

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

EMPLOIS DE L'ACIDE GLUCONIQUE DANS L'INDUSTRIE LAITIÈRE

par

G. GENIN

Ingénieur E.P.C.I.

Depuis plusieurs années, les propriétés comme agents chélatants et séquestrants de l'acide gluconique, de son sel de sodium ou d'autres dérivés comme les lactones, sont parfaitement connues et depuis que la fabrication de ces produits a été réalisée à l'échelle industrielle, leurs emplois se sont multipliés dans de nombreux domaines. Un des principaux de ceux-ci est leur utilisation pour le traitement des eaux de lavage alcalines, dans toutes les installations où l'on procède au nettoyage de récipients en verre et par conséquent dans les installations d'embouteillage du lait, du vin et d'autres liquides alimentaires. En effet, la plupart des eaux naturelles utilisées dans ces opérations de nettoyage contiennent des sels de calcium et de magnésium, qui provoquent la formation de précipités se déposant sur les bouteilles, sur les machines à laver et gênent l'exécution des opérations de nettoyage. L'acide gluconique et ses dérivés, en complexant ces sels, évitent la formation des précipités et on a donc songé immédiatement à bénéficier de cette propriété pour le traitement des solutions alcalines. Mais, ainsi que nous le verrons plus loin, l'acide gluconique a également été utilisé dans certaines opérations plus particulières à l'industrie laitière, ce qui fait de ce produit un auxiliaire important de cette industrie dont l'étude mérite d'être entreprise.

L'acide gluconique et sa préparation

L'acide gluconique, de formule $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CO}_2\text{H}$ est en fait connu sous trois modifications : l'acide gluconique dextrogyre, l'acide levogyre et l'acide racémique ; les deux premiers correspondant à l'oxydation du d-glucose et du l-glucose et le troisième est constitué par le mélange des deux premiers. Ces acides peuvent fournir les sels correspondants ainsi que les lactones, l'acide gluconique d pouvant fournir deux lactones, la d-lactone-1,4 et la d-lactone-1,5.

Initialement, l'acide gluconique d, appelé encore acide dextronique ou acide maltonique, a été obtenu par oxydation, à l'aide

d'eau de brome ou de chlore, du saccharose, du maltose, de la dextrine, de l'amidon et surtout du d-glucose, ou à partir de l'acide d-mannonique. Actuellement, on l'obtient industriellement par oxydation chimique ou électrochimique du dextrose ou par fermentation de ce sucre, cette dernière méthode étant la plus utilisée.

Rappelons cependant que parmi les procédés chimiques d'oxydation, on peut citer celui de Ingles et Israel [1] qui repose sur l'emploi d'acide hypoiodeux, celui de Blair et Reeves [2] qui part d'hydroxycellulose qu'on oxyde par l'acide hypoïdique, celui d'Okui [3] dans lequel l'oxydation s'effectue en présence de platine et la méthode d'Alieva [4] qui opère par réduction de xylohexulose de calcium en présence de nickel Raney.

Préparation par fermentation

C'est Molliart [5] qui, le premier, a signalé en 1922 la formation de l'acide gluconique comme conséquence du métabolisme des moisissures, au cours de recherches sur la production d'acide citrique et d'acide oxalique au moyen d'une culture d'*Aspergillus Niger*, en opérant dans des solutions à 5 p. 100 de sucrose. On peut dire que toutes les recherches qui se sont poursuivies sur la question, et dont l'exposé sortirait du cadre de cette étude, ont eu pour objet de trouver les souches spécifiques conduisant au plus fort rendement en acide gluconique.

Il faut cependant plus spécialement citer la suite des travaux qui se sont poursuivis dans les laboratoires du Bureau of Chemistry and Soil avec May, Herrick, Moyer et Hellbach [6]. Ces auteurs décrivent en particulier un appareil industriel permettant d'effectuer une fermentation submergée qui conduisait, lorsqu'on opérait dans les meilleures conditions de pression, de vitesse d'aération, d'agitation et de température et sur des solutions de glucose à 15 p. 100, à des rendements de 84 p. 100.

En outre, alors que le gluconate de sodium peut être préparé à partir de l'acide gluconique par neutralisation avec une base sodique, ou à partir de gluconate de calcium par acidification par l'acide sulfurique, filtration pour séparer le sulfate de calcium et neutralisation, R. H. Blom [7] et ses collaborateurs ont montré que ces opérations coûteuses peuvent être évitées, en neutralisant l'acide gluconique obtenu au cours de la fermentation, au fur et à mesure de sa formation, au moyen de soude caustique. On trouvera dans leur étude la description complète de l'installation utilisée, des solutions employées, ainsi que des précisions sur l'intérêt économique du procédé.

