

## SUPPLÉMENT TECHNIQUE

### LA RÉCUPÉRATION ET LA PURIFICATION DU LACTOSE AU MOYEN DES RÉSINES ÉCHANGEURS D'IONS

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.

Le phénomène de l'échange des cations entre un solide et une solution a été découvert il y a environ cent ans. A cette époque, on cherchait à expliquer pourquoi les constituants, tels que potassium, d'un engrais, lorsqu'ils sont introduits dans le sol, sont fixés dans ce dernier et non entraînés par l'eau de pluie. C'est en effet THOMPSON qui en 1850 observa que si l'on fait passer une solution aqueuse de sel d'ammonium dans une colonne de terre, les ions ammonium sont retenus par cette terre, et la solution qui s'écoule de la colonne contient en échange des ions calcium et magnésium. C'est ensuite WAY qui en 1850 et en 1852 fit la preuve que, lorsque des ions ammonium sont absorbés par le sol, il y a passage dans la solution d'une quantité équivalente de calcium et le même auteur parvint à préparer en laboratoire un aluminosilicate de sodium hydraté, capable d'absorber les ions ammonium ou potassium en cédant en échange ses ions sodium.

Ce principe fut par la suite utilisé pour l'adoucissement des eaux et le succès de cette technique conduisit différents chercheurs à remplacer les échangeurs inorganiques que l'on utilisait à l'époque, le plus souvent des aluminosilicates synthétiques connus sous le nom de Permutite, par d'autres produits présentant, en particulier, une plus grande stabilité. C'est à ADAMS et HOLMES que l'on doit la découverte fondamentale que certaines résines synthétiques possèdent également des propriétés d'échange des ions, en particulier des résines de phénolformaldéhyde et les résines obtenues par la condensation de tanin ou d'acide gallique avec la formaldéhyde.

Par la suite, on découvrit que l'échange des cations par des résines renfermant des groupes acides avait son équivalent dans l'échange des anions, par des résines de caractère basique obtenues par exemple en condensant de l'aniline ou de la m-phénylènediamine avec de la formaldéhyde. Le phénomène initialement connu sous le nom d'échange des cations devint donc un phénomène beaucoup plus général, puisqu'il s'appliquait à l'échange des ions et, depuis plusieurs années, on a pu montrer que la propriété

d'échanger les ions que possèdent les résines est généralement associée à la constitution de ces résines qui ne sont pas autre chose que des hauts polymères.

Les résines échangeurs d'ions constituent donc des acides ou des bases insolubles, susceptibles de former des sels également insolubles. Pour que cette condition d'insolubilité, capitale pour que la résine puisse être réutilisée, soit remplie, il est nécessaire que cette résine possède une structure présentant des liaisons transversales, autrement dit que les molécules de hauts polymères soient reliées latéralement entre elles, de façon à former un véritable réseau. Quant à l'efficacité de ces résines, elle dépend essentiellement de la nature et du nombre de groupes ionisables, ainsi que de la position de ces groupes.

Le tableau ci-dessous indique les principaux groupes ionisables que l'on trouve dans les résines échangeurs d'ions avec en regard le caractère de ces résines et leurs conditions de fonctionnement.

Groupe ionisable	Propriétés caractéristiques
<i>Groupes à caractère acide (résines échangeurs de cations).</i>	
— SO <sup>3</sup> H.....	Fortement acide, ionisation pratiquement indépendante du pH.
— CO <sup>2</sup> H.....	Faiblement acide, ionisation dépend du pH.
— OH (phénolique) ....	Très faiblement acide, ionisation appréciable pour les pH élevés.
<i>Groupes à caractère basique (résines échangeurs d'anions).</i>	
Azote quaternaire .....	Fortement basique, ionisation indépendante du pH.
Amine aliphatique .....	Faiblement basique, ionisation dépend du pH.
Amine aromatique .....	Faiblement basique, ionisation appréciable pour les pH élevés.

