ils nous ont permis de fixer le protocole des expériences qu'il convient de réaliser, en nous montrant les nombreux points auxquels il faut prêter attention. Pour bien comprendre ce qui se passe, éliminer les fausses manœuvres et espérer atteindre un heureux résultat que l'on peut dès maintenant entrevoir, il faut procéder, en fuyant les conclusions hâtives, avec toute la rigueur indispensable à la vraie recherche scientifique.

LA CORROSION DES MÉTAUX PAR LE LAIT

par

COLIN G. FINK et FREDERICK A. ROHRMAN

de la Division d'Electrochimie de Columbia University (New-York).

(Fin.)

DIFFÉRENCE DES DEGRÉS DE CORROSION

Une étude détaillée de la corrosion dans une usine de ce type démontra que la corrosion du nickel était la plus prononcée dans les régénérateurs. Dans presque tous les cas, la corrosion la plus accentuée s'était produite dans cette partie de l'outillage : elle y était prononcée au point de creuser des anfractuosités et des crevasses profondes sur les parois des conduites. Dans les autres sections de l'usine, la corrosion des appareils de nickel n'était pas accentuée au même degré que dans les conduites des régénérateurs.

UNE THÉORIE DU DEGRÉ DE CORROSION

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, en présence d'oxygène, il y a une tendance à la formation, à la surface du nickel, d'une couche protectrice d'oxyde, qui résiste à l'action corrosive. Récemment, BROWN, ROETHEL et FORREST [21] ont fait quelques déterminations intéressantes des degrés initiaux de corrosion de différents métaux, parmi lesquels le nickel et le cuivre. Leurs données démontrèrent, qu'en présence d'eau aérée, le nickel entrait beaucoup plus lentement en solution que le cuivre. En d'autres mots, la couche d'oxyde qui doit d'abord se former sur le nickel est moins soluble et protège mieux le métal qu'elle recouvre que la couche d'oxyde de cuivre. On ne peut oublier, qu'en présence d'oxygène, le potentiel du métal est en réalité le potentiel de l'oxyde de ce métal. Dans ce cas, on ne peut faire un usage trop énergique de la série électromotrice.

Comme ces effets de l'oxygène et des couches d'oxydes dans l'eau sont sans doute approximativement les mêmes pour les métaux se trouvant dans le lait, nombre de contradictions apparentes peuvent être expliquées. D'abord, le lait est froid et contient une grande quantité d'oxygène ; de ce fait, quand il passe par les appa-

reils de nickel, il n'y a que peu d'action ; en fait, s'il y a quelques joints ou conduites de cuivre, la teneur en cuivre augmente probablement, au lieu de diminuer. SUPPLEE et BELLIS [19] ont été les premiers à constater ce fait ; nos expériences ont confirmé leurs données. Quand ce lait est frais, le pH est élevé, généralement aux environs de 6,6-6,7 ; donc, la corrosion par l'acide est insignifiante.

Lorsque le lait est chauffé aux températures de pasteurisation et a passé par des conduites aux régénérateurs, il se modifie. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, la viscosité a diminué et le pH a baissé avec la hausse de la température. Par-dessus tout, la quantité d'oxygène en solution dans le lait a considérablement diminué. A la suite de cela, en présence de la concentration peu élevée d'oxygène, la couche protectrice d'oxyde se forme difficilement à la surface du nickel. Lorsque la teneur en oxygène du lait baisse au delà d'une certaine limite, la corrosion du nickel s'accroît ; l'allure de la formation d'une couche protectrice continue à la surface du nickel est alors dépassée de loin par celle à laquelle se fait sa corrosion. Comme l'oxygène ou l'air est en même temps éliminé du lait, tout le cuivre qui peut s'y trouver a une tendance à passer de l'état cuprique (Cu^{++}) à l'état cupreux (Cu^+) [22]. La hausse de la température favorise également cette tendance. Lorsque du cuivre est à l'état cupreux, il a une plus grande tendance à se précipiter de la solution, parce que $Cu^+ \rightarrow Cu^0 - 0$ volt 51 ; à cause de cela, dans une solution chauffée de cuivre, ou dans du lait chauffé contenant du cuivre, et en présence d'un métal moins noble, comme le nickel, il existera un degré plus prononcé de corrosion, par substitution de métal, que dans une solution froide.

