



**HAL**  
open science

# Détoxification de condensats de distillerie par osmose inverse, échange d'ions et leur combinaison. Application au recyclage en fermentation alcoolique

Marjorie Gavach

► **To cite this version:**

Marjorie Gavach. Détoxification de condensats de distillerie par osmose inverse, échange d'ions et leur combinaison. Application au recyclage en fermentation alcoolique. Ingénierie des aliments. AgroParis-Tech, 2010. Français. NNT : 2010AGPT0037 . pastel-00570412

**HAL Id: pastel-00570412**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00570412>**

Submitted on 28 Feb 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ParisTech

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY



AgroParisTech

INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT  
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

Ecole

Doctorale  
**ABIES**

Agriculture  
Agriculture  
Alimentation  
Food  
Biologie  
Biology  
Environnement  
Environment  
Santé  
Health

**Doctorat ParisTech**

**THÈSE**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'Institut des Sciences et Industries  
du Vivant et de l'Environnement**

**(AgroParisTech)**

**Spécialité : Génie des Procédés**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Marjorie GAVACH**

le 27 mai 2010

**Détoxification de condensats de distillerie  
par osmose inverse, échange d'ions et leur combinaison  
Application au recyclage en fermentation alcoolique**

Directeur de thèse : **Marie-Laure LAMELOISE**  
Co-encadrement de la thèse : **Claire FARGUES**

**Jury**

**M. Alain GRASMICK**, Professeur, Université Montpellier II  
**Mme Murielle RABILLER-BAUDRY**, Professeur, Université Rennes I  
**Mme Laurence MUHR**, Maître de conférences, ENSIC Nancy  
**Mme Marie-Laure LAMELOISE**, Professeur, AgroParisTech  
**Mme Claire FARGUES**, Maître de conférences, IUT Orsay  
**M. Frédéric SCHAB**, Responsable R&D, Applexion-Novasep Process

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Directrice de thèse  
Encadrante  
Invité



# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Interactions Matériaux Milieux au Contact du département Génie Industriel Alimentaire d'AgroParisTech du site de Massy dans le cadre d'un contrat CIFRE avec la société Applexion-Novasep Process et d'une convention avec l'ADEME.*

*Je tiens à remercier tout d'abord les rapporteurs Murielle Rabiller-Baudry et Alain Grasmick, ainsi que les membres du jury Laurence Muhr et Frédéric Schab, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Marie-Laure Lameloise, professeur à AgroParisTech, directrice de thèse, pour m'avoir confié cette étude, et à Claire Fargues enseignant-chercheur à AgroParisTech, encadrante de thèse, pour son appui scientifique et technique. Je les remercie de leur disponibilité et de m'avoir permis de mener mon travail dans de bonnes conditions.*

*J'exprime également ma reconnaissance à Martine Decloux, professeur à AgroParisTech, de m'avoir fait profiter de ses connaissances du contexte industriel et pour son regard critique et perspicace sur mes travaux.*

*Je remercie Marc-André Théoleyre, ancien directeur recherche et développement d'Applexion-Novasep Process, de m'avoir confié cette étude, ainsi que son successeur Frédéric Schab, de m'avoir laissé une grande liberté pour mener ces travaux.*

*Je remercie également Marielle Bouix, professeur en microbiologie à AgroParisTech, qui a rendu les essais de fermentation possibles, ainsi que toute l'équipe qui y a participé : Sarah Gorbhal, Raquel Leitao et Inès Abidi.*

*Je tiens à adresser ma gratitude à M. Jolu, directeur de la sucrerie de Toury, ainsi que tout le personnel de l'usine, Maryline Fortié, Christelle Cholet, Pierre Guillouët et Vincent Lagasse en particulier, pour leur implication en tant que partenaires du projet.*

*Je remercie l'équipe du LETIAM de l'UT d'Orsay pour leur collaboration: Alain Tchaplà, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et Jean Bleton de m'avoir encadrée lors des analyses.*

*Un grand merci au personnel d'Applexion d'Épône et de Nancy, Lydia, Vincent, Teddy, Guillaume, Nordine, Thomas, Laurent, Eric et Hector, pour leur gentillesse et leur aide lors de mes déplacements en leurs locaux.*

*Un merci tout particulier au personnel de la halle Nicolas Appert, Odile, Saïd, Pablo, Richard, Alain, Bob, Michèle, Colette et Aurélien mon technicien préféré, qui m'ont si souvent apporté leur soutien pendant ces trois longues années, tant professionnel que personnel, tant technique que moral. Le café du matin et les barbecues estivaux vont sacrément me manquer!*

*Un grand merci à mon "armée de stagiaires", Jennifer, Jessica et Richard, d'avoir prêté main forte pour la finalisation de ces travaux et d'avoir ainsi apporté votre pierre à l'édifice.*

*Je remercie tout particulièrement Estelle et Camille qui m'ont précédée sur le sujet, pour m'avoir préparé le terrain et passé le relai. J'espère que le résultat final vous plaira!*

*J'ai également une pensée émue pour les thésards, post-docs et autres apprentis, "compagnons d'infortune", croisés au hasard de nos destinées: Imen, Housseem, Nawel, Tarif, Alessandro, Mohammad, Gilles, Souad, Emilie, Régis, Céline, Sophie, Liliane, Fatima, Cyrill et tous les nouveaux venus qui assurent la relève.*

*Un merci tout particulier à la fine équipe de la halle, Juan, Samir et Richard, pour toutes ces discussions scientifiques qui finissaient toujours inévitablement par dévier, pour le plus grand plaisir de tous!*

## PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

### PUBLICATIONS

- Gavach M.; Sagne C., Fargues C., Bouix M., Decloux M, and Lameloise M.-L. (2009). *Assessing Reverse Osmosis for Water Recycling in Alcoholic Fermentation Processes*. International Journal of Chemical Reactor Engineering: Vol. 7, Article 73.
- Sagne C., Fargues C., Lewandowski R., Lameloise M.-L, Gavach M., Decloux M. (2010) *A pilot scale study of reverse osmosis for the purification of condensate arising from distillery stillage concentration plant*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 49 (4): 331-339.

### CHAPITRE D'OUVRAGE

- Fargues C., Gavach M., Bouix M., Lameloise M.-L. (2010) *Assessing reverse osmosis and ion-exchange for condensates recycling in fermentation* .In Water production and wastewater treatment. Antizar-Ladislao B., Sheikolami R. Hauppauge, Nova Science Publishers Inc. (Publication sur invitation, à paraître).

### COMMUNICATIONS

- Gavach M., Fargues C., Sagne C., Decloux M. and Lameloise M.-L. (2009). *Reverse osmosis treatment of condensate from distillery stillage concentration: influence of operating conditions and preliminary design*. Euromembrane 2009, 6-10 September 2009, Montpellier. (Communication écrite).
- Gavach M., Sagne C., Fargues C., Bouix M., Decloux M. and Lameloise. M.-L. (2009). *Treatment of condensates arising from stillage concentration for their recycling in alcoholic fermentation: Interest of combined process using reverse osmosis*. 3<sup>rd</sup> European Workshop on Food Engineering and Technology, 21-22 May 2009, Naples. (Communication orale).
- Gavach M., Sagne C., Fargues C., Bouix M., Decloux M. and Lameloise. M.-L. (2009). *Assessing reverse osmosis for water recycling in alcoholic fermentation processes*. 2<sup>nd</sup> International Congress on Green Process Engineering, 14-17 June 2009, Venice. (Communication orale).
- Gavach M., Fargues C., Bouix M., and Lameloise. M.-L. (2009). *Assessing reverse osmosis and ion exchange for condensates recycling in fermentation*. 8<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, 23-27 August 2009, Montréal. (Communication orale).



# TABLE DES MATIERES

|   |            |
|---|------------|
| <b>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS</b> .....                                 | <b>III</b> |
| <b>TABLE DES MATIERES</b> .....   | <b>V</b>   |
| <b>LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES</b> .....                                  | <b>IX</b>  |
| <b>NOMENCLATURE</b> .....   | <b>XV</b>  |
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....  | <b>1</b>   |
| <b>CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....                              | <b>7</b>   |
| <b>1.1. INTRODUCTION : DE LA BETTERAVE SUCRIERE AUX BIOCARBURANTS</b> ..... | <b>9</b>   |
| 1.1.1. SUCRERIE DE BETTERAVE.....   | 9          |
| 1.1.2. DE LA SUCRERIE A LA BIODISTILLERIE .....                             | 9          |
| <b>1.2. LA FERMENTATION ALCOOLIQUE</b> .....                                | <b>10</b>  |
| 1.2.1. PHYSIOLOGIE DE LA LEVURE <i>SACCHAROMYCES CEREVISIAE</i> .....       | 10         |
| 1.2.2. METABOLISME.....   | 11         |
| 1.2.3. FERMENTATION INDUSTRIELLE – CAS DES DISTILLERIES.....                | 13         |
| <b>1.3. L’INHIBITION DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE</b> .....                | <b>15</b>  |
| 1.3.1. CROISSANCE DES LEVURES .....   | 15         |
| 1.3.2. NATURES ET FORMATION DES MOLECULES INHIBITRICES .....                | 18         |
| 1.3.3. MECANISMES D’INHIBITION.....   | 21         |
| 1.3.4. IDENTIFICATION DES COMPOSES INHIBITEURS DES CONDENSATS .....         | 22         |
| <b>1.4. LA DETOXIFICATION</b> .....   | <b>25</b>  |
| 1.4.1. LE CAS DES HYDROLYSATS CELLULOSIQUES .....                           | 25         |
| 1.4.2. DETOXIFICATION DES HYDROLYSATS PAR ADSORPTION OU ECHANGE D’IONS..... | 25         |
| 1.4.3. ESSAIS DE DETOXIFICATION DES CONDENSATS .....                        | 27         |
| 1.4.4. PROCEDES RETENUS POUR LA DETOXIFICATION DES CONDENSATS.....          | 29         |
| <b>1.5. OSMOSE INVERSE</b> .....  | <b>29</b>  |
| 1.5.1. PRINCIPE.....  | 29         |
| 1.5.2. MEMBRANES D’OSMOSE INVERSE .....                                     | 31         |
| 1.5.3. CARACTERISTIQUES DE L’OSMOSE INVERSE.....                            | 33         |
| 1.5.4. FACTEURS INFLUENÇANT L’EFFICACITE DE L’OSMOSE INVERSE .....          | 34         |
| 1.5.5. MISE EN ŒUVRE DE L’OSMOSE INVERSE .....                              | 38         |
| <b>1.6. PROCEDES DE TRAITEMENT PAR RESINES</b> .....                        | <b>40</b>  |
| 1.6.1. PRINCIPE.....  | 40         |
| 1.6.2. STRUCTURE DES SUPPORTS ET CARACTERISTIQUES.....                      | 41         |
| 1.6.3. INTERACTIONS SOLUTES-RESINES .....                                   | 44         |
| 1.6.4. TRANSFERT DE MATIERE - CINETIQUE.....                                | 45         |

|   |            |
|---|------------|
| 1.6.5. DIMENSIONNEMENT DES OPERATIONS CHROMATOGRAPHIQUES.....   | 46         |
| <b>1.7. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1 : PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS.....</b>                                     | <b>52</b>  |
| <br>  |            |
| <b>CHAPITRE 2. MATERIEL ET METHODES.....</b>  | <b>53</b>  |
| <br>  |            |
| <b>2.1. CARACTERISATION DES CONDENSATS .....</b>  | <b>55</b>  |
| 2.1.1. QUANTIFICATION DES COMPOSES INHIBITEURS.....   | 56         |
| 2.1.2. CONDENSATS UTILISES.....   | 61         |
| <b>2.2. ESSAIS D'OSMOSE INVERSE .....</b>   | <b>62</b>  |
| 2.2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....  | 62         |
| 2.2.2. MEMBRANES UTILISEES.....   | 65         |
| 2.2.3. CONDUITE DES ESSAIS.....   | 65         |
| 2.2.4. EXPLOITATION DES RESULTATS / PERFORMANCES DU TRAITEMENT .....  | 68         |
| <b>2.3. ESSAIS D'ECHANGE D'IONS ET ADSORPTION .....</b>   | <b>70</b>  |
| 2.3.1. RESINES ECHANGEUSES D'IONS .....   | 70         |
| 2.3.2. RESINES ADSORBANTES .....  | 71         |
| 2.3.3. EXPERIENCES DE TRAITEMENT EN COLONNE .....   | 73         |
| <b>2.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2.....</b>  | <b>78</b>  |
| <br>  |            |
| <b>CHAPITRE 3. ETUDE ET DEFINITION DU PROCEDE D'OSMOSE INVERSE .....</b>                                    | <b>79</b>  |
| <br>  |            |
| <b>3.1. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES .....</b>  | <b>81</b>  |
| 3.1.1. INFLUENCE DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE.....   | 81         |
| 3.1.2. INFLUENCE DE LA MEMBRANE.....  | 82         |
| 3.1.3. INFLUENCE DU PH DES CONDENSATS .....   | 82         |
| 3.1.4. LIMITES DU FACTEUR DE REDUCTION VOLUMIQUE.....   | 84         |
| 3.1.5. DISCUSSION SUR LES PARAMETRES OPERATOIRES A APPLIQUER.....   | 87         |
| 3.1.6. ESSAIS DANS LES CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMISEES .....  | 87         |
| <b>3.2. SIMULATION DE L'EFFICACITE DU PROCEDE SELON LES CONDITIONS OPERATOIRES.....</b>                     | <b>90</b>  |
| 3.2.1. EFFICACITE DU TRAITEMENT ET TAUX DE CONVERSION.....  | 90         |
| 3.2.2. MODE DE CALCUL.....  | 91         |
| 3.2.3. RESULTATS DE SIMULATION.....   | 93         |
| 3.2.4. APPORT DE LA SIMULATION : AIDE AU DIMENSIONNEMENT DE L'OPERATION D'OI.....                           | 95         |
| <b>3.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 : MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR OSMOSE INVERSE .....</b> | <b>95</b>  |
| <br>  |            |
| <b>CHAPITRE 4. ETUDE DU PROCEDE DE TRAITEMENT PAR RESINES.....</b>  | <b>99</b>  |
| <br>  |            |
| <b>4.1. ÉCHANGE D'IONS.....</b>   | <b>101</b> |
| 4.1.1. ISOTHERMES D'EQUILIBRE D'ECHANGE D'IONS .....  | 101        |
| 4.1.2. OPTIMISATION DU DEBIT D'ALIMENTATION.....  | 104        |
| 4.1.3. STABILISATION DE LA CAPACITE DE LA RESINE .....  | 108        |
| 4.1.4. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR D'ECHANGE D'IONS .....                                | 113        |
| 4.1.5. OPTIMISATION DE LA REGENERATION.....   | 114        |
| <b>4.2. ADSORPTION .....</b>  | <b>125</b> |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2.1. DESCRIPTION DES ESSAIS.....   | 126        |
| 4.2.2. ANALYSE DES COURBES DE PERCEE.....  | 126        |
| 4.2.3. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR ADSORPTION.....  | 129        |
| <b>4.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4.....</b>   | <b>129</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE 5. ETUDE ET DEFINITION DES PROCEDES COMBINES.....</b>  | <b>131</b> |
| <br>   |            |
| <b>5.1. ECHANGE D'IONS COMBINE A L'ADSORPTION .....</b>  | <b>133</b> |
| 5.1.1. ALTERNATIVES DE COUPLAGE .....  | 133        |
| 5.1.2. MODE OPERATOIRE.....  | 135        |
| 5.1.3. RESULTATS OBTENUS.....  | 136        |
| 5.1.4. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR PROCEDE COMBINE EI ET ADS.....                         | 138        |
| <b>5.2. OSMOSE INVERSE COMBINEE A L'ECHANGE D'IONS .....</b>   | <b>138</b> |
| 5.2.1. ALTERNATIVES DE COUPLAGE .....  | 138        |
| 5.2.2. MODE OPERATOIRE .....   | 139        |
| 5.2.3. RESULTATS OBTENUS.....  | 140        |
| 5.2.4. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR PROCEDE COMBINE OI ET EI .....                         | 143        |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE 6. IMPACT DES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT SUR LA FERMENTESCIBILITE DES CONDENSATS.....</b> | <b>145</b> |
| <br>   |            |
| <b>6.1. TESTS DE FERMENTATION DISCONTINUE .....</b>  | <b>147</b> |
| 6.1.1. METHODES PRECEDEMMENT UTILISEES.....  | 147        |
| 6.1.2. NOUVEAU TEST BASE SUR LE SUIVI DE LA CROISSANCE DES LEVURES.....                                      | 148        |
| <b>6.2. PHYSIOLOGIE DES LEVURES EN FERMENTATION CONTINUE .....</b>   | <b>152</b> |
| 6.2.1. PRINCIPE DU CHEMOSTAT .....   | 152        |
| 6.2.2. CONDENSATS TESTES .....   | 154        |
| 6.2.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....   | 154        |
| 6.2.4. SUIVI ANALYTIQUE.....   | 155        |
| 6.2.5. RESULTATS .....   | 155        |
| <b>6.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6.....</b>   | <b>162</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE 7. INTEGRATION INDUSTRIELLE.....</b>   | <b>165</b> |
| <br>   |            |
| <b>7.1. PROPOSITIONS DE FILIERES DE TRAITEMENTS .....</b>  | <b>167</b> |
| 7.1.1. DISPOSITIONS PREALABLES .....   | 167        |
| 7.1.2. DIFFERENTS CAS DE FIGURES .....   | 167        |
| <b>7.2. UNITE D'OSMOSE INVERSE.....</b>  | <b>168</b> |
| 7.2.1. PARAMETRES OPERATOIRES.....   | 168        |
| 7.2.2. DEMARCHE DE DIMENSIONNEMENT.....  | 168        |
| 7.2.3. PERFORMANCES DU PROCEDE D'OSMOSE INVERSE .....  | 172        |
| 7.2.4. GESTION DES EFFLUENTS D'OI .....  | 172        |
| <b>7.3. UNITE D'ECHANGE D'IONS.....</b>  | <b>174</b> |
| 7.3.1. PARAMETRES OPERATOIRES.....   | 174        |
| 7.3.2. DEMARCHE DE DIMENSIONNEMENT.....  | 174        |

