - \frac{\rho \cdot i_t \cdot A \cdot \theta \cdot \gamma}{z_i \cdot F \cdot V} \cdot C_i \quad (\text{IV.11})$$

En intégrant cette relation on obtient l'expression de la concentration de l'ion i en fonction du temps tel que :

$$\ln \frac{C_i}{C_i^0} = - \frac{\rho \cdot i_t \cdot A \cdot \theta \cdot \gamma}{z_i \cdot F \cdot V} \cdot t$$

Posons : $\Omega = \theta \cdot \gamma$ et $B = \frac{\rho \cdot i_t \cdot A \cdot \Omega}{z_i \cdot F \cdot V}$

On obtient finalement : $C_i = C_i^0 \cdot \exp(-B) \cdot t$ (IV.12)

En traçant les courbes $\ln \frac{C_i}{C_i^0}$ en fonction du temps, la valeur de Ω peut être

obtenue si le résultat est une droite de pente B.

* Journée des Thèses LGC-UPS, Groupe PseM. Décembre 1998, Toulouse.

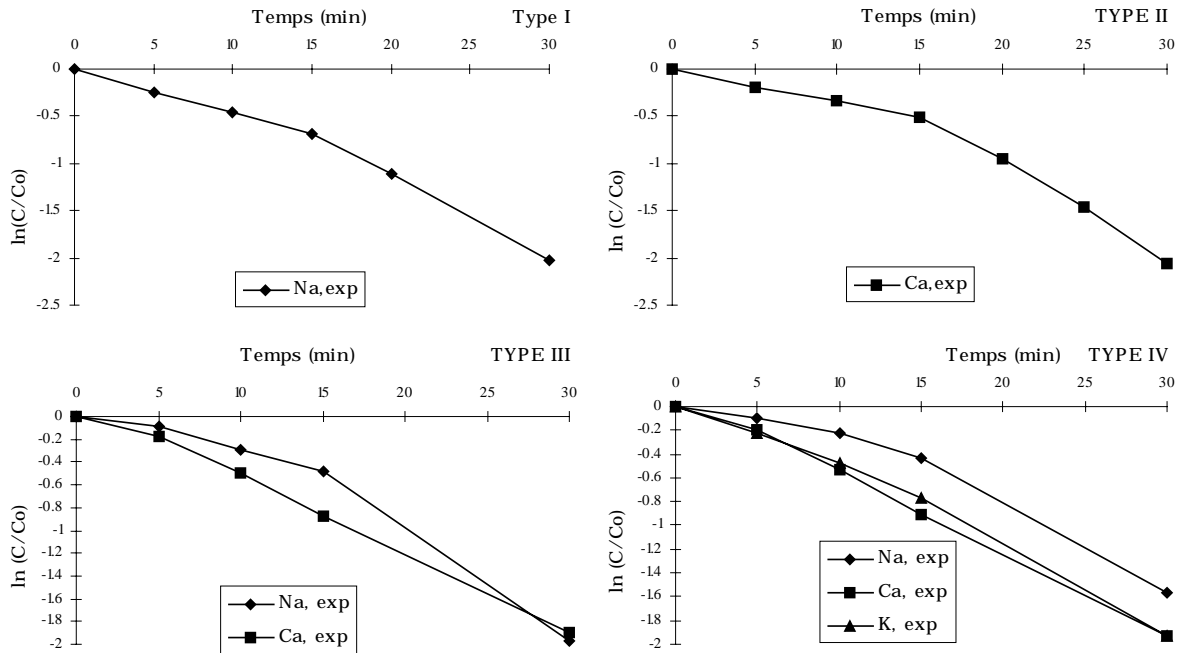


Figure IV.3. Evolution du rapport $\ln(C/C_0)$ au cours du temps.

Les courbes obtenues (figure IV.3) restent linéaires tant que le taux de déminéralisation est faible. L'hypothèse assimilant le nombre de transport à une fonction unique de la concentration en solution n'est pas vérifiée. Le nombre de transport de chaque ion dépend donc non seulement de sa mobilité mais aussi de la mobilité des autres cations présents dans le milieu.

II.2.2. Calcul des mobilités

Rappelons que pour chacun des cations présents dans la solution, leur nombre de transport s'exprime par (II.14) :

$$\bar{t}_i = \frac{\bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i}{\sum_i \bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i}$$

Pour calculer les nombres de transport et pouvoir ainsi décrire les courbes de cinétique de déminéralisation, il faut pouvoir calculer les mobilités de chaque ion. Pour cela, nous allons utiliser un modèle numérique.

L'allure des courbes expérimentales décrivant l'évolution des concentrations au cours de la déminéralisation est telle que le nombre de mole de cations en solution, N_i , diminue d'une quantité ΔN_i au cours d'un intervalle de temps Δt (figure IV.4).

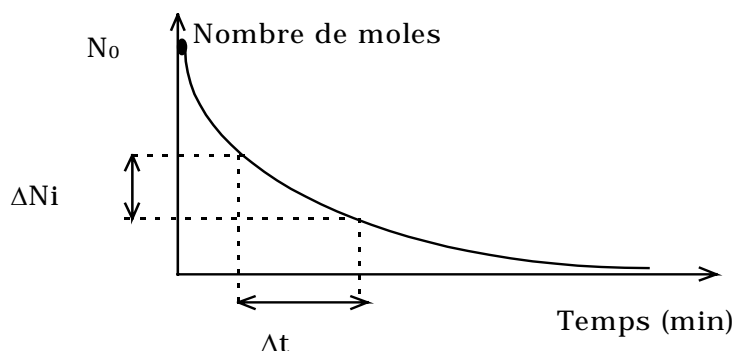


Figure IV.4. Allure des courbes de déminéralisation obtenues au cours des expériences avec les solutions synthétiques.

Le flux de cations J_i qui traverse l'empilement d'électrodialyse (figure 2) est égal à la diminution du nombre de moles par unité de surface et de temps :

$$J_i = \frac{\Delta N_i}{A \cdot \Delta t} \quad (\text{IV.13})$$

J_i est exprimé en $\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et A , l'aire totale de membrane de l'empilement en m^2 . De plus,

$$A = n \cdot a \quad (\text{IV.14})$$

a représente l'aire d'une membrane et n le nombre de membranes de l'empilement considéré. Comme l'on s'intéresse uniquement au transport des cations, le nombre de membranes à prendre en compte est le nombre de membranes cationiques : la valeur de n est donc : $n_c = 11$ (cf. Chapitre III).

Par ailleurs, nous savons que la densité de courant partielle transportée par l'ion i s'écrit :

$$i_i = z_i \cdot F \cdot J_i \quad (\text{II.9})$$

Donc, expérimentalement, on peut calculer :

$$i_i = z_i \cdot F \cdot \frac{\Delta N_i}{A \cdot \Delta t} \quad (\text{IV.15})$$

On a (IV.1)

$$\bar{t}_i = \frac{i_i}{i_t^*} = \frac{i_i}{\rho \cdot i_t}$$

La densité totale de courant transporté par les cations, notée i_t^* , est égale à la somme des courants partiels transportés par chacun des cations en solution tel que

$$i_t^* = \sum_i i_i \quad (\text{IV.16})$$

Le rendement électrique ρ de l'opération d'électrodialyse peut s'écrire :

$$\rho = \frac{i_t^*}{i_t} \quad (\text{IV.17})$$

Chapitre IV

i_t est la densité de courant totale qui traverse le circuit.

C'est le rapport de l'intensité moyenne I_{moy} qui traverse une membrane d'aire a , dans l'intervalle de temps Δt tel que:

$$i_t = \frac{I_{moy}}{a} \quad (IV.18) \quad \text{avec} \quad I_{moy} = \frac{\Delta Q_t}{\Delta t}$$

La quantité de courant totale ΔQ_t traversant le circuit (figure V.5) au cours de l'intervalle de Δt temps est définie par : $Q_t = \int_t^{t+\Delta t} I dt$ où I est l'intensité qui traverse l'empilement à l'instant t .

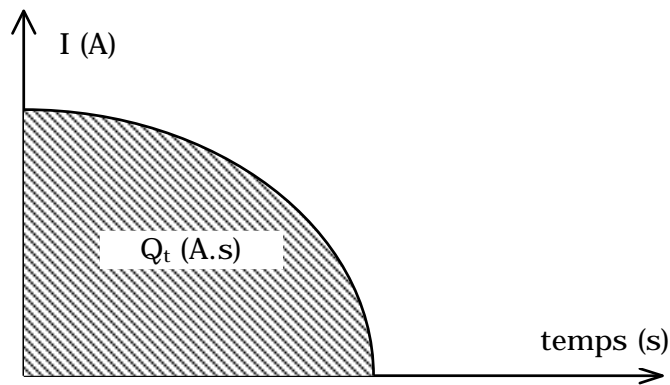


Figure V.5. Représentation schématique du calcul expérimental de la quantité d'électricité.

On a donc :

$$i_t = \frac{\Delta Q_t}{a \cdot \Delta t} \quad (IV.19)$$

Expérimentalement, nous pouvons donc calculer le nombre de transport apparent de l'ion i :

$$\bar{t}_{i,exp} = z_i \cdot F \cdot \frac{\Delta N_i}{n \cdot Q_t} \quad (IV.20)$$

Cette expression ne tient pas compte du rendement en courant, ρ .

Le nombre de transport expérimental réel de l'ion i s'écrit en fait:

$$t_{i,exp}^* = \frac{\bar{t}_{i,exp}}{\sum_i \bar{t}_{i,exp}} \quad (IV.21)$$

Exprimons maintenant les nombres de transport à partir de leur définition :

$$\bar{t}_i = \frac{\bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i}{\sum_i \bar{u}_i \cdot z_i \cdot \bar{C}_i} \quad (II.14)$$

Nous avons vu que la concentration en ion i peut être approchée par un

Chapitre IV

coefficient de partage γ entre membrane et solution tel que : $\gamma = \frac{\bar{C}_i}{C_i}$ et que $\gamma = FI^x$.

La définition générale de la force ionique est :

$$FI = \frac{1}{2} \cdot \sum_j z_j^2 \cdot C_j \quad (IV.21)$$

où l'indice j représente tous les ions, cations et anions de la solution.

Ici, nous ne disposons que de l'analyse des cations. Aussi, pour calculer la force ionique totale FI nous considérons que la force ionique totale est égale à deux fois la force ionique apportée par les cations :

$$FI = 2 \times (FI)_c = \sum_i z_i^2 \cdot C_i \quad (IV.22)$$

avec FI_c , la contribution à la force ionique des cations.