LE MÉCANISME DE LA RÉACTION DE DÉPLACEMENT

L'action du lait sur un métal peut être représentée de la façon suivante. Pour débiter, une petite quantité de nickel entre en solution et en même temps, du cuivre se précipite de la solution à l'état métallique. Un couple est alors formé à la surface du nickel, et une nouvelle quantité de nickel entre en solution, d'où formation d'une légère anfractuosité à la surface de la conduite. C'est ce qu'on peut désigner comme stade primaire de la corrosion. Dans le second stade, un autre facteur peut intervenir. Généralement, dans le lait, sont présentes des bactéries dites thermophiles [23], lesquelles, quoique physiologiquement inoffensives, s'y développent aux températures élevées et décomposent le lactose en acide lactique. Ces bactéries thermophiles, ou sporulantes, sont aérobies (consommatrices d'oxygène) et « se développent de préférence dans les solides du lait qui adhèrent aux parois des appareils de pasteurisation et y forment des croûtes » [24]. Ces bactéries ont une tendance à se

localiser dans les crevasses des parois des conduites, dont elles ne sont éliminées que par un nettoyage des plus énergiques.

Il est alors évident que ces bactéries vont s'établir dans les anfractuosités formées aux premiers stades de la corrosion. Lorsqu'elles s'y seront accumulées et qu'elles se seront multipliées, chaque anfruosité deviendra un centre actif de corrosion. Le contenu d'oxygène de l'anfruosité va diminuer, sa concentration en acide va augmenter et du nickel va entrer en solution. Nous avons ce qu'on pourrait appeler le deuxième stade de la corrosion.

Les observations faites jusqu'ici dans les usines ont permis de constater que lorsque les conduites des régénérateurs sont en nickel, elles présentent des anfractuosités et des crevasses profondes.

Il est intéressant de signaler que la face interne de ces conduites a une coloration foncée. Afin de déterminer s'il y avait un dépôt de cuivre sur le nickel, l'intérieur d'une section de conduite fut rincé avec de l'acide nitrique. La surface interne de la conduite devint brillante et la solution de ringage fut électroanalysée. Un dépôt de cuivre se forma immédiatement sur la cathode de platine, donnant la preuve que le dépôt foncé de la paroi de la conduite de nickel était formé partiellement, si ce n'est entièrement, par du cuivre.

EXPÉRIENCES DE LA CORROSION, PAR LE LAIT, D'AUTRES MÉTAUX

En vue de trouver un métal ou un alliage qui résisterait à la corrosion par le lait à de basses et à de hautes températures et qui conviendrait mieux pour la fabrication des appareils de pasteurisation que n'importe lequel des métaux actuellement utilisés, une nouvelle série d'expériences fut faite. Des échantillons de métaux, de petite dimension, furent mis en contact avec du lait cru pendant des périodes déterminées et à des températures déterminées. La teneur en cuivre du lait fut déterminée avant et après le contact. Aucune autre épreuve ne fut faite en dehors de l'examen à l'œil nu de l'aspect de chacun des échantillons de métal.

Se basant sur les données déjà exposées, on est convaincu, puisque du métal est substitué au cuivre du lait, que la diminution et l'augmentation de poids ne donneront que des indications très insuffisantes sur l'action corrosive. D'autre part, l'analyse de la solution ou du lait donnera certainement un aperçu suffisant de la corrosion.

Comme le cuivre a une tendance très prononcée à entrer en solution en présence de l'oxygène, et que le nickel a une tendance à déplacer le cuivre de la solution, l'idée vint de la possibilité d'un alliage des deux métaux dans lequel la tendance d'un des métaux pourrait neutraliser celle de l'autre. La réalisation d'un tel alliage

parut encore davantage possible à la suite de cette constatation, qu'à n'importe quelle température bien déterminée, les alliages nickel-cuivre à teneur élevée en cuivre perdaient du cuivre dans le lait, et que ceux à teneur élevée en nickel y perdaient du nickel. Il faudrait donc qu'il y ait un alliage de ces deux métaux qui, à certaines températures, — prenons celles de la pasteurisation, — présenterait une résistance satisfaisante à la corrosion par le lait. L'utilité d'un tel alliage est évidente : la corrosion serait éliminée et la teneur en cuivre du lait ne serait pas modifiée. Sachant que le métal Monel (environ 28 % de cuivre et 69 % de nickel) est attaqué par le lait, et que celui-ci présente à la suite de cela, une teneur élevée en cuivre, des alliages contenant 5, 10, 15 et 20 % de cuivre et pour le reste du nickel, furent méticuleusement faits, coulés dans des moules ne contenant pas d'impuretés, chauffés exactement de la même façon et polis soigneusement.

