Essais de dessalification des produits laitiers par électrodialyse

par

G. LINDEN*, B. GOHIER**, C. ALAIS***
et B. TARODO de la FUENTE***

Département de Biologie appliquée de l'I.U.T. de Nancy (54)
Service de Recherche des Etablissements LACTO-FRANCE, Verdun (55)**
et Ecole de Laiterie de la Faculté des Sciences de Nancy (54)****

INTRODUCTION

La progression des fabrications fromagères à l'échelle mondiale et leur évolution vers la mécanisation et l'automatisation, la concentration des fromageries en grandes unités, la diminution de l'utilisation directe par l'élevage du lactosérum liquide ont entraîné une augmentation considérable des quantités de ce sous-produit. Ainsi s'est posé avec acuité le problème important de son utilisation rationnelle et de sa valorisation.

La teneur en sel du lactosérum, qui est relativement élevée par rapport à l'extrait sec, est un écueil pour son utilisation alimentaire humaine ou animale, et aussi pour son utilisation technologique, notamment en vue de la préparation du lactose pur et des protéines. Il est donc avantageux de le déminéraliser partiellement ou totalement, grâce à des techniques physico-chimiques parmi lesquelles il convient de citer : l'échange d'ions, la filtration sur gel, l'osmose inverse et l'électrodialyse.

Le traitement par les résines échangeuses d'ions [1 - 2] est utilisé dans l'industrie laitière, surtout pour la désacidification du lait et du lactosérum (élimination de l'acide lactique). Cette méthode est spécifique ; seuls les sels ionisables, les acides et les bases peuvent être éliminés.

La filtration sur gel, encore appelée tamisage moléculaire, est devenue une technique courante dans le domaine biochimique ; le

« dessalage »* a été l'une de ses premières applications. Il s'agit en fait d'une méthode de fractionnement, permettant de séparer les substances dissoutes selon leur poids moléculaire, qu'elles soient dissociées ou non. Les substances de poids moléculaire élevé sont éluées les premières car elles traversent l'espace vide entre les particules de gel dans lesquelles, au contraire, pénètrent les petites molécules (sels, lactose...), qui sont ainsi ralenties dans leur migration. Différents supports peuvent être employés ; polydextranes [3], polyacrylamide [4], alumino-silicates synthétiques (zéolite, etc.). L'opération peut s'effectuer sur colonnes ou dans des cuves, ou encore par centrifugation. L'utilisation des colonnes peut être limitée par la viscosité relative de l'échantillon par rapport à l'éluant, qui ne doit pas dépasser 2 à 3. Aussi, il est parfois préférable d'utiliser la méthode de centrifugation qui présente en outre l'avantage de ne donner pratiquement aucune dilution [5]. A l'échelle du laboratoire, Morr et *al.* [6] ont obtenu des résultats similaires avec ces deux procédés à l'aide de Séphadex G-25.

Dans l'« osmose inverse » [7-8], on exerce sur la surface de la solution à dessaler une pression supérieure à la pression osmotique ; l'eau s'écoule à travers une membrane de type « semi-perméable ». Selon la porosité de cette membrane, l'eau entraîne plus ou moins de sels et de substances à petite molécule. On peut ainsi à la fois concentrer et dessaler une solution contenant des protéines. L'un des objectifs des promoteurs de cette technique en plein développement est la fabrication de membranes de porosité régulière et bien définie.

La technique d'électrodialyse, basée sur la perméabilité des membranes à certains cations ou à certains anions, sous l'action du courant continu, connaît depuis quelques années de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine des produits laitiers [9-10-11-12-13]. Elle permet non seulement de dessaler le lactosérum mais en même temps de réduire la teneur en lactose, c'est-à-dire, d'obtenir des produits à teneur élevée en protéines.

Dans l'étude, dont les résultats font l'objet de cette publication, nous avons soumis à la dessalification des sérums de fromagerie ordinaires plus ou moins concentrés, des sérums déprotéinés ou délactosés et également des laits de protéines (sédiments de lactosérum acidifié et chauffé). Ce traitement a été effectué en employant la technique d'électrodialyse par le procédé « Ionics ». Il avait pour but d'étudier, au stade du laboratoire, les conditions opératoires d'obtention d'un taux de déminéralisation défini. Les teneurs en sodium, potassium, calcium et magnésium ont été déterminées par photométrie de flamme, émission ou absorption atomique.

* Le terme « dessalage » est pris, par les spécialistes, dans une acception très large : élimination de composés de faible poids moléculaire (non seulement les sels, mais aussi le lactose, etc.) des solutions de macromolécules.

