

### Bio-Fromage

Dans la recherche antibiotique, le plus grand nombre possible de substances et de microbes sont examinés, sélectionnés, analysés et comparés. Les essais cliniques favorables ou défavorables sont le critère final de la valeur préventive ou curative de l'antibiotique.

La sélection d'un fromage ou d'une combinaison de fromages ayant les qualités désirables à l'ensemencement microbien des intestins « sanitisés » par les antibiotiques, serait plus empirique puisque l'effet en vue est constructif plutôt que destructif.

L'étude comparée des microbes intestinaux est nettement bienfaisants, et des microbes obtenus du plus grand nombre possible de fromages « naturels », à leur optima d'activité microbienne, permettrait une sélection initiale.

Les essais chimiques, avenant des résultats positifs et favorables, mesurés par l'absence d'infections gastro-intestinales secondaires, serviraient à une sélection progressive des genres de bio-fromages de réfection les plus effectifs.

Ce serait alors la tâche des experts fromagers de créer un bio-fromage spécifique en partant des cultures microbiennes sélectionnées par les microbiologistes.

### Summary

Drinkable milk presents a great interest for Hygiene and Economy. It must taste nice and be sold under low temperature, it can be drunk easily at very moment during the day. One must be accustomed early to drink milk.

---

## SUPPLEMENT TECHNIQUE

### L'ÉLECTRODIALYSE ET SES APPLICATIONS DANS L'INDUSTRIE LAITIÈRE

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.I.

On sait que l'électrodialyse est un procédé dans lequel il y a transfert d'électrolytes au travers d'une membrane, sous l'action d'un courant électrique.

Quoique cette technique ressemble à la dialyse ordinaire par l'emploi de membranes adéquates, la disposition de ces membranes dans des cellules constituant des compartiments dans lesquels circulent le corps à dialyser et les liquides destinés à assurer l'évacuation des électrolytes ayant traversé les membranes, les deux procédés diffèrent par le fait que, dans l'électrodialyse, l'intervention d'une énergie électrique permet de rendre l'opération plus rapide et également d'assurer le transfert d'électrolytes d'une solution diluée dans une solution plus concentrée, opération qui est impossible dans la dialyse ordinaire.

C'est SCHWEIN [1] en 1900, qui a décrit la première application de l'électrodialyse à l'épuration des jus sucrés. Cependant, on attribue généralement l'invention de l'électrodialyse à MORSE et PIERCE [2] en 1903, qui, en introduisant des électrodes dans les compartiments extérieurs d'un dialyseur de laboratoire, constatèrent qu'il était possible de cette façon, d'éliminer beaucoup plus rapidement les électrolytes contenus dans une solution de gélatine. DHERE [3], en 1910, utilisa un procédé analogue pour la purification de solutions de gélatine et ODEN [4] appliqua cette technique à l'épuration des sols de soufre.

Comparée à la dialyse ordinaire, l'électrodialyse a pour principal avantage de permettre l'élimination des dernières traces d'électrolytes contenus, par exemple, dans une solution colloïdale. Cependant, lorsqu'on emploie des membranes ordinaires, par exemple pour éliminer le chlorure de sodium d'une solution, il y a production dans le compartiment cathodique d'hydrogène et de soude caustique et dans l'anolyte de chlore ou d'oxygène et d'acide chlorhydrique. Il en résulte qu'il faut éliminer ces produits par un balayage continu des compartiments extrêmes pour éviter leur retour, par diffusion, dans le compartiment central et leur recombinaison dans ce compartiment.

Un important progrès a été obtenu par l'apparition des membranes perméables, qui permettent d'éviter, ou tout au moins de réduire, cette diffusion et qui ont conduit à la construction d'électrodialyseurs à multiples compartiments, ne comportant que deux électrodes aux extrémités des compartiments, en réduisant ainsi les phénomènes secondaires dus à l'électrolyse aux deux seuls compartiments extrêmes.