50 cm² de la surface polie furent mis en contact avec 200 cm³ de lait cru, à la température de 40° F. (4°4 C.), pendant 60 heures. Avant le contact avec le métal, le lait cru présentait une teneur en cuivre de 0,50 p. p. m. Les données des analyses sont les suivantes :

TABLEAU 1

Comp. de l'alliage Cu-Ni		Durée de contact en heures	Température		Teneur en cuivre du lait p. p. m (1)	
% Cu	% Ni		Degrés F.	Degrés C.	Initiale	Finale
20	80	60	40	4,4	0,5	1,25
15	85	60	40	4,4	"	1,02
10	90	60	40	4,4	"	0,65
5	95	60	40	4,4	"	0,52
0	Nickel pur	60	40	4,4	"	0,10

Tous les échantillons de métal étaient ternis, pour ainsi dire, au même degré. Lorsqu'après nettoyage, ces échantillons furent mis en contact avec du lait chauffé, les résultats obtenus furent tous dans la même direction, démontrant à l'évidence qu'aucun alliage de nickel et de cuivre ne pouvait convenir pour l'utilisation aux deux températures, qu'aucun de ces alliages ne résistait en même temps à basse et à haute température à l'action corrosive du lait. A 40° F. (4°4 C.), l'alliage de 5 % Cu et 95 % Ni ne modifiait que très peu la teneur en cuivre du lait ; il ne la modifiait pas à des températures plus élevées.

Tous les échantillons présentaient la modification de couleur

(1) p. p. m. = partie(s) par million.

caractéristique, due au dépôt de cuivre. Il pourrait paraître étrange que pour un même échantillon, du cuivre puisse se précipiter à la surface et en être éliminé. Nous pouvons attribuer ce fait à une action spécifique locale. Lorsque du nickel et du cuivre sont fondus ensemble, ils forment une solution homogène, simple. Lors de solidification, du nickel et du cuivre seront présents simultanément dans toute zone de l'alliage obtenu. Le cuivre du lait va alors se substituer au nickel à la surface de l'alliage, et le résultat de cette substitution est une surface composée uniquement par du cuivre. Lorsque la concentration de l'oxygène augmente, la corrosion par le liquide + oxygène s'exerce sur le cuivre, qui se solubilise, d'où une nouvelle mise à découvert de nickel, qui est attaqué. Ce cycle continue, et, comme pour le métal Monel, la solution se fait plus rapidement que d'ordinaire.

EXAMEN D'AUTRES ALLIAGES

Il a paru possible que les métaux Allegheny, Nirusta et d'autres alliages 18-8 puissent remplacer les alliages cuivre-nickel dans les appareils de laiterie. Les résultats des expériences de corrosion avec ces alliages chromés sont donnés au tableau 2.

On a fréquemment recommandé des alliages de nickel, de cuivre et de zinc pour les appareils de pasteurisation du lait. Récemment,

TABLEAU 2

Métal	Comp. approximative ou genre	Durée de contact en heures	Température		Teneur en Cu du lait p. p. m.	
			Degrés F.	Degrés C.	Initiale	Finale
Ambrac A ..	Cu, 75 ; Zn, 5 ; Ni, 20 %.	24	145	62,8	0,55	2,05
Ambrac B ..	Cu, 75 ; Zn, 5 ; Ni, 30 %.	24	145	62,8	0,55	1,15
Monel	Cu, 30 ; Ni, 70 %.	24	145	62,8	0,55	0,83
Nickel	Métal pur en plaque.	24	145	62,8	0,55	0,10
Hyblum ...	Al, 95 ; Ni, 5 %.	60	40	4,4	0,50	0,50
Enduro KA ₂	Ni, 8 ; Cr, 18 ; Fe, 74 %.	24	145	62,8	0,55	0,55
Allegheny ..	Ni, 8 ; Cr, 18 ; Fe, 74 %.	24	145	62,8	0,55	0,50