Le même auteur [8], dans un brevet américain, a décrit la préparation d'un inoculum en vue de la production de sel de sodium de l'acide gluconique. Le milieu nutritif contient de 3 à 12 p. 100 de glucose, il est inoculé avec des spores d'une moisissure produisant

de l'acide gluconique et le milieu est maintenu entre 20 et 35° C pendant 24 heures, sous aération submergée, par passage de 0,1 à 0,35 volume d'air par volume de solution et par minute. Le *pH* du milieu est maintenu à une valeur inférieure à 4,5.

Enfin, dans un ouvrage sur des applications industrielles de la fermentation, Underkofler [9] a publié un chapitre consacré entièrement à la fabrication de l'acide gluconique.

L'acide gluconique que l'on trouve dans le commerce, se présente généralement sous la forme d'une solution à 50 p. 100, de coloration légèrement brunâtre et d'odeur acétique. (Les solutions aqueuses de cet article sont, à l'équilibre, un mélange d'acide gluconique et de lactones) ; la densité de cette solution à 50 p. 100 est de 1,24 et les autres caractéristiques physiques sont les suivantes :

Viscosité de la solution à 50 p. 100	à 5°	32 cp
	à 15°	18
	à 27°	11
	à 38°	7
<i>pH</i> de la solution à	1 p. 100 en poids :	3,2
	5 p. 100	2,8
	50 p. 100	2,2

L'acide gluconique à 50 p. 100 n'est que très faiblement toxique, il doit être stocké au-dessus de 8° pour éviter sa cristallisation, mais si cette cristallisation se produit, les cristaux peuvent être dissous par léger chauffage et agitation. Tout en étant faiblement corrosif, il y a avantage à le conserver dans des récipients en acier inoxydable ou en acier ordinaire protégé par un revêtement plastique.

Les solutions diluées d'acide gluconique et de ses sels peuvent favoriser le développement des moisissures et elles doivent être additionnées d'un produit antiparasitaire.

Le gluconate de sodium technique est un produit cristallisé, de coloration beige, qui présente les caractères de solubilité suivants à 25° C :

- Dans l'eau : 59 g dans 100 ml ;
- Dans l'alcool : peu soluble ;
- Dans l'éther : insoluble.

La solution à 1 g dans 10 ml d'eau à un *pH* de 6 à 8.

Emploi de l'acide gluconique et du gluconate de sodium dans les installations de lavage des bouteilles

De nombreux produits ont été utilisés comme agents séquestrants des composés qui sont à l'origine de la dureté de l'eau. Chacun d'eux possède ses avantages et ses inconvénients, mais l'acide gluconique et ses sels se sont révélés généralement supérieurs, par suite des avantages qu'entraîne leur emploi :

- Suppression de dépôts sur le verre ;
- Disparition de taches de rouille sur le goulot des bouteilles ;
- Réduction ou élimination des dépôts de tartre et de rouille sur le matériel de lavage ;
- Opérations de rinçage facilitées ;
- Réduction des frais d'entretien des installations.

Pratiquement, avant l'emploi de cet acide dans la préparation de solutions de soude caustique utilisées pour le lavage, l'installation doit être détartrée en utilisant une solution d'acide gluconique additionnée d'un agent inhibiteur de corrosion. Non seulement l'appareillage se trouve ainsi complètement nettoyé, mais on réduit également la consommation ultérieure d'acide.

La solution de nettoyage se prépare en dissolvant d'abord l'acide gluconique ou le gluconate de sodium dans une partie de l'eau et en ajoutant ensuite la solution de soude caustique, de façon à obtenir un mélange à la concentration désirée. La quantité d'ions gluconates à utiliser est essentiellement fonction de la dureté de l'eau, mais peut dépendre également de la présence de rouille sur le goulot des bouteilles ou d'étiquettes imprimées collées sur les bouteilles.

Comme point de départ, on calcule qu'une molécule de gluconate peut séquestrer l'équivalent d'ions calcium ou magnésium et par exemple, en première approximation, on admet que 100 parties de gluconate peuvent séquestrer 20 parties de calcium. Le tableau suivant donne la quantité pratique de gluconate à utiliser, les quantités indiquées dans ce tableau sont en général plus que suffisantes et on diminuera peu à peu les quantités indiquées jusqu'au minimum possible.