|   |            |
|---|------------|
| 7.3.3. PERFORMANCES DU PROCEDE .....                      | 178        |
| 7.3.4. GESTION DES EFFLUENTS .....                        | 178        |
| <b>7.4. BILAN DES DIFFERENTES FILIERES PROPOSEES.....</b> | <b>180</b> |
| <b>7.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 7.....</b>                | <b>182</b> |
| <br>  |            |
| <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>           | <b>185</b> |
| <br>  |            |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>                   | <b>191</b> |
| <br>  |            |
| <b>ANNEXES.....</b>                                       | <b>197</b> |

## LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure i-1 : Schéma simplifié d'une distillerie de betteraves.....   | 4  |
| Figure 1-1 : Représentation schématique d'une cellule de levure <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (d'après Révy 2005).....   | 11 |
| Figure 1-2 : Voies métaboliques de la glycolyse : fermentation et respiration (d'après Révy 2005).....   | 12 |
| Figure 1-3 : Production d'éthanol à partir de glucose par <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (d'après Engasser 1993).....   | 14 |
| Figure 1-4 : Courbe de croissance logX, vitesse de croissance dX/dt, et vitesse spécifique de croissance $\mu$ en fonction du temps (d'après Leveau et Bouix 1993a).....                   | 15 |
| Figure 1-5 : Stress environnemental subi par <i>Saccharomyces cerevisiae</i> pendant la fermentation alcoolique (d'après Ingledew 1999).....   | 17 |
| Figure 1-6 : Inhibition de la croissance de la levure.....   | 18 |
| Figure 1-7 : Phénomène osmotique et osmose inverse.....  | 30 |
| Figure 1-8 : Structure des membranes en polyamide thin-film (d'après Maurel 2006).....   | 31 |
| Figure 1-9 : Schéma de fonctionnement d'un module spiralé.....   | 32 |
| Figure 1-10 : Schéma de fonctionnement d'un module spiralé – Vue en coupe.....   | 33 |
| Figure 1-11 : Schéma de principe de la mise en œuvre de l'osmose inverse.....  | 33 |
| Figure 1-12 : Phénomène de polarisation de concentration.....  | 35 |
| Figure 1-13 : Exemples de configuration, en série-rejet par rapport au rétentat.....   | 39 |
| Figure 1-14 : Représentation de l'échange d'ions où R représente la résine, $A^-$ et $B^-$ sont les contre-ions échangés et $X^+$ le co-ion immobile (cas d'un échange d'anions).....      | 40 |
| Figure 1-15 : Formation des matrices polymères des échangeurs d'ions.....  | 41 |
| Figure 1-16 : Matrice polymère formo-phénolique.....   | 43 |
| Figure 1-17 : Représentation des deux étapes de transfert.....   | 46 |
| Figure 1-18 : Isotherme d'équilibre.....   | 47 |
| Figure 1-19 : Schéma d'une colonne.....  | 48 |
| Figure 1-20 : Principe d'un cycle d'échange d'ion/adsorption.....  | 49 |
| Figure 1-21 : Courbe de percée du soluté i.....  | 50 |
| Figure 1-22 : Représentation du front de saturation le long de la colonne lors de l'alimentation en continu de la colonne.....   | 51 |
| Figure 1-23 : Influence de l'isotherme sur la courbe de percée.....  | 52 |
| Figure 2-1 : Schéma simplifié des deux premiers effets de l'unité de concentration de vinasse légère.....  | 55 |
| Figure 2-2 : Chromatogrammes et spectres d'absorption obtenus par HPLC pour l'acide butyrique.....   | 61 |
| Figure 2-3 : Schéma du pilote d'osmose inverse spiralé Polymem.....  | 64 |
| Figure 2-4 : Différents modes de fonctionnement du pilote Polymem lors des essais d'osmose inverse.....  | 66 |
| Figure 2-5 : Schéma du dispositif expérimental du traitement par chromatographie en colonne.....   | 73 |
| Figure 3-1 : Influence de la pression transmembranaire $P_{tm}$ sur la densité de flux de perméat $J_p$ normalisé à 20°C avec les membranes CPA2, ESPA2 et BW30 (d'après Sagne 2008). .... | 81 |
| Figure 3-2 : Influence de la pression transmembranaire $P_{tm}$ sur le taux de rétention des composés avec la membrane BW30 (d'après Sagne 2008).....                                      | 82 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 3-3 : Courbe de titrage du condensat (lot #4) par de la soude (d'après Sagne 2008).....   | 83  |
| Figure 3-4 : Influence du pH des condensats sur le taux de rétention des composés avec la membrane ESPA2 (d'après Sagne 2008).....   | 83  |
| Figure 3-5 : Influence du FRV sur la densité de flux de perméat $J_p$ normalisé à 20°C avec les membranes CPA2, ESPA2 et BW30 (d'après Sagne 2008).....  | 84  |
| Figure 3-6 : Influence du FRV sur le taux de rétention des composés avec la membrane ESPA2 (d'après Sagne 2008).....   | 85  |
| Figure 3-7 : Influence du FRV sur la concentration en acide acétique avec les membranes CPA2, ESPA2 et BW30. ....  | 86  |
| Figure 3-8 : Influence du FRV sur la densité de flux de perméat $J_p$ normalisé à 20°C avec la membrane ESPA2 à pH naturel et pH 7.....  | 88  |
| Figure 3-9 : Influence du FRV sur le taux de rétention de la membrane ESPA2 à pH naturel et pH 7, à une $P_{tm}$ de 10 bar.....  | 88  |
| Figure 3-10 : Influence du FRV sur la densité de flux de perméat $J_p$ normalisé à 20°C avec la membrane BW30 à une pression transmembranaire $P_{tm}$ de 10 et 25 bar.....  | 89  |
| Figure 3-11 : Influence du FRV sur le taux de rétention avec la membrane BW30 à pH naturel à $P_{tm}$ de 10 et 25 bar. ....  | 90  |
| Figure 3-12 : Concentrations obtenues par simulation pour les membranes BW30 et ESPA2 en fonction des conditions opératoires appliquées.....   | 93  |
| Figure 3-13 : Evolution de l'efficacité du traitement en fonction du facteur de réduction volumique et du taux de conversion.....  | 94  |
| Figure 3-14 : Evolution de la densité de flux de perméat expérimentale en fonction du facteur de réduction volumique et du taux de conversion.....   | 95  |
| Figure 4-1 : Réaction entre la résine Amberlite FPA51 sous forme base libre et un acide carboxylique.....  | 101 |
| Figure 4-2 : Isothermes d'équilibre obtenues avec la résine Amberlite FPA51 et les composés inhibiteurs acides (exp. : points expérimentaux ; mod. Langmuir : isotherme modélisée avec les paramètres de Langmuir). .... | 102 |
| Figure 4-3 : Isothermes de Langmuir modélisées avec les résines Amberlite FPA51 et Amberlyst A21 pour les composés acides acétique et butyrique.....   | 103 |
| Figure 4-4 : Influence du débit sur les courbes de percée des composés inhibiteurs et sur le pH en sortie de colonne. ....   | 106 |
| Figure 4-5 : Evolution des courbes de percée des composés inhibiteurs et du pH en sortie de colonne lors de la succession des cycles C1 à C5.....  | 110 |
| Figure 4-6 : Courbes de percée (normalisées en concentration) des composés inhibiteurs lors d'un cycle (exemple du cycle C3).....  | 111 |
| Figure 4-7 : Illustration de la fraction désacidifiée en fonction des courbes de percée des acides (exemple du cycle C3).....  | 113 |
| Figure 4-8 : Réaction de régénération de la résine Amberlite FPA51 saturée en acides carboxyliques par de la potasse.....  | 115 |
| Figure 4-9 : Quantité d'espèces décrochées (en meq) par fraction en fonction du niveau et des conditions de régénération.....  | 121 |
| Figure 4-10 : Evolution du pH en sortie de colonne et courbes de percée de l'acide acétique obtenues lors des phases de saturation réalisées après chaque condition de régénération. ....                                | 123 |
| Figure 4-11 : Courbes de percée des composés inhibiteurs (normalisées en concentration) établies avec les résines adsorbantes.....   | 127 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 5-1 : Profils des concentrations dans les colonnes de résine adsorbante et échangeuse d'ions à ~40BV.....  | 133 |
| Figure 5-2 : Profils des concentrations dans les colonnes de résine échangeuse d'ions et adsorbante à ~40BV (percée des acides de la résine EI).....  | 135 |
| Figure 5-3 : Schéma du dispositif de traitement combiné échange d'ions et adsorption.....   | 136 |
| Figure 5-4 : Courbes de percée (normalisées en concentration) des composés inhibiteurs et évolution du pH du condensat lot #2 traité par EI.....  | 137 |
| Figure 5-5 : Courbes de percée (normalisées en concentration) et évolution du pH du perméat d'osmose inverse de la membrane BW30 produit à partir du condensat lot #2.....                      | 141 |
| Figure 6-1 : Courbes de croissance DO en fonction du temps obtenues avec le condensat brut CB (lot #1) à différents facteurs de dilution.....   | 151 |
| Figure 6-2 : Courbes de croissance DO en fonction du temps obtenues avec le condensat brut CB (lot #2) et traités selon différents procédés.....  | 151 |
| Figure 6-3 : Schéma de principe d'une fermentation en chemostat.....  | 152 |
| Figure 6-4 : Exemple d'une fermentation continue multi-étagée à n = 3 étages.....   | 153 |
| Figure 6-5: Physiologie des cellules de levure lors de la fermentation continue dans un chemostat en fonction des condensats testés (lot #1).....   | 156 |
| Figure 6-6 : Nombre de cellules de levure lors de la fermentation continue dans chacun des 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2).....   | 157 |
| Figure 6-7 : Observation microscopique des cellules de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> marquées au cFDA-IP selon les milieux de fermentation.....   | 158 |
| Figure 6-8 : Physiologie des cellules de levure lors de la fermentation continue dans chacun des 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2).....                                       | 158 |
| Figure 6-9 : Productivité en éthanol lors de la fermentation continue dans chacun des 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2).....  | 159 |
| Figure 6-10 : Concentration en éthanol en fonction des étages lors de la fermentation continue de différents types de condensats (lot #2).....  | 160 |
| Figure 7-1 : Schéma de l'unité d'OI pour un taux de conversion Y de 87,5% (Cas 2).....  | 171 |
| Figure 7-2 : Principe du fonctionnement d'un carrousel de 3 colonnes.....   | 174 |
| Figure 7-3 : Schéma de l'unité d'échange d'ions - Travail en phase de production.....   | 177 |
| Figure 7-4 : Schéma de l'unité d'échange d'ions - Travail en phase de régénération.....   | 178 |
| <br>  |     |
| Tableau 1-1 : Composition des matières premières betteravière utilisées en fermentation.....  | 13  |
| Tableau 1-2 : Composés inhibiteurs de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> classés par catégorie (d'après Morin 2004).....   | 19  |
| Tableau 1-3 : Composés présents dans les condensats d'évaporation de vinasses de distillerie de betteraves, ainsi que leur origine (* composés reconnus inhibiteurs dans la bibliographie)..... | 23  |
| Tableau 1-4 : Elimination des composés inhibiteurs d'un hydrolysat d'épicéa (pH 1,9) par une résine anionique forte (d'après Nilvebrant et al. 2001).....                                       | 26  |
| Tableau 2-1 : Composés inhibiteurs cibles et leur concentrations dans les condensats d'évaporation (d'après Morin Couallier 2004).....  | 57  |
| Tableau 2-2 : Caractéristiques globales des méthodes de quantification disponibles.....   | 58  |
| Tableau 2-3 : Caractéristiques de la méthode HPLC à gradient (Sagne 2008).....  | 59  |
| Tableau 2-4 : Condensats utilisés lors de l'étude.....  | 61  |
| Tableau 2-5 : Concentrations ioniques observées sur les différents lots de condensats utilisés.....   | 62  |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 2-6 : Caractéristiques des membranes d’osmose inverse utilisées (données fournisseurs)  | 65  |
| Tableau 2-7 : Caractéristiques des résines échangeuses d’ions utilisées (données fournisseur)   | 70  |
| Tableau 2-8 : Caractéristiques des résines adsorbantes utilisées (données fournisseur)  | 72  |
| Tableau 3-1 : Récapitulatif des conditions opératoires appliquées et des résultats obtenus lors de l’optimisation avec les membranes ESPA2 et BW30                                      | 96  |
| Tableau 4-1 : Constantes d’adsorption de Langmuir pour les composés inhibiteurs acides  | 102 |
| Tableau 4-2 : Charge quantifiable introduite en alimentation de la résine FPA 51 selon le débit appliqué  | 104 |
| Tableau 4-3 : Volume de percée apparent et volume stœchiométrique calculé à partir des courbes de percée obtenues à différents débits d’alimentation                                    | 105 |
| Tableau 4-4 : Capacités de rétention obtenues à différents débits d’alimentation  | 107 |
| Tableau 4-5 : Charge quantifiable introduite en alimentation de la résine FPA 51 lors de 5 cycles successifs  | 109 |
| Tableau 4-6 : Capacité de rétention quantifiable selon le cycle considéré   | 111 |
| Tableau 4-7 : Comparaison des capacités de rétention et volumes stœchiométriques obtenus expérimentalement et par calcul avec le modèle de Langmuir                                     | 112 |
| Tableau 4-8 : Volumes de percée et stœchiométrique et capacités correspondantes observées pour le cycle 3   | 114 |
| Tableau 4-9 : Efficacité du traitement par EI mis en œuvre jusqu’au critère d’arrêt   | 114 |
| Tableau 4-10 : Charges quantifiables introduites en alimentation de la résine FPA 51 avant les régénérations appliquées dans différentes conditions                                     | 115 |
| Tableau 4-11 : Paramètres opératoires des différentes conditions de régénération testées pour la résine Amberlite FPA 51  | 116 |
| Tableau 4-12 : Quantité d’espèces décrochées et rendement de régénération en fonction des conditions de régénération  | 117 |
| Tableau 4-13 : Capacité de rétention totale obtenue après chaque régénération   | 124 |
| Tableau 4-14 : Volume de percée et capacité de rétention utile obtenue après chaque régénération  | 124 |
| Tableau 4-15 : Charge quantifiable introduite en alimentation des résines adsorbantes   | 126 |
| Tableau 4-16 : Volumes de percée observés pour les différentes résines adsorbantes  | 128 |
| Tableau 4-17 : Capacités de rétention obtenues avec les différentes résines adsorbantes   | 129 |
| Tableau 5-1 : Simulation des résultats de capacités de rétention de la résine EI dans le cadre d’un couplage Ads suivie d’EI  | 134 |
| Tableau 5-2 : Concentration du condensat brut, après traitement par échange d’ions et après traitement par échange d’ions et adsorption   | 136 |
| Tableau 5-3 : Efficacité du traitement par échange d’ions et du traitement combiné échange d’ions et adsorption   | 137 |
| Tableau 5-4 : Comparaison des capacités de rétention et volumes stœchiométriques obtenus expérimentalement et par calcul avec le modèle de Langmuir compétitif avec le condensat lot #2 | 138 |
| Tableau 5-5 : Concentration du condensat brut, après traitement par osmose inverse et après traitement par osmose inverse et échange d’ions   | 140 |
| Tableau 5-6 : Efficacité du traitement par osmose inverse et du traitement combiné osmose inverse et échange d’ions   | 140 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 5-7 : Comparaison des capacités de rétention et volumes stœchiométriques obtenus expérimentalement et par calcul avec le modèle de Langmuir compétitif sur le perméat d'osmose inverse.....   | 142 |
| Tableau 6-1 : Concentrations en composés inhibiteurs cibles (en meq.L <sup>-1</sup> ) des condensats testés pour le recyclage en fermentation en fonction du lot et du traitement appliqué.....   | 149 |
| Tableau 6-2 : Composition du milieu de culture préparé à partir des condensats à tester pour les essais de fermentation.....  | 149 |
| Tableau 6-3 : Vitesse spécifique de croissance et productivité en éthanol lors de la fermentation continue dans un chemostat en fonction des condensats traités (lot #1).....   | 156 |
| Tableau 6-4 : Productivité en éthanol globale, concentration en éthanol en sortie du 3 <sup>e</sup> étage et débit d'alimentation lors de la fermentation continue dans un système à 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2)..... | 160 |
| Tableau 7-1 : Différents cas de figures étudiés en fonction du taux de conversion de l'OI et de la capacité utile de l'EI.....  | 168 |
| Tableau 7-2 : Paramètres opératoires appliqués pour l'unité d'OI selon les cas.....   | 168 |
| Tableau 7-3 : Conception de l'unité d'osmose inverse selon les cas.....   | 170 |
| Tableau 7-4 : Durée de vie des membranes de l'unité d'osmose inverse selon les cas.....   | 171 |
| Tableau 7-5 : Performances de l'unité d'osmose inverse selon les cas.....   | 172 |
| Tableau 7-6 : Caractéristiques des rétentats selon les cas.....   | 173 |
| Tableau 7-7 : Caractéristiques des effluents de nettoyage de l'unité d'OI selon les cas.....  | 173 |
| Tableau 7-8 : Paramètres opératoires appliqués pour l'unité d'EI selon les cas.....   | 174 |
| Tableau 7-9 : Design de l'unité d'EI selon les cas.....   | 175 |
| Tableau 7-10 : Paramètres de l'unité d'échange d'ions selon les cas.....  | 176 |
| Tableau 7-11 : Durée de vie de la résine de l'unité d'échange d'ions selon les cas.....   | 177 |
| Tableau 7-12 : Performances de du procédé d'osmose inverse, seul ou combiné à l'échange d'ions, selon les cas.....  | 178 |
| Tableau 7-13 : Effluents issus de l'unité d'échange d'ions.....   | 179 |
| Tableau 7-14 : Volume des effluents de régénération de l'unité d'échange d'ions selon les cas.....  | 179 |
| Tableau 7-15 : Bilan des consommations et des rejets d'OI et d'EI selon les cas.....  | 181 |