Ces électrodialyseurs à compartiments multiples, sont aujourd'hui utilisés dans un certain nombre d'opérations industrielles, dont la principale est la déminéralisation des eaux ; nous étudierons dans cet article l'application qui a été faite de cette technique dans l'industrie laitière.

### Déminéralisation par électrodialyse du sérum de fromagerie

On sait que c'est le lait de vache qui est le plus fréquemment utilisé pour la nourriture des enfants, en remplacement du lait de la mère. Cependant, ces deux laits ont une composition sensiblement différente. Le lait humain contient 0,9 à 1,6 p. 100 de protéines, 7 p. 100 d'hydrates de carbone sous forme de lactose, 3,5 p. 100 de graisses et 0,20 à 0,25 p. 100 de substances minérales. Le lait de vache renferme 3,5 à 4,5 p. 100 de protéines, 4,5 à 5 p. 100 de lactose, la même proportion de graisses et environ 0,6 p. 100 de substances minérales. On a donc songé à modifier le lait de vache pour rapprocher sa composition de celle du lait humain. Une solution consiste à le diluer par addition d'eau et à lui ajouter du sucre. Cependant, les graisses qu'il renferme sont constituées de matières saturées plus difficiles à digérer par l'estomac de l'enfant et surtout le rapport caséine/albumine est très différent dans les deux laits : 82 p. 100 de caséine et 18 p. 100 de lactalbumine pour le lait de vache, alors que ce rapport est de 40/60 dans le lait humain.

On a donc cherché à utiliser le sérum en vue de la reconstitution de lait pour la nourriture de jeunes enfants. Le sérum, sous-produit de l'industrie de la fromagerie, contient tous les principes nutritifs désirables, mais son principal inconvénient est qu'il renferme environ 6 000 ppm de sels solubles, c'est-à-dire une trop forte proportion de sels par rapport à la lactalbumine.

Différents procédés ont été envisagés sans grand succès pour le traitement du sérum, en particulier par échange de base, jusqu'à ce que les Wyeth Laboratories, travaillant en collaboration avec les Foremost Dairies, aient eu l'idée de faire appel à l'électrodialyse. Les premiers essais furent entrepris dans une installation à trois compartiments, mais les dépenses de courant étaient trop élevées, ensuite on fit appel à un électrodialyseur à compartiments multiples avec lesquels le traitement était encore trop lent, la solution définitivement appliquée dans une installation d'Appleton (Wisconsin) repose sur une installation à compartiments multiples équipée de deux types de membranes présentant une perméabilité sélective respectivement pour les anions et les cations [5].

L'installation, qui a été automatisée au maximum et qui dispose d'installations efficaces de nettoyage, sans démontage des appareils, utilise comme matière première du sérum de fromagerie des Foremost Dairies et transporté par camions citernes à l'atelier où se fait le traitement.

Après contrôle habituel du produit, celui-ci est recueilli dans des cuves de stockage d'une capacité de près de 20 000 litres, et

sert à l'alimentation d'un évaporateur à multiples effets qui élève la teneur en extrait sec du liquide à environ 25 p. 100. Cette opération permet de réduire le volume du liquide à faire circuler dans l'installation et, en concentrant les sels, favorise leur élimination ultérieure.

Le sérum concentré est recueilli dans des réservoirs qui servent à l'alimentation de plusieurs chaînes d'électrodialyseurs, chaque chaîne comportant en série 4 électrodialyseurs mesurant 45 cm de largeur et 1 m de longueur, chacun de ces appareils étant constitué par la juxtaposition de 100 paires de membranes alternativement cationiques et anioniques (constructeurs Ionics Inc., de Cambridge, Mass.). Les membranes sont en copolymères de résines vinyliques et de vinylbenzène et les intercalaires qui les séparent sont en polyéthylène. Des électrodes sont disposées à chaque extrémité de l'empilage et assurent le passage d'un courant continu.