Les applications des résines échangeurs d'ions sont depuis quelques années devenues très importantes, en particulier depuis qu'on est parvenu à réaliser des résines ayant une remarquable stabilité, susceptible d'être régénérées un nombre considérable de fois et ne mettant en solution dans le liquide traité aucune impureté étrangère. Ainsi que nous l'avons dit, c'est d'abord pour l'adoucissement des eaux que ces produits ont été utilisés, c'est-à-dire pour le remplacement des sels de calcium contenus dans l'eau par des sels de sodium. On a ensuite généralisé cette opération à de nombreux autres produits, et surtout on est parvenu, aujourd'hui, à déminéraliser complètement certaines solutions, grâce à un double traitement. Cette déminéralisation a été rendue possible le jour où l'on est parvenu à réaliser des résines synthétiques capables de fonctionner

dans ce qu'on appelle aujourd'hui le cycle hydrogène et qui permettent de remplacer les ions métalliques contenus dans une liqueur par des ions hydrogène.

Supposons que nous ayons par exemple à purifier une solution renfermant du sulfate de calcium, en utilisant une résine échangeur de cations fonctionnant en cycle hydrogène, on procédera dans une première opération, à la transformation du sulfate de calcium en acide sulfurique, grâce à la réaction suivante dans laquelle HR représente la résine échangeur de cations fonctionnant en cycle hydrogène.



Dans une seconde opération, la liqueur renfermant de l'acide sulfurique passera sur des résines échangeurs d'anions qui absorberont le radical  $\text{SO}^4$  en libérant en échange des ions OH qui se combineront aux ions H de l'acide pour former de l'eau. On aura la réaction suivante dans laquelle R'OH représente la résine échangeur d'anions :



Le même raisonnement s'applique à des impuretés constituées de chlorures, de carbonates, etc. Il peut dans certains cas être nécessaire de répéter les opérations avec des résines de caractéristiques différentes, suivant la nature des impuretés contenues dans les liquides, mais par exemple on peut de cette façon réduire la teneur en sels d'une eau naturelle de 250 parties par million à 2 ou 3 parties seulement. Rien ne s'opposerait même à ce que théoriquement on puisse éliminer le sel contenu dans l'eau de mer, si ce n'est qu'il faudrait utiliser des quantités considérables de résines qui ne peuvent en effet absorber que des quantités réduites d'ions.

Cette technique a donc été depuis plusieurs années déjà appliquée à la séparation d'un grand nombre de substances, ainsi qu'à la purification de solutions et plus particulièrement de solutions de substances organiques. Beaucoup de ces substances en effet étant non ionisables, ne sont pas absorbées par les résines qui par contre retirent de ces solutions tous les composés minéraux ionisables contenus. On a en particulier envisagé d'utiliser ce procédé pour la récupération du lactose.

On sait qu'actuellement le lactose est extrait en général du petit-lait et les méthodes de séparation que l'on emploie généralement exigent un matériel assez complexe et surtout ne permettent d'extraire du sérum que 50 % environ du lactose qu'il renferme. Il en résulte que le lactose ainsi séparé reste d'un prix élevé, alors que les applications de ce produit et de son principal dérivé l'acide

lactique pourraient devenir considérables, s'il était possible à l'industrie de fournir du lactose à bas prix. Tout procédé d'amélioration de la préparation du lactose profiterait directement à l'industrie laitière qui pourrait retirer de la vente de ce produit des bénéfices importants, en même temps qu'un grave problème, celui de l'évacuation des eaux résiduaires de laiterie, serait considérablement simplifié.

On doit à Almy et Garrett [1], l'idée, qu'ils ont brevetée, de faire appel aux techniques d'échange d'ions pour purifier le lactose et extraire du sérum tout le lactose qu'il renferme dans des conditions de prix très intéressantes, car ce procédé exige beaucoup moins de main-d'œuvre, beaucoup moins d'énergie que les procédés habituels et il ne fait appel qu'à un appareillage très simplifié.