# NOMENCLATURE

## Symboles latins

| Symbole                 | Signification  | Unité                            | Partie  |
|-------------------------|--|----------------------------------|---------|
| $C$                     | Concentration en soluté  | $\text{eq.L}^{-1}$               | 1.5.3   |
| $C^*$                   | Concentration en soluté à l'équilibre dans la phase liquide                      | $\text{eq.L}^{-1}$               | 1.6.4.1 |
| $C_A$                   | Concentration de la solution d'alimentation                                      | $\text{mol.m}^{-3}$              | 1.5.3   |
| $C_{\text{Cond}}$       | Concentration du condensat brut, avant traitement                                | $\text{eq.L}^{-1}$               | 2.2.4.3 |
| $C_i$                   | Concentration du soluté $i$ dans la solution                                     | $\text{eq.L}^{-1}$               | 2.3.3.3 |
| $C_i^*$                 | Concentration du soluté $i$ à l'équilibre dans la phase liquide                  | $\text{eq.L}^{-1}$               | 1.6.5.1 |
| $C_{i\text{Régé}}$      | Concentration du soluté $i$ dans l'effluent de régénération en sortie de colonne | $\text{eq.L}^{-1}$               | 2.3.3.4 |
| $C_j$                   | Concentration en acide acétique dans le système après $j$ extractions            | $\text{eq.L}^{-1}$               | 3.2.2   |
| $C_M$                   | Concentration à la surface de la membrane  | $\text{mol.m}^{-3}$              | 1.5.4.1 |
| $C_P$                   | Concentration en soluté dans le perméat  | $\text{eq.L}^{-1}$               | 1.5.3   |
| $C_{\text{PCumul } j}$  | Concentration du perméat extrait cumulé après $j$ extractions                    | $\text{eq.L}^{-1}$               | 3.2.2   |
| $C_{\text{PExt } j}$    | Concentration du perméat de l'extraction $j$                                     | $\text{eq.L}^{-1}$               | 3.2.2   |
| $C_R$                   | Concentration en soluté dans le rétentat   | $\text{eq.L}^{-1}$               | 1.5.3   |
| $C_{\text{Réf}}$        | Concentration en soluté de la solution de référence                              | $\text{eq.L}^{-1}$               | 1.5.3.2 |
| $C_{\text{Régé}}$       | Concentration du réactif de régénération   | $\text{eq.L}^{-1}$               | 2.3.3.4 |
| $C_{\text{traité}}$     | Concentration de l'effluent traité en sortie de l'installation                   | $\text{eq.L}^{-1}$               | 2.2.4.3 |
| $C_0$                   | Concentration initiale de la solution ou du condensat                            | $\text{eq.L}^{-1}$               | 1.6.5.3 |
| Charge $_i$             | Charge introduite en soluté $i$ par litre de résine                              | $\text{eq.L}_R^{-1}$             | 2.3.3.3 |
| Condens $_1$            | Débit de condensat issu de l'évaporateur 1 <sup>er</sup> effet                   | $\text{t.h}^{-1}$                | 2.1     |
| Condens $_2$            | Débit de condensat issu de l'évaporateur 2 <sup>e</sup> effet                    | $\text{t.h}^{-1}$                | 2.1     |
| $F$                     | Débit d'alimentation en milieu de fermentation                                   | $\text{mL.h}^{-1}$               | 6.2.1   |
| FRV $_j$                | FRV après $j$ extractions de perméat   | -                                | 3.2.2   |
| $i$                     | Soluté en solution   | -                                | 1.6.5.1 |
| $j$                     | Nombre d'extraction du perméat   | -                                | 3.2.2   |
| $J_P$                   | Densité de flux de perméat   | $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  | 1.5.3.1 |
| $J_P$ moyen             | Densité de flux de perméat moyenne pour le dimensionnement                       | $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  | 7.3.2.1 |
| $J_P(T^\circ\text{C})$  | Densité de flux de perméat à la température de travail $T^\circ\text{C}$         | $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  | 2.2.4.1 |
| $J_P(20^\circ\text{C})$ | Densité de flux de perméat normalisé à $20^\circ\text{C}$                        | $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  | 2.2.4.1 |
| $K_{ow}$                | Coefficient de partage octanol-eau   | -                                | 2.1.1   |
| $K_w$                   | Perméabilité de la membrane à la solution  | $\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ | 1.5.3.1 |
| $K_F$                   | Constante d'équilibre de Freundlich  | $M$                              | 1.6.5.1 |
| $K_H$                   | Constante d'équilibre de Henry   | $M$                              | 1.6.5.1 |
| $K_L$                   | Constante d'équilibre de Langmuir  | $\text{L.eq}^{-1}$               | 1.6.5.1 |
| $K_{Li}$                | Constante d'équilibre de Langmuir du soluté $i$                                  | $\text{L.eq}^{-1}$               | 1.6.5.1 |
| $L_0$                   | Vinasse légère à 7,5% de MS alimentant l'unité d'évaporation                     | $\text{t.h}^{-1}$                | 2.1     |

| <b>Symbole</b>          | <b>Signification</b>  | <b>Unité</b>                   | <b>Partie</b> |
|-------------------------|---|--------------------------------|---------------|
| $L_2$                   | Vinasse concentrée à 30% de MS  | $t.h^{-1}$                     | 2.1           |
| $M$                     | Molarité de la solution   | $mol.L^{-1}$                   | 1.5.1.1       |
| $M_{réactif\ ac}$       | Masse de réactif acide pour le nettoyage des membranes  | kg                             | 7.2.4.2       |
| $M_{réactif\ bas}$      | Masse de réactif basique pour le nettoyage des membranes  | kg                             | 7.2.4.2       |
| $MM$                    | Masse molaire   | $g.mol^{-1}$                   | 1.3.2.1       |
| $m_{PCumul\ j}$         | Masse d'acide acétique totale extraite après j extractions  | g                              | 3.2.2         |
| $m_{PExt\ j}$           | Masse d'acide acétique extraite lors de l'extraction j  | g                              | 3.2.2         |
| $m_R$                   | Masse de résine   | g                              | 1.6.5.3       |
| $m_{Rj}$                | Masse d'acide acétique restante dans le système après j extractions   | g                              | 3.2.2         |
| $m_{i0}$                | Masse d'acide acétique initiale dans le système   | g                              | 3.2.2         |
| $N_{Cycle\ journalier}$ | Nombre de cycles journalier   | $j^{-1}$                       | 7.3.2.3       |
| $N_{cycle\ max}$        | Nombre maximal de cycles  | -                              | 7.3.2.3       |
| $N_E$                   | Nombre d'étages de l'unité d'OI   | -                              | 7.2.2.1       |
| $n_F$                   | Constante de Freundlich   | -                              | 1.6.5.1       |
| $N_{jour\ max}$         | Nombre de jour de travail maximal   | j                              | 7.3.2.3       |
| $N_M$                   | Nombre de modules de l'installation d'OI  | -                              | 7.2.2.1       |
| $N_{MS}$                | Nombre de modules placés en série   | -                              | 7.2.2.1       |
| $N_{MT}$                | Nombre de modules placés en série par tube de pression  | -                              | 7.2.2.1       |
| $N_T$                   | Nombre de tubes de pression   | -                              | 7.2.2.1       |
| $Niveau\ Régé$          | Niveau de régénération  | $eq.L_R^{-1}$                  | 2.3.3.4       |
| $P$                     | Pression  | Pa ou bar                      | 1.5.1.1       |
| $P_A$                   | Pression relative d'alimentation du module membranaire  | bar                            | 1.5.3         |
| $P_p$                   | Pression relative du perméat  | bar                            | 1.5.3         |
| $P_R$                   | Pression relative du rétentat   | bar                            | 1.5.3         |
| $P_y$                   | Concentration en éthanol de l'étage y   | $g.L^{-1}$                     | 6.2.1         |
| $P_0$                   | Concentration en éthanol au temps initial   | $g.L^{-1}$                     | 6.2.1         |
| $pKa$                   | Constante de dissociation (logarithme)  | -                              | 1.3.3.3       |
| $Prod_y$                | Productivité en éthanol de l'étage y  | $g.L^{-1}.h^{-1}$              | 6.2.1         |
| $Prod\ globale$         | Productivité en éthanol du système  | $g.L^{-1}.h^{-1}$              | 6.2.1         |
| $P_{tm}$                | Pression transmembranaire   | bar                            | 1.5.3.1       |
| $q$                     | Concentration en soluté dans la phase solide<br>Capacité de rétention de la résine  | $eq.L_R^{-1}$ ou $eq.g_R^{-1}$ | 1.6.4.1       |
| $q^*$                   | Concentration en soluté dans la phase solide à l'équilibre,<br>Capacité de rétention de la résine à l'équilibre               | $eq.L_R^{-1}$ ou $eq.g_R^{-1}$ | 1.6.4.1       |
| $q_{fabricant}$         | Capacité de rétention de la résine estimée par le fabricant   | $eq.L_R^{-1}$ ou $eq.g_R^{-1}$ | 2.3.1         |
| $q_i$                   | Concentration en soluté i dans la phase solide<br>Capacité de rétention en soluté i de la résine                              | $eq.L_R^{-1}$ ou $eq.g_R^{-1}$ | 2.3.3.3       |
| $q_i^*$                 | Concentration en soluté i dans la phase solide à l'équilibre,<br>Capacité de rétention en soluté i de la résine à l'équilibre | $eq.L_R^{-1}$ ou $eq.g_R^{-1}$ | 1.6.5.1       |
| $q_{m}$                 | Concentration maximale en soluté dans la phase solide   | $eq.L_R^{-1}$ ou $eq.g_R^{-1}$ | 1.6.5.1       |
| $q_{mi}$                | Concentration maximale en soluté i dans la phase solide à l'équilibre   | $eq.L_R^{-1}$ ou $eq.g_R^{-1}$ | 1.6.5.1       |