Nous obtenons une expression d'un nombre de transport "modèle", $\bar{t}_{i,mod}$ tel que :

$$\bar{t}_{i,mod} = \frac{\bar{u}_i \cdot FI^x \cdot C_i \cdot z_i}{\sum_i \bar{u}_i \cdot FI^x \cdot C_i \cdot z_i} \quad (IV.23)$$

Le calcul de $\bar{t}_{i,mod}$ pour des intervalles de temps Δt se fait en initialisant arbitrairement les valeurs de mobilité à 0,1 et les valeurs de x tel que :

- $x=m=0,5$ pour les ions monovalents.
- $x=d=1$ pour les ions divalents

En minimisant, à l'aide d'un solveur la somme des écarts $\sum \left(\bar{t}_{i,exp}^* - \bar{t}_{i,mod} \right)^2$,

on obtient pour chaque type de solution déminéralisée, les valeurs de \bar{u}_{Na} , \bar{u}_{Ca} et \bar{u}_K , ainsi que celles de m et d .

La mobilité étant une caractéristique de chaque ion, pour vérifier si d'autres paramètres ne viennent pas influencer les valeurs de mobilité nous avons opéré avec dix mélanges ternaires dont les proportions des trois cations varient. La concentration en cations totale est de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l (tableau IV.2).

Solutions	Na (%)	Ca (%)	K (%)
1	50	25	25
2	25	50	25

3	25	25	50
4	20	40	40
5	40	20	40
6	40	40	20
7	80	10	10
8	10	80	10
9	10	10	80
10	33	33	33

Tableau IV.2. Composition des solutions tests pour le calcul des mobilités.

Les résultats obtenus valident le modèle proposé (figure IV.6). En effet, nous voyons que les mobilités obtenues lors de la simulation peuvent être considérées comme constantes. La variation est de 5% pour Na et K et de 6% pour Ca, ce qui correspond à l'incertitude de mesure.

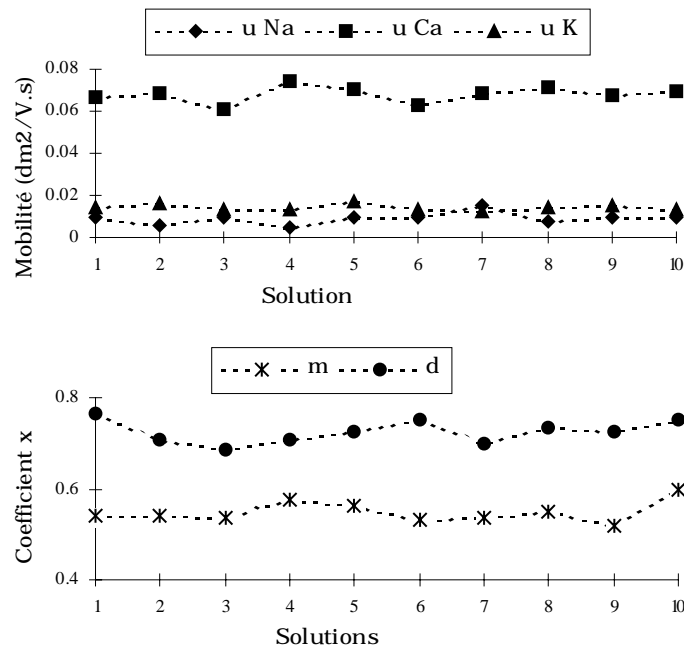


Figure IV.6. Mobilités et constantes pour plusieurs types de solutions synthétiques.

On peut ainsi déterminer des mobilités moyennes pour chaque cation ainsi que les coefficients m et d moyen qui sont associés (tableau IV.3).

$\bar{u}_{Na,moy}$ (dm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	0,009
$\bar{u}_{Ca,moy}$ (dm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	0,066
$\bar{u}_{K,moy}$ (dm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	0,014
m_{moy}	0,55
d_{moy}	0,72

Tableau IV.3. Mobilités moyennes et coefficients α calculés à l'aide du modèle.

La connaissance de ces mobilités nous permet de prévoir, en calculant les nombres de transport au cours de la déminéralisation, le déroulement de la déminéralisation d'un milieu contenant trois cations dans les conditions expérimentales choisies. Connaissant les concentrations initiales en cations, la force ionique initiale de la solution et la quantité de courant totale nécessaire à la déminéralisation de la solution considérée, nous pouvons ainsi prévoir la durée de déminéralisation suivant les taux de déminéralisation souhaités et les proportions finales en cations désirées.

La comparaison des courbes expérimentales et des courbes simulées pour les solutions de type I, II, III, et IV montrent une bonne adéquation entre modèle et expérience (figure IV.7). La validité du modèle est confirmée. En effet, les valeurs expérimentales des solutions de type I, II, III et IV n'ont pas servi à calculer les coefficients du modèle : les valeurs simulées sont indépendantes.

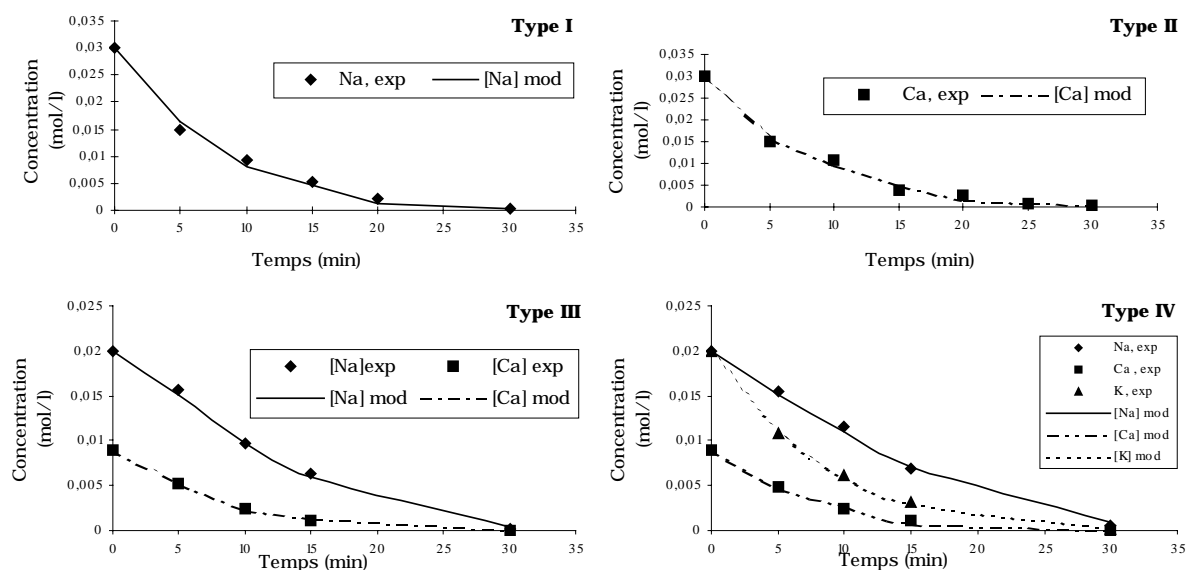


Figure IV.7. Comparaison des résultats expérimentaux et des courbes simulées à l'aide du modèle.

III. CINÉTIQUE DE DÉMINÉRALISATION DE LACTOSÉRUMS ET DE CONCENTRÉS DE PROTÉINES DE LACTOSÉRUM

III.1. DEMARCHE

Le modèle que nous proposons permet de simuler la déminéralisation d'une solution aqueuse contenant seulement des minéraux. Pour utiliser ce modèle pour la compréhension et la prévision de la déminéralisation de milieux plus complexes, il faut vérifier sa validité et tenter d'en connaître les limites. Deux cas peuvent se présenter: Soit le milieu est "inerte" vis à vis des ions, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interférence par réaction chimique ou complexation : dans ce cas, le modèle décrira bien les résultats expérimentaux et pourra être utilisé tel quel. Soit le milieu contient des réactifs ou des complexants connus ou susceptible de produire des interférences lors de l'opération d'électrodialyse : le modèle ne décrira pas l'expérience.

Les fluides choisis, lactosérums et concentrés de protéines contiennent outre des minéraux, du lactose et des protéines. Parmi elles, l' α -lactalbumine (α -LA) est connue pour être un complexant puissant du calcium. Pour étudier la cinétique de déminéralisation nous allons procéder par étapes. En premier lieu, nous allons vérifier que les autres composés présents, lactose et protéines sont inertes vis à vis de la déminéralisation. Nous suivrons ensuite expérimentalement la déminéralisation de lactosérum et de concentrés de protéines. Nous pourrions ainsi juger de la validité du modèle et discuter des améliorations possibles à la vue des résultats.

III.2. RESULTATS ET DISCUSSION

III.2.1. Solutions synthétiques de composition proche du milieu réel

Nous ajoutons à une solution de Type IV, successivement, du lactose (solution Type V) puis une protéine (solution Type VI) afin de juger des conséquences sur la cinétique de déminéralisation. Les concentrations sont choisies identiques à celles rencontrées dans un lactosérum. De plus, nous ajoutons un seul type de protéine, la Sérum Albumine Bovine (SAB) : elle représente en qualité et en concentration l'ensemble des protéines majoritaires et inertes du lactosérum. Elle a été choisie pour son faible prix de revient.

L'ajout de lactose n'introduit pas de divergence entre modèle et expérience de même que celle de SAB (figure IV.8). Cela montre que le modèle utilisant la mobilité

des ions pour simuler la déminéralisation est toujours valable : le transport des ions à travers la membrane ne semble donc pas modifié par la présence de lactose ou de ce type de protéine.

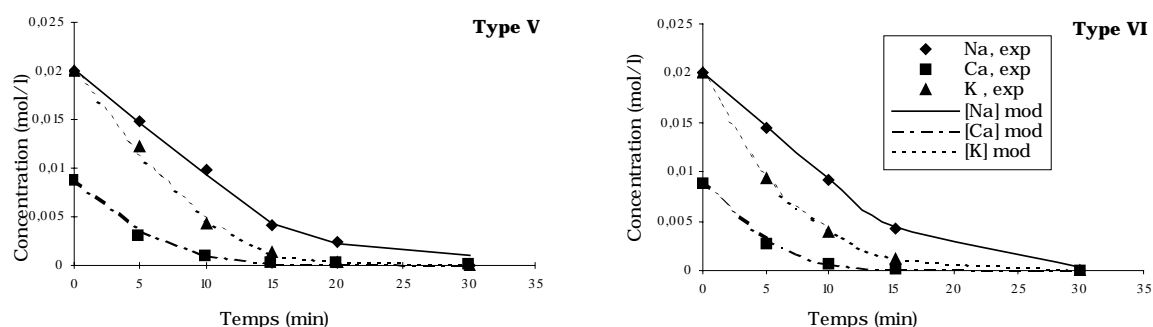


Figure IV.8. Evolution de la concentration en cations au cours de la déminéralisation. Comparaison modèle et expérience.

Les concentrations finales obtenues sont à celles obtenues avec les solutions contenant uniquement des sels. Nous nous intéressons donc maintenant à l'étude des lactosérums et des concentrés de protéines de lactosérum.