METHODES

1) Procédé d'électrodialyse

1° Principe

Au cours de l'électrodialyse, les cations et les anions sont transférés d'une solution dans une autre à travers une membrane cationique ou anionique sous l'action d'un courant continu (fig. 1). On peut opérer de trois façons différentes :

fig. 1

Schéma de principe d'une cellule d'électrodialyse
(A : membrane anionique, C : membrane cationique)

- Un seul passage du produit à « dessalifier » à travers l'appareil.
- Recyclage discontinu (procédé du « batch ») du produit, afin d'obtenir un taux de déminéralisation constant (fig. 2).
- Recyclage continu (procédé de l'électrométhathèse) afin d'avoir une composition minérale constante.

fig. 2

Schéma de fonctionnement de l'électrodialyse avec recyclage discontinu (il y a en réalité 3 circuits avec pompe, - P -, le circuit du liquide électrolytique n'a pas été représenté ici)

Nous avons opté pour la deuxième méthode durant nos essais : on part d'une quantité déterminée de produit que l'on recycle dans l'appareil de façon à obtenir la déminéralisation globale désirée.

2° Appareillage

L'électrodialyseur Ionics (Ionics Inc. Watertown, Mass. U.S.A.) se compose de plusieurs éléments :

a) Le bloc d'alimentation, avec un potentiomètre, permet d'appliquer une tension donnée entre les électrodes (maximum 50 V).

b) La partie principale (« Stack ») qui comprend une anode et une cathode entre lesquelles on peut empiler jusqu'à 20 paires de cellules. Chacune d'elles est constituée par des membranes échangeuses d'ions, entre lesquelles circule, soit le produit à déminéraliser, soit le mélange effluent recevant les ions pris à ce dernier. Le mélange effluent (« Waste ») est une solution de NaCl 0,2 N acidifiée à pH = 3,5 par HCl. Entre chaque électrode et la membrane du compartiment voisin circule le liquide électrolytique qui est une solution de Na_2SO_4 , 0,2 N acidifiée à pH = 2 par H_2SO_4 .

c) Trois pompes assurent la circulation en circuit fermé des différents liquides : solution à déminéraliser, mélange effluent, liquide électrolytique.

3° Mode opératoire et contrôle

La tension de départ est calculée d'après la résistivité du produit soumis à la déminéralisation en utilisant le diagramme fourni par le constructeur (fig. 3). Par exemple, si la résistivité du produit est de 60 ohms/cm il faut appliquer une tension de 2 Volts par paire de membranes, à laquelle il convient d'ajouter 8 Volts pour les électrodes. La résistivité de la solution augmentant en cours de déminéralisation ; il importe de ne pas dépasser 45 V. C'est pourquoi, nous n'avons jamais utilisé plus de 10 paires de cellules.

fig. 3

Diagramme des tensions en fonction de la résistivité

Le rotamètre doit indiquer un débit du produit de l'ordre de 1,6 à 1,7 l/mn. La pression est maintenue aux environs de 1,75 kg/cm². Le débit de l'effluent est réglé aux environs de 2,2 l/mn.

La température du produit doit être maintenue au-dessus de 35° C ; on ne réchauffe pas directement le produit, mais le mélange effluent. Le maximum de température que puissent supporter les membranes est de 60° C.

Le rapport entre la résistivité du produit et celle de l'effluent doit être compris entre 5 et 10. Pour cela, il faut ajouter de l'eau au mélange effluent.

2) Dosage des éléments minéraux

1° Préparation de l'échantillon

Les différents échantillons ont été prélevés dans des flacons en polyéthylène et non pas en verre. Avant l'analyse, ils sont dilués avec de l'eau bidistillée : 1/200, 1/500, 1/1 000, selon le cas. On ajoute du chlorure de lanthane, de façon à avoir la concentration finale de 0,5 p. 100 en lanthane, qui joue le rôle de tampon spectral.

2° Dosage par photométrie de flamme

Les échantillons des différents produits, avant et après traitement, sont pulvérisés dans la flamme air-acétylène d'un spectrophotomètre Delta (Société Jobin-Yvon).

Les teneurs en sodium et en potassium sont déterminées en émission de flamme ; celles du calcium et du magnésium le sont par « absorption atomique » par référence à une gamme d'étalonnage de chacun des éléments.

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 1.