| <b>Symbole</b>                                      | <b>Signification</b>   | <b>Unité</b>                                    | <b>Partie</b> |
|---|--|---|---------------|
| $q_{\text{totale}}$                                 | Concentration totale en solutés dans la phase solide<br>Capacité de rétention totale en solutés de la résine | $\text{eq.L}_R^{-1}$                            | 2.3.3.3       |
| $q_{\text{utile}}$                                  | Capacité de rétention utile en solutés de la résine  | $\text{eq.L}_R^{-1}$                            | 2.3.3.3       |
| $Q$   | Débit volumique  | $\text{L.h}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ | 1.5.3         |
| $Q_A$   | Débit volumique d'alimentation du module membranaire   | $\text{L.h}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ | 1.5.3         |
| $Q_{\text{EI}}$                                     | Débit défini pour l'opération d'échange d'ions   | $\text{BV.h}^{-1}$                              | 7.3.1         |
| $Q_P$   | Débit volumique de perméat   | $\text{L.h}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ | 1.5.3         |
| $Q_R$   | Débit volumique de rétentat  | $\text{L.h}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ | 1.5.3         |
| $Q_{\text{RC}}$                                     | Débit volumique de rétentat recirculé  | $\text{L.h}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ | 2.2.3.1       |
| $Q_{\text{té Régé}}^{\text{horaire}}$               | Quantité de régénérant horaire   | $\text{eq.h}^{-1}$                              | 7.3.2.2       |
| $Q_{\text{traité}}$                                 | Débit de l'effluent traité en sortie de l'installation   | $\text{L.h}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ | 7.3.3         |
| $Q_0$   | Débit volumique initial  | $\text{L.h}^{-1}$ ou $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ | 2.2.3.1       |
| $r$   | Rayon de la particule de résine  | m   | 1.6.4.1       |
| $R$   | Constante des gaz parfaits   | $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$               | 1.5.1.1       |
| $R^2$   | Coefficient de régression linéaire   | -   | 4.1.1         |
| $\text{Rdt Régé}$                                   | Rendement de régénération  | %   | 2.3.3.4       |
| $R_E$   | Rapport d'étagement de l'unité d'osmose inverse  | -   | 7.2.2.1       |
| $S_E$   | Surface de membrane de chaque module   | $\text{m}^2$                                    | 7.2.2.1       |
| $S_y$   | Concentration en substrat de l'étage y   | $\text{g.L}^{-1}$                               | 6.2.1         |
| $S_m$   | Surface "active" de membrane   | $\text{m}^2$                                    | 1.5.3.1       |
| $S_{\text{mb}}^{\text{conso}}^{\text{journalière}}$ | Surface de membrane consommée par jour   | $\text{m}^2.\text{j}^{-1}$                      | 7.2.2.3       |
| $S_0$   | Concentration en substrat au temps initial   | $\text{g.L}^{-1}$                               | 6.2.1         |
| $t_{\text{Cycle}}$                                  | Durée d'un cycle d'échange d'ions  | j   | 7.3.2.3       |
| $t_{\text{f0}}$                                     | Durée de filtration au temps initial (mesure du SDI)   | min   | 2.1           |
| $t_{\text{ff}}$                                     | Durée de filtration au temps final (mesure du SDI)   | min   | 2.1           |
| $t_{\text{sat}}$                                    | Durée de la phase de saturation  | h   | 7.3.2.2       |
| $T$   | Température  | $^{\circ}\text{C}$ ou $\text{K}$                | 1.5.1.1       |
| $\text{Tr}$   | Taux de rétention  | %   | 1.5.3.2       |
| $\text{Tr sortie}$                                  | Taux de rétention en sortie de module membranaire  | %   | 2.2.4.2       |
| $\text{Tx Régé}$                                    | Taux de régénération   | %   | 2.3.3.4       |
| $\text{Tx Récup}$                                   | Taux de récupération   | %   | 2.3.3.4       |
| $u$   | Etage de l'installation d'OI   | -   | 7.2.2.1       |
| $V_{\text{effluent ac}}$                            | Volume d'effluents produits lors du nettoyage acide  | $\text{m}^3$                                    | 7.2.4.2       |
| $V_{\text{effluent bas}}$                           | Volume d'effluents produits lors du nettoyage basique  | $\text{m}^3$                                    | 7.2.4.2       |
| $V_{\text{effluents}}$                              | Volume d'effluents de régénération de l'installation d'EI  | $\text{m}^3$                                    | 7.3.4         |
| $V_{\text{eau conso}}$                              | Volume d'eau consommé pour le nettoyage des membranes  | $\text{m}^3$                                    | 7.2.4.2       |
| $V_i$   | Volume d'effluent traité par EI contenant le soluté i  | L   | 2.3.3.3       |
| $v_j$   | Volume de perméat extrait à chaque j   | L   | 3.2.2         |
| $V_{\text{PC}}$                                     | Volume de percée du composé  | L ou BV   | 1.6.5.3       |
| $V_{\text{PCumul}}$                                 | Volume de perméat extrait cumulé   | $\text{m}^3$ ou L                               | 2.2.3.1       |
| $V_{\text{PCumul j}}$                               | Volume de perméat extrait cumulé après j extraction  | L   | 3.2.2         |
| $V_R$   | volume de résine   | $\text{mL}_R$ ou $\text{L}_R$                   | 2.3.3.3       |
| $V_{\text{R colonne}}$                              | Volume de résine dans une colonne  | $\text{m}^3$                                    | 7.3.1         |

| <b>Symbole</b>                             | <b>Signification</b>   | <b>Unité</b>              | <b>Partie</b> |
|--|--|---------------------------|---------------|
| $V_{R \text{ journalière}}^{\text{conso}}$ | Consommation de résine journalière                           | $m_R^3 \cdot j^{-1}$      | 7.3.2.3       |
| $V_{R \text{ horaire}}^{\text{saturée}}$   | Volume de résine saturée par heure                           | $m_R^3 \cdot h^{-1}$      | 7.3.2.2       |
| $V_{R \text{ total}}$                      | Volume de résine total                                       | $m^3$                     | 7.3.1         |
| $V_{Régé}$                                 | Volume de la solution de régénération                        | L                         | 2.3.3.4       |
| $V_s$                                      | Volume stœchiométrique                                       | L ou BV                   | 1.6.5.3       |
| $V_{s_i}$                                  | Volume stœchiométrique du composé i                          | L                         | 2.3.3.4       |
| $V_t$                                      | Volume total du milieu de fermentation                       | L                         | 6.2.1         |
| $V_y$                                      | Volume du milieu de fermentation de l'étage y                | L                         | 6.2.1         |
| $V_0$                                      | Volume initial de solution ou de condensat                   | L                         | 2.3.1.2       |
| $Vap_1$                                    | Débit de vapeur issue de l'évaporateur 1 <sup>er</sup> effet | $t \cdot h^{-1}$          | 2.1           |
| $Vap_2$                                    | Débit de vapeur issue de l'évaporateur 2 <sup>e</sup> effet  | $t \cdot h^{-1}$          | 2.1           |
| $X$  | Concentration en biomasse                                    | Cellules.mL <sup>-1</sup> | 1.3.1         |
| $X_0$                                      | Concentration en biomasse initiale                           | Cellules.mL <sup>-1</sup> | 1.3.1         |
| $X_y$                                      | Concentration en biomasse de l'étage y                       | Cellules.mL <sup>-1</sup> | 6.2.1         |
| $y$  | Nombre de fermenteurs placés en série                        | -                         | 6.2.1         |
| $Y$  | Taux de conversion   | %                         | 1.5.3.1       |

## Symboles grecs

| <b>Symbole</b>          | <b>Signification</b>   | <b>Unité</b>    | <b>Partie</b> |
|-------------------------|--|-----------------|---------------|
| $\delta$                | Épaisseur de la couche limite autour du grain de résine            | m               | 1.6.4.1       |
| $\Delta\Pi$             | Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane | bar             | 1.5.3.1       |
| $\lambda$               | Longueur d'onde  | nm              | 2.1.1.1       |
| $\mu$                   | Vitesse de croissance spécifique                                   | h <sup>-1</sup> | 1.2.3.2       |
| $\mu_m$                 | vitesse de croissance spécifique maximale                          | h <sup>-1</sup> | 1.2.3.2       |
| $\mu(20^\circ\text{C})$ | Viscosité dynamique de l'eau à 20°C                                | Pa.s            | 2.2.4.1       |
| $\mu(T^\circ\text{C})$  | Viscosité dynamique de l'eau à la température de travail T°C       | Pa.s            | 2.2.4.1       |
| $\Pi$                   | Pression osmotique   | bar             | 1.5.1.1       |

## Abréviations

| Symbole         | Signification   | Unité                             | Partie  |
|-----------------|---|-----------------------------------|---------|
| Aa              | Acide acétique  | -                                 | 2.1.1   |
| Ab              | Acide butyrique   | -                                 | 2.1.1   |
| Acétyl-CoA      | acétyl-coenzyme A   | -                                 | 1.2.2.2 |
| ACN             | Acétonitrile  | -                                 | 2.1.1.1 |
| ADH             | Alcool déshydrogénase                                       | -                                 | 1.3.3.2 |
| ADN             | Acide désoxyribonucléique                                   | -                                 | 1.2.1   |
| Ads.            | Adsorption  | -                                 | Intro.  |
| Af              | Acide formique  | -                                 | 2.1.1   |
| Ah              | Acide hexanoïque  | -                                 | 2.1.1   |
| ALDH            | Aldéhyde déshydrogénase                                     | -                                 | 1.3.3.2 |
| Ap              | Acide propanoïque   | -                                 | 2.1.1   |
| ATP             | Adénosine triphosphate                                      | -                                 | 1.3.3.2 |
| Av              | Acide valérique   | -                                 | 2.1.1   |
| Bdiol           | 2,3-butanediol  | -                                 | 2.1.1   |
| BV              | Bed Volume, volume du lit de résine en colonne              | L ou mL                           | 2.3.3.3 |
| CB              | Condensat brut  | -                                 | 6.1.2.3 |
| CFDA            | Carboxyfluoresceine diacetate                               | -                                 | 6.2.4.2 |
| Cond.           | Conditions de régénération                                  | -                                 | 4.1.5.1 |
| CO <sub>2</sub> | Dioxyde de carbone  | -                                 | Intro.  |
| CPG             | Chromatographie en phase gazeuse                            | -                                 | 2.1.1.1 |
| CPG Head Space  | Chromatographie en phase gazeuse avec espace de tête        | -                                 | 6.1.1.2 |
| COT             | Carbone organique total                                     | g.L <sup>-1</sup>                 | 1.5.5.3 |
| CV              | Coefficient de variation                                    | %                                 | 2.1.1.2 |
| Diam.           | Diamètre  | m                                 | 2.3.3.1 |
| DCE             | Directive cadre européenne                                  | -                                 | Intro.  |
| DCO             | Demande chimique en oxygène                                 | g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> | Intro.  |
| DO              | Densité optique   | u.a.                              | 6.1.2.2 |
| DVB             | Divinylbenzène  | -                                 | 1.4.2   |
| EI              | Echange d'ions  | -                                 | Intro.  |
| EI+Ads          | Echange d'ions couplé à l'adsorption                        | -                                 | 5.1     |
| EP2             | Egout pauvre issu du 2 <sup>nd</sup> jet de cristallisation | -                                 | 6.1.2.1 |
| EtOH            | Ethanol   | -                                 | Intro.  |
| EUP             | Eau ultra pure  | -                                 | 2.3.1.1 |
| Exp.            | Points expérimentaux  | -                                 | 4.1.1   |
| f               | Furfural  | -                                 | 2.1.1   |
| FB              | Free base, base libre                                       | -                                 | 2.3.1   |
| FCT             | Facteur correctif de température                            | -                                 | 2.2.4.1 |
| FRV             | Facteur de réduction volumique                              | -                                 | 2.2.3.1 |
| g <sub>R</sub>  | Gramme de résine  | g                                 | 1.6.5.1 |
| HMF             | Hydroxyméthyl-5-furfural                                    | -                                 | 1.3.3.2 |
| HP              | Haute pression  | -                                 | 2.2.1.1 |

| <b>Symbole</b>                                | <b>Signification</b>  | <b>Unité</b>        |         |
|---|---|---------------------|---------|
| HPLC  | High Performance Liquid Chromatography<br>chromatographie liquide haute performance | -                   | 2.1.1.1 |
| IMMC  | Interactions Matériaux Milieux au Contact   | -                   | Intro.  |
| IP  | Iodure de propidium   | -                   | 6.2.4.2 |
| LD  | Limite de détection   | eq.m <sup>-3</sup>  | 2.1.1.2 |
| LETIAM  | Laboratoire d'Etudes des Techniques et Instruments<br>d'Analyse Moléculaire         | -                   | 2.1.1.1 |
| LQ  | Limite de quantification  | eq.m <sup>-3</sup>  | 2.1.1.2 |
| L <sub>R</sub>                                | Litre de résine   | L                   | 2.3.1   |
| LSA   | Levures sèches actives  | -                   | 6.1.1.2 |
| MM  | Masse molaire   | g.mol <sup>-1</sup> | 1.3.2.1 |
| Mod. Langmuir                                 | Isotherme modélisée avec les paramètres de Langmuir                                 | -                   | 4.1.1   |
| MP  | Matière première  | -                   | 1.3.4   |
| MS  | Matière sèche   | -                   | 2.1     |
| N   | Normalité d'une solution  | eq.L <sup>-1</sup>  | 2.3.1.1 |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Métabisulfite de sodium   | -                   | 2.2.3.4 |
| NAD(P)H                                       | Forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide<br>phosphate                     | -                   | 1.3.3.2 |
| NaCl  | Chlorure de sodium  | -                   | 2.2.2   |
| NTU   | Nephelometric Turbidity Unit, unité de turbidité<br>néphélométrique                 | -                   | 2.1     |
| OI  | Osmose inverse  | -                   | Intro.  |
| OI+EI   | Osmose inverse couplée à l'échange d'ions   | -                   | 5.2     |
| PDH   | Pyruvate déshydrogénase   | -                   | 1.3.3.2 |
| Phol  | Phényl-2-éthanol  | -                   | 2.1.1   |
| PTFE  | Polytétrafluoréthylène, téflon  | -                   | 2.3.3.1 |
| PVC   | Polychlorure de vinyle  | -                   | 2.2.3.4 |
| Qté   | Quantité d'espèces  | eq                  | 7.3.2.2 |
| rpm   | Revolutions per minute, tours par minute  | -                   | 6.1.1.1 |
| SDI <sub>15</sub>                             | Silt density index, indice de colmatage, déterminé sur 15<br>min                    | -                   | 1.5.5.1 |
| TDS   | Total dissolved solids, concentration en solides dissous                            | g.L <sup>-1</sup>   | 1.5.5.1 |
| VL  | Vinasse légère  | -                   | 1.3.4   |
| UNGDA   | Union nationale des groupements des distillateurs d'alcool                          | -                   | Intro.  |
| UV  | Ultraviolet   | -                   | 2.1.1.1 |



## **INTRODUCTION GENERALE**

---



Ce travail s'inscrit dans la thématique globale de la durabilité des systèmes agro-industriels, par une meilleure maîtrise des consommations d'eau et des rejets d'effluents. Rendre les procédés plus propres et plus sobres est un impératif dont plus personne ne doute qu'il doit guider la conception des unités industrielles à venir. Le recyclage d'effluents peu chargés, prélevés à la source avant leur mélange, est l'un des principes mis en œuvre à cette fin. Il implique des technologies physiques ou biologiques de purification. Cette thématique initiée en 2002 au sein de l'UMR GENIAL, a trouvé un exemple emblématique dans les industries de fermentation, avec la valorisation des condensats de distillerie de betterave. Un premier travail de thèse a caractérisé le rôle inhibiteur des condensats et démontré l'intérêt de plusieurs procédés, osmose inverse, adsorption et échange d'ions, pour leur détoxification, rendant possible leur recyclage dans l'étape de fermentation (Morin Couallier 2004). Un deuxième travail de thèse s'est focalisé sur le procédé d'osmose inverse, avec l'étude et la compréhension des mécanismes de transfert des molécules inhibitrices à travers les membranes d'osmose inverse (Sagne 2008). Le présent travail, mené dans le contexte d'une collaboration entre deux distilleries (Cristanol et Sucrerie distillerie de Toury), une société d'ingénierie (Applexion puis Novasep Process) et une unité de recherche (UMR GENIAL) et soutenu par l'ADEME, s'inscrit dans cette continuité pour tenter de proposer des réponses concrètes aux besoins industriels en tenant compte des contraintes économiques.