III.2.2. Lactosérum et concentré de protéines

III.2.2.1. Choix et nature des solutions.

Nous avons vu, que le lactosérum contient une protéine, l' α -LA, qui a la propriété de complexer mole à mole du calcium. Nous souhaitons déterminer si cet équilibre de complexation a une influence sur la cinétique de déminéralisation. Pour cela nous devons faire varier la concentration en α -LA de 0 à 2,5 g/l.

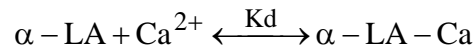
La faible teneur en α -LA de la poudre de lactosérum dont nous disposons, nous amène à des concentrations totales de poudre élevées (>500g/l de solution) pour obtenir la concentration en l' α -LA maximale souhaitée : la dissolution de la poudre devient difficile. Donc, nous avons choisi d'utiliser, pour les hautes concentrations en l' α -LA à partir de 1 g/l, de la poudre de concentré de protéines de lactosérum (CPL). Les compositions et les concentrations des 4 types de solutions reconstituées A, B, C et D sont données dans le chapitre Matériels et Méthodes.

III.2.2.2. Etude des courbes de déminéralisation : comparaison modèle-expérience.

Les déminéralisations sont menées dans les mêmes conditions que pour les solutions synthétiques.

Chapitre IV

L' α -LA est un complexant du calcium. Rappelons l'équilibre de complexation mis en jeu :

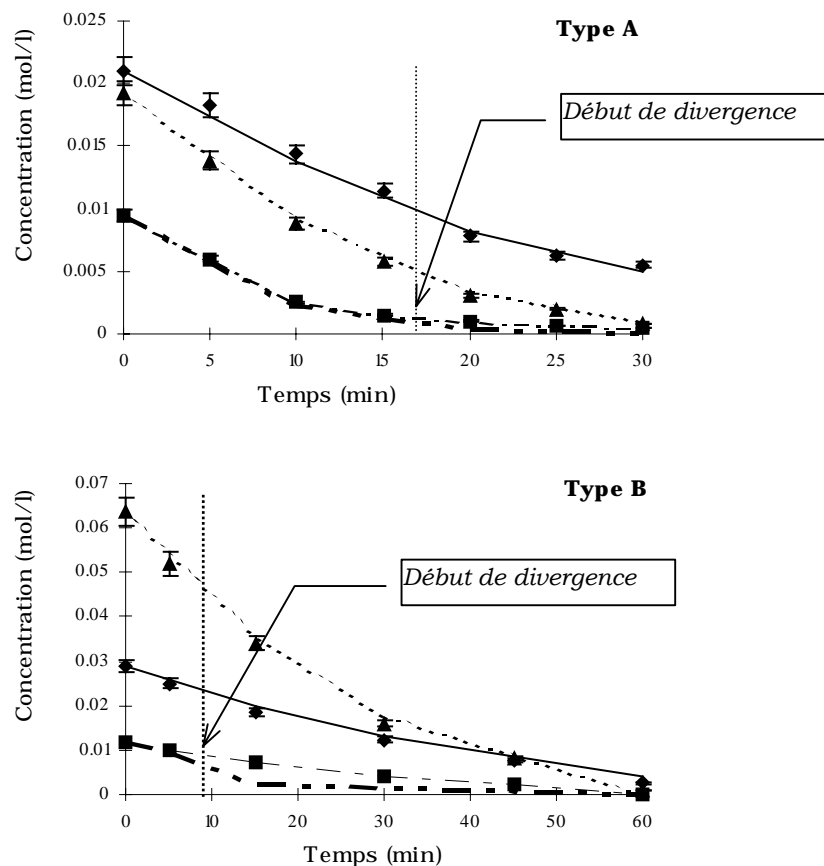


Cette réaction de complexation est susceptible d'interférer sur la déminéralisation par électrodialyse.

Le modèle de description que nous avons mis en place ne tient pas compte des interférences éventuelles. Si la réaction de complexation n'intervient pas dans la déminéralisation, le modèle proposé devrait décrire correctement la cinétique de déminéralisation. Dans le cas contraire, il devrait y avoir divergence entre courbes expérimentales et courbes simulées.

Pour chacun des quatre types de solutions, nous constatons qu'il y a adéquation entre modèle et expérience pour la description de la déminéralisation en sodium et potassium. Par contre, expérience et modèle divergent pour la description de la déminéralisation des ions calcium (figure IV.9). Toutefois, l'abaissement final de la concentration en calcium est obtenue dans les mêmes proportions que pour les solutions synthétiques.

La différence entre modèle et expérience apparaît après une durée de déminéralisation de plus en plus faible à mesure que la concentration en α -LA en solution augmente.



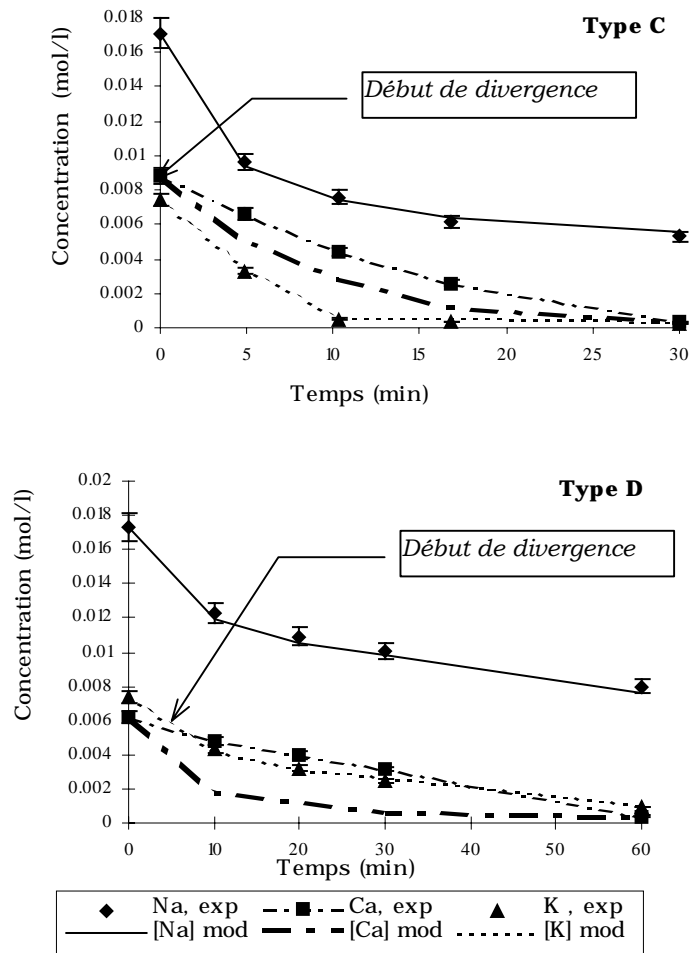


Figure IV.9. Evolution de la concentration en cation dans les solutions de type A, B, C et D au cours de la déminéralisation par électrodialyse. Comparaison modèle-expérience.

III.2.2.3. Discussion

Soit S , le rapport molaire de la concentration totale en ions calcium à l'instant t , noté $[Ca]$, sur la concentration en α -LA initiale dans la solution, notée $[\alpha-LA]_i$:

$$S = \frac{[Ca]}{[\alpha-LA]_i} \quad (IV.24)$$

Rappelons que les solutions de type A et B sont des lactosérums et que les solutions de type C et D des concentrés de protéines.

Initialement, S est beaucoup plus grand pour les lactosérums que pour les CPL. A mesure que le calcium est extrait, S naturellement diminue pour atteindre dans tous les cas une valeur proche de 1 (figure IV.10).

Si nous comparons, au cours de la déminéralisation, la valeur de ce rapport S avec l'évolution des courbes de la cinétique de déminéralisation, il apparaît une valeur seuil de S , notée S_L . Tant que $S > S_L$, les courbes expérimentales et simulées

se superposent. Dès que $S=S_L=150$, il y a rupture d'adéquation entre modèle et expérience.

S_L est atteint au bout de 15 et 5 minutes pour les solutions de type A et B respectivement. Pour les solutions de type C et D, S est inférieur à $S_L=150$ initialement.

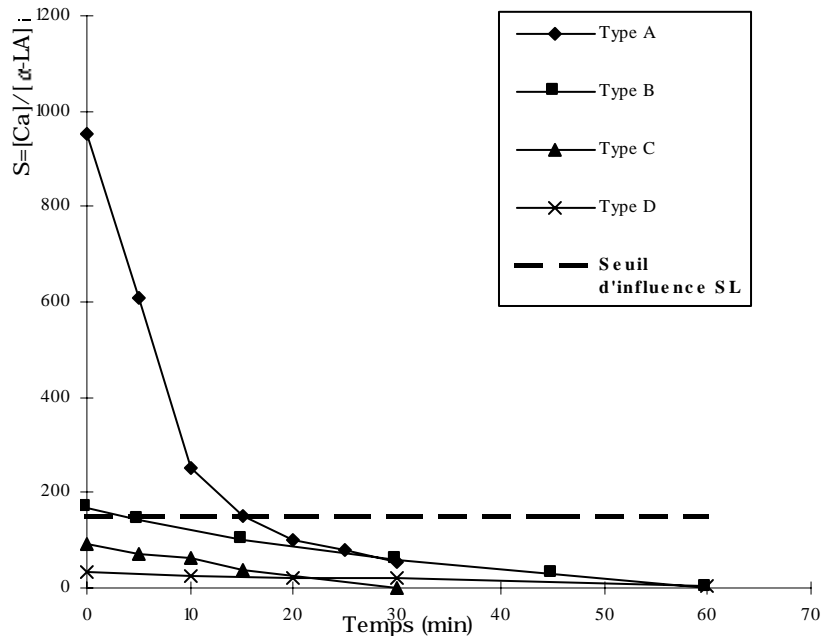


Figure IV.10. Evolution du rapport S au cours de la déminéralisation.

Cette constatation nous permet de qualifier le phénomène. Tant que la concentration en calcium libre en solution est suffisamment grande ($S > S_L$) le transport du calcium se fait identiquement aux solutions synthétiques aqueuses précédemment étudiées. Le modèle décrit alors très bien le phénomène. Au-delà de S_L , l'équilibre de complexation entre en compétition avec la déminéralisation et influe sur la cinétique de disparition du calcium.

Pour décrire complètement la cinétique de déminéralisation du milieu réel, contenant de l' α -LA, qui forme un complexe avec les ions calcium, il faut modifier le modèle proposé en intégrant le phénomène de complexation pour la description du transport des ions calcium.

III.3. AMELIORATION DU MODELE DE DESCRIPTION DE LA DEMINERALISATION : PRESENCE D'UN COMPLEXANT DANS LE MILIEU.