RESULTATS

1) Composition des produits traités

La composition des dix solutions qui ont été soumises à l'électrodialyse est présentée dans le tableau 2 ; il s'agit de valeurs moyennes, le nombre d'échantillons analysés étant indiqué. Le lactose est exprimé en p. 100 de l'extrait sec, valeur plus significative dans l'industrie des sous-produits. On voit que la proportion de lactose varie quelque peu d'un lactosérum à l'autre, comme varient aussi les proportions des cations entre eux ; mais il faut souligner le fait que ces différents lactosérums ne sont pas issus d'une même origine, les échantillons ayant été prélevés durant deux mois.

Tous ces produits ne contiennent que des traces de matière grasse.

2) Déroulement de la dessalification

On traite habituellement 8 l de produit (capacité maximale) que l'on recycle dans l'appareil jusqu'à un taux de déminéralisation global égal à 80 p. 100 environ ; c'est-à-dire qu'il reste 20 p. 100 des minéraux exprimés en cendres à 550° C.

TABLEAU 1

Condition de dosage des minéraux par spectrophotométrie de flamme

Elément	Longueur d'onde ° (Å)	Intensité source (mA)	Fente		Gamme d'étalonnage (mg/l)	Sensibilité (mg/l)
			largeur (mm)	hauteur (mm)		
Na	5890	—	0,15	6	0,5 - 1 - 2 - 3 - 5	0,05
K	7665	—	0,85	11	2 - 4 - 10 - 16 - 20	0,1
Ca	4227	3	0,20	10	2 - 5 - 10 - 15 - 20	0,1
Mg	2852	4	0,20	10	0,2 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2	0,05

TABLEAU 2. — Composition des produits à dessalifier

Produit	Nombre échantillon	Extrait sec p. 100 (E.S.)	Acidité (° Dornic)	Lactose p. 100 de E.S.	Cations, mg/100 ml			
					Na	K	Ca	Mg
a) Lactosérum ordinaire (*)								
— non concentré (6 p. 100) ..	4	5,78	11,4	81,2	49	128	31	12
— concentré (18 p. 100)	3	18,04	32,4	77,9	131	510	74	18
— concentré (24 p. 100)	7	22,99	42,7	79,4	178	596	136	28
— concentré (32 p. 100)	7	30,33	62	77,2	220	775	225	47
b) Lactosérum déprotéiné								
— concentré (24 p. 100)	5	27,69	101,1	80,3	217	592	229	23
— concentré (32 p. 100)	8	31,48	140	80,9	224	800	250	35
c) Lactosérum « délactosé » (**)								
— au 1/6	5	4,94	48,3	51,9	151	368	53	11
— au 1/3	7	11,98	111,2	49,6	228	660	189	41
— au 1/2	3	20,08	218,5	51,5	416	1096	282	58
d) Lait de protéines	3	13,68	91,6	26,8	42	116	45	6

(*) Il s'agit de différents lots de lactosérums.

(**) Eaux-mères de lactoserie.

Durant cette opération, la tension augmente puis atteint un palier à 45 V, tandis que l'intensité diminue. La variation du pH des produits traités est assez faible. Dans le cas du sérum ordinaire, le pH varie de 5,80 à 5,20 en moyenne et de 4,25 à 4,55 pour du sérum déprotéiné ou délactosé. Par contre, le pH du liquide effluent augmente progressivement et il est nécessaire d'ajouter de l'acide chlorhydrique afin de maintenir la valeur de départ (pH = 3,5).

La viscosité élevée de certains sérums à 32 p. 100 d'E.S.T. et des laits de protéines constitue un facteur gênant. Il est, en outre, nécessaire de dissoudre les cristaux de lactose qui se sont formés dans ces sérums en les réchauffant vers 40° C, afin d'éviter un colmatage de l'appareil. Lors des essais avec les laits de protéines, un dépôt blanchâtre se forme sur les membranes de l'électrodialyseur.

3) Résultat de la dessalification

Pour le taux global de déminéralisation recherché, soit 80 à 85 p. 100, on observe que les différents cations ne sont pas éliminés dans les mêmes proportions, comme le montre le tableau 3, qui indique le pourcentage restant après le traitement, pour chacun d'eux. Il ne semble pas exister de relation entre le taux de dessalification et la teneur en extrait sec des produits traités. La figure 4 représente la variation du pourcentage des cations restant dans les lactosérums,

fig. 4

Proportion des cations restants et de l'acidité résiduelle dans le lactosérum pour différents extraits secs

TABLEAU 3

Dessalification (p. 100 des cations non éliminés par électrodialyse)