L'industrie de la production d'alcool a connu ces toutes dernières années au niveau mondial une expansion rapide, essentiellement en raison de l'intérêt pour les biocarburants. La France s'est engagée dans le processus en construisant de nouvelles unités. En 2007, elle était le premier pays producteur européen avec 10 millions d'hL d'éthanol d'origine agricole ; en 2009 la production nationale devait atteindre 15 millions d'hL (Anonyme 2009). Les besoins d'eau de cette industrie sont élevés, de même que ses rejets d'effluents. Envisager le recyclage ou la réutilisation des effluents de cette industrie représente un enjeu majeur du développement futur de la filière.

Quelle que soit la matière première d'origine, grain ou betterave, voire canne à sucre, les deux principales étapes de la distillerie sont la fermentation et la distillation, l'une consommatrice d'eau et l'autre génératrice d'eau. Cette étude s'est focalisée sur les distilleries de betteraves, nombreuses en France, et qui sont à l'origine de près de 50% de l'alcool d'origine agricole.

Hors de la période de campagne sucrière (qui représente moins d'une centaine de jours par an), ces usines produisent de l'éthanol à partir de substrats concentrés, sirop et/ou mélasse stockés par la sucrerie au cours de campagne sucrière. La production de l'alcool brut comprend trois étapes principales schématisées Figure i-1.

La 1<sup>e</sup> étape est la fermentation. Le substrat sucré concentré est dilué avant de pouvoir être fermenté par une levure, *Saccharomyces cerevisiae*. Le moût fermenté ou « vin » contient 10% v/v d'éthanol. L'eau de dilution qui provient généralement de forage, représente selon les usines, entre 5 et 8L par L d'alcool brut produit.

La 2<sup>nd</sup>e étape est la distillation. Le vin est introduit dans une série de colonnes de distillation afin d'extraire l'éthanol. En sortie de distillation, on recueille l'alcool brut (93% v/v d'éthanol, qui pourra être déshydraté ultérieurement selon la catégorie d'alcool souhaité) et un résidu aqueux appelé vinasse ou vinasse légère, contenant 6 à 8% de matières sèches et chargé en DCO de 60 à 120 gO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. Une partie de cette vinasse légère est renvoyée en fermentation.

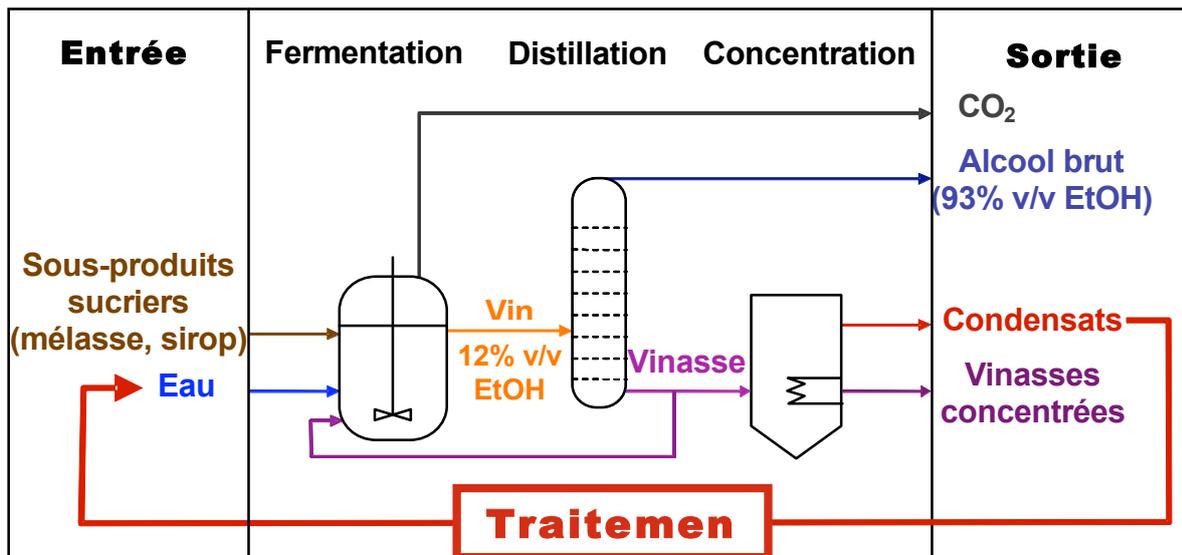


Figure i-1 : Schéma simplifié d'une distillerie de betteraves.

La dernière étape est la concentration. La concentration par évaporation est une opération classique dans les industries agroalimentaires pour la valorisation des effluents. Aujourd'hui, toutes les distilleries de betteraves françaises sont pourvues d'installations permettant de valoriser la matière sèche des vinasses légères comme engrais ou pour l'alimentation animale (Decloux et Bories 2001). Les condensats émis par ces installations représentent une quantité d'eau à peu près équivalente à celle nécessaire pour la préparation du moût de fermentation. Leur demande chimique en oxygène (DCO) est encore trop élevée (de 1 à 10 g O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>) pour autoriser un rejet direct. Ils subissent donc des traitements complémentaires, traditionnellement par lagunage suivi d'un épandage ou dans une station d'épuration interne pour certaines unités récentes.

L'association lagunage/épandage représente un procédé extensif de traitement de moins en moins adapté aux augmentations de capacité des usines. Il réclame des surfaces importantes, génère des frais de transport significatifs et est très strictement encadré par la réglementation (périodes d'épandage). Son coût est évalué à 1,5-2 €/m<sup>3</sup>, soit près de 2 millions d'€/an pour une distillerie moyenne.

Dans ce contexte, la réutilisation ou le recyclage des eaux peu chargées que représentent les condensats d'évaporation présente une perspective intéressante. Compte-tenu du bilan de l'unité de distillation, il serait judicieux de pouvoir recycler ces condensats à la place de l'eau utilisée pour diluer le milieu de fermentation. Ainsi, on réduirait le volume et le coût d'eau prélevée et on pourrait faire face à d'éventuelles restrictions d'approvisionnement, par exemple en période de sécheresse, ainsi que le demande la DRIRE. Diminuer le volume d'effluents permettrait également d'anticiper les évolutions réglementaires de plus en plus contraignantes et de faire des économies pour leur rejet ou leur traitement.

Cependant, un tel recyclage engendre une inhibition de la fermentation. Des essais réalisés par l'Union Nationale des Groupements de Distillateurs d'Alcool (UNGDA) sur des condensats provenant de plusieurs distilleries ont montré que l'utilisation de condensats comme source d'eau de dilution provoque environ 30% d'inhibition de la fermentation alcoolique. En effet, de

nombreux composés connus comme inhibiteurs de la fermentation de *Saccharomyces cerevisiae* ont été identifiés dans les condensats. Leur concentration varie selon la matière première utilisée comme substrat sucré, et dans une moindre mesure, selon les particularités des procédés de distillation et de concentration mis en œuvre. Morin Couallier (2004) a proposé de retenir huit de ces composés inhibiteurs comme "cibles" de traitement en raison de leur concentration et/ou leur caractère inhibiteur élevés et leur appartenance à l'un des trois principaux groupes de composés inhibiteurs :

- Les acides formique, acétique, propanoïque, butyrique, valérique et hexanoïque (groupe des acides carboxyliques)
- Le phényl-2-éthanol (groupe des composés phénoliques)
- Le furfural (groupe des dérivés du furane)

Au sein de l'UMR GENIAL, les essais prospectifs d'osmose inverse (OI) avec une membrane plane de type "eau de mer" ont montré qu'entre 80 et 100% des composés inhibiteurs pouvaient être retenus et que le perméat produit à partir d'un condensat provoquant 95% d'inhibition n'engendrait plus que 0 à 15% d'inhibition, selon les conditions de traitement (Morin Couallier et al. 2006). Des expériences ultérieures avec des membranes type "eau saumâtre" ont montré une rétention élevée (>85%) mais incomplète des composés inhibiteurs de type acide (Sagne et al. 2008). Ils ont par ailleurs montré que les essais sur modules plans surestimaient largement les rétentions observées sur les modules spiralés industriels. Sagne (2008) a essayé de comprendre et d'expliquer le rôle des interactions membranes-solutés sur les performances (rétention et perméabilité) des membranes et jeté les bases de premiers modèles de transfert.

Par ailleurs, des essais prospectifs de traitement par résines adsorbantes (Ads) ou échangeuses d'ions (EI), par mise en contact de solutions synthétiques ont montré la possibilité de retenir des composés neutres et acides, respectivement (Morin Couallier et al. 2008).

Dans le contexte industriel décrit précédemment et en tenant compte de l'avancée des travaux de traitement déjà réalisés, nous nous sommes fixés les objectifs suivants : définir les paramètres de la mise en œuvre des procédés retenus ou de leur combinaison, et proposer l'intégration industrielle des filières de traitement les plus efficaces pour le traitement des condensats et leur recyclage en fermentation.

La première partie du document consiste en une synthèse bibliographique permettant de comprendre les points clés de cette étude. Le contexte industriel des distilleries de betteraves, la fermentation et son inhibition sont décrits. Sont ensuite présentés les différents procédés de détoxification employés pour éliminer les composés inhibiteurs des milieux à fermenter. Enfin les principes des procédés de traitement retenus (osmose inverse et résines) ainsi que leur mise en œuvre technologique sont exposées.

Dans une seconde partie sont décrits les matériels et méthodes employés pour réaliser cette étude.

La troisième partie s'attache à définir les conditions opératoires optimales pour la mise en œuvre du procédé d'osmose inverse dans le cadre du traitement des condensats.

La quatrième partie étudie le traitement par résines échangeuses d'ions et adsorbantes, et propose des matériaux et des conditions opératoires optimales pour la détoxification des condensats, incluant également la régénération des supports.

Dans une cinquième partie sont envisagés différents couplages de ces procédés afin d'améliorer leur performances d'élimination des composés inhibiteurs.

L'impact des différents traitements, osmose inverse, échange d'ions, adsorption et procédés combinés, sur la fermentescibilité des condensats est évalué dans une sixième partie. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude de l'intégration industrielle d'une installation de traitement des condensats.

**CHAPITRE 1.**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## Sommaire du chapitre 1

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1.1. INTRODUCTION : DE LA BETTERAVE SUCRIERE AUX BIOCARBURANTS .....</b> | <b>9</b>  |
| 1.1.1. SUCRERIE DE BETTERAVE.....   | 9         |
| 1.1.2. DE LA SUCRERIE A LA BIODISTILLERIE .....                             | 9         |
| <b>1.2. LA FERMENTATION ALCOOLIQUE .....</b>                                | <b>10</b> |
| 1.2.1. PHYSIOLOGIE DE LA LEVURE <i>SACCHAROMYCES CEREVISIAE</i> .....       | 10        |
| 1.2.2. METABOLISME.....   | 11        |
| 1.2.3. FERMENTATION INDUSTRIELLE – CAS DES DISTILLERIES.....                | 13        |
| <b>1.3. L'INHIBITION DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.....</b>                 | <b>15</b> |
| 1.3.1. CROISSANCE DES LEVURES.....  | 15        |
| 1.3.2. NATURES ET FORMATION DES MOLECULES INHIBITRICES .....                | 18        |
| 1.3.3. MECANISMES D'INHIBITION.....   | 21        |
| 1.3.4. IDENTIFICATION DES COMPOSES INHIBITEURS DES CONDENSATS .....         | 22        |
| <b>1.4. LA DETOXIFICATION.....</b>  | <b>25</b> |
| 1.4.1. LE CAS DES HYDROLYSATS CELLULOSIQUES.....                            | 25        |
| 1.4.2. DETOXIFICATION DES HYDROLYSATS PAR ADSORPTION OU ECHANGE D'IONS..... | 25        |
| 1.4.3. ESSAIS DE DETOXIFICATION DES CONDENSATS .....                        | 27        |
| 1.4.4. PROCEDES RETENUS POUR LA DETOXIFICATION DES CONDENSATS.....          | 29        |
| <b>1.5. OSMOSE INVERSE .....</b>  | <b>29</b> |
| 1.5.1. PRINCIPE.....  | 29        |
| 1.5.2. MEMBRANES D'OSMOSE INVERSE.....                                      | 31        |
| 1.5.3. CARACTERISTIQUES DE L'OSMOSE INVERSE.....                            | 33        |
| 1.5.4. FACTEURS INFLUENÇANT L'EFFICACITE DE L'OSMOSE INVERSE .....          | 34        |
| 1.5.5. MISE EN ŒUVRE DE L'OSMOSE INVERSE.....                               | 38        |
| <b>1.6. PROCEDES DE TRAITEMENT PAR RESINES .....</b>                        | <b>40</b> |
| 1.6.1. PRINCIPE.....  | 40        |
| 1.6.2. STRUCTURE DES SUPPORTS ET CARACTERISTIQUES.....                      | 41        |
| 1.6.3. INTERACTIONS SOLUTES-RESINES .....                                   | 44        |
| 1.6.4. TRANSFERT DE MATIERE - CINETIQUE.....                                | 45        |
| 1.6.5. DIMENSIONNEMENT DES OPERATIONS CHROMATOGRAPHIQUES.....               | 46        |
| <b>1.7. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1 : PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS.....</b>     | <b>52</b> |

L'objectif de ce premier chapitre est de comprendre les étapes clés de cette étude, la problématique soulevée et les procédés mis en œuvre.