Que se passe-t-il dans les compartiments dans lesquels circule le sérum à déminéraliser : les ions sodium et les autres cations ont tendance à se diriger vers la cathode, tandis que les ions chlore et autres anions ont tendance à se diriger vers l'anode. Si la membrane interposée entre le compartiment et une des électrodes a une charge opposée à celle des ions, elle permet le passage de ceux-ci, si la charge est de même signe l'ion est repoussé.

En entourant chaque compartiment garni de sérum d'une membrane anionique ou cationique disposée convenablement par rapport aux électrodes, on crée de chaque côté de ces compartiments des chambres qui se chargent en anions provenant d'un compartiment à sérum et en cations provenant du compartiment suivant et qui régénèrent le sel extrait des compartiments à sérum. Ces chambres sont balayées par une saumure légèrement acidifiée pour éviter un enrichissement excessif en sel.

Le sérum circule en continu dans les électrodialyseurs à la vitesse d'environ 220 l à l'heure, la dépense d'énergie est de 120 à 130 A sous 200 à 440 V, suivant le débit de l'installation, la concentration en sel du sérum et d'autres facteurs. Un traitement complet dure environ 6 heures, la teneur en sel du sérum est réduite de 95 p. 100, c'est-à-dire d'environ 6 000 ppm à moins de 300 ppm.

Le sérum déminéralisé est alors recueilli dans des cuves et de là, transféré dans un évaporateur à simple effet où il est concentré à 45 p. 100 d'extrait sec. Le produit concentré peut être également desséché par atomisation dans des séchoirs centrifuges. Il se présente sous la forme d'un produit floconneux, de coloration crème, qui est emballé en sac de polyéthylène et peut servir à la confection de produits spéciaux pour l'alimentation des enfants.

La composition de ce produit rappelle celle du lait de femme. Il contient 40 p. 100 de caséine et 60 p. 100 d'albumine, sa teneur en substances minérales est de 0,25 p. 100 et on pense qu'il trouvera d'importants débouchés dans l'industrie des aliments de régime constituant en outre, pour le sérum de fromagerie, qui était surtout réservé à l'alimentation des animaux, une application payante.

VAN HOEK [6] a, de son côté, décrit dans un brevet, une installation plus simple de déminéralisation du sérum concentré, contenant 10 p. 100 de protéine, 17 p. 100 de lactose et 8 p. 100 de cendre (dont 1,5 p. 100 de chlorure) au moyen d'un simple électrodialyseur sans membrane permselective. La chambre cathodique est balayée dans ce cas, par une solution de soude caustique 0,2 N et l'anolyte est constitué par une solution d'acide sulfurique 0,15 N qui se charge de chlore au cours du fonctionnement de l'appareil, ce chlore est chassé par un courant d'air, de façon à pouvoir réutiliser l'anolyte.

Le même auteur et VAN DORSSER [7] ont décrit une autre installation dans laquelle, partant d'un sérum concentré à 40 p. 100, on réalise une déminéralisation de 80 p. 100, à raison de 100 kg à l'heure dans un électrodialyseur à 3 postes, le premier comportant 20 cellules, le second 35, le troisième 70, chaque cellule mesurant  $15 \times 40$  cm et une épaisseur de 2,5 mm. La circulation du liquide s'effectue dans ces 3 postes, à raison de 60 000, 100 000 et 200 000 litres à l'heure, la quantité de liquide frais à déminéraliser introduite étant de 1 000, 1 500 et 3 000 l/h. Le liquide de lavage est constitué pour l'anolyte par une solution d'acide sulfurique 0,02 N et pour le catholyte par une solution de soude caustique 0,01 N.

Après dessiccation, le sérum déminéralisé fournit une poudre qui contient 13 p. 100 d'albumine et 85 p. 100 de lactose. La consommation d'énergie est de 20 kWh.