on a employé les alliages Ambrac A et Ambrac B dans certaines installations. Nous avons fait des expériences avec ces alliages et nous avons constaté qu'ils étaient attaqués, que le cuivre venait en

surface, mais que cette surface restait plutôt lisse, au lieu de se creuser d'anfractuosités et de crevasses. Le tableau 2 donne également les résultats des expériences de corrosion de ces alliages par le lait.

Au cours de ces recherches, un dernier alliage, nommé « hyblum », fut encore examiné, parce qu'apparemment, il aurait pu convenir. C'est un alliage de nickel et d'aluminium, à teneur élevée en aluminium, très blanc et très léger. Comme les résultats du tableau 2 le montrent, il est probable qu'il conviendra bien pour la construction des appareils de laiterie. Cependant, il présente l'inconvénient d'être facilement attaqué par les produits généralement utilisés pour le nettoyage des appareils.

Résumé et Conclusions

Antérieurement, des auteurs ont démontré que :

1° Le cuivre naturellement présent en petites quantités dans le lait et dans d'autres substances alimentaires est un constituant physiologiquement nécessaire et important [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35].

2° La teneur normale en cuivre du lait varie de 0,3 à 0,7 p. p. m.

Nos expériences ont démontré, d'une façon concluante, que :

3° Le contact du cuivre, d'alliages de cuivre-nickel avec le lait au cours de la pasteurisation peut amener une augmentation de la teneur en cuivre du lait au delà de 0,7 p. p. m. ou une diminution de cette teneur à moins de 0,3 p. p. m.

4° La modification de la teneur en cuivre du lait est plus prononcée aux températures élevées.

5° Le lait en contact avec des appareils de nickel perd du cuivre ; ce métal est précipité, tandis que le nickel entre en solution.

6° La corrosion du nickel par le lait se fait plus facilement lorsqu'il y a absence d'oxygène.

7° La corrosion du cuivre par le lait se fait plus facilement en présence d'oxygène.

8° Les alliages nickel-fer (18-8) fortement chromés, l'alliage « hyblum », le cuivre doublé de chrome et le nickel doublé de chrome sont très résistants à la corrosion par le lait et, de ce fait, sont satisfaisants pour la construction des appareils de laiterie.

(Traduction de R. N. GÖRANSSON.)

* * *

Dans une lettre qu'il nous a adressée tout récemment, au sujet de ce travail, M. Colin G. FINK ajoutait ceci :

« De nouvelles recherches ont confirmé notre manière de voir.

Il ne fait pas de doute que la petite quantité de cuivre contenue dans le lait représente en réalité un constituant important sans lequel le fer ne saurait être assimilé par le sang. Le cuivre est nécessaire pour permettre au sang de *fixer* le fer. Nos expériences ont été vérifiées par de nombreux chercheurs, parmi nos compatriotes, tels le Professeur Frederick B. FLINN et le Professeur T. L. Mc.GHEE, entre autres.

« Très heureuse a été la pratique, instituée en Amérique, dans la diététique infantile, de compléter le lait avec du jus d'orange, et, récemment, avec du jus de tomate également. L'orange et la tomate contiennent toutes deux des quantités appréciables de cuivre.

« Comme conséquence directe de nos recherches, des modifications profondes ont été apportées dans le matériel utilisé pour la pasteurisation. »