Le modèle que nous avons mis au point, tient compte uniquement du transport du calcium par électrodialyse. Il permet de calculer la mobilité du calcium $u_{Ca, moy}$ en l'absence de toute réaction chimique ou de complexation et de simuler

Chapitre IV

la déminéralisation d'un milieu.

Nous allons à présent tenter d'exprimer les variations de concentration en calcium dans le milieu dues, d'une part à l'opération d'électrodialyse et d'autre part à l'équilibre de complexation qui existe entre Ca^{2+} et $\alpha\text{-LA}$.

Soit J_{ed} , le flux de calcium dû à l'électrodialyse [37].

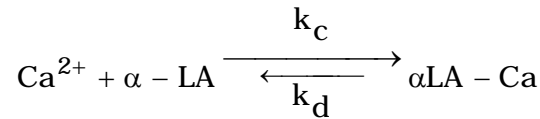
On sait que J_{ed} s'exprime par :

$$\bar{J}_{ed} = \bar{v} \cdot \bar{C}_{Ca} = \bar{u}_{Ca} \cdot \bar{C}_{Ca} \cdot \bar{E} \quad (\text{IV.25})$$

\bar{u}_{Ca} est la mobilité du calcium, \bar{E} le champ électrique appliqué aux bornes de l'empilement et \bar{C}_{Ca} , la concentration en calcium dans la membrane.

De plus, on a vu que $\bar{C}_{Ca} = \gamma \cdot C_{Ca}$ où γ est le coefficient de partage entre membrane et solution et C_{Ca} , la concentration en calcium dans la solution.

D'autre part, on sait que l'équilibre de complexation entre Ca^{2+} et $\alpha\text{-LA}$ est :



k_c est la constante de complexation et k_d la constante de décomplexation.

On pose :
$$K_a = \frac{k_c}{k_d} \quad (\text{IV.26})$$

K_a est la constante apparente de complexation.

La valeur de cette constante a été évaluée par plusieurs auteurs entre 10^6 et $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [65].

La variation du nombre de moles de calcium due à l'équilibre de complexation pendant un intervalle de temps dt s'écrit :

$$\left(\frac{dN_{Ca}}{dt} \right)_r = k_c \cdot C_{Ca} \cdot C_{\alpha\text{LA}} - k_d \cdot C_{\alpha\text{LA}-\text{Ca}} \quad (\text{IV.27})$$

C_{Ca} est la concentration en calcium libre en solution,

$C_{\alpha\text{LA}}$ est la concentration en protéine libre en solution,

$C_{\alpha\text{LA}-\text{Ca}}$ est la concentration en protéine complexée en solution.

La variation totale du nombre de mole de calcium lors de l'étape d'électrodialyse en tenant compte de l'équilibre de complexation s'écrit alors:

$$\left(\frac{dN_{Ca}}{dt} \right)_{\text{tot}} = -J_{ed} \cdot A - \left(\frac{dN_{Ca}}{dt} \right)_r \quad (\text{IV.28})$$

$$\text{soit} \quad \left(\frac{dN_{Ca}}{dt} \right)_{\text{tot}} = -J_{ed} \cdot A - k_c \cdot C_{Ca} \cdot C_{\alpha LA} + k_d \cdot C_{\alpha LA - Ca} \quad (\text{IV.29})$$

En posant que :

$$\left(\frac{dN_{Ca}}{dt} \right)_{\text{tot}} = V \cdot \frac{dC_{Ca}}{dt} \quad (\text{IV.30})$$

où V est le volume constant de la solution, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{dC_{Ca}}{dt} = \frac{J_{ed} \cdot A \cdot k_c}{V} \cdot \left[\frac{1}{k_c} + \frac{C_{\alpha LA}}{u \cdot \gamma \cdot A \cdot E} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_a} \cdot \frac{C_{\alpha LA - Ca}}{C_{Ca} \cdot C_{\alpha LA}} \right) \right] \quad (\text{IV.31})$$

Nous pouvons expliquer l'allure des courbes et la divergence entre modèle et expérience en étudiant les conditions aux limites de cette équation.

La concentration en α -LA en solution est constante.

D'abord, lorsque la concentration en calcium dans la solution est grande ($C_{Ca} \rightarrow \infty$), le rapport $\frac{C_{\alpha LA - Ca}}{C_{Ca} \cdot C_{\alpha LA}}$ tend vers zéro.

On a donc :

$$\frac{dC_{Ca}}{dt} = \frac{J_{ed} \cdot A \cdot k_c}{V} \cdot \left[\frac{1}{k_c} + \frac{C_{\alpha LA}}{u \cdot \gamma \cdot A \cdot E} \right] \quad (\text{IV.32})$$

De plus, lorsque la concentration en calcium libre est grande, l'équilibre est déplacé vers la forme complexée α -LA-Ca. Donc on a : $C_{\alpha-LA-Ca} \gg C_{\alpha LA}$.

L'équation devient :

$$\frac{dC_{Ca}}{dt} = \frac{J_{ed} \cdot A}{V} \quad (\text{IV.33})$$

Cela signifie que lorsque la concentration en calcium est suffisamment importante dans la solution par rapport à l' α -LA, seul le flux électrodialytique joue sur le transport et donc la cinétique de déminéralisation du calcium. C'est le cas expérimental où $S > S_L$: le modèle initial décrit bien la cinétique de déminéralisation.

Puis, lorsque la concentration en calcium diminue, l'équilibre est déplacé en faveur de la décomplexation. La concentration en α -LA-Ca diminue. Le rapport

$\frac{C_{\alpha LA - Ca}}{C_{Ca} \cdot C_{\alpha LA}}$ tend donc vers zéro à cause du déplacement de l'équilibre.

On peut alors écrire :

$$\lim_{C_{Ca} \rightarrow 0} \frac{dC_{Ca}}{dt} = \frac{J_{ed} \cdot A \cdot k_c}{V} \cdot \left(\frac{1}{k_c} + \frac{C_{\alpha LA}}{u \cdot \gamma \cdot A \cdot E} \right) \quad (\text{IV.34})$$

soit

$$\lim_{C_{Ca} \rightarrow 0} \frac{dC_{Ca}}{dt} = \frac{J_{ed} \cdot A}{V} + \frac{k_c \cdot A \cdot C_{\alpha LA}}{u \cdot \gamma \cdot A \cdot E} \quad (IV.35)$$

Dans ces conditions, en posant que le flux apparent J_{app} s'écrit:

$$J_{app} = \frac{V}{A} \cdot \frac{dC_{Ca}}{dt} = \bar{u}_{app} \cdot \gamma \cdot E \cdot C_{Ca} \quad (IV.36)$$

on obtient une expression de la mobilité apparente du calcium, \bar{u}_{app} tel que :

$$\bar{u}_{app} = \bar{u} + \frac{k_c \cdot V \cdot C_{\alpha LA}}{\gamma \cdot E} \quad (IV.37)$$

Cette expression va nous permettre d'évaluer la constante k_c .

Traçons $\bar{u}_{app, moy} = f(C_{\alpha LA, T})$ en prenant pour valeur de mobilité apparente moyenne, les valeurs calculées à l'aide du modèle pour les solutions de type A, B, C, et D. (figure IV.11).

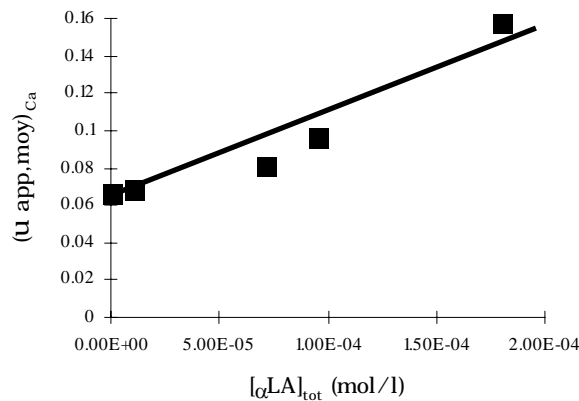


Figure IV.11. Evolution de la mobilité apparente du calcium en fonction de la concentration en α -LA en solution.

La droite moyenne a pour équation : $\bar{u}_{app} = M_0 + P \cdot C_{\alpha LA, tot}$ où M_0 est la mobilité du calcium en l'absence de protéine et P est la pente de la droite tel que :

$$P = \frac{k_c}{\gamma} \cdot \frac{V}{E} \quad (IV.38)$$

On peut ainsi connaître une valeur de $K(\gamma) = \frac{k_c}{\gamma}$.

Rappelons que $\gamma = FI^d$ pour l'ion calcium.

Nous obtenons ainsi l'expression de k_c en fonction de la force ionique de la solution :

$$k_c = K(\gamma) \cdot FI^d \quad (IV.39)$$

Le modèle peut donc être adapté pour décrire la cinétique de déminéralisation

Chapitre IV

lorsque la réaction de complexation entre en jeu. Pour cela, il faut remplacer $\bar{u}_{Ca, moy}$ par $\bar{u}_{app, Ca}$ lors du calcul du nombre de transport modèle du calcium $\bar{t}_{Ca, mod}$.

La substitution entre mobilité vraie et mobilité apparente se fait à partir du seuil S_L que nous avons précédemment déterminé.

Finalement, nous obtenons après correction, une bonne adéquation entre le modèle modifié et les résultats expérimentaux (figure IV.12).

