

Fractionnement par membranes des protéines laitières

Verrous scientifiques et technologiques

Geneviève Gésan-Guiziou



INRA - Agrocampus Ouest UMR 1253 STLO

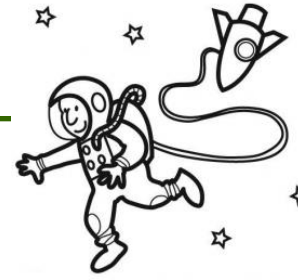
“Science et Technologie du Lait et l’Oeuf”

65, rue de Saint-Brieuc – 35042 Rennes Cedex

Tel. 33 2 99 28 53 25 – Fax 33 2 99 28 53 50

genevieve.gesan-guiziou@rennes.inra.fr

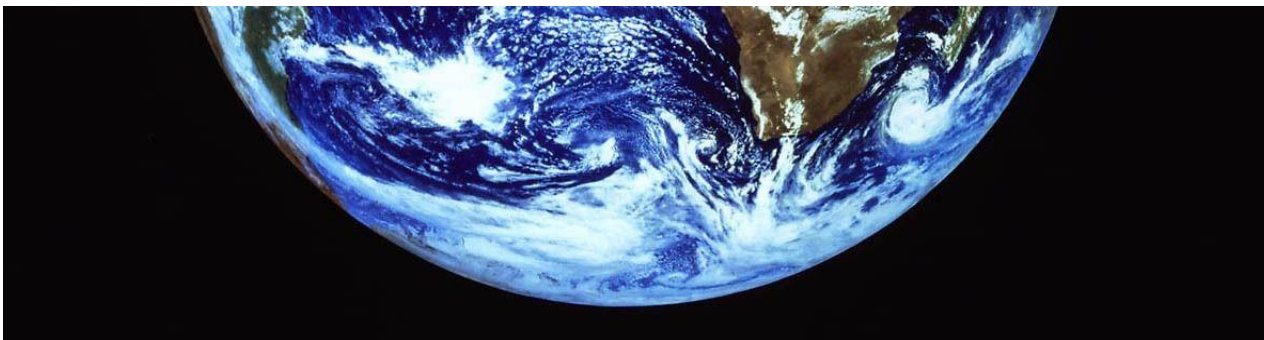
Adebiotech, Romainville, 28-30 oct. 2013

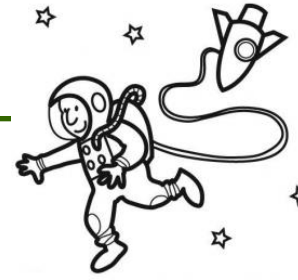


Sécurité alimentaire mondiale

La sécurité mondiale est atteinte « *quand tous les être humains ont, à tout moment, un accès physique et économique à une nourriture suffisante, saine et nutritive leur permettant de satisfaire leurs besoins énergétiques et leurs préférences alimentaires pour mener une vie saine et active* »

(Sommet mondial de l'alimentation, 1996)





Sécurité alimentaire mondiale

Analyser / Comprendre

les pratiques / comportements alimentaires
et leurs impacts sur la santé (obésité), la sur-consommation, les déficiences
nutritionnelles, ... et l'environnement

Pour faire évoluer les comportements alimentaires vers des pratiques saines et
durables et **orienter** l'offre en conséquence ...



Contexte – Positionnement de l'industrie agro-alimentaire

Conception (re-conception) des procédés de transformation pour la production d'aliments / ingrédients

1) Prise en compte de:

- exigences croissantes de **propriétés / fonctionnalités** (Maîtrise de la sécurité sanitaire, des attributs organoleptiques et nutritionnels voire d'effets santé)
- concept de **durabilité** (efficacité énergétique; valorisation des sous/co-produits et déchets)
- critères **économiques**

2) Prise en compte **globale** de l'ensemble des contraintes et fonctionnalités (et non par addition de contraintes)