On sait que le lactose raffiné du commerce doit se présenter, pour pouvoir être utilisable, dans la plupart de ses applications, sous la forme d'une poudre blanche, inodore, cristalline dont la pureté, déterminée au polariscope, doit être d'au moins 99,7%. Ce produit doit être exempt d'impuretés métalliques et mis en solution, il doit fournir une solution limpide, incolore et neutre au tournesol.

Après ALMY et GARRETT, d'autres chercheurs ont également étudié l'emploi des résines échangeurs d'ions pour la purification du sérum et l'élimination de certains constituants de ce dernier. Nous signalerons par exemple MEADE et CLARY [2] ainsi que MILLER et ARRIGONI [3] qui ont fait appel dans leurs recherches à la méthode déjà décrite par HAAGENSEN [4] pour la purification des jus sucrés et en particulier celle des jus de sucreries de betteraves.

Nous avons vu qu'en utilisant une résine échangeur de cations fonctionnant en cycle hydrogène et une résine échangeur d'anions, il devient possible d'éliminer, tout au moins théoriquement, tous les ions contenus dans une solution. Lorsque les résines échangeurs sont épuisées, il suffit de les régénérer, les unes avec des solutions acides, les autres avec des solutions alcalines. Plus récemment, MCGLOSSON et J. C. BOYD [5] ont cherché à perfectionner les procédés d'épuration du sérum en opérant avec des résines échangeurs d'ions d'origine américaine que des travaux antérieurs avaient déjà montré comme se prêtant le mieux à l'épuration des jus sucrés. Comme résines échangeurs de cations, ces auteurs ont utilisé l'Amberlite IR-120 qui est une résine sulfonique de densité élevée. Ce produit présente l'avantage d'être extrêmement stable et de présenter une capacité d'échange élevé. Comme résine échangeur d'anions, ils ont utilisé l'Amberlite IRA-400 qui est une résine synthétique, à caractère fortement basique, qui se comporte absolument comme de la soude caustique qui ne mettrait en solution que ses ions OH, et qui par conséquent absorbe les ions ayant un

charge négative, contenus dans les liquides acides, neutres et même faiblement alcalins. La haute basicité de cette dernière résine est comparable à l'acidité de la résine sulfonique travaillant en cycle hydrogène.

Deux méthodes ont été employées pour la récupération du lactose, en utilisant comme matière première du sérum provenant d'une fabrique de fromage Cheddar. Dans une première méthode, on s'intéressait uniquement à la récupération du lactose. Dans une seconde méthode, les auteurs ont également cherché à récupérer les protéines contenues dans le sérum, les résultats de leurs recherches dans ce second cas n'ont pas encore été complètement publiés.

De toutes façons, lorsque la question de la récupération des protéines devait être envisagée, le sérum était passé dans les résines échangeurs d'ions avant élimination des substances protéiniques qu'il renfermait. On obtenait ainsi un sérum neutre, ou très légèrement basique, que l'on corrigeait ensuite par addition d'acide chlorhydrique, afin que son acidité soit comprise entre 0,10 et 0,13%. Au contraire, lorsqu'on n'envisageait que la récupération du lactose, on ne faisait pas passer le sérum dans un échangeur d'ions préliminaire, et l'acidité du sérum était directement réglée à 0,10 ou 0,13%, mais cette fois par addition de soude caustique. Une fois l'acidité réglée, le traitement était le même dans les deux méthodes.

Le sérum, dont l'acidité a été réglée, est porté au voisinage de son point d'ébullition et on lui ajoute une solution de chlorure de calcium pour précipiter les protéines. Cette solution est préparée en dissolvant 585 grammes de chlorure de calcium dans un litre d'eau. Il faut 2 cm<sup>3</sup> de cette solution par litre de sérum. Des essais antérieurs au cours desquels on avait étudié l'emploi de différents réactifs tels que chlorure de calcium, acide sulfurique, acide chlorhydrique et soude ont montré en effet que c'est le chlorure de calcium qui assure la précipitation la plus complète des protéines. En outre, l'emploi de ce réactif permet d'éviter la formation de vapeurs acides qui attaquent l'appareillage et les bâtiments lorsqu'on ajoute un acide au sérum bouillant. Enfin, le chlorure de calcium est plus facilement manipulé par le personnel que l'on trouve dans les fromageries.