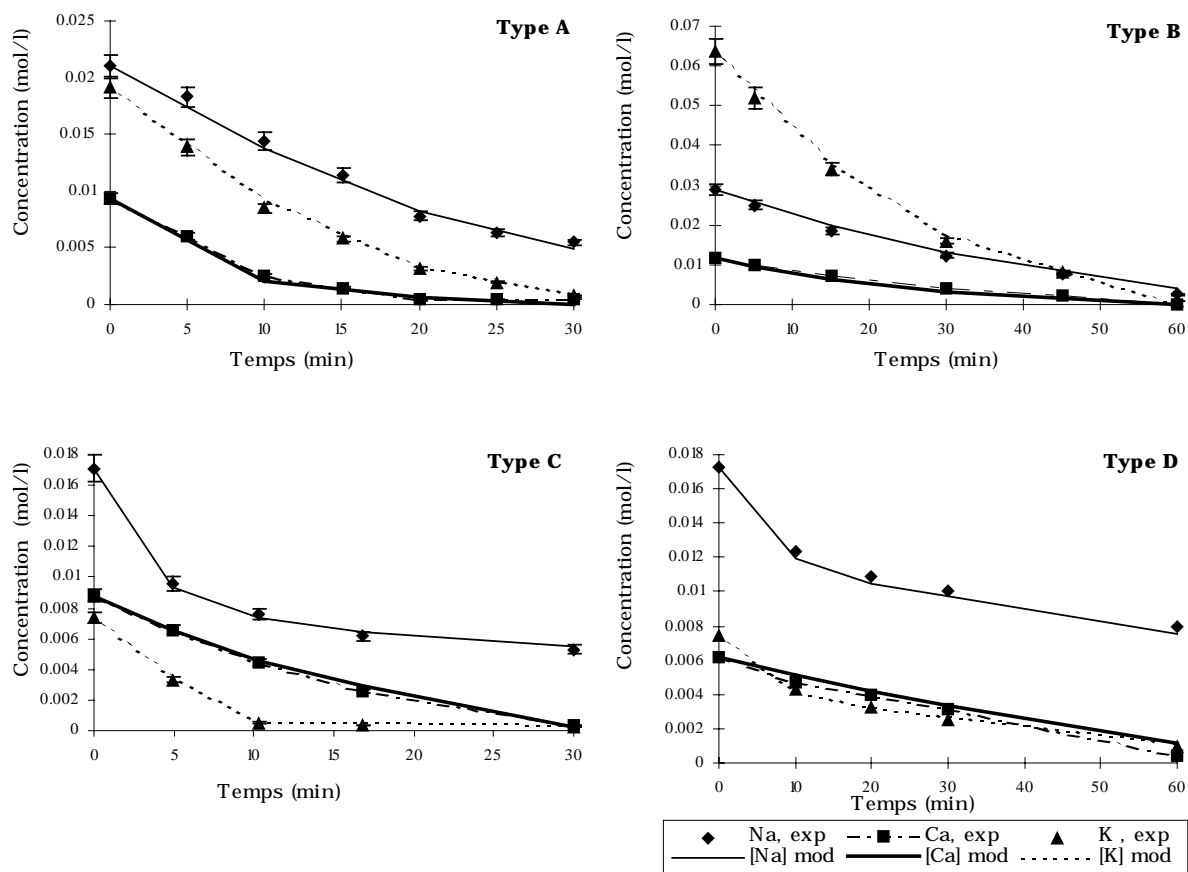


Figure IV.12. Comparaison modèle-expérience après modification en tenant compte de l'influence de la réaction de complexation calcium- α -LA.

IV. CONCLUSION

Notre but était de comprendre le transport des espèces ioniques dans un milieu dilué, contenant plusieurs espèces ioniques et des composés organiques susceptibles d'interférer sur la déminéralisation, par l'étude de la cinétique de l'opération d'électrodialyse.

La compréhension du transport cationique lors de l'électrodialyse a été élaborée en deux temps.

Chapitre IV

En premier lieu, l'étude de solutions aqueuses contenant un à trois cations, nous a permis de mettre au point un modèle de description des déminéralisations. Il est basé sur le calcul de la mobilité de chacun des ions dans la membrane. Il permet de connaître, via les nombres de transport, le déroulement de la déminéralisation suivant que un, deux ou trois cations sont présents dans le milieu. Puis, nous avons étudié la cinétique de déminéralisation de solutions de lactosérums et concentrés de protéines. Nous avons montré une modification dans les courbes de déminéralisation. Le modèle initial, basé uniquement sur le flux électrodialytique pour le calcul de la mobilité ne parvenait plus à décrire correctement la disparition du calcium.

En faisant intervenir l'équilibre de complexation, nous avons modifié le modèle : l'introduction d'une mobilité apparente du calcium, fonction de la constante de complexation, nous a permis de calculer les nombres de transport du calcium en tenant compte de la compétition entre l'électrodialyse et l'équilibre de complexation. Le modèle ainsi modifié décrit la déminéralisation du calcium en présence de complexant.

Nous disposons donc d'un outil de description de déminéralisation dont le rôle est double.

D'une part, la prévision des courbes de cinétique de déminéralisation d'un fluide est possible. Il faut connaître simplement les concentrations ioniques initiales et les paramètres opératoires disponibles (quantité d'électricité, tension appliquée, durée de la déminéralisation, surface de membrane).

D'autre part, à partir de résultats expérimentaux, il est possible de savoir si le milieu contient des espèces interférant dans l'opération d'électrodialyse. Pour cela, il faut comparer expérience et simulation par le modèle de base. Si les courbes divergent, il y a interférence. Il sera possible de corriger le modèle pour expliquer les interférences en adaptant les modifications proposées dans le cas d'un équilibre de complexation au cas particulier rencontré.

CHAPITRE V

Application :

**Précipitation sélective de l' α -lactalbumine
à son point isoélectrique
à partir de
lactosérum déminéralisé par électrodialyse**

I. OBJECTIF

Nous avons vu que les laiteries sont très préoccupées la valorisation de leur principal co-produit, le lactosérum.

Sa déminéralisation partielle est très répandue et opérationnelle industriellement depuis 30 ans. Par ailleurs, le fractionnement des protéines du lactosérum et, en particulier, la séparation de l' α -LA rencontre un vif intérêt. Plusieurs méthodes ont été mises au point. Le procédé aboutissant à la précipitation sélective de l' α -LA par traitement thermique à son point isoélectrique a été largement étudié [46,48, 81]. Rappelons que (cf. Chapitre II) le mécanisme de précipitation est ici, non seulement lié aux conditions spécifiques de température, de pH, et de concentration en protéine mais aussi à la concentration en calcium dans le milieu. Plus cette concentration est faible, plus la précipitation de l' α -LA est forte.

Aussi, à la suite de notre étude sur la cinétique de déminéralisation appliquée aux lactosérums, nous avons souhaité essayer d'utiliser le fluide déminéralisé par électrodialyse comme point de départ du procédé d'agrégation thermique à son point isoélectrique de l' α -LA.

II. L'ETAPE D'ELECTRODIALYSE

II.1 CHOIX DU SUBSTRAT

Nous disposons de deux types de poudre : une poudre de Lactosérum Doux (LD) et une poudre de Concentré de Protéines de Lactosérum (CPL). La première a une teneur en α -LA de 0,8 g pour 100 g de poudre, tandis que la seconde a une teneur en α -LA de 4,7 g pour 100g de poudre.

Nous souhaitons faire varier la concentration en α -LA en solution de 0 à 3 g/l. Pour obtenir une solution dont la concentration en α -LA est de 1 g/l, il faut dissoudre 130g de LD contre 21g de CPL. Au-delà de 150g/l, la reconstitution du LD devient presque impossible (problème de dissolution).

Nous choisissons donc d'utiliser de la poudre de CPL pour nos solutions. Les concentrations en cations sont toujours ajustées (tableau V.1).

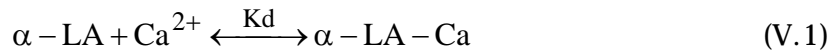
Solution	1	2	3	4	5
[Na] _i (mol/l)	2.10 ⁻²				
[Ca] _i (mol/l)	9.10 ⁻³				
[K] _i (mol/l)	2.10 ⁻²				
[α-LA] _i (g/l)	0,15	1,00	1,35	2,55	3,00
[α-LA] _i (mol/l)	1.10 ⁻⁵	7,1.10 ⁻⁵	9,5.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁴	2,1.10 ⁻⁴

Tableau V.1. Composition des solutions.

II.2. AJUSTEMENT DE LA TENEUR EN CALCIUM

L'étude de la cinétique de déminéralisation de solution de CPL, nous a montré la faisabilité de l'abaissement de la concentration en calcium au moins jusqu'à 5.10⁻⁴ mol/l même si l'équilibre de complexation entre calcium et protéine modifie cette cinétique.

Nous savons que la réduction de la concentration en calcium dans la solution favorise la formation de la forme «apo» (forme sans calcium) de l'α-LA, plus hydrophobe, lors de l'application du procédé d'agrégation thermique [46].



Sens du déplacement de l'équilibre

Le calcium forme un complexe mole à mole avec l'α-LA. L'analyse de la concentration en calcium par ICP donne la concentration totale, C_{Ca, tot.} A pH neutre, voir légèrement acide (autour de 6) qui est le pH naturel des solutions constaté, l'α-LA se trouve sous forme « holo » (avec calcium).

Lors de la déminéralisation par électrodialyse, le calcium libre est progressivement extrait. D'après (V.1), pour favoriser au maximum la formation de la forme « apo », il faut éliminer tout le calcium libre.

Nous avons défini le rapport molaire entre la concentration totale en calcium et la concentration en α-LA en solution, S. La valeur du rapport à la fin de la déminéralisation par électrodialyse est notée S_f.

$$S = \frac{[Ca]}{[\alpha - LA]_i} \tag{IV.24}$$

L'élimination de tout le calcium libre en solution lors de l'opération d'électrodialyse signifie obtenir S=1. Ceci est conforme aux résultats obtenus par Bramaud dans la modélisation de la précipitation de l'α-LA [46].

CHAPITRE V

Les solutions de concentrations en α -LA croissante (tableau V.1) sont déminéralisées pendant 60 minutes. La conductivité totale des solutions lors de l'arrêt de l'opération est autour de $500\mu\text{S}/\text{cm}$: la limite de déminéralisation n'est pas atteinte. Les résultats obtenus sont les suivants (tableau V.2).

Solution	1	2	3	4	5
$[\text{Ca}]_f$ (mol/l)	5.10^{-4}	4.10^{-4}	$4.5.10^{-4}$	4.10^{-4}	5.10^{-4}
S_f	47	5.7	4.7	2.2	2.4

Tableau V.2. Concentration en calcium et valeur de S_f des solutions déminéralisées par électrodialyse.

La concentration finale en calcium est comprise entre 4 et 5.10^{-4} mol/l. Le rapport S_f diminue à mesure que la concentration en protéine augmente : sa valeur minimale est 2,2.

Nous n'avons pas atteint la valeur optimale de 1. Nous avons choisi de stopper la déminéralisation par électrodialyse au bout d'une heure. En effet, pendant cette durée l'abattement de la conductivité est de 82,5%. Dans l'heure suivante, elle n'est plus que de 10%. Le gain de déminéralisation nous a paru trop faible pour continuer l'expérience au-delà d'une heure. Toutefois, nous savons que, avec notre pilote et les conditions opératoires choisies nous n'atteignons pas la limite de déminéralisation de $50\mu\text{S}/\text{cm}$. Les solutions ainsi déminéralisées vont être utilisées comme matière première pour la mise en œuvre du procédé d'agrégation thermique de l' α -LA

III. PRECIPITATION THERMIQUE ISOELECTRIQUE DE L' α -LACTALBUMINE

III.1. CONDITIONS OPERATOIRES

III.1.1. Solutions (tableau V.3)

Solution	1	2	3	4	5
$[\alpha\text{-LA}]_i$ (g/l)	0.15	1.00	1.35	2.55	3.00
$[\text{Ca}]_f$ (mol/l)	5.10^{-4}	4.10^{-4}	$4.5.10^{-4}$	4.10^{-4}	5.10^{-4}
S_f	47	5.7	4.7	2.2	2.4

Tableau V.3. Composition des solutions utilisées pour l'étape de précipitation thermique.