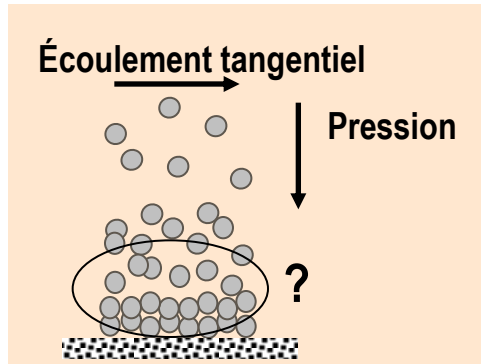
=> Questions de recherche à l'échelle de l'opération unitaire et du procédé



Opération de séparation à membrane – fonctionnalités (1)

- Maîtrise des propriétés / fonctionnalités**

Quels mécanismes responsables de la mise en place et des propriétés des couches accumulées à la surface de la membrane ? Quel impact de la conduite de l'opération sur cette structuration ?



Contexte international
Travaux peu nombreux
Fane Sydney, Australie, Mietton-Peuchot,
Bordeaux F, Mairal, Boulder, USA

1. Caractériser
les structures générées
au sein de l'opération de
concentration

2. Déterminer le
comportement des colloïdes
en milieu concentré et les
interactions mises en jeu

Relier les observations macroscopiques
(flux, transmission)
aux structures des couches

Identifier / quantifier les interactions impliquées dans
les transitions sol/gel et les caractéristiques des gels
(réversibilité, ...)