Enfin, suivant les mêmes auteurs, l'électrodialyse peut être appliquée au résidu (mélasses de sucre de lait) que l'on obtient après séparation du lactose du sérum concentré. Ce produit est trop visqueux pour être traité directement dans les électrodialyseurs, sa teneur en extrait sec est abaissée à 35 p. 100 par dilution et, après traitement, la teneur en cendre peut être abaissée de 10 à 3,7 p. 100 après circulation pendant 3 heures dans un électrodialyseur, à 3 compartiments, dont les membranes mesurent  $60 \times 50$  cm. La consommation d'énergie est de 23 kWh pour 30 kg de produit traité. Le dialysat qui contient de l'albumine et un peu de sucre de lait, peut être séché par atomisation et utilisé comme succédané de la poudre d'œuf en pâtisserie.

## Élimination par électrodialyse des ions radioactifs contenus dans le lait

D'après le Dr Harry P. GREGOR, du Polytechnic Institute de Brooklyn [8], l'électrodialyse peut être utilisée pour l'élimination de 90 p. 100 des ions radioactifs tels que le strontium 90 et le césium 137 qui risquent, après des retombées radioactives, de contaminer le lait. L'opération serait donc efficace et économique et pourrait être appliquée dans des installations grandes ou petites travaillant en continu ou non.

Le dispositif utilisé est constitué essentiellement d'une série de compartiments contenant alternativement le lait à traiter et une solution saline, séparés par des membranes perméables aux cations, c'est-à-dire des membranes qui ne laissent passer que les ions à charge positive. Dans les compartiments impairs, on fait arriver le lait, dans les compartiments pairs, une solution dont la composition des cations est semblable à celle du lait (ce n'est pas tant les concentrations absolues qu'il faut respecter que les rapports entre les différents cations). Sous l'action du passage d'un courant électrique, il se produit donc un transfert des cations et en particulier des ions Sr 90 qui passent des compartiments contenant le lait dans les compartiments voisins.

L'efficacité des membranes repose essentiellement sur la finesse de leurs pores. Des membranes ayant des pores de 10 microns sont perméables à des cations minéraux simples comme Sr 90 et Ce 137, mais ne laissent pas passer même les sucres de faible poids moléculaire ou les produits de nature biologique, de telle sorte qu'on peut déplacer les cations nuisibles sans altérer la valeur nutritive du lait.

Le passage du courant électrique, dont le rôle est d'activer le transfert des cations au travers des membranes, est assuré grâce à la présence d'une paire d'électrodes en titane recouvert de platine, situées aux extrémités de la pile de compartiments. Plusieurs centaines de compartiments peuvent être disposés entre les deux électrodes et, comme il se produit dans les deux compartiments extrêmes où se trouvent ces électrodes, un phénomène d'électrolyse, on fait circuler dans ces compartiments un courant de liquide de balayage qui entraîne avec lui l'oxygène et l'hydrogène qui se dégagent aux deux électrodes.

D'après le Dr GREGOR, pour une surface de membrane déterminée, la vitesse de déplacement cationique est directement proportionnelle à la densité du courant. Des densités de courant de l'ordre de 3 à 4 amp. par  $dm_2$  sont parfaitement réalisables et il

serait même possible d'atteindre des densités plus élevées dans une installation de dimensions données, à la condition d'augmenter la turbulence dans les compartiments où circule le lait. Enfin, lorsque la densité de courant atteint une valeur excessive, des phénomènes de polarisation se produisent à la surface des membranes, entraînant un déplacement de valeur du  $pH$  qui peut avoir des conséquences indésirables. Par exemple, pour un  $pH$  trop bas (trop forte acidité), le lait peut avoir tendance à coaguler.

Le Dr GREGOR estime que la durée de service d'une membrane dans ces électrodialyseurs sera d'au moins 3 ans et probablement 5. De toute façon, les membranes perméables aux cations sont plus stables que les membranes perméables aux anions et en outre, elles supportent mieux l'action de la chaleur, ce qui permet d'effectuer une stérilisation plus efficace de l'installation.

Une installation de déminéralisation permettant de procéder à des essais de traitement du lait a été mise en service aux Laboratoires Beltsville (Maryland), qui dépendent des services chargés de l'étude des questions laitières du Ministère américain de l'Agriculture. L'électrodialyseur utilisé comportait 10 membranes dialysantes ayant chacune une surface de 4,5 dm<sub>2</sub> environ.