III.1.2. Grandeur caractéristique : taux de précipitation de l' α -LA

Le phénomène de précipitation est caractérisé par la fraction d' α -LA précipitée. Le taux de précipitation final est donné par :

$$X_f = \frac{C_{\alpha-LA,tot} - C_{\alpha-LA,sur}}{C_{\alpha-LA,tot}} \quad (V.2)$$

$C_{\alpha-LA,tot}$: concentration initiale en α -LA

$C_{\alpha-LA,sur}$: concentration en α -LA dans le surnageant.

Il représente la proportion d' α -LA ayant disparu de la phase soluble (c'est à dire le surnageant) lors d'une séparation par centrifugation.

III.1.3. Conditions de traitement thermique et de centrifugation

Les conditions de traitement thermique et de centrifugation des échantillons pour faciliter la séparation des phases surnageantes et précipitées sont inspirées de celles rencontrées dans les procédés de fractionnement cités [46, 81]. Nous choisissons une température de traitement thermique de 50°C et une durée de 60 minutes. Les conditions de centrifugation des solutions après agrégation sont : 4000g, 30 minutes à 20°C. Elles correspondent aux conditions utilisées lors de l'étude sur le rôle du calcium dans la précipitation de l' α -LA.

III.1.4. Choix du pH

Nous savons que le pH de précipitation maximum se situe autour du point isoélectrique de la protéine.

Il s'agit de vérifier que le pH de précipitation maximum se situe dans la fourchette des valeurs citées dans la bibliographie comprises entre 3,9 [45] et 4,1 [81].

Pour cela, nous procédons au traitement thermique et de centrifugation d'une solution test déminéralisée (tableau V.4).

$[\alpha-LA]$	1,25 g/l
Traitement thermique	50°C 60 minutes
Centrifugation	4000g 30 minutes
$[Ca]_{final}$	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Tableau V.4. Composition de la solution test pour le choix du pH d'ajustement avant le traitement thermique pour obtenir la précipitation de l' α -LA.

Le pH est ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 50% molaire à une valeur variant entre 3,6 et 4,2 : c'est un intervalle de pH élargi autour de la zone du point isoélectrique de α -LA décrit dans la bibliographie (figure V.1).

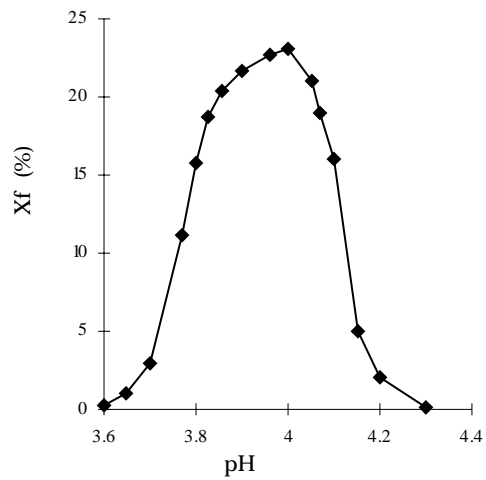


Figure V.1. Taux de précipitation de l' α LA en fonction du pH pour une solution déminéralisée par électrodialyse

Le taux de précipitation de l' α -LA augmente jusqu'à pH=4,0 puis diminue rapidement. Cette valeur est conforme à celle donnée par Bramaud.

La valeur du pH sera donc ajustée à 4 avant d'effectuer le traitement thermique.

III.1.5. Schéma du procédé

Nous proposons le procédé suivant pour obtenir la précipitation sélective de l' α LA (figure V.2).

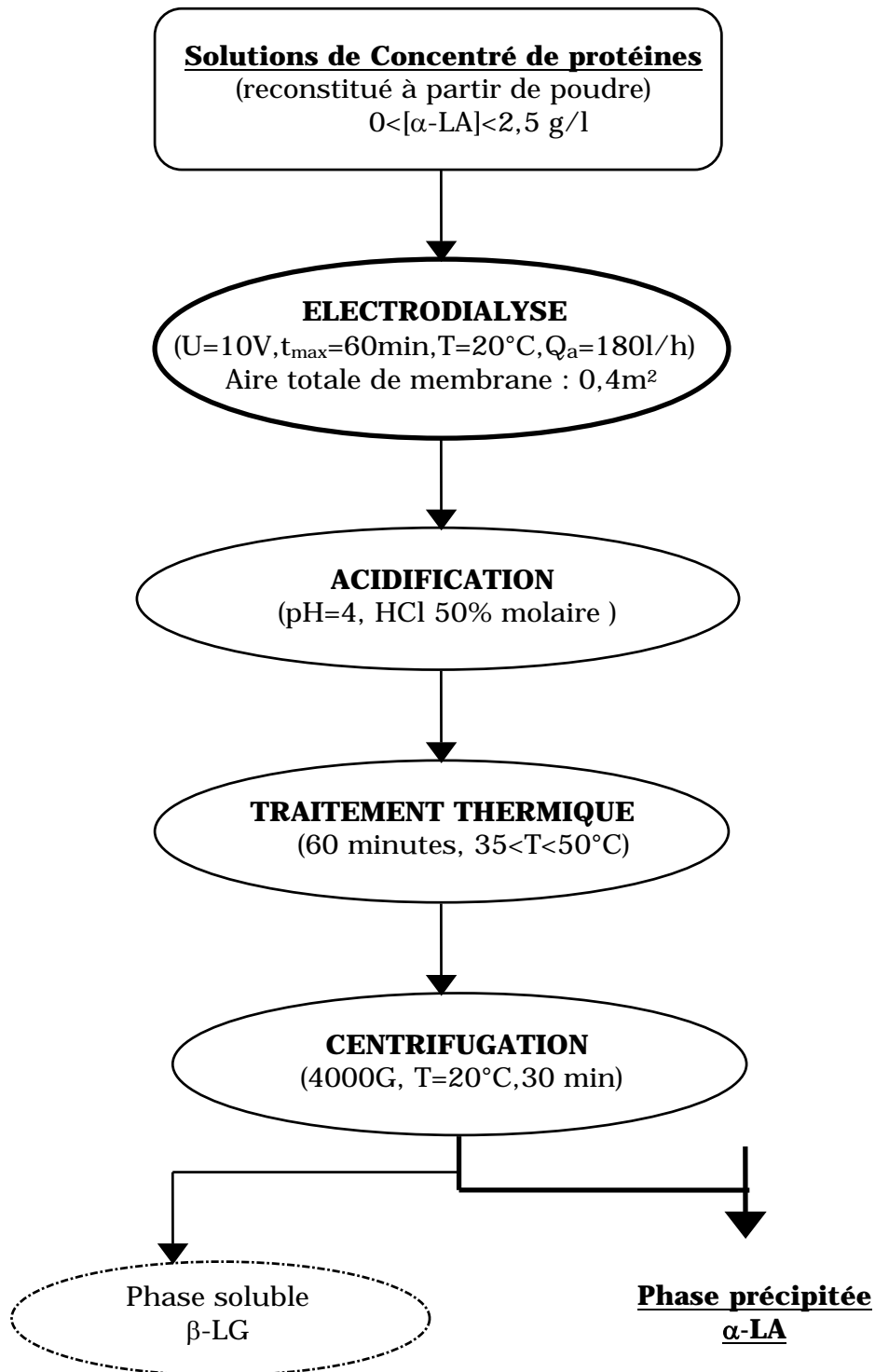


Figure V.2. Procédé d'agrégation thermique de l' $\alpha\text{-LA}$ à son point isoélectrique avec déminéralisation préalable du fluide par électrodialyse [84]

Une variante du procédé que nous proposons consisterait à acidifier le concentré de protéines avant d'effectuer la déminéralisation par électrodialyse. Nous avons choisi de ne pas opter pour cette option. L'abaissement du pH au point isoélectrique de l' $\alpha\text{-LA}$ conduit à sa précipitation partielle [46]. Nous ne connaissons pas les conséquences que pourrait entraîner cette précipitation sur

l'empilement membranaire : colmatage, brûlure des membranes ou réduction du débit par obstruction de l'espace intermembranaire. Nous avons préféré ne pas altérer notre outil de travail et nous avons opté pour l'acidification après l'électrodialyse.

III.2. RESULTATS ET DISCUSSION

III.2.1. Influence de la concentration initiale en α LA et de la température de traitement thermique sur le taux de précipitation de l' α -LA

Nous souhaitons observer l'influence de la température sur le taux de précipitation de l' α -LA. Les deux températures de traitement thermique choisies sont 35 et 50°C. Le procédé d'agrégation est appliqué aux solutions déminéralisées de concentration en α -LA croissante de 0,15 à 3 g/l (figure V.3).

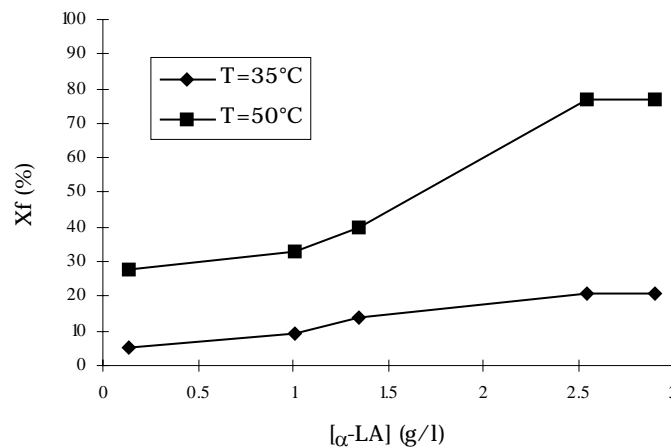


Figure V.3. Evolution du taux de précipitation X_f de l' α LA en fonction de sa concentration initiale dans la solution de CPL reconstituée pour deux température de traitement thermique.

Le taux de précipitation augmente avec la concentration en α LA en solution jusqu'à atteindre un palier à partir de 2,5 g/l.

A 35°C, la précipitation n'excède pas 20%. Par contre, elle avoisine 80% à 50°C.

La voie basse température est intéressante dans l'optique de dénaturer le moins possible la protéine en restant proche de la température physiologique. Il est intéressant de voir que l'on obtient un taux de précipitation de 20%. Pour des applications spécifiques en recherche pharmaceutique, cette voie d'obtention pourrait être exploitée. Cela devrait faire l'objet d'une étude spécifique dans ce cadre.

A 50°C, nous constatons que la progression du taux de précipitation est plus forte entre 1,5 et 2,5 (+40%) que entre 0,15 et 1,5 (+8%). Au-delà de 2,5, nous observons un palier. Même en augmentant la concentration au-delà de 2.5g/l, dans les conditions où nous nous trouvons, le taux de précipitation n'évolue plus-

Dans le même temps, le rapport S_f varie de 47 à 2,2 jusqu'à la concentration 2.5 g/l augmente à nouveau.