Dans un premier temps, il est nécessaire de présenter le cadre des sucreries-distilleries, afin de déterminer l'origine des condensats et l'intérêt de leur recyclage, en fermentation notamment. Puis sera étudiée la fermentation alcoolique et sa mise en œuvre pour mieux comprendre les conséquences de l'inhibition de la fermentation qui peut se produire lors du recyclage des condensats. On abordera ensuite le thème de la détoxification, qui correspond à l'élimination des composés responsables de l'inhibition et des procédés employés dans ce but. Enfin seront présentés les procédés retenus pour la détoxification des condensats: l'osmose inverse, l'échange d'ions et l'adsorption.

## **1.1. Introduction : de la betterave sucrière aux biocarburants**

### **1.1.1. Sucrierie de betterave**

La production du saccharose à partir de la betterave comprend plusieurs étapes de transformation. Chacune d'elles génère des sous-produits, avant la production de sucre cristallisé tel que nous l'utilisons quotidiennement. Les différentes étapes sont brièvement décrites ci après. (Mc Ginnis 1982, Decloux 2002).

Après réception, les betteraves sont nettoyées et acheminées vers un coupe-racine pour être découpées en cossettes (fines lamelles). Ces cossettes sont ensuite échaudées par un jus de diffusion à haute température, qui permet de dénaturer les cellules de betterave. Le saccharose peut alors diffuser depuis les cellules vers le jus.

Le jus est ensuite débarrassé de ses impuretés par précipitation calco-carbonique après ajout de chaux, puis concentré par évaporation dans une installation à multiples effets. On obtient alors du sirop, contenant 65 à 70% de matière sèche pour 100 g, dont 92 à 94% de saccharose.

L'étape de cristallisation permet l'extraction et la purification du sucre contenu dans le sirop et se déroule généralement en 3 étapes, appelées « jets ». On récupère du saccharose d'une pureté proche de 100% et des égouts pauvres (sirop impur non cristallisé ou "eau-mère") ou de la mélasse, produit ultime non-cristallisable.

### **1.1.2. De la sucrierie à la biodistillerie**

#### **1.1.2.1. Production d'alcool par fermentation**

La fermentation, pour la production d'alcool, représente la principale voie de valorisation des sous-produits issus de la fabrication du sucre: mélasse, égouts pauvres, sirop. Grâce à leur teneur élevée en saccharose, ils constituent un substrat idéal pour les levures. Cependant, ils doivent être dilués pour que les levures puissent assimiler le saccharose qu'ils renferment. La fermentation alcoolique par la levure *Saccharomyces cerevisiae* produit de l'éthanol et du dioxyde de carbone. Le "vin", produit issu de l'étape de fermentation, contient de l'ordre de 10% v/v d'éthanol dilué dans le milieu fermenté.

#### **1.1.2.2. Séparation de l'alcool par distillation**

La distillation a pour but de séparer l'éthanol du milieu fermentaire aqueux. Le vin peut contenir aussi les levures, si celles-ci ne sont pas extraites auparavant.

Au cours de la distillation, le vin est chauffé dans une colonne de distillation et l'alcool brut à 93% v/v est extrait. Il contient l'éthanol et de l'eau en raison de l'existence d'un azéotrope éthanol-eau ainsi qu'une petite fraction d'impuretés volatiles.

L'alcool brut peut être déshydraté par tamis moléculaire, afin d'obtenir de l'alcool pur, qui entre dans la composition des carburants dits verts sous l'appellation "bioéthanol".

L'alcool brut peut également être rectifié par distillation dans d'autres colonnes afin d'obtenir de l'alcool surfin, d'une teneur en éthanol supérieure à 96% v/v.

A l'issue de la distillation, on récupère la fraction aqueuse, appelée "vinasse légère". Elle contient toutes les impuretés contenues dans les vins, qui n'ont pas été entraînées au cours de la distillation, soit 10% de matière sèche et 90% d'eau.

### 1.1.2.3. Valorisation des sous-produits

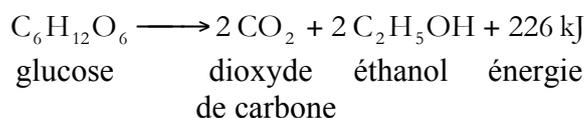
La vinasse légère peut être valorisée après concentration pour l'alimentation animale ou, selon sa teneur en sulfate de potassium, comme fertilisant. Du fait de son importante teneur en eau, il faut diminuer son volume aqueux et augmenter sa concentration jusqu'à 60 à 70% de matière sèche. La concentration des vinasses se fait par évaporation du solvant, c'est-à-dire l'eau. Les vinasses légères sont introduites dans la cuve autrement appelée "effet" ou "corps", à une pression donnée; de l'énergie est apportée afin de les chauffer et d'évaporer l'eau. On récupère en sortie des vapeurs qui peuvent être condensées et des vinasses concentrées.

Les vapeurs condensées, ou condensats, sont majoritairement composés d'eau mais également de molécules organiques volatiles, évaporées simultanément avec l'eau (points d'ébullition proches). La qualité des condensats d'évaporation varie suivant la distillerie considérée, ses installations, ses matières premières.

Dans le cadre de la thèse, la valorisation ultime des condensats est le recyclage en fermentation sans incidence sur le bon fonctionnement de cette étape. C'est pourquoi il est primordial d'étudier la fermentation alcoolique.

## 1.2. La fermentation alcoolique

La fermentation consiste en la dégradation de sucre (glucose) en éthanol et en dioxyde de carbone par des levures.



La levure principalement utilisée pour cette application est *Saccharomyces cerevisiae*, levure utilisée depuis des millénaires pour la panification et la fabrication de boissons alcoolisées.

### 1.2.1. Physiologie de la levure *Saccharomyces cerevisiae*

Les levures sont définies comme des champignons unicellulaires, se reproduisant par bourgeonnement. La levure est un microorganisme eucaryote: espèce à noyau différencié avec membrane et chromosomes (Cf.

Figure 1-1).

La paroi cellulaire (constituée de polysaccharides) protège la cellule contre les agressions du milieu extérieur. La membrane cytoplasmique, composée d'une double couche de

phospholipides, joue un rôle important dans les échanges entre la cellule et le milieu extérieur grâce à de nombreux complexes protéiques, comme par exemple l'enzyme perméase qui permet le transport de substances du milieu extérieur vers le milieu intracellulaire et/ou inversement.

Le cytoplasme contient en suspension les éléments assurant la transformation des aliments, par exemple les mitochondries, centres de respiration de la cellule et de production d'ATP.

Enfin, le noyau contient l'information génétique (ADN du génome chromosomique) de la levure.

Les cellules sont généralement ovales, d'une taille de 5 à 30 µm.

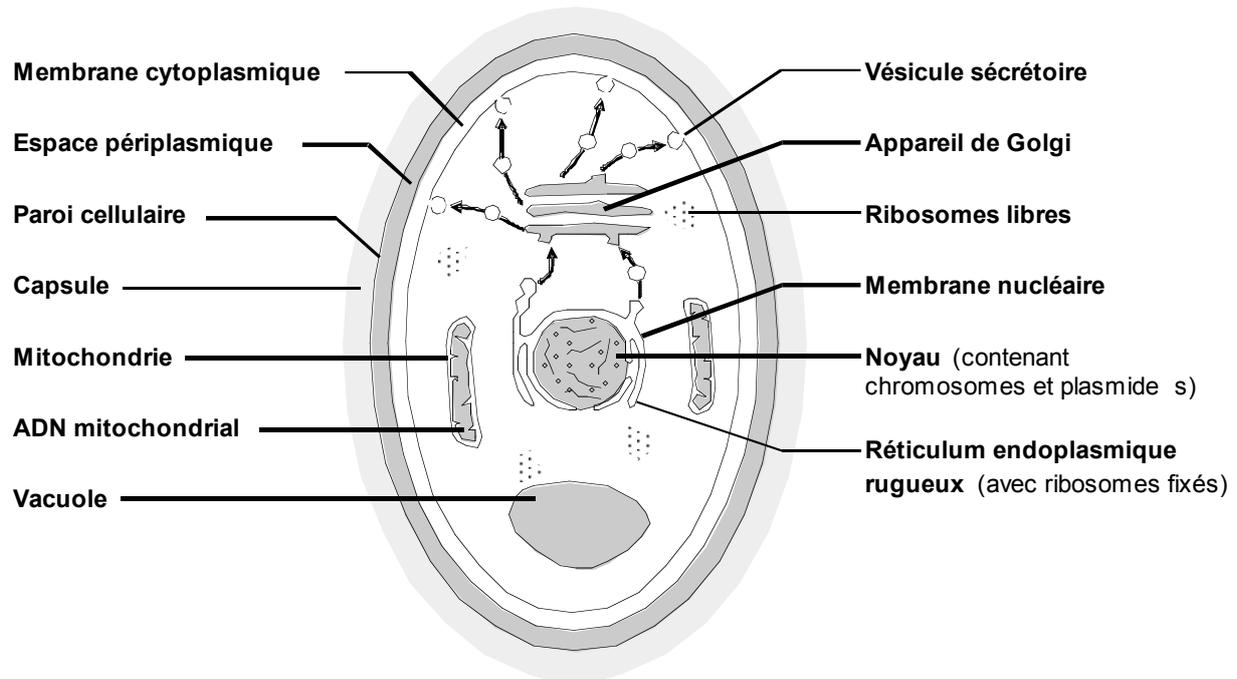


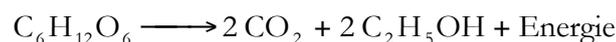
Figure 1-1 : Représentation schématique d'une cellule de levure *Saccharomyces cerevisiae* (d'après Révy 2005)

## 1.2.2. Métabolisme

*Saccharomyces cerevisiae* utilise préférentiellement le glucose comme source carbonée. Deux processus énergétiques sont possibles pour l'utilisation du glucose: la respiration et la fermentation, représentés sur la Figure 1-2.

### 1.2.2.1. Fermentation

En conditions anaérobies, la dégradation du glucose est incomplète. L'énergie libérée est moindre. Elle sert à assurer le fonctionnement minimal de la cellule, mais ne lui permet pas de se multiplier rapidement.



Le glucose pénètre dans la cellule et subit des phosphorylations qui consomment beaucoup d'énergie, puis est scindé en deux molécules à 3 atomes de carbone. Ces molécules, après une série de réactions, vont aboutir au pyruvate générant une quantité d'énergie égale à celle consommée au départ (sous forme de 2 molécules d'ATP). En absence d'oxygène, le pyruvate est transformé en acétaldéhyde puis en éthanol, excrété à l'extérieur de la cellule. La production de CO<sub>2</sub> et d'éthanol à partir de glucose représente la majeure partie de la production de

fermentation. En plus de ces composés majoritaires, du glycérol, des alcools supérieurs, des aldéhydes, des esters, des acides, sont formés en plus petites quantités et participent qualitativement de façon importante et complexe à la formation des saveurs des boissons fermentées.

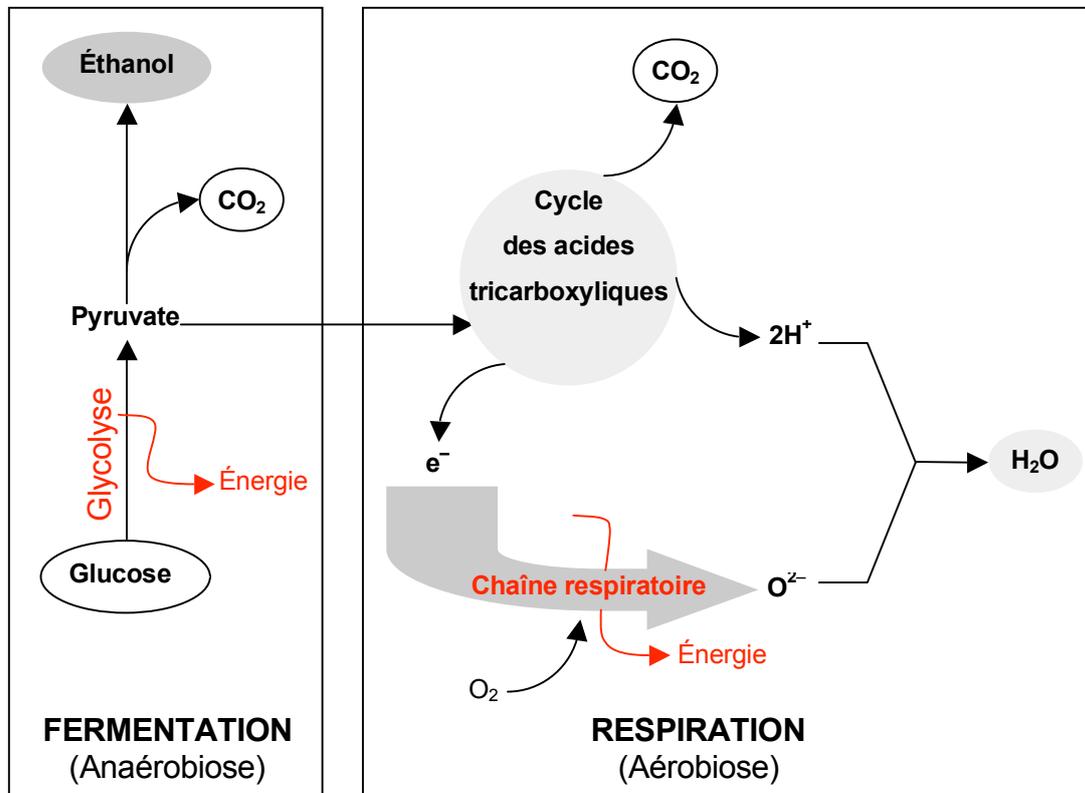
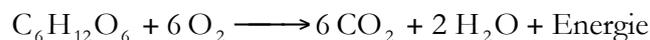


Figure 1-2 : Voies métaboliques de la glycolyse : fermentation et respiration (d'après Révy 2005)

Ce métabolisme est moins énergétique que le métabolisme oxydatif, et le rendement de la multiplication cellulaire en est affecté.

### 1.2.2.2. Respiration

Elle se produit dans des conditions aérobies, à partir du glucose, et produit de l'eau et du dioxyde de carbone, selon la réaction :



L'oxydation du glucose est totale et l'énergie, sous forme d'ATP, contenue dans le glucose est utilisée par la levure pour assurer sa survie et se multiplier.

Après la glycolyse, le pyruvate est transformé en acétyl-CoA, qui entrera dans le cycle de Krebs (chaîne respiratoire). Les décarboxylations entraîneront une libération de CO<sub>2</sub> et une synthèse de composés riches en énergie.

### 1.2.2.3. Effet glucose

Le processus fermentaire peut fonctionner en présence ou en absence partielle ou totale d'oxygène c'est-à-dire en anaérobiose. Malgré la présence d'oxygène, la levure va de préférence utiliser la voie fermentaire à la voie respiratoire (répression des enzymes respiratoires) pour utiliser le glucose s'il se trouve en forte concentration.