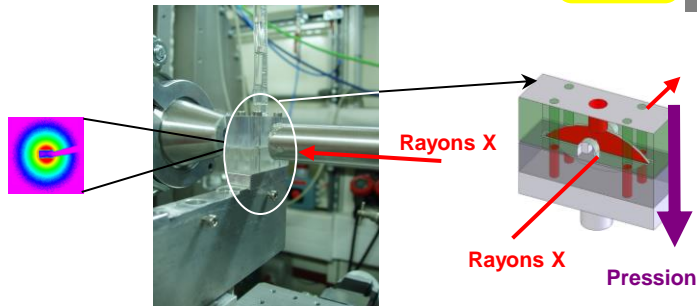
Echelle mésoscopique

1

Validation Approche multi-échelles

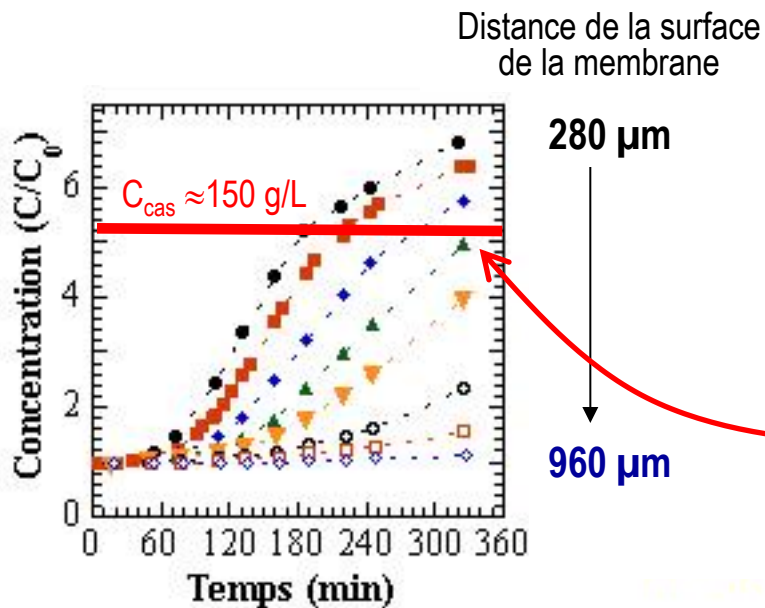
2

Echelle macroscopique



SAXS, ESRF Grenoble

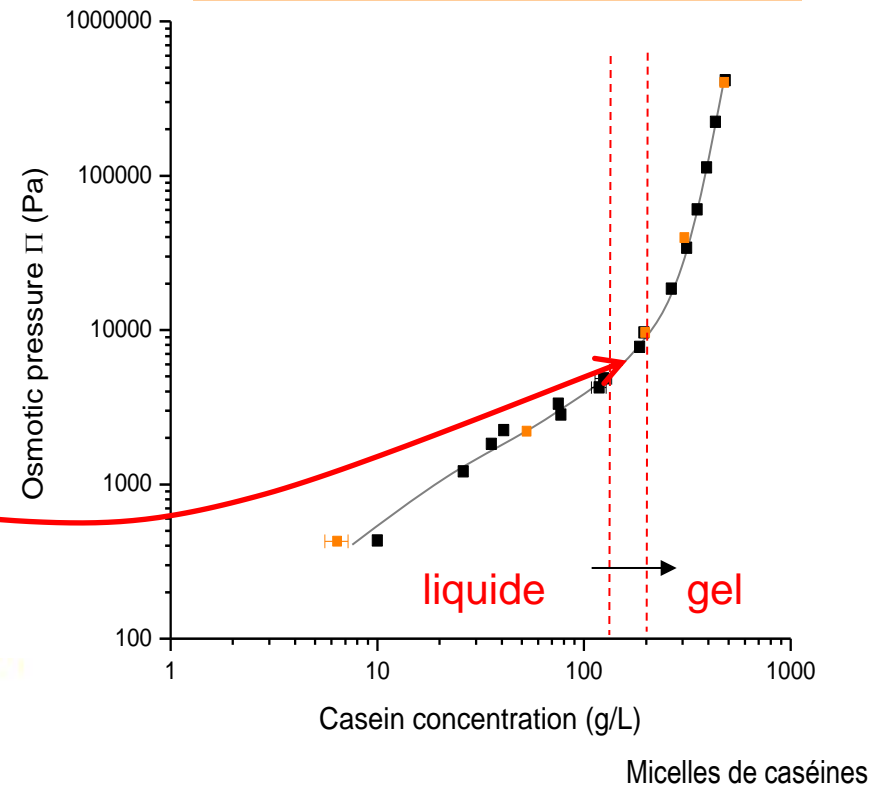
Profils de concentration à la paroi



Filtration de
micelles de caséines

David et al., 2008

Pression osmotique colloïdale



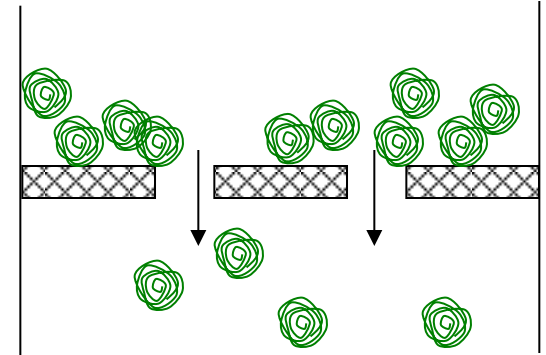
Bouchoux et al., 2009

Opération de séparation à membrane – fonctionnalités (2)

- **Maîtrise des propriétés / fonctionnalités**

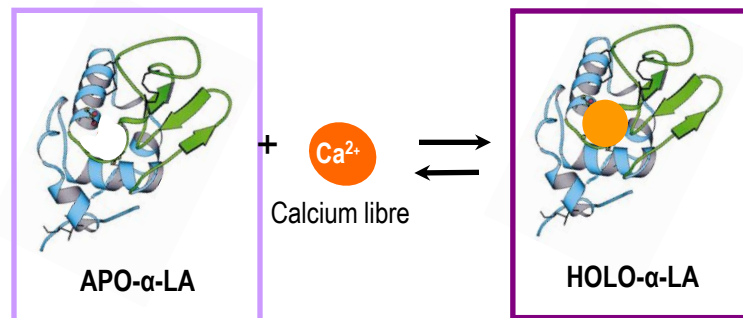
Quels impacts de la circulation et de la perméation sur la structure et les propriétés de protéines ?