Produit	Cations			
	Na	K	Ca	Mg
a) Lactosérum ordinaire				
— non concentré (6 p. 100) ..	25,1	6,2	46,2	51,3
— concentré (18 p. 100)	7,4	2,6	39,1	50,3
— concentré (24 p. 100)	22,3	7,6	70,7	71,1
— concentré (32 p. 100)	12,0	6,6	48,4	53,0
b) Lactosérum déprotéiné				
— concentré (24 p. 100)	10,9	8,4	48,1	79,2
— concentré (32 p. 100)	10,1	5,5	69,4	72,1
c) Lactosérum « délactosé »				
— au 1/6	14,8	4,1	34,6	61,5
— au 1/3	24,9	6,3	53,7	63,6
— au 1/2	8,6	3,9	69,7	82,2
d) Lait de protéines	21,8	11,4	30,1	46,6

en fonction de l'extrait sec. La valeur à 24 p. 100 paraît anormale, par rapport aux trois autres, mais il est plus probable que la valeur à 32 p. 100 n'est pas représentative des résultats de la dessalification ; en effet, avec les solutions très concentrées, il se forme un dépôt sur les membranes et le prélèvement de l'échantillon est aléatoire.

Dans tous les cas, les alcalins sont éliminés beaucoup plus rapidement que le calcium et le magnésium et c'est le potassium qui disparaît dans la proportion la plus grande et la plus régulière, puisqu'il n'en reste en moyenne que 7 p. 100 $\pm$ 4. L'élimination du sodium est un peu plus variable.

On peut considérer que l'élimination du calcium et celle du magnésium, d'une part, et que l'élimination du sodium et du potassium, d'autre part, s'effectuent d'une manière comparable, mais dans deux zones différentes : autour de 50 p. 100 pour Ca et Mg et autour de 10 p. 100 pour K et Na (en cations restants).

4) Modification de la composition au cours de la dessalification

Au cours de la dessalification, la composition du produit, en extrait sec et en lactose, ainsi que l'acidité et le pH sont modifiés, comme le montre le tableau 4.

L'extrait sec diminue légèrement ; dans la plupart des cas, la chute est inférieure à 1 p. 100, en valeur absolue. Par contre, la teneur en lactose augmente presque toujours ; l'augmentation moyenne

avoisinant 2 p. 100. Dans le cas des lactosérums délactosés, où le lactose ne représente plus que la moitié de l'extrait sec, l'augmentation est plus forte. Un bilan de lactose a été fait, pour le traitement du lactosérum avec 80 p. 100 de déminéralisation ; il montre que la perte en lactose est comprise entre 3 et 4 p. 100.

Dans tous les produits traités, on observe une baisse d'acidité titrable ; la proportion en p. 100 de la valeur initiale, est assez variable, mais toujours supérieure à 36 p. 100. Le pH ne varie pas de la même manière ; il diminue sensiblement dans les lactosérums modifiés ; ceci montre que le pouvoir tampon de ces milieux évolue de façon différente du fait de la concentration.

TABLEAU 4

Modification de la composition des produits au cours de la dessalification

Produit	Variation de			
	Extrait sec p. 100	Lactose p. 100	Acidité*	pH
a) Lactosérum ordinaire				
— non concentré (6 p. 100) ..	— 0,45	0	— 6,5 (57)	— 0,60
— concentré (18 p. 100)	— 2,09	+ 1,3	— 17,0 (53)	—
— concentré (24 p. 100)	— 0,13	+ 1,3	— 18,6 (43)	—
— concentré (32 p. 100)	— 0,51	+ 2,1	— 22,3 (36)	—
b) Lactosérum déprotéiné				
— concentré (24 p. 100)	— 2,82	+ 0,54	— 64,5 (64)	+ 0,35
— concentré (32 p. 100)	— 0,62	+ 1,7	— 83,5 (60)	—
c) Lactosérum « délactosé »				
— au 1/6	— 0,59	+ 2,8	— 24,2 (50)	+ 0,30
— au 1/3	— 0,38	+ 9,3	— 92,0 (83)	—
— au 1/2	— 0,99	+ 16,8	— 97,0 (44)	—
d) Lait de protéines	+ 0,80	+ 1,9	— 33,0 (36,1)	—

* Entre parenthèses, différence en p. 100 de la valeur avant traitement.

CONCLUSION

La méthode de dessalification par électrodialyse, avec recyclage discontinu, permet d'éliminer aisément la plus grande partie des sels de lactosérums ordinaires ou modifiés. La déminéralisation ne se produit pas à la même vitesse pour les différents cations. Les métaux alcalins sont éliminés les premiers ; le calcium et le magnésium restent plus longtemps dans le produit. Pour un taux global de déminé-

ralisation de 80-85 p. 100, les taux moyens d'élimination sont : 95 p. 100 pour le potassium, 85 p. 100 pour le sodium, 50 p. 100 pour le calcium et 40 p. 100 pour le magnésium.