Dans le cas de solution préalablement déminéralisée par ED, nous voyons que la concentration en α -LA et le rapport S, c'est à dire la concentration en calcium dans le milieu au moment du traitement thermique joue un rôle dans la valeur du taux de précipitation. Ceci confirme le rôle du calcium dans le mécanisme de précipitation de l' α -LA. La valeur de $S_f = 1$ n'est pas atteinte. Il faudrait optimiser le temps de déminéralisation. Le taux de précipitation obtenu pour $S_f = 2,2$ est encourageant. Cette voie peut être exploitée dans le cas où l'objectif est quantitatif : obtenir la plus grande quantité possible d' α -LA.

La concentration de 2,5 g/l est choisie dans la suite de l'étude.

III.2.2. Etude du taux de précipitation de l' α LA d'une solution déminéralisée de concentration initiale de 2,5 g/l en α -LA en fonction de la température de traitement thermique

Nous faisons varier la température de traitement thermique de la solution 5 de concentration initiale en α -LA de 2,5 g/l pour étudier l'évolution du taux de précipitation (figure V.4).

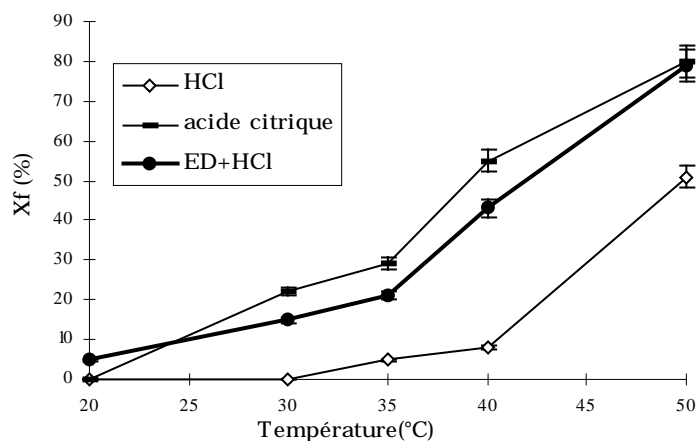


Figure V.4. Comparaison des taux de précipitation obtenues avec des procédés d'agrégation différents

CHAPITRE V

Nous constatons que l' α -LA commence à précipiter à température ambiante. Le taux de précipitation augmente plus fortement au-delà de 35°C pour atteindre 79% à 50°C.

Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus avec deux autres procédés.

"HCl" consiste à acidifier une solution non déminéralisée, avec de l'acide chlorhydrique 50% molaire, puis de procéder au traitement thermique et à la centrifugation dans les mêmes conditions que celles de notre procédé. Le gain est de 16% à 35°C et de 28% à 50°C. Nous montrons ainsi que l'abaissement de la concentration en calcium par déminéralisation augmente bien le taux de précipitation de l' α -LA lors du traitement thermique.

"acide citrique" est identique à "HCl" mais l'acide citrique présente la particularité d'être un complexant des ions calcium. La concentration de la solution en acide citrique est 2 mol/l : ceci afin que l'ajout de citrate (6 ml) dans la solution représente $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l de citrate en léger excès par rapport à la concentration en calcium de la solution ($9 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Nous n'obtenons pas de précipitation à 20°C. Le taux de précipitation augmente un peu plus rapidement que pour notre procédé entre 30 et 50°C pour atteindre 80% à 50°C. Leurs performances sont quasi identiques.

Il faut noter que l'ajout de citrate entraîne la complexation de tout le calcium libre le rapport est donc égal à 1 contre 2,2 pour notre procédé.

La précipitation thermique au point isoélectrique de l' α -LA à partir d'un concentré de protéines de lactosérum précédé d'une étape de déminéralisation par électrodialyse est un succès.

Le taux de précipitation obtenu dépend du degré de déminéralisation de la solution et de sa concentration initiale en α -LA. La température de traitement thermique de 50°C donne un taux de précipitation de 79%.

Nous n'avons pas souhaité poursuivre par la purification de la fraction précipitée d' α -LA. Nous savons qu'il existe des procédés pour l'obtenir. Nous avons

CHAPITRE V

simplement constaté, avec les moyens et la précision d'analyse dont nous disposions (cf.chapitreIII) qu'il n'y a pas de co-précipitation de la β -LG détectable par chromatographie à perméation de gel. La proportion de SAB est d'environ 70% dans le précipité par rapport à la quantité. Une partie des immunoglobulines co-précipitent également.

IV. CONCLUSION

La déminéralisation du calcium par électrodialyse permet d'obtenir la précipitation de l' α -LA par traitement thermique avec un rendement similaire aux procédés existants sans ajout de produit chimique. Ceci répond aux souhaits de tendre vers des procédés plus propres.

L'optimisation de l'étape d'électrodialyse devrait permettre en plus d'atteindre le taux de décalcification optimal souhaité pour obtenir la précipitation maximale de l' α -lactalbumine. L'option visant à mener l'électrodialyse à pH=4,0 devra être envisagée. La seule condition est de prendre la précaution de prévoir un empilement de remplacement si celui en place venait à être définitivement altéré par la précipitation de l' α -lactalbumine.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'examen des motifs politiques et économiques, qui obligent les industriels de tous secteurs, et en particulier ceux de l'industrie agro-alimentaire à moins polluer, a mis en exergue la nécessité de trouver de nouvelles solutions pour recycler et valoriser les effluents. Les techniques de séparation par membrane occupent une place de choix car elles présentent l'avantage, par leur mode de fonctionnement, de ne pas générer de pollution.

L'industrie laitière a fortement contribué à l'essor des techniques membranaires en les utilisant, entre autres pour traiter son principal co-produit, le lactosérum. L'électrodialyse a été fortement développée, dès les années 70, pour l'obtention de lactosérums déminéralisés : ainsi traités, les possibilités de recyclage étaient plus nombreuses.

Le transport des espèces ioniques dans un milieu complexe contenant des composés susceptibles d'interférer sur l'opération d'électrodialyse a été examiné en détail, en prenant comme fluide d'étude, le lactosérum.

L'établissement des conditions opératoires spécifiques à l'électrodialyse, courants limites et bilan massique, ainsi que la mise au point d'une opération de nettoyage-rinçage nous a permis de déterminer les limites de notre installation et de travailler dans des conditions connues et reproductibles.

Un modèle permettant de décrire la déminéralisation par électrodialyse d'un milieu aqueux a été mis au point : il permet de prévoir, via le calcul des mobilités des ions et de leurs nombres de transport, le déroulement de la déminéralisation. Ceci constitue un outil permettant de comprendre la cinétique de transfert des ions lors d'une étape d'électrodialyse. Appliqué à la déminéralisation d'un lactosérum, le modèle a montré l'existence d'interférences entre la déminéralisation par électrodialyse et une réaction de complexation mettant en jeu les ions calcium et une protéine, l' α -lactalbumine, présente dans le milieu. Nous avons alors modifié le modèle initial : l'introduction d'une mobilité apparente du calcium, fonction de la constante de complexation a permis de recalculer les nombres de transport en tenant compte de la compétition entre déminéralisation et complexation calcium-protéine. Sur un fluide complexe, c'est à dire contenant des espèces susceptibles d'interférer sur le transfert des ions lors de l'opération d'électrodialyse, l'application de la simulation peut servir à déceler les interférences physico-chimiques à la déminéralisation. Par une démarche analogue à celle adopter pour le lactosérum, le modèle pourra être adapté en fonction du type d'interaction constaté. En ce sens, l'outil proposé devient une base de travail.

Conclusion générale

Pour illustrer la valorisation du lactosérum et de sa fraction protéique, l'exemple d'application que nous avons choisi permet de substituer une étape par voie chimique par une étape par voie membranaire dans un procédé existant de précipitation thermique à son point isoélectrique de l' α -lactalbumine.

Les résultats obtenus, comparés à ceux de procédés existants, sont satisfaisants. Ils montrent l'intérêt de soustraire le calcium libre présent dans le milieu pour augmenter la précipitation et confirme les études antérieures sur le sujet.

Le procédé incluant l'étape d'électrodialyse présente l'atout de ne pas introduire de produit chimique pour obtenir l'abaissement de la concentration en calcium. Il répond ainsi aux nouvelles contraintes environnementales en contribuant à valoriser un co-produit et aux exigences de procédés propres.

Ce procédé utilisant l'ED déjà en place industriellement, pourrait permettre d'obtenir un fluide matière première pour la purification de l' α -lactalbumine et donner une nouvelle valeur ajoutée au lactosérum déminéralisé actuel.

Enfin, les recherches en nanofiltration ont permis d'obtenir à partir de lactosérum un fluide concentré en protéine contenant majoritairement des ions divalents.

On pourrait envisager de mettre en relation les deux procédés et utiliser le rétentat de nanofiltration comme matière première de l'étape d'électrodialyse : l'opération de déminéralisation ne porterait que sur les divalents et on peut espérer ainsi une meilleure efficacité de l'opération.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

1. Degrémont, Mémento Technique de l'Eau, 9ième édition, Paris : Lavoisier, 1989, 2, 1459p., (collection Technique et Documentation)
2. Jacquemet J.C., Séparations industrielles à l'aide de membranes, Sciences et techniques, 1978, 52, 13-18
3. Cartwright P.S., Industrial waste water treatment with membranes : a united states perspectives, Wat. Sci. Tech., 1992, 10, 373-390
4. TechTendances, Technologies et applications des membranes de filtration, Paris : Innovation 128, 1993, 441p.
5. Squires R.C., Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 55-67
6. Menjeaud C., Treatment and regeneration of wastewater produced by industrial laundry with inorganic membranes, Key Eng. Materials, 1991, 61(62), 589-592
7. Gesan G., Daufin G., Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanisme de colmatage et conduite opératoire, Cahier scientifique IAA, 1995, 112, 633-640
8. Gésan G., Daufin G, Merin U., Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, J. Membrane Science, 1995, 104, 271-281
9. Gaeta S.N., Application of membrane processes to textile industry : development of specific membrane and process, 4th Brite-EuRam Conference Processing, Séville, 1992, 86-89
10. Lin S.H., Lan W.J., Polyvinylalcohol recovery by ultrafiltration : effects of membrane type and operating conditions, Sep. Tech., 1995, 5, 97-103
11. Zaidi A., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 263-276
12. Noble R.D., Stern S.A., Membrane separations technology : principles and applications, Elsevier Science B.V., 1995