Après précipitation des protéines et dépôt du précipité, on siphonne la solution qui renferme le lactose, on la refroidit à environ 20° et on la clarifie. Cette solution est alors concentrée dans un évaporateur à simple effet, de façon à obtenir un sirop qui marque 10° Bé. Ce sirop est refroidi à environ 5° C., puis filtré. Après filtration, on élève sa température à 20°, puis on le fait passer dans une première colonne contenant de la résine Amberlite IR-120, puis

dans une seconde colonne contenant la résine Amberlite IRA-400. Le sirop purifié est alors chauffé à environ 40°, et séché par atomisation, en utilisant, pour alimenter l'appareil, de l'air à 100°.

Les échantillons du sérum prélevé à différents moments de ce traitement ont alors été analysés, afin de déterminer leur teneur en cendres et leur teneur en matière azotée. Par ailleurs, la pureté du lactose obtenu a été déterminée soit en procédant à des mesures de son point de fusion, soit par saccharimétrie. Dans ce dernier cas, on utilisait comme point de repère du lactose chimiquement pur du commerce.

Les tableaux ci-dessous montrent l'influence des différents traitements subis par le sérum sur la teneur en cendres, en azote et en lactose du sucre finalement obtenu. Les résultats qui figurent dans ce tableau sont des moyennes de 12 déterminations. Il est à signaler que la teneur moyenne en lactose du sucre obtenu par la première méthode est de 95,6 %, celle du sucre obtenu par la seconde méthode est de 97,6 %, mais, par cette seconde méthode, on est parvenu à produire des échantillons de lactose dont la pureté atteignait 99 %.

Il est possible que le premier passage du sérum dans l'échangeur préliminaire élimine une proportion importante d'ions bivalents, comme le calcium, et que par suite, l'addition de chlorure de calcium pour précipiter les ions ainsi absorbés soit insuffisante pour réaliser une coagulation complète des protéines. Il est probable qu'en ajoutant par conséquent une plus forte proportion de chlorure de calcium, on puisse parvenir à réaliser une précipitation complète, et obtenir par conséquent, par la première ou par la seconde méthode, des produits de pureté analogue.

Lorsque la solution de lactose passe dans le lit de résine échangeur de cations (Amberlite IR-120) puis dans le lit de résine échangeur d'anions (Amberlite IRA-400), on observe un changement important du *pH*. Avant que la solution de lactose pénètre dans la couche de résine échangeur de cations, son *pH* est d'environ 5,8, lorsqu'elle quitte ce premier échangeur, son *pH* est réduit à 3,5, puis lorsqu'elle quitte l'échangeur d'anions, le *pH* de la solution s'élève à nouveau à 10. Si on recommence ce double traitement, le *pH* à la sortie de l'échangeur de cations s'abaisse à 5,4 et se relève à environ 8,4 à la sortie de l'échangeur d'anions. Enfin, lorsque la solution de lactose est soumise à un troisième traitement on obtient finalement une solution ayant un *pH* d'environ 7 et c'est cette solution qui est envoyée à l'appareil de dessiccation.

Etant donné ces variations importantes du *pH* de la solution de lactose, et certains auteurs, en particulier HAAGENSEN déjà nommé, ayant signalé qu'une inversion du sucrose se produit par

INFLUENCE DES DIFFÉRENTES OPÉRATIONS SUR LA TENEUR EN CENDRES, EN AZOTE ET EN LACTOSE, PAR RAPPORT AUX MATIÈRES SOLIDES TOTALES CONTENUES DANS LA SOLUTION