<i>Dureté de l'eau en CaCO₃ ppm</i>	<i>Quantité en kg de gluconate de sodium à ajouter à 100 kg de soude caustique pour obtenir une solution de soude à la concentration de :</i>				
	1%	2%	3%	4%	5%
17 à 75	2,0	1,0	1,0	0,5	0,5
103 à 171	5,5	3,0	2,0	1,5	1,0
188 à 256	9,0	4,5	3,0	2,0	2,0
273 à 342	12,5	6,0	4,0	3,0	2,5
plus de 342	14,0	7,0	5,0	3,5	3,0

Il est important de noter que l'emploi de l'acide gluconique et de ses sels est décrit dans certains brevets et il est par conséquent conseillé de vérifier si l'achat de ces produits chez un fournisseur déterminé autorise leur emploi pour cette application particulière.

Nous citerons entr'autres deux brevets de la Diversey Corp. [10]. Le premier décrit l'emploi dans le nettoyage de la verrerie du mélange de 90 p. en poids de soude caustique et de 10 p. de gluconate de sodium ou de potassium. Ce mélange peut être également utilisé comme inhibiteur de la corrosion du fer et de l'acier. Le second indique que les eaux dures utilisées pour le nettoyage de la verrerie, des métaux, du caoutchouc ou de la porcelaine, peuvent être traitées par de la soude caustique et des gluconates alcalins dans des proportions respectives de 0,25 à 20 p. 100 et de 0,025 à 2 p. 100 pour empêcher ou réduire la précipitation des sels de calcium ou de magnésium sur la surface des objets.

On trouve également dans le commerce des produits de traitement tout préparés et qui contiennent d'autres ingrédients tels que des agents mouillants. A ce propos, il peut être intéressant de dire quelques mots de différents produits que l'on peut employer en mélange avec les gluconates.

Un des avantages des gluconates est qu'ils peuvent être employés en mélange, soit avec de la soude caustique seule, soit avec de la soude caustique et des phosphates. L'expérience montre que l'on retire de cette combinaison les avantages suivants :

- 1) Meilleure lubrification ;
- 2) Augmentation des propriétés mouillantes et dispersantes ;
- 3) Meilleure dispersion des encres contenues dans les étiquettes ;
- 4) Rinçage facile ;
- 5) Réduction des bruits.

On pourrait croire que l'emploi simultané des gluconates et des phosphates est contradictoire, puisque chacun de ces produits peut gêner l'application de l'autre. Par exemple, on utilise largement le phosphate trisodique par suite de son activité comme agent de nettoyage, mais ce produit n'a pas de pouvoir séquestrant et ne maintient pas le calcium et le magnésium en solution, il précipite le calcium contenu dans une eau dure sous forme de phosphate insoluble, ce qui est contraire à l'action des gluconates qui inactivent le calcium en formant un composé chélaté soluble.

Les polyphosphates ont la propriété de séquestrer le calcium, mais ils sont relativement instables dans un milieu caustique et par transformation en orthophosphates, il se forme un précipité de phosphate insoluble. Le gluconate perd son pouvoir séquestrant dans les eaux de lavage ayant un faible pH et l'addition de polyphosphate aux eaux de rinçage présente de l'intérêt.

Néanmoins, en pratique, si l'on peut utiliser jusqu'à 3,5 p. 100 de phosphate, il semble qu'il y ait avantage, tout au moins pour débiter, à réduire cette addition à 0,5 à 1, 5 p. 100 par rapport au poids de soude caustique.

La combinaison de gluconate et d'un agent mouillant peut également entraîner des avantages, en particulier dans les solutions

qui renferment des proportions importantes de pigments, de pulpe de papier, provenant des étiquettes. On utilisera par exemple 1/2 kg d'agent mouillant pour 100 kg de soude caustique. La plupart des agents mouillants du commerce conviennent, ils sont stables et conservent leur pouvoir mouillant à la température ordinaire ou aux températures normales de travail pour des concentrations en soude caustique atteignant 5 p. 100.

On se rappellera enfin que pour qu'une solution de soude caustique et de gluconate opère à son maximum d'efficacité, il est nécessaire de maintenir la concentration de ces deux réactifs entre des limites convenables. Il faut donc en principe chaque jour contrôler la composition des solutions employées. Il n'existe d'ailleurs pas, en ce qui concerne le dosage du gluconate, de méthode parfaite, car les procédés dont on dispose ont l'inconvénient de doser la totalité de l'ion gluconate en solution, c'est-à-dire non seulement les ions gluconates libres, mais ceux qui sont déjà fixés et par conséquent déjà utilisés sous la forme d'un composé chélaté de calcium soluble.