#### 1.2.2.4. Besoins nutritifs

Les besoins de la levure sont différents selon que l'on veut produire des métabolites ou multiplier la biomasse. Il faut une source abondante de carbone (représentant 50% de la composition de la cellule). Les sucres sont la source d'énergie principale des levures. Les monosaccharides, sucres simples en C5 (xylose) ou C6 (glucose, fructose, galactose), sont utilisés préférentiellement par *Saccharomyces cerevisiae*. Pour être assimilés, les disaccharides (ex: saccharose) sont transformés par une enzyme (ex: invertase) en sucres simples. Cette transformation se produit dans l'espace péri-plasmique, entre la paroi cellulaire et la membrane cytoplasmique.

La levure a également des besoins modérés en azote, pouvant provenir des acides aminés des protéines, ou d'azote minéral (ammoniacque et ses sels). La levure a également besoin de minéraux (phosphore, soufre, potassium, magnésium, calcium, zinc) ainsi que des vitamines qu'elle ne peut synthétiser.

### 1.2.3. Fermentation industrielle – Cas des distilleries

#### 1.2.3.1. Substrats utilisés

La source de sucre à fermenter peut provenir de différents produits, selon le secteur d'activités considéré : jus de raisin pour les industries vinicoles, orge, malt pour les brasseries.

La production de bioéthanol est assurée par les sucreries-distilleries à partir de betterave sucrière ou canne à sucre, et par l'industrie de l'amidon à partir de blé, maïs, riz ou orge.

Dans le cas des sucreries de betterave, le substrat peut être composé de jus de betterave, sirop, égout pauvre et mélasse, co-produits de la production du sucre (Cf. Tableau 1-1).

**Tableau 1-1 : Composition des matières premières betteravière utilisées en fermentation**

|                  | <b>Brix (%)</b> | <b>Pureté (%)</b> |
|------------------|-----------------|-------------------|
| Jus de betterave | 18-20           | 92                |
| Sirop            | 68-70           | 94                |
| Egout pauvre 2   | 80              | 76                |
| Mélasse          | 80              | 60-62             |

*Brix : rapport masse matière sèche / masse totale du produit.*

*Pureté : rapport masse de saccharose / masse matière sèche.*

Le jus de betterave est utilisé tel quel, alors que les autres sous-produits doivent être dilués à cause de leur viscosité.

Une fois la concentration en sucre du milieu atteinte, une supplémentation est appliquée afin d'apporter les éléments indispensables (azote, phosphore), sels minéraux et des facteurs de croissance (acides aminés, bases nucléiques, vitamines). Le milieu est acidifié par  $H_2SO_4$  ou HCl afin d'éviter un développement bactérien dans le milieu de fermentation.

#### 1.2.3.2. Cinétique de la fermentation alcoolique

Au cours de la fermentation, la levure consomme le substrat S (sucre) pour produire l'énergie dont elle a besoin pour sa reproduction et excrète les produits P de la fermentation (éthanol et  $CO_2$ ) dans le milieu. Les concentrations en sucres S et en éthanol P dans le milieu évoluent dans le temps de manière corrélée (Cf. Figure 1-3). Au cours de la fermentation, la levure se reproduit, la concentration cellulaire X augmente tant que la concentration d'éthanol P n'est pas trop

élevée. A partir d'une certaine concentration en éthanol, les cellules ne se multiplient plus mais continuent à produire de l'éthanol, jusqu'à atteindre une concentration d'éthanol dans le milieu qui devient inhibitrice de la fermentation.

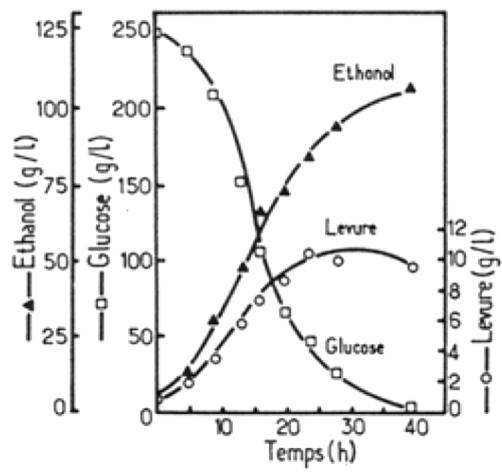


Figure 1-3 : Production d'éthanol à partir de glucose par *Saccharomyces cerevisiae* (d'après Engasser 1993)

### 1.2.3.3. Conduite des ateliers de fermentation

Deux principaux procédés sont utilisés en distillerie: "cuve-mère" ou "reprise de levure" (De Miniac 1988).

#### Procédé par cuve-mère (présenté en mode discontinu)

Dans ce cas, la biomasse (i.e. les levures) est produite dans une cuve aérée et alimentée en moût d'une concentration de 70 g.L<sup>-1</sup> en sucre. Le vin produit dans cette cuve-mère, appelé "pied de cuve" contient 6.10<sup>7</sup> cellules.mL<sup>-1</sup> et 4% v/v d'éthanol. Il est introduit dans la cuve de fermentation, à hauteur de 30 à 50% de son volume. La cuve de fermentation, non aérée, est ensuite remplie par un moût d'une concentration de 200 g.L<sup>-1</sup> en sucre jusqu'à obtention d'un vin à 10% v/v d'éthanol.

#### Procédé par reprise de levure (présenté en mode discontinu)

Dans ce cas, il s'agit d'un recyclage de levures. Le pied de cuve provient de la crème de levure (obtenue après fermentation), après lavage, centrifugation et traitement acide. La crème de levure est alors régénérée dans une cuve aérée et alimentée par un moût unique, pour obtenir un pied de cuve d'une concentration de 2.10<sup>8</sup> cellules.mL<sup>-1</sup>. Ce pied de cuve est introduit par la suite dans une cuve de fermentation non aérée, alimentée par le même moût. Ce procédé permet d'augmenter la productivité de la fermentation en diminuant le temps de production d'un vin à 10% v/v. Cependant le traitement de la crème de levure doit être parfaitement contrôlé.

#### Mode discontinu et continu

Les deux procédés présentés peuvent être utilisés en mode discontinu, comme précédemment présenté, ou en mode continu. Dans ce cas, la fermentation met en œuvre plusieurs cuves de fermentation en série (système multi-étagé). La première cuve de fermentation est alors alimentée par le pied de cuve et par un moût. Le milieu fermenté de la première cuve alimente la seconde cuve et ainsi de suite. Grâce à ce système, la concentration en éthanol croît au fur et à mesure des cuves, jusqu'à 10% v/v dans la dernière.

Les avantages d'un système continu sont la facilité de conduite et le gain de temps par rapport à un système discontinu (vidange, nettoyage, redémarrage). Cependant ce système est plus sensible à la contamination bactérienne.

### 1.3. L'inhibition de la fermentation alcoolique

Dans cette partie, on définira la croissance normale des levures, ainsi que l'influence des paramètres environnementaux sur cette croissance et les effets de l'inhibition de la fermentation, ainsi que les molécules inhibitrices connues, leur mode d'action et leur identification dans les condensats.

#### 1.3.1. Croissance des levures

Durant la fermentation, la concentration en biomasse suit la courbe de croissance décrite ci-après, pouvant être décomposée en six étapes, illustrées sur la Figure 1-4, où X représente la biomasse.

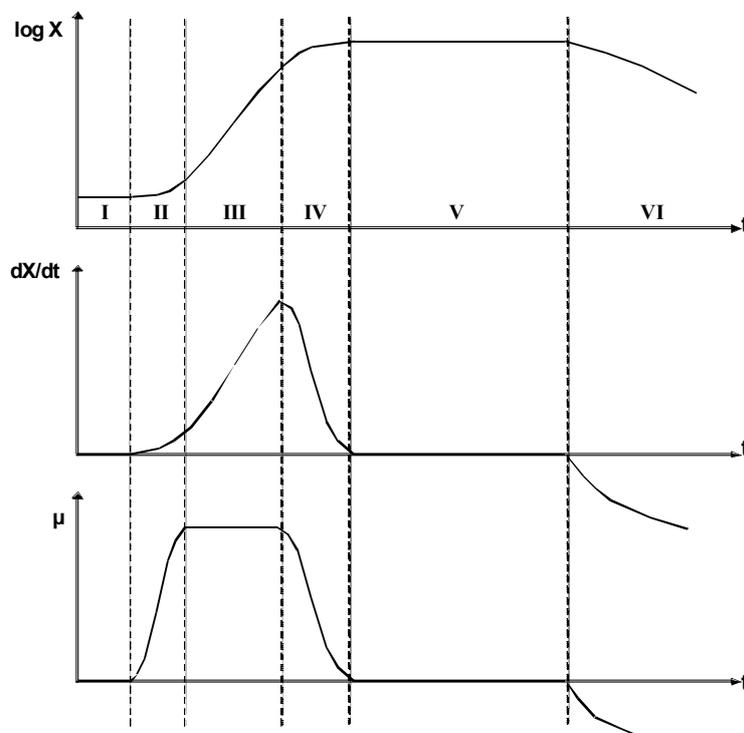


Figure 1-4 : Courbe de croissance  $\log X$ , vitesse de croissance  $dX/dt$ , et vitesse spécifique de croissance  $\mu$  en fonction du temps (d'après Leveau et Bouix 1993a)

**I - Phase de latence** : elle débute après l'ensemencement de la levure dans le milieu de culture et correspond à une période d'adaptation. Pendant cette période, la cellule synthétise les enzymes qui lui sont nécessaires pour métaboliser le substrat présent dans le milieu. Au cours de cette phase, il n'y a pas de production de biomasse, la concentration cellulaire X restant constante.

$$X = \text{Cste} = X_0 \quad 1-1$$

Avec  $X_0$  : la concentration cellulaire au temps  $t=0$ .

La vitesse de croissance  $\frac{dX}{dt}$  (en g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) dérivée de la concentration cellulaire par rapport au temps, est nulle, ainsi que la vitesse spécifique de croissance  $\mu$ , correspondant à la vitesse de croissance rapportée à la concentration microbienne (h<sup>-1</sup>) :

$$\mu = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{1}{X} \quad 1-2$$

La durée de cette phase dépend du volume de l'inoculum, de l'âge des cellules et surtout de leur état physiologique et biochimique (en fonction du milieu de culture précédent en particulier). Le temps de latence est donc indicateur de l'influence du milieu de culture sur les levures.

**II - Phase de départ** : une fois que la phase d'adaptation est terminée, la production de levures débute (multiplication cellulaire). Le nombre de cellules X augmente lentement puis plus vite ; la vitesse de croissance de la biomasse augmente, ainsi que la vitesse spécifique.

**III - Phase exponentielle de croissance** : elle a lieu lorsque la vitesse spécifique de croissance atteint son maximum et dure tant que celle-ci est constante. Au cours de cette phase, le taux de croissance  $\mu$  est constant bien que la composition du milieu de culture X varie beaucoup. Cette croissance est proportionnelle au temps et à la concentration en levures présentes :

$$\frac{dX}{dt} \cdot \frac{1}{X} = \mu_m \quad 1-3$$

Avec  $\mu_m$  : vitesse de croissance spécifique maximale (h<sup>-1</sup>)

$$X = X_0 \exp(\mu_m t) \quad 1-4$$

**IV - Phase de ralentissement** : la courbe de concentration cellulaire au cours du temps présente un point d'inflexion. Cela correspond à l'épuisement du milieu de culture du fait de la disparition de un ou plusieurs composés nécessaires à la croissance et souvent à l'accumulation de produits inhibiteurs résultant du métabolisme de la levure. La concentration cellulaire X augmente encore, mais la vitesse de croissance et la vitesse spécifique commencent à diminuer.

**V - Phase stationnaire** : la concentration cellulaire atteint son maximum  $X_m$  et correspond à une croissance des levures apparente nulle. La reproduction est arrêtée ; l'activité métabolique des levures se poursuit mais leur structure biochimique se modifie.

**VI - Phase de décroissance** : le nombre de cellules viables diminue. Parallèlement, la concentration en biomasse X diminue en raison de l'autolyse sous l'action des enzymes des cellules elles-mêmes.

### 1.3.1.1. Influence des paramètres extérieurs/environnementaux

Des paramètres de fermentation optimaux mènent à une croissance des levures maximale.

#### Éthanol

Les levures sont sensibles à la concentration en éthanol, bien qu'elles le produisent. Selon les souches et l'état physiologique de la culture, l'éthanol est toxique à des concentrations de 8 à 18% v/v. De plus l'éthanol est produit plus vite qu'il n'est excrété (Nagodawithana et al. 1977),

et par conséquent s'accumule dans la cellule. La viabilité de la levure est améliorée par l'excrétion de l'éthanol puisque l'éthanol intracellulaire est plus toxique que l'éthanol extracellulaire.

### Température

La température courante de culture des levures se situe entre 25 et 30°C. Leur destruction débute à partir de 52°C (Leveau et Bouix 1993b).

La baisse de la température favorise l'apparition de composés organoleptiques (produits secondaires) ; sa hausse augmente la cinétique de croissance. La température a également une influence sur l'excrétion de l'éthanol (facilitée à faible température).

### Pression osmotique

Dans le cas d'une fermentation alcoolique, la concentration en éthanol et la pression osmotique sont liées. En effet, si la pression osmotique du milieu est supérieure à la pression osmotique interne de la levure, alors l'excrétion de l'éthanol est freinée et il reste piégé dans la cellule malgré sa toxicité. La levure peut réguler sa pression osmotique et l'augmenter en favorisant la production de glycérol au détriment de l'éthanol et en le maintenant piégé.

### Oxygène

Toutes les levures peuvent se développer en présence d'oxygène. La concentration en O<sub>2</sub> et en sucre orientera le métabolisme respiratoire ou fermentaire de la levure.

### pH

Les enveloppes cellulaires sont imperméables aux ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. C'est pourquoi les levures peuvent tolérer une gamme relativement étendue de pH (de 2,4 à 8,6) tout en maintenant leur pH intracellulaire compris entre 5,8 et 6,8 (Leveau et Bouix 1993b).

#### 1.3.1.2. Définition et description de l'inhibition de la fermentation

L'inhibition de la fermentation alcoolique signifie un arrêt ou un ralentissement de la croissance de la biomasse et de l'activité fermentaire.

L'inhibition est provoquée par le stress de la levure. Les différents facteurs de stress proviennent de son environnement (Cf. Figure 1-5). On peut ajouter à ces facteurs la déficience en éléments nutritifs dans le milieu, une aération inadaptée, une contamination microbienne. Ces facteurs peuvent être conjugués et avoir un effet synergétique.

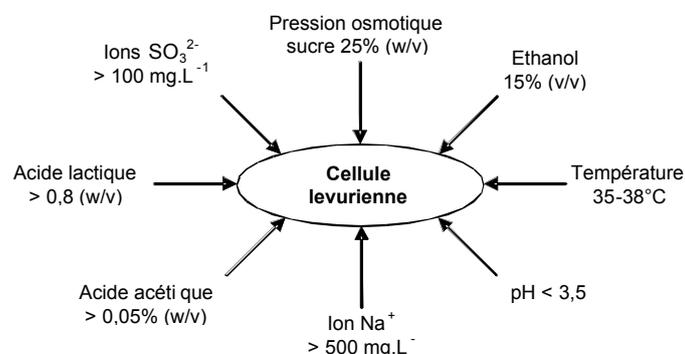


Figure 1-5 : Stress environnemental subi par *Saccharomyces cerevisiae* pendant la fermentation alcoolique (d'après Ingledew 1999) Ces facteurs perturbent le métabolisme et les fonctions de la levure : production et activité des enzymes, perméation à travers la membrane cytoplasmique...