* * *

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HOLM George E. Chemistry and the Dairy Industry. *Ind. Eng. Chem.*, 20, 1312, 1928.
- [2] GOLDING John and Ernest FEILMANN. Taint in Milk Due to Contamination by Copper. *J. Soc. Chem. Ind.*, 24, 1285, 1905.
- [3] SUPPLEE G. C. and B. BELLIS. The Copper Content of Cow's Milk. *Journal of Dairy Science*, 5, 464, 1922.
- [4] DONAUER. The Action of Milk upon Copper and Other Metals. *Bull. Engr. & Chem.*, I, 13, 18, 1922.
- [5] RICE F. E. and J. MISCALL. Copper in Dairy Products and Its Solution in Milk under Various Conditions. *Journal of Dairy Science*, 6, 264, 1923.
- [6] QUAM G. N., SOLOMAN E. I. and Arthur HELWIG. Influence of Temperature on Rate of Corrosion of Copper by Milk. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 930, 1928.
- [7] MISCALL J., CAVANAUGH G. W. and P. P. CARODEMUS. Copper in Dairy Products and Its Solution under Various Conditions. II. *Journal of Dairy Science*, 12, 379, 1929.
- [8] MCKAY R. J., FRASER O. B. and H. E. SEARLE. Practical Application of Corrosion Tests : Resistance of Nickel and Monel Metal to Corrosion by Milk. *Tech. Pub. 192.A.I.M.M.E.*, 1929.
- [9] FLOWERS A. E. Cream Separator Presents Corrosion Problem. *Chem. & Met.*, 33, 625, 1926.
- [10] CHIARA. On Studies on Nickel and Monel Metal and Their Zinc Alloys. *Giorn. Farm. Chim.*, 78, 530, 1929.
- [11] HÜNZIKER O. F., CORDES W. A. and B. H. NISSEN. Metals in Dairy Equipment—Metallic Corrosion in Milk Products and Its Effects on Flavor. *Journal of Dairy Science*, 12, 140-179, 1929.
- [12] EVANS Ulick R. Passivity and Corrosion. *Met. Ind.* (London), 32, 231, 1928.
- [13] SCHULTZ E. W., MARX Alberta and H. J. BEAVER. The Relationship between the Hydrogen Ion Concentration and the Bacterial Content of Commercial Milk. *Journal of Dairy Science*, 4, 1, 1921.
- [14] DUNCOMBE Eli. The Influence of Certain Factors on the Hydrogen Ion

- Concentration of Milk. II. Temperature Changes. *Journal of Dairy Science*, 7, 245, 1924.
- [15] QUAM G. N. Solubility of Metals in Milk. *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 703, 1929.
- [16] EMERY James A. and R. R. HENLEY. Studies and Rancidity. I. Influence of Air, Light and Metals on the Development of Rancidity. *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 937, 1922.
- [17] STASSANO Henri and A. ROLLET. De l'appauvrissement du lait en acide carbonique par la pasteurisation usuelle à l'air libre. Avantage du traitement en circuit fermé. *Compte rendu*, 179, 297, 1924.
- [18] FINK C. G. Discussion of Corrosion of Nickel by Milk, as due to the copper in milk. *Trans. Am. Instit. Min. Met. Eng.*, E 29, 219, 1929.
- [19] SUPPLEE G. C. and B. BELLIS. The Copper Content of Cow's Milk. *Journal of Dairy Science*, 5, 455, 1922.
- [20] FINK C. G. and F. A. ROHRMAN. The Preparation of Pure Electrolytic Nickel. Part II. The Final Elimination of Copper and the Removal of Cobalt and Iron. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 58, 404, 1930.
- [21] BROWN R. H., ROETHELI B. E. and H. O. FORREST. The Initial Corrosion Rates of Metals. *J. Ind. Eng. Chem.*, 23, 350, 1931.
- [22] ALLMAND A. J. and ELLINGHAM H. J. T. Applied Electrochemistry, published by Longmans, Green & Co, New York City, P. 263, 1924.
- [23] ROBERTSON A. H. Thermophilic and Thermoduric Micro-Organisms, with Special Reference to Species Isolated from Milk. *Tech. Bull.* 130, Aug. 1927, *New York State Agricultural Experiment Station*, Geneva (N.Y.).
- [24] BREED R. S. and Paul S. PRICKETT. Bacteria that Survive and Grow during the Pasteurization of Milk and Their Relation to Bacterial Counts. *Bull.* 571, Aug. 1929. *New York State Agricultural Experiment Station*, Geneva (N.Y.), and Private communications in 1930.
- [25] MCGHEE J. L. Metallized Food in the Regeneration of Hemoglobin in Rat, and Man. *Science*, 73, 347, 1931.
- [26] HESS Alfred F. The Antiscrobutic Vitamine. *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 1115, 1921.
- [27] TITUS R. W. and J. S. HUGHES. The Nutritional Value of Copper in Powdered Whole Milk. *Journal of Dairy Science*, 12, 90, 1929.
- [28] Private Communications from Dr. F. B. FLINN, Institute of Public Health, College of Physicians and Surgeons, New York City.
- [29] HART E. B., STEENBOCK H., ELVEHJEM C. A. and J. WADDELL. Iron in Nutrition. VII. Copper as a Supplement to Iron for Hemoglobin Building in the Rat. *J. Bio. Chem.*, 77, 797, 1928.
- [30] WADDELL J., STEENBOCK H. and E. B. HART. Iron in Nutrition. VIII. The Ineffectiveness of High Doses of Iron in Curing Anemia in the Rat. *J. Bio. Chem.*, 83, 243, 1929.
- [31] WADDELL J., STEENBOCK H. and E. B. HART. Iron in Nutrition. X. The Specificity of Copper as a Supplement to Iron in the Cure of Nutritional Anemia. *J. Bio. Chem.*, 84, 115, 1929.
- [32] ELVEHJEM C. A. and E. B. HART. The Relation of Iron and Copper to Hemoglobin Synthesis in the Chick. *J. Bio. Chem.*, 84, 131, 1929.
- [33] MCHARGUE J. S., HEALY D. J. and E. S. HILL. The Relation of Copper to the Hemoglobin Content of Rat Blood. Preliminary Report. *J. Bio. Chem.*, 78, 637, 1928.