Parallèlement à la déminéralisation, il se produit une désacidification importante ; la baisse de l'acidité de titration variant de 36 à 83 p. 100, selon les cas. La variation de l'extrait sec est faible, la chute se situant entre 1 et 10 p. 100 ; la teneur en lactose s'élève un peu.

Cette méthode permet d'obtenir, à partir du sous-produit de la fromagerie, des produits dont l'extrait sec est enrichi en protéines et fortement appauvri en sels. Une voie est ainsi ouverte pour satisfaire les besoins, non seulement de la nutrition animale, mais aussi de la nutrition infantile, avec une utilisation plus rationnelle de la valeur alimentaire du lait de fromagerie, ce qui doit procurer des avantages économiques.

Après la détermination d'un certain nombre de paramètres de fonctionnement (pH, température, tension...) c'est une technique reproductible. Elle permet d'éliminer la proportion désirée des minéraux et la composition des produits obtenus peut être prévue avec assez de précision. Sur le plan physico-chimique, les résultats sont donc satisfaisants. Nous n'avons pas envisagé les aspects bactériologiques et économiques de cette opération. La température du produit, maintenu vers 35° C, est évidemment favorable à la prolifération des bactéries ; cependant, d'autres auteurs ayant étudié ce procédé signalent qu'il n'y a pas de croissance microbienne, si l'on prend les précautions nécessaires, et que le produit traité convient aux usages alimentaires [9]. En ce qui concerne le prix de revient, il nous était difficile de l'estimer, avec un matériel de dimensions réduites ; de plus, nous ne connaissons pas la durée de vie des membranes échangeuses d'ions. Tout récemment l'estimation du coût de l'opération, avec un appareil à 50 paires de membranes, a été faite en Allemagne [14].

Nous n'avons mis en œuvre qu'une des possibilités d'utilisation de l'électrodialyse. C'est une méthode souple qui permet d'atteindre des buts variés. Elle peut encore servir à la décontamination des produits laitiers par élimination de radionuclides, comme cela a été récemment indiqué [15].

Summary

The desalting of whey and other milk byproducts by electrodialysis has been investigated. The different cations were not removed at the same rate ; calcium and magnesium are more difficult to eliminate than sodium and potassium. With a ten cell pairs pilot plant apparatus and batch operation, for a total desalting of

80-85 p. 100, the mean rates of elimination were : potassium 95 p. 100, sodium 85 p. 100, calcium 50 p. 100 and magnesium 40 p. 100.

The desalting is accompanied by a desacidification (36 to 83 p. 100) and a small decrease of total solids and lactose.

On the physicochemical point of view, the results are very satisfactory ; the hygienic and economic aspects has not been considered.

Reçu pour publication en juin 1970.

Bibliographie

- [1] OLSHANOVA (K. M.) et MOROZOVA (N. M.) (1962). — *XVI^e Internat. Dairy Congr.*, A, 713
 - [2] DEMOTT (B. J.), HOLT (H. C) et GRAGLE (R. G.) (1962). — *J. Dairy Sci.*, 45, 1159.
 - [3] EK (L.) (1968). — *Process Biochem.*, 3, 1.
 - [4] SWANSON (E.) et ZIEMBA (J. V.) (1967). — *Food Engineering*, 39, 110.
 - [5] MORR (C. V.), NIELSEN (M. A.) et COULTER (S. T.) (1967). — *J. Dairy Sci.*, 50, 305.
 - [6] MORR (C. V.), COULTER (S. T.) et JENNESS (R.) (1968). — *J. Dairy Sci.*, 51, 1155.
 - [7] VERNOIS (G.). (1969). — *Lait*, 49, 605.
 - [8] N. (1969). — *Chemical Week*, 30, 33.
 - [9] McRAE (W. A.) et SANDERS (B. H.) (1966). — *Ernährungsindustrie*, 68, 8.
 - [10] KARPOVICH (A. A.) (1967). — *Trudy vologod. moloch. Inst.*, 55, 99.
 - [11] KARPOVICH (A. A.) (1967). — *Trudy vologod. moloch. Inst.*, 55, 106.
 - [12] WINGERD (W. H.) et BLOCH (R. J.) (1954). — *J. Dairy Sci.*, 37, 932.
 - [13] N. (1968). — *Food Engineering*, 40, 158.
 - [14] HOETING (W. A.) (1970). — *Milchwissenschaft*, 25, 295.
 - [15] THIELE (D.) (1969). — *Kieler Milchwirtschaftl. Forsch. Ber.*, 21, 447.
-