Ex : cas de la filtration frontale d' α -lactalbumine, α -LA



Impact de la perméation inexistant sauf dans deux cas:

- 1) Lorsque les **seuils de coupure** sont **proches des tailles des protéines**
=> Rôle du cisaillement dans les pores suspecté
 - . membrane de 30 kg.mol^{-1} pour la β -LG (dimère 36 kg.mol^{-1}) (Portugal et al, 2008)
 - . membrane de 10 kg.mol^{-1} pour l' α -LA (14 kg.mol^{-1})
- 2) Lorsque la filtration conduit à un **changement de composition** de l'environnement des protéines



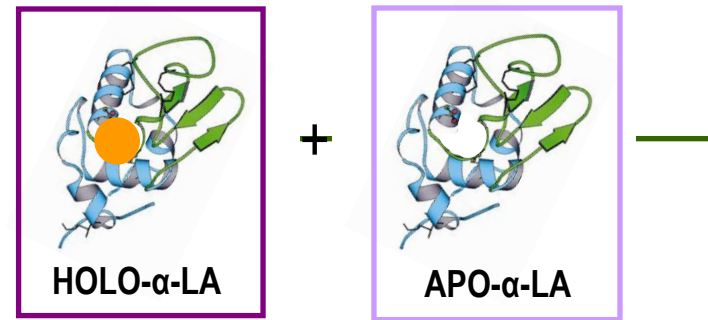
Van Audenhaege et al., 2012, 2013

ANR Ecoprom
(2007-2010)