- [34] ELDEN C. A. SPERRY, WARREN M., ROBSCHT-ROBBINS F. S. and G. H. WHIPPLE. Blood Regeneration in Severe Anemia. XIII. Influence of Certain Copper Salts upon Hemoglobin Output. *J. Bio. Chem.*, 79, 577, 1928.
- [35] LEWIS M. S. Iron and Copper in the Treatment of Anemia in Children. *J. Am. Med. Assn.*, 95, 1135, 1931.

APPAREIL PRATIQUE POUR LE DOSAGE DE LA MATIÈRE GRASSE DANS LA CASÉINE PRÉSURE

par J. DELORME

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

Les inconvénients dus à la présence d'une forte proportion de matières grasses dans la caséine sont très connus dans l'industrie des matières plastiques. Une caséine titrant plus de 1,5 % de matières grasses est, en général, impropre à la fabrication des plaques ou feuilles en galalithe; elle peut à la rigueur être utilisée par passage à la boudineuse pour l'obtention des jones et des bâtons. Mais, au-dessus d'une teneur de 2 % en matière grasse, son emploi devient impossible. On n'a même pas la ressource d'en tirer parti pour obtenir une matière de qualité inférieure.

Si on la mélange à une caséine de bonne qualité dans le but d'amener la teneur moyenne du mélange vers un chiffre acceptable, le résultat obtenu est rarement satisfaisant.

Outre ces inconvénients à l'utilisation, il est bien évident que la laiterie supporte une perte à l'écémage qui est souvent considérable.

La teneur moyenne en matières grasses d'une caséine de bonne qualité voisine 1 %. Dans certaines caséineries industrielles travaillant avec des méthodes modernes ce chiffre est souvent abaissé au-dessous de 0,5 %. Par contre, dans la fabrication courante, il est fréquent, il est même d'usage de trouver des teneurs de 1,7-1,8 %. Si l'on suppose une fabrication journalière portant sur 20.000 litres de lait écrémé, il est facile de calculer la perte de la laiterie. Comparativement à la fabrication donnant une caséine à 1 %, la diminution du rendement en beurre s'élève aux environs de 4 kilos par jour, soit une perte de 120 kilos par mois et 1.400 kilos par an en chiffres ronds.

Si on compare à la fabrication de la caséinerie industrielle, la perte annuelle se chiffre par 2.400 kilos de beurre.

La laiterie ignore le plus souvent la perte qu'elle supporte, car aucun contrôle n'est effectué sur la caséine. Si ce contrôle était fait, par un procédé pratique, il est beaucoup de laiteries qui modifieraient leur procédé d'écémage, qui engageraient des dépenses dans