Le strontium contenu dans le lait est lié, aux  $pH$  normaux de ce produit, sous la forme de différents complexes. Il est par conséquent nécessaire d'abaisser le  $pH$  du lait à une valeur de 5,4, de façon à dissocier ces complexes et à libérer les ions Sr 90. Dans ces conditions, l'élimination des ions Sr par électrodialyse devient une opération rapide qui, dans l'installation que nous venons de décrire, est terminée en 40 minutes. Il faut prendre soin, au cours du traitement, d'inverser périodiquement le sens du courant pour détacher les substances colloïdales qui recouvrent la surface des membranes.

Ce procédé de traitement par électrodialyse présente des avantages sur le traitement par résines échangeuses d'ions qui a été décrit il y a quelque temps par les Services du Ministère de l'Agriculture pour l'élimination du Sr 90 du lait. C'est ainsi que dans ce traitement, il faut ajouter directement au lait une certaine quantité d'acide citrique pour dissocier les différents complexes que forme le strontium. Avec le procédé par électrodialyse, il suffit d'utiliser une solution d'un sel acide. Les cations du lait se trouvent remplacés par des ions hydrogène, ce qui permet d'amener le  $pH$  à la valeur désirée, sans qu'on ait à ajouter directement au lait une solution d'un acide convenable. On peut alors, pour la préparation de la solution acide, utiliser des acides peu coûteux, comme les acides chlorhydrique ou sulfurique et une fois les ions

strontium 90 éliminés, on règle le  $pH$  à la valeur initiale par addition de carbonate de sodium. On utilisera donc une solution d'un sel déficiente en sodium, de sorte que le lait reconstitué ait une composition en cations identique à celle du lait initial, à l'exception des ions Sr 90 éliminés. Au contraire, lorsqu'on ajoutait de l'acide citrique au lait, il subsistait dans le produit une certaine quantité de citrate.

D'après le Dr GREGOR, une installation d'électrodialyse capable de traiter 50 000 litres de lait dans une journée de travail de 8 heures coûterait environ 90 000 dollars. La durée des membranes peut être estimée à 5 ans et le prix total du traitement par électrodialyse reviendrait, en monnaie française, à moins de 0,025 franc par litre.

Il reste un dernier point à traiter, celui de la précipitation ou de la coprécipitation du strontium 90 contenu dans la solution saline obtenue comme sous-produit de l'opération. On peut, par exemple, ajouter à la solution qui circule dans l'appareil un sulfate, de telle sorte qu'il y ait précipitation continuelle de sulfate de calcium entraînant par coprécipitation le sulfate de strontium. Dans ces conditions, la solution de lavage qui circule dans l'installation pourrait être utilisée, pendant des périodes de temps prolongées. On pourrait de cette façon concentrer la radioactivité sous la forme d'un précipité de volume réduit, facilitant son stockage en vue d'une destination ultérieure.

### Summary

Electrodialysis can be employed usefully in dairy industries : to extract salts from the whey when this by-product is used for babies feeding, to eliminate radio-active ions from milk. For these purposes, complementary processes are described here.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. SVEDBERG, « Colloid chemistry », p. 89. Reinhold Publishing Corp. 1928.
- [2] H. N. MORSE et J. A. PIERCE. *Z. physik. Chem.*, 1903, **45**, 589.
- [3] C. DHÈRE. *J. Physiol et path. gén.*, 1919, **12**, 645.
- [4] S. ODEN. *Nova Acta* (Upsala), 1913, **4**, 66.
- [5] Anonyme. *Chemical and Engineering News*, 1962, **40**, n° 41, 44.
- [6] C. VAN HOEK. *Br. am.* 2 735 812 du 21 février 1956.
- [7] A. H. DE H. VAN DORSSER et C. VAN HOEK. *Br. am.* 2 897 130 du 28 juillet 1959.
- [8] Anonyme. *Chem. and Engineering News*. 1962, **40**, n° 29, p. 43.