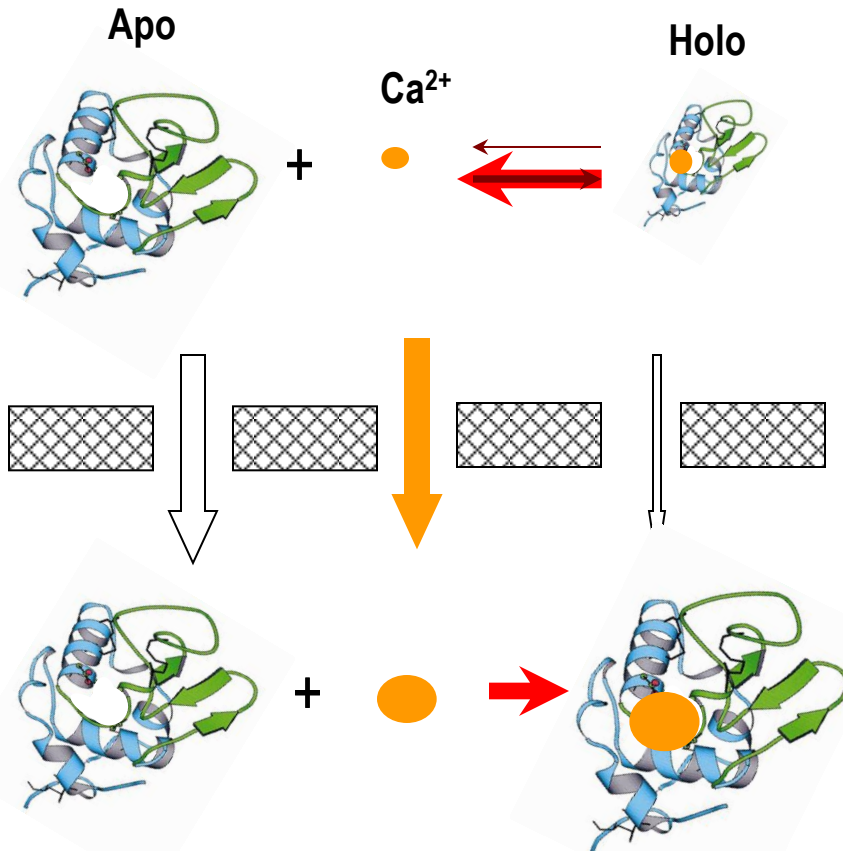
ANR
AGENCE
NATIONALE
DE LA
RECHERCHE

Filtration Apo + Holo- α -LA

Seuil de coupure : 30 kg.mol⁻¹



Van Audenhaege et al., 2012, 2013



Différence de sélectivité qui déséquilibre le système du côté rétentat

Passage de calcium libre qui est responsable de l'augmentation du ratio Ca^{2+}/α -LA dans le perméat (proche Holo α -LA)

Les propriétés (structure, fonction) suite à la perméation sont directement attribuables à un changement de conformation (équilibre apo/holo)

Opération de séparation à membrane – durabilité (1)

- **Prise en compte du concept de durabilité**

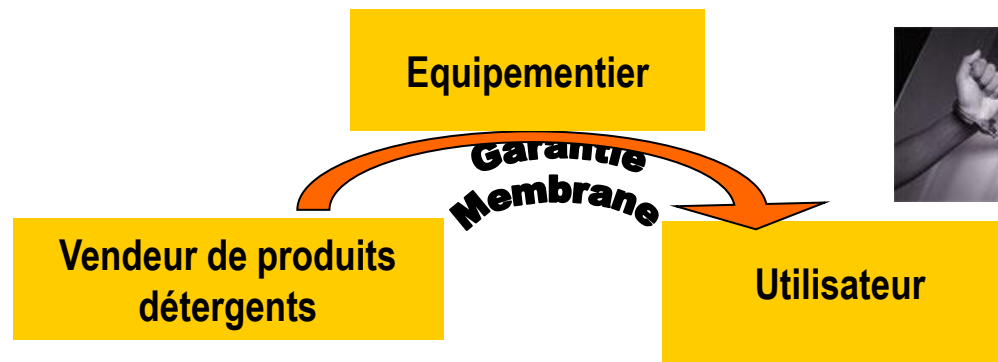
Quels mécanismes physico-chimiques sous-tendent le nettoyage ? Quels critères d'évaluation du nettoyage ?

Pour proposer des protocoles de nettoyage adaptés et simplifiés
formuler des solutions détergentes

Nettoyage = étape problématique

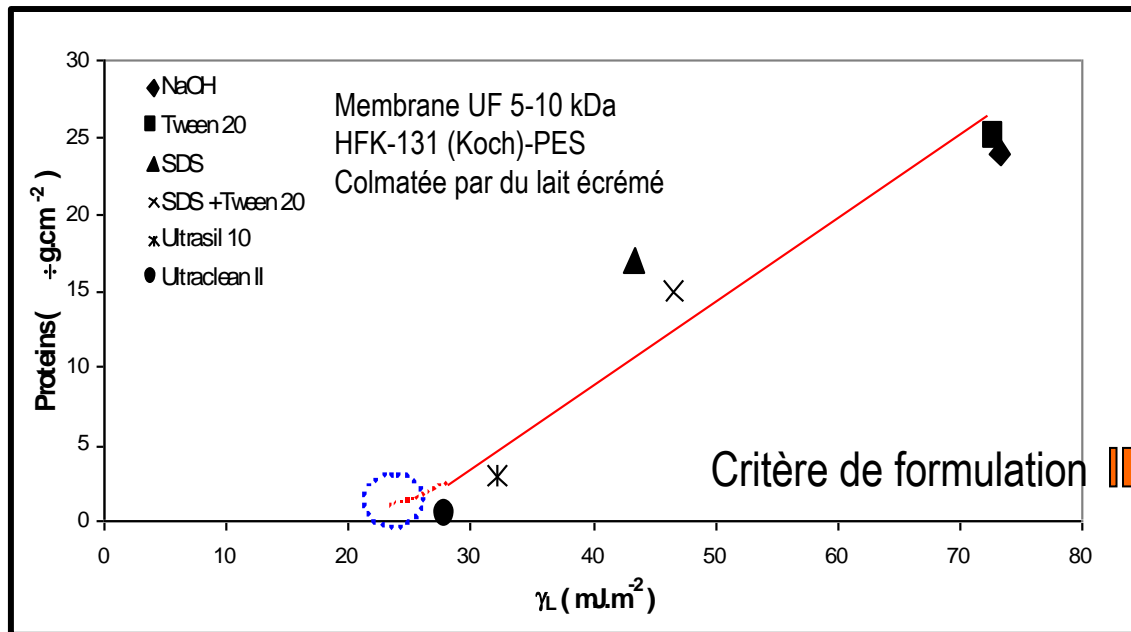
- **Durée excessive**
 - 2 - 3,5 h/opération toutes les 6-15 h (jusqu'à 30% temps de production) avec successions d'étapes (rinçages, nettoyages, désinfection)
 - 1 - 4 nettoyages / jour
- **Forte consommation produits chimiques, eau** (1,25 – 6 m³ d'eau/100 m²/opération)
- **Consommation énergie**: thermique, mécanique
- **Fort volume effluents** (pas de réutilisation)
- **Efficacité non totale**: dérive performances ; accidents bactériologiques