Bibliographie

13. Cogo E., Optimisation du stade d'ozonation de la pâte à papier kraft en vue de son intégration dans une séquence de blanchiment sans chlore, 212p, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, n°1091
14. Pontalier P.Y., Ismail A., Ghoul M., Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, Cahier scientifique IAA, 1995, 112, 642-646
15. Nielsen C.E., Membrane filtration for strong effluents, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), 1995, 77-80
16. Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 1998, 119, 177-183
17. Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in-place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle of rinse water during the scouring of raw wool, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 127-136
18. Scott K., Hughes R., Industrial Membrane Separation Technology, Glasgow : Chapman and al., 1996, 305p.(Blackie Academic and Professional)
19. Smaghe F., Recovery of calcium tartrate and calcium malate in effluent from grape sugar production by electrodialysis, Bioressource tech., 1992, 39, 185-189
20. Audinos R., Lurton L., Moutounet M., Intérêt de l'électrodialyse pour élaborer des produits sucrants d'origine viticole, Sciences des aliments, 1985, 5, 619-637
21. Houssiau J., Pieck R., On the use of electrodialysis in the sugar industry, La sucrerie belge, 1976, 95, 143-155
22. Pierrard P., Récents progrès en électrodialyse, Industrie alimentaire et agricole, 1976, 569-581
23. Pierrard P., Bonnin A., Contribution de l'électrodialyse à la diminution des pollutions : traitement des lactosérums de fromagerie, RGE, 1975, 84(5), 341-345
24. Tishchenko G., Limiting factors in electrodialysis of whey, Membrany i Membr. Tekhnol., 1991, 210-212

Bibliographie

25. Hiraoka, Yasunobu, Demineralisation of cheese whey by electro dialysis using ion-exchange membranes, Snow Brand RD Rep., 1994, 101, 41-91
26. Raghava Rao J., Electro dialysis in the recovery and reuse of chromium from industrial effluents, J. Membrane Science, 1989, 46, 215-224
27. Akretche D.E., Kerdjoudj H., Gavach C., Influence de la membrane échangeuse d'anions et du rapport des concentrations sur l'électro dialyse de solutions cyanurées, Gruttee Proceedings, Poitiers, 1994, 59, 1-10
28. Gering K.L., Scamehorn J.F., Use of electro dialysis to remove heavy metals from water, Separation Science Technology, 1988, 23, 2231-2267
29. Tokuyama soda, Product bulletin, Tokyo, Japan, 1988
30. Sata T., Study of membrane for selective permeation of specific ions, Soda to Enzo, 1984, 35(415), 313-336
31. Yamane R., Permeability of amphoteric ion-exchange membranes, Denki Kagaku, 1965, 33(8), 589-593
32. Leitz F.B., Apparatus for electro dialysis of electrolytes employing bilaminar ion-exchange membranes, US patent, 1972, 3 654 125
33. Chlanda F.P., Bipolar membrane and methods for making same, US patent, 1976, 4 116 889
34. Bauer B., Anion-exchange membranes with improved alkaline stability, Desalination, 1990, 79, 125-144
35. Donnan F.G., The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, Z.Electrochem., 1911, 17, 572
36. Chakravarti C., Electrolytic separation of ions of different valency by ion-exchange membranes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1981, 85, 127-129
37. Aimar P., Couplage électro dialyse - électrolyse : application à la récupération de l'argent dans le fixateur photographique usagé, 211p, Thèse de l'institut national Polytechnique de Toulouse, 1982, n°221
38. Audinos R., Les techniques à membranes artificielles, Paris : Presse universitaire de France, 1983 (Collection Que sais-je?)

Bibliographie

39. Buck P., Microscopic base and limits for Nernst-Planck equation applied to membrane systems, *J. Membrane Science*, 1984, 17, 1-62
40. Strathmann H., Electrodialysis and its application in the chemical process industry, *Separation and Purification methods*, 1985, 14(1), 41-66
41. Cowan D., Brown J., Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cell, *Ind. Eng. Chem.*, 1959, 51, 1445-1448
42. Zall R.R., Source and composition of whey and permeate in : *Whey and lactose processing*/ed. by Zadow J.G., London : Elsevier Applied Science, 1992, 1-72
43. Fox P.F., *Developments in dairy industry*, New York : Elsevier Applied Sciences, 1989
44. Février C., Lactosérum et sous-produits laitiers dans l'alimentation du porc, *Inst. Tech. Porc.*, 1977, série I
45. Batchelder B., Electrodialysis applications in whey processing, *Bull.Int.Fed.*, 1990, 212, 84-90
46. Bramaud C., Optimisation d'un procédé de fractionnement des protéines du lactosérum incluant une précipitation sélective et une séparation par centrifugation ou par membrane, 163p, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1995, n°2190
47. de Wit J.N., de Boer R., Procédés de clarification des liquides contenant des protéines de petit lait, *Brevet Français*, 1975, 76 351 43
48. Fauquant J., Clarification des lactosérums doux par agrégation thermocalcique de la matière grasse résiduelle, *Lait*, 1985, 65, 1-20
49. Morr C.V., Whey protein concentrates : an update, *Food Technol.*, 1976, 30(3), 18-19
50. Sottiez P., Produits dérivés de fabrication fromagères dans : *Laits et produits laitiers*, tome 2, /éd. Luquet Paris : Lavoisier, 1985 (Collection Tech. et Doc.)
51. Delbeke R., La déminéralisation par électrodialyse du lactosérum doux de fromagerie, *Lait*, 1975, 541(542), 76-94

Bibliographie

52. Scheder J.R., Electrolytic demineralisation of whey using neutral membranes, US patent, 1969, 3 616 386
53. Ahlgren R.M., Schneider B.M., Electrolysis method, US patent, 1976, 4 110 175
54. Mc Rae W.A., Process for treating whey, US patent, 1978, 4 146 455
55. Williams A.W., Kline H.A., Electrolysis of acid whey, US patent, 1979, 4 227 981
56. Batchelder B.T., Electrolysis method for demineralisation of liquid, whey based material, US patent, 1991, 5 223 107
57. Houldsworth D.W., Déminéralisation du lait au moyen d'échange d'ions et d'électrolyse, *J.Soc.Dairy Technol.*, 1980, 33(2), 45-51
58. Higgins J.J., Short J.L., Déminéralisation par électrolyse de perméats dérivés d'ultrafiltration de lactosérums et de lait écrémé, *J.Dairy Sc. and Tech.*, 1980, 15, 277-288
59. Mucchetti G., Taglietti P., Demineralizzazione di siero e permeato di ultrafiltrazione mediante elettrolisi, *Scienza e tecnica lattiero-casearia*, 1993, 44(1), 51-62
60. Chang Hung Min, Danji Nomura, Demineralisation of skimmed milk by electrolysis with ion-exchange and acetylcellulose membrane, *Maku*, 1987, 12(2), 106-112
61. Nandini U.N., Bhowmick A., Basu S., Membrane based separation technology in recovery of valuable products along with pollution abatement from dairy effluents, *Biotechnol. Proc .Int. Semin. Processing*, 1992, 98-110
62. Andrès L.J., Riera F.A., Alvarez R., Déminéralisation de lait écrémé par électrolyse : comparaison entre des membranes conventionnelles et des membranes sélectives aux ions monovalents, *J. Food Eng.*, 1995, 26, 57-66
63. Harper W.J., Lactose and lactose derivatives in : *Whey and lactose processing*/ed. by Zadow J.G., London : Elsevier Applied Science, 1992, 317-360
64. Bottomley R.C., Whey proteins in : *Foods gels*, Ed. by Harris P., London : Elsevier Applied Science, 1990, 435-466

Bibliographie

65. Muller A., Procédé d'obtention d' α -lactalbumine de haute pureté : étapes élémentaires du fractionnement des protéines du lactosérum et mise en cascade, 270p, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes, 1996, n°96-29-B-78
66. Lebenthal E., Gastrointestinal protein loss in allergy to cow milk β -lactoglobulin, J. Am. Chem. Soc., 1970, 74, 3090-3093
67. Monti J.C., Anti-bovine β -lactoglobulin antibodies react with human lactoferrin fragment and bovine β -lactoglobulin present in human milk, Experientia, 1989, 45, 178-180.
68. Hambreus L., Nutritional aspects of milk proteins in : Advanced dairy chemistry, vol.1/ed. by Fox P.F., London : Elsevier Applied Science, 1992
69. Hiroaka Y., α -lactalbumin : a calcium metallo-protein, Biochem. Biophys. Res. Commun., 1980, 95, 1098-1104
70. Barman T.E., Purification and properties of bovine milk glyco- α -lactalbumin, Biochem. Biophys. Acta., 1970, 214, 242-244
71. Kronman M.J., Metal ion binding and the molecular conformational properties of α -lactalbumin, Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol., 1989, 24, 565-667
72. Stuart D.I., α -lactalbumin possesses a novel calcium binding loop, Nature, 1986, 324, 84-87
73. Eynard L. et al., Surface hydrophobicity changes and heat-induced modifications of α -lactalbumin, J. Agric. Food. Chem., 1992, 40, 1731-1736
74. Kronman M.J., Andreotti R.E., Inter and intramolecular interactions of α -lactalbumin : the apparent heterogeneity at acid pH, Biochemistry, 1964, 8, 1145-1151
75. Kronman M.J., Andreotti R.E., Inter and intramolecular interactions of α -lactalbumin : aggregation reactions at acid pH, Biochemistry, 1964, 8, 1151-1160
76. Bramaud C., Thermal isoelectric precipitation of α -lactalbumin from a whey protein concentrate : influence of calcium-protein complexation, Biotech. and Bioeng., 1995, 47, 121-130

Bibliographie

77. Amundson C.H., Production of enriched protein fractions of β -lactoglobulin and α -lactalbumin from cheese whey, *J. Food Processing and Preservation*, 1982, 6, 55-71
78. Slack A.W., Amundson C.H., Production of enriched β -lactoglobulin and α -lactalbumin whey protein fractions, *J. Food Processing and Preservation*, 1986, 10, 19-30
79. Stack F.M., Hennessy M., Process for fractionation of whey constituents, PCT patent, 1995, WO 953 4216 A1
80. de Wit J.N., Process for the recovery of α -lactalbumin and β -lactoglobulin from a whey protein product, European patent, 1994, 0 604 684 A1
81. Pearce R.J., Thermal separation of β -lactoglobulin and α -lactalbumin in bovine cheddar cheese whey, *Austr. J. Dairy Technol.*, 1983, 38, 144-149
82. Pearce R.J., Fractionation of whey proteins, *Austr.J.Dairy Technol.*, 1987, 42, 75-78
83. Pierre A., Fauquant J., Principes pour un procédé industriel de fractionnement des protéines du lactosérum, *Lait*, 1986, 66, 405-419
84. Violleau V; Aimar P., Albet J., Marmagne O., Molinier J., Proteins valorisation by elctrodialysis, ECCE2, 2nd European Congres of Chemical Engineering, Montpellier, 1999, n°091150070
85. Daufin G., René F., Aimar P., Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire, Paris : Lavoisier, 1998, 1, 592p., (collection Technique et Documentation)