Liste des opérations	Première méthode		
	Passage du sérum initial dans une résine échangeur d'ions		
	Cendres %	Azote %	Lactose %
Sérum initial .....	5,96	2,18	80,13
Après passage dans la résine échangeur .....	4,82	2,15	81,36
Séparation des protéines .....	4,43	1,02	89,06
Clarification de la solution....	4,43	1,02	89,06
Condensation à 10° Bé .....	4,43	0,99	89,25
Filtration.....	4,40	0,93	89,67
Premier passage dans les résines .....	2,67	0,76	92,21
Second passage dans les résines	0,66	0,71	95,81
Troisième passage dans les résines .....	0,41	0,70	95,12
Après séchage .....	0,39	0,68	95,66
Deuxième méthode			
Sans passage du sérum initial dans une résine échangeur d'ions			
Cendres %	Azote %	Lactose %	
Sérum initial .....	5,43	2,04	81,55
Séparation des protéines .....	4,97	0,99	88,71
Clarification de la solution....	4,92	0,94	89,07
Condensation à 10° Bé .....	4,93	0,89	89,38
Filtration.....	4,87	0,88	89,51
Premier passage dans les résines .....	1,90	0,86	92,62
Second passage dans les résines	0,48	0,63	95,50
Troisième passage dans les résines .....	0,29	0,46	96,88
Après séchage .....	0,18	0,34	97,68

traitement des solutions sucrées au moyen de résines échangeurs d'ions, un certain nombre d'échantillons de lactose préparés au cours des essais qui précèdent ont été analysés en vue de rechercher les monosaccharides qu'ils peuvent contenir, en utilisant à cet effet la méthode à l'acétate de cuivre décrite par BARFOED [6]. Dans tous

les cas, des résultats négatifs ont été obtenus et il semble donc qu'il n'y aurait pas à craindre d'hydrolyse, au cours de la purification du lactose par les résines échangeurs d'ions.

Lorsque le sérum privé partiellement de ses protéines pénètre dans la première batterie de résines échangeurs d'anions et de cations, il présente une fluorescence verte brillante. Lorsqu'au contraire, la solution de lactose quitte la troisième batterie d'échangeurs, elle est incolore et parfois simplement très légèrement trouble. Après dessiccation, le lactose sec que l'on obtient se présente sous la forme d'une poudre fine, blanche, légèrement sucrée et facilement soluble dans l'eau, la solution obtenue étant incolore, inodore et neutre au tournesol.

En résumé, il semble que ce procédé d'épuration par les résines échangeurs d'ions permette d'obtenir un lactose qui, s'il n'atteint pas la pureté requise par les spécifications de la pharmacopée américaine peut atteindre dans les meilleures conditions une pureté de l'ordre de 99%.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. F. ALMY et O. F. GARRETT. Brevet américain 2.477.558, 2 août 1949.
- [2] E. R. MEADE et P. D. CLARY. Brevet américain 2.465.906, 29 mars 1949.
- [3] O. H. MILLER et L. ARRIGONI. *Communication présentée au 116<sup>e</sup> Congrès de l'American Chemical Society*, septembre 1949.
- [4] E. A. HAAGENSEN. *Communication présentée devant l'American Society of Sugar Beet Technologists*, février 1946.
- [5] E. D. MCGLOSSON et J. C. BOYD. *Journal Dairy Science*, 1951, t. XXXIV, p. 119.
- [6] I. S. KLINER et L. B. DOTTIE. Laboratory instructions in biochemistry, publié par *The C. V. Mosby, Publishing Co.*, Saint-Louis.

## Bulletin analytique

### 1<sup>o</sup> Brevets

#### Textiles et pellicules

*McMeekin (T. L.), Reid (T. S.), Warner (R. C.) et Jackson (R. W.).*

— **Procédé pour la fabrication de poils artificiels en partant de protéines.** Brevet américain 2.521.738, publié le 12 septembre 1950.

Ce procédé permet d'obtenir un filament qui a une résistance d'au moins 0 gr. 8 par denier. On malaxe un mélange d'eau et de caséine iso-électrique à environ 80-100°, jusqu'à obtention d'une masse homogène plastique. Cette masse est filée entre 90 et 100° puis subit un allongement. La fibre allongée