Très peu d'études "scientifiques" dans ce domaine



Nettoyage des membranes

- Nettoyage de membrane d'UF de lait écrémé



Nettoyage
en réacteur agité
pH= 11.5
50°C

Solution efficace
 $\gamma_L < 35 \text{ mJ m}^{-2}$

Quantité de protéines résiduelles = f(tension superficielle des solutions détergentes)

Rabiller-Baudry et al. (2006)

Critère d'évaluation du nettoyage

- Critère de « flux à l'eau » pas satisfaisant pour évaluer son efficacité

	Augmentation du flux à l'eau avant/après nettoyage Membrane spirale (%)	Protéine résiduelle Après nettoyage (dosage FTIR-ATR) Membrane plane ($\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$)
Colmatée (UF lait écrémé) + rincée	0	<u>33</u>
NaOH pH 11.5	+ 30	23
NaOH pH 11.5 + 200 ppm Cl₂ actif	+ 36	8
HCl	+ 5	-
HNO₃ pH 1.6	+ 34	33

Rabiller-Baudry et al., (2005, 2006)

Le flux à l'eau augmente sans départ de protéines (colmatage irréversible) !

protéines + nitrates spécifiquement adsorbés => diminution du caractère hydrophobe du colmatage

Opération de séparation à membrane – durabilité (2)

- **Prise en compte du concept de durabilité**

Quels mécanismes responsables de la dégradation du matériau membranaire à l'échelle moléculaire ? Quelles causes au vieillissement des membranes ?

- Membranes organiques (PS, PES) – Module spirale
- Vieillissement chimique attribué à l'utilisation de l'hypochlorite de sodium

Difficultés:

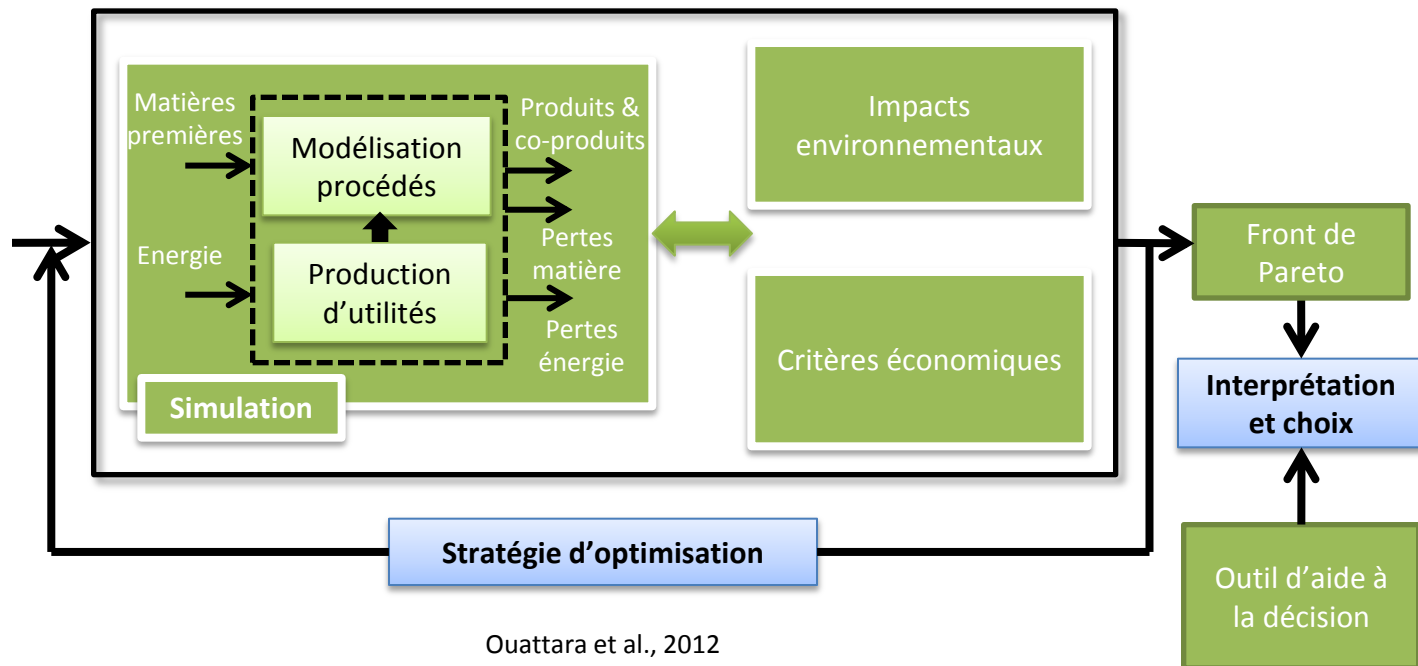
- Définir des protocoles de vieillissement accéléré pertinents au laboratoire
- Définir un ou des paramètres macroscopiques pertinents reproduisant les dommages causés au polymère

Pour:

- Anticiper et prédire le vieillissement des membranes
- Proposer des protocoles de nettoyage / désinfection adaptés
- Mettre au point des matériaux résistants au vieillissement

Procédés à membranes

- Maîtrise de la fonctionnalité des produits
- Prise en compte de la durabilité (gestion des sous/co-produits; des solutions de NEP)
- ***Comment optimiser la conception / conduite des procédés sur la base de plusieurs objectifs (conflictuels) ?***



Procédés à membranes – questions de recherche

1) Modéliser les performances des opérations unitaires pour simuler les flux de matière, les consommations d'eau et d'énergie, les propriétés /fonctionnalités des produits... pendant production et nettoyage

Besoin de données

impacts environnementaux des opérations

relation procédés / produits

Besoin de modèles/simulateurs d'opérations

Couplage de modèles d'opérations unitaires

...

2) Optimiser

Couplage modélisation/simulation de procédés et outils

d'évaluation environnementale et économique

Choix des méthodes d'optimisation

...

Conclusions

- **Technologies à membrane = techniques adaptées, prometteuses pour le fractionnement**
- **Mais limites et freins au développement.**

Manque de

- **Compréhension des mécanismes majeurs qui interviennent dans le transfert de matière (perméabilité et sélectivité) => manque de prédiction**
- **Connaissances du nettoyage/désinfection des installations (nettoyage chimique / conduite adaptée) et vieillissement des membranes**
- **Approches de modélisation et d'optimisation (Approche éco-conception)**

Merci de votre attention !