Autres applications de l'acide gluconique dans l'industrie laitière

Un des importants groupes d'emploi de l'acide gluconique et de ses dérivés est constitué par leur utilisation comme agents inhibiteurs contre la corrosion. C'est au cours de recherches sur l'action corrosive des différents produits détersifs utilisés pour effectuer le nettoyage des installations des laiteries que Whittlestone et Lietz [1] eurent l'occasion d'étudier la stabilité de l'aluminium, du cuivre étamé, des alliages de cuivre et de nickel et de l'acier inoxydable vis-à-vis des solutions à la concentration de 0,3 p. 100 (pH 10,6 à 11) de carbonate de soude, de silicate de soude et d'hexamétaphosphates ou d'autres produits et constatèrent que le gluconate de sodium possède à la fois des propriétés détersives et inhibitrices de la corrosion de certains métaux.

Dans un tout autre ordre d'idée, nous signalerons deux publications montrant que l'acide gluconique peut être utilisé comme agent chélatant pour fixer certaines impuretés métalliques qui, comme on le sait, peuvent être à l'origine du rancissement des graisses alimentaires. La première de Hartman et White [12] signale la stabilisation de la graisse de mouton et de bœuf par désactivation des traces de métaux au moyen d'acide gluconique. La seconde est constituée par un brevet de la Borden Co [13], dans lequel on décrit un procédé de stabilisation des graisses et des produits laitiers, qui consiste à chauffer 100 p. en poids de glycérides gras en présence de 0,05 à 5 p. d'un agent chélatant pour le fer et les métaux analogues, qui doit être non toxique, soluble dans les graisses. On opère à la température de 150 à 160° C dans le vide. On peut utiliser dans ce but l'acide gluconique et le traitement peut

s'appliquer à la poudre de lait entier dont la durée de conservation à la température ordinaire passe ainsi de quelques semaines à plus de six mois.

Enfin, pour terminer, signalons un travail de Brintzinger et Wolff [14] sur le gonflement et la dissolution des granules de caséine séchés à l'air, dans l'eau et dans les solutions aqueuses de sels, de bases et d'acides, en particulier d'acide gluconique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] O. G. INGLES et G. C. ISRAEL, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1213.
 [2] M. G. BLAIR et R. E. REEVES. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, t. 74, p. 2622.
 [3] S. OKUI. *J. Pharm. Soc. Japan*, 1954, t. 74, p. 1395.
 [4] R. M. ALIEVA, *Vestn. Leningr. Univ.*, 1963, t. 18, n° 21, Ser. Biol. n° 4, p. 148.
 [5] MOLLIARD. *C. R.*, 1922, t. 174, p. 881 et 1924, t. 178, p. 41.
 [6] O. E. MAY, H. T. HERRICK, A. J. MOYER et R. HELLBACH, *Ind. Eng. Chem.*, 1929, t. 21, p. 1198.
 O. E. MAY, H. T. HERRICK, A. J. MOYER et P. A. WELLS. *Ind. Eng. Chem.*, 1934, t. 26, p. 575.
 H. T. HERRICK, R. HELLBACK et O. E. MAY, *Ind. Eng. Chem.*, 1935, t. 27, p. 681.
 P. A. WELLS, A. J. MOYER, J. J. STUBBS, H. T. HERRICK et O. E. MAY. *Ind. Eng. Chem.*, 1937, t. 29, p. 653.
 [7] R. H. BLOM, V. P. PFEIFER, A. J. MOYER, D. H. TRAUFLER, H. F. CONWAY, C. K. CROCKER, R. E. FARISON et D. V. HANNIBAL. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, t. 44, p. 435.
 [8] R. H. BLOM, V. E. SONS et A. J. MOYER. *Br. am.* 2 594 283, 29 avril 1952.
 [9] A. UNDERKOFER. « Industrial fermentation » Editeur, Chemical Publishing Co, New-York, 1959.
 [10] DIVERSEY Corporation. *Br. am.* 2 584 017, du 29 janvier 1952 et 2 615 017 du 28 octobre 1952.
 [11] W. G. WHITTLESTONE et L. LIETZ. *Australian J. Dairy Technol.*, 1962, t. 17, p. 101.
 [12] L. HARTMAN et M. D. L. WHITE. *New Zealand J. Sci. Technol.*, 1953, t. 35 B, p. 254.
 [13] BORDEN Co. *Br. ang.* 886 519 du 10 novembre 1962.
 [14] H. BRINTZINGER et H. WOLFF, *Kolloid Z.*, 1950, t. 118, p. 26.

Bulletin analytique

(Revue)

Fibres et pellicules

Blakey (R.P.) et Happey (F.). — **Fibres de protéine.** *Rept. Progr. Appl. Chem.*, 1962, t. 47, p. 245.