Une cellule stressée oriente son métabolisme pour combattre le stress, aux dépens de la croissance et de l'activité fermentaire. Les effets du stress sur la croissance de la levure sont illustrés en Figure 1-6. Le stress peut même provoquer la mort de la levure si elle ne parvient pas à s'y adapter.

La production d'éthanol est étroitement liée à la croissance de la biomasse, puisqu'elle est un de ses résultats. Cependant la production d'éthanol peut se maintenir même si la croissance de la biomasse est nulle.

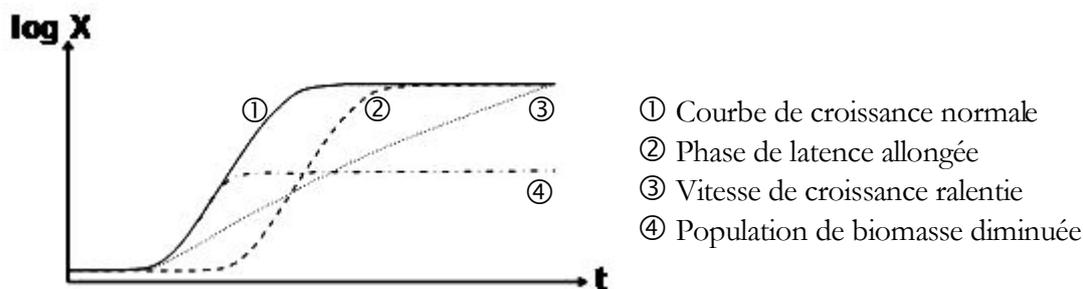


Figure 1-6 : Inhibition de la croissance de la levure

On peut évaluer l'inhibition de la levure par le suivi physico-chimique du milieu et des analyses microbiologiques des levures (concentration cellulaire, état physiologique).

### 1.3.2. Natures et formation des molécules inhibitrices

Dans ce paragraphe ne sont considérées que les molécules, autres que l'éthanol, reconnues inhibitrices pour *Saccharomyces cerevisiae*.

Il peut s'agir d'alcools, d'aldéhydes, d'acides carboxyliques ou de cétones. Malgré la diversité des substrats utilisés pour sa fermentation (betterave, canne, céréales, hydrolysats de cellulose), on retrouve les mêmes composés inhibiteurs. Morin Couallier (2004) a recensé les composés à caractère inhibiteur cités dans la littérature. On peut les classer en trois principales catégories: les composés phénoliques, les dérivés du furane et les acides aliphatiques (Cf. Tableau 1-2).

Certains composés sont présents dans la matière première de sucrerie (betterave), d'autres apparaissent au cours des différentes étapes de transformation du sucre (et se retrouvent dans les sous-produits), d'autres sont issus de la fermentation alcoolique ou se forment au cours des étapes de distillation et d'évaporation.

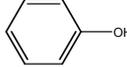
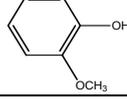
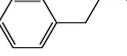
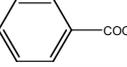
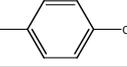
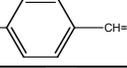
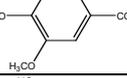
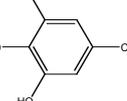
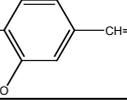
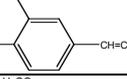
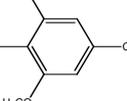
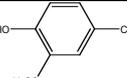
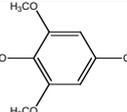
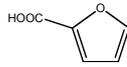
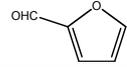
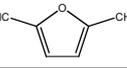
D'après la bibliographie, les acides organiques sont les composés de la betterave les plus proches des inhibiteurs connus (McGinnis 1982).

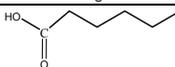
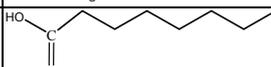
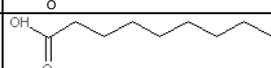
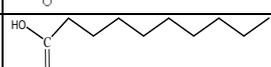
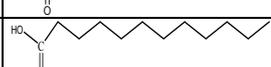
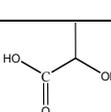
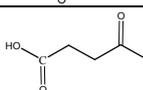
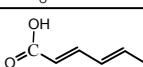
#### 1.3.2.1. Composés inhibiteurs issus de la fermentation

Outre l'éthanol, produit de la fermentation et inhibiteur de la levure, d'autres composés considérés comme organoleptiques sont produits en faibles quantités au cours de la fermentation et peuvent être inhibiteurs (Leveau et Bouix 1993b). Certains sont des alcools provenant du métabolisme des acides aminés ; ainsi la phénylalanine est transformée en phényl-2-éthanol.

Les acides carboxyliques peuvent provenir du cycle de Krebs (acide acétique), soit de la voie de synthèse des acides aminés, soit de la voie de synthèse des acides gras (acides hexanoïque, octanoïque, décanoïque).

Tableau 1-2 : Composés inhibiteurs de *Saccharomyces cerevisiae* classés par catégorie (d'après Morin 2004)

|                             | Nom                       | Nomenclature                            | Formule   | MM<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|---------------------------|---|---|------------------------------|
| <b>COMPOSES PHENOLIQUES</b> |                           |   |   |                              |
| <b>Alcools</b>              | Phénol                    | Hydroxybenzene                          |    | 94,11                        |
|                             | Gaiacol                   | Orthométhoxy,hydroxybenzene             |    | 124,14                       |
|                             | Phényl-2-éthanol          | Phényl-2-éthanol                        |    | 122,17                       |
| <b>Acide carboxylique</b>   | Acide benzoïque           | Acide benzoïque                         |    | 122,12                       |
|                             | Acide hydroxy-4 benzoïque | Acide hydroxy-4 benzoïque               |    | 138,12                       |
|                             | Acide p-coumarique        | Acide p-hydroxy-cinnamique              |    | 164,16                       |
|                             | Acide vanillique          | Acide hydroxy-4-méthoxy-3 benzoïque     |    | 168,64                       |
|                             | Acide gallique            | Acide tri hydroxy-3,4,5 benzoïque       |   | 170,12                       |
|                             | Acide caféique            | Acide dihydroxy-3-4-cinnamique          |  | 180,16                       |
|                             | Acide férulique           | Acide hydroxy-4-méthoxy-3 cinnamique    |  | 194,18                       |
|                             | Acide syringique          | Acide hydroxy-4-diméthoxy-3,5 benzoïque |  | 198,17                       |
| <b>Aldéhyde</b>             | Vanilline                 | 4-hydroxy-3-méthoxy benzaldéhyde        |  | 152,5                        |
|                             | Hydroxybenzaldéhyde       | Hydroxy-4 benzaldéhyde                  |  | 122,12                       |
|                             | Syringaldéhyde            | hydroxy-4-diméthoxy-3,5 benzaldéhyde    |  | 182,17                       |
| <b>DERIVES DU FURANE</b>    |                           |   |   |                              |
| <b>Ac.</b>                  | Acide furoïque            | Acide furoïque                          |  | 112,09                       |
| <b>Aldéhyde</b>             | Furfural                  | Furan-2-carbaldéhyde                    |  | 96,09                        |
|                             | Hydroxyméthyl-5-furfural  | Hydroxyméthyl-5-furfural                |  | 126,11                       |

| Nom                        | Nomenclature                       | Formule  | MM<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|------------------------------------|--|------------------------------|
| <b>ACIDES ALIPHATIQUES</b> |                                    |  |                              |
| Acide formique             | Acide méthanoïque                  |   | 46,03                        |
| Acide acétique             | Acide éthanoïque                   |   | 60,05                        |
| Acide caproïque            | Acide hexanoïque                   |    | 116,16                       |
| Acide caprylique           | Acide octanoïque                   |    | 144,22                       |
| Acide pélargonique         | Acide nonanoïque                   |    | 158,23                       |
| Acide caprique             | Acide décanoïque                   |    | 172,27                       |
| Acide laurique             | Acide dodécanoïque                 |    | 200,33                       |
| Acide lactique             | Acide $\alpha$ -hydroxypropionique |    | 90,08                        |
| Acide levulinique          | Pentanone-4 oïque                  |   | 116,11                       |
| Acide sorbique             | Acide hexa-2,4-diénoïque           |  | 112,12                       |

### 1.3.2.2. Composés inhibiteurs formés par réaction chimique au cours du procédé

La dégradation des sucres en milieu acide et à forte température peut donner naissance aux composés dérivés du furane : la déshydratation des pentoses (sucres en C5) forme le furfural et celle des hexoses (sucres en C6) conduit à l'hydroxy-méthyl-5-furfural (Belitz et al. 2004).

Les réactions de Maillard (interactions des composés aminés avec des monosaccharides à température élevée) conduisent à un intermédiaire imine, qui se cyclise pour donner le glycosylamine. Ces composés sont des intermédiaires plus ou moins stables. A pH compris entre 4 et 7, ils sont dégradés et donnent des déoxyosones. La cyclisation et la déshydratation de ces produits provoquent la formation d'hydroxy-méthyl-5-furfural

Les acides gras (acides oléique, linoléique) entrent dans la composition des membranes des levures. Par oxydation en présence d'oxygène, ils peuvent s'auto-oxxyder et se dégrader en divers composés (Belitz et al. 2004).

Des acides carboxyliques peuvent aussi être formés par hydrolyse des triglycérides ou par oxydation des aldéhydes formant par exemple les acides octanoïque et décanoïque.

Les acides phénoliques comme l'acide férulique et l'acide sinapique présents dans les végétaux sont dégradés à haute température en dérivés phénoliques tels que le guaïacol et la vanilline, par l'intermédiaire de radicaux (Belitz et al. 2004).

### 1.3.3. Mécanismes d'inhibition

#### 1.3.3.1. Composés phénoliques

Les effets des composés phénoliques sur l'activité de *Saccharomyces cerevisiae* sont décrits dans la littérature. Leur effet inhibiteur se ressent au niveau du rendement en biomasse, du taux de croissance et de la productivité en éthanol (Almeida et al. 2007). Les composés phénoliques de faible poids moléculaire sont plus inhibiteurs pour *Saccharomyces cerevisiae* que ceux de fort poids moléculaire (Clark et Mackie 1984, Buchert et al. 1989). La position du substitut (ortho, méta, para) influence la toxicité du composé (Larsson et al. 2000). La position ortho augmente la toxicité des vanillines, alors que les groupements méthoxyl et hydroxyl en position méta et para n'influencent pas la toxicité (Palmqvist et al. 1999, Larsson et al. 2000). L'hydrophobicité des composés phénoliques est corrélée à la réduction de la productivité volumétrique d'éthanol (Klinke et al. 2004). Les dérivés phénoliques de type aldéhydes ou cétones sont plus inhibiteurs que les dérivés acides et alcools (Larsson et al. 2000, Klinke et al. 2004).

Cependant les mécanismes d'inhibition des composés phénoliques ne sont pas encore totalement élucidés, à cause de l'hétérogénéité du groupe et du manque de méthodes d'analyses quantitatives et qualitatives précises (Almeida et al. 2007). Les composés phénoliques semblent cependant agir sur les membranes biologiques, causant une perte d'intégrité et affectant ainsi leur propriété de barrières sélectives et de matrice pour les enzymes (Heipieper et al. 1994).

#### 1.3.3.2. Dérivés du furane

L'inhibition provoquée par les dérivés du furane entraîne une diminution du rendement volumétrique en éthanol, l'inhibition de la croissance ou l'allongement de la phase de latence (Almeida et al. 2007). La croissance est plus affectée que ne l'est la production d'éthanol (Palmqvist et al. 1999).

L'hydroxyméthyl-5-furfural (HMF) et le furfural affectent les levures bourgeonnantes en réduisant leur taux de fermentation et/ou stoppant leur croissance et allongeant leur phase de latence (Brandberg et al. 2004, Heer et Sauer 2008).

Dans des conditions anaérobies, la levure *Saccharomyces cerevisiae* transforme, lors de la phase de latence, le furfural et le HMF en leurs dérivés alcools les moins réactifs par des réactions de réduction utilisant l'enzyme NAD(P)H, après lesquelles la croissance de la levure peut reprendre (Almeida et al. 2007).

L'allongement de la phase de latence peut également provenir de la réduction de l'énergie cellulaire disponible causée par l'inhibition des enzymes alcool déshydrogénase ADH, le pyruvate déshydrogénase PDH et l'aldéhyde déshydrogénase ALDH (Modig et al. 2002) ainsi que deux des enzymes intervenant dans la glycolyse (Banerjee et al. 1981).

De plus, le furfural pousse des espèces réactives à l'oxygène à s'accumuler dans la cellule, cause des dommages aux membranes des vacuoles et mitochondries, endommage la chromatine et l'actine (Gorsich et al. 2006). De ce fait, la levure semble stopper sa croissance jusqu'à ce que l'intégralité du furfural soit transformée, car il y aurait de lourdes conséquences si la division cellulaire se poursuivait en présence du furfural qui est mutagénique (Almeida et al. 2009).

#### 1.3.3.3. Acides aliphatiques

Les acides aliphatiques inhibent la croissance des levures (Larsson et al. 1999) et c'est pourquoi il sont utilisés comme conservateurs (Brown et Booth 1991).

Ils sont inhibiteurs pour la levure à cause de leur caractère acide faible. Leur degré de dissociation est fonction de leur pKa et du pH du milieu. La membrane de la levure est imperméable aux ions  $H^+$  et aux ions  $OH^-$ , et perméable aux acides organiques non dissociés (Leveau et Bouix 1993b). Si le pH du milieu est inférieur au pKa de l'acide organique, alors celui-ci se trouvera sous sa forme non dissociée  $RCOOH$  et pourra perméer à travers la membrane et pénétrer dans la cellule. Une fois dans la cellule, si le pH intracellulaire est supérieur au pKa, les acides organiques se dissocient en ions carboxylates  $RCOO^-$  et  $H^+$ . Ces derniers provoquent la baisse du pH intracellulaire de la levure. Une fois dans la cellule, les ions carboxylates présentent deux mécanismes d'inhibition de la fermentation: la déplétion de l'ATP et l'accumulation intracellulaire d'anions  $RCOO^-$  (Russell 1992).

La déplétion de l'ATP provient de la diminution du pH intracellulaire. Pour compenser cette diminution, l'enzyme ATPase de la membrane plasmique pompe des protons  $H^+$  hors de la cellule afin d'augmenter le pH intracellulaire, au détriment de l'hydrolyse de l'ATP. Par conséquent moins d'ATP est disponible pour la formation de la biomasse (Verduyn et al. 1992).

Selon la théorie de l'accumulation d'anions (Russell 1992), l'ion carboxylate  $RCOO^-$  reste piégé à l'intérieur de la cellule. L'acide non dissocié  $RCOOH$  continue de pénétrer à l'intérieur de la cellule jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint de part et d'autre de la membrane. Puisque la concentration à l'équilibre de l'acide non dissocié est fonction du pH, l'ampleur de l'accumulation intracellulaire d'anions sera fonction du gradient de pH de part et d'autre de la membrane. Cette théorie est soutenue par le fait que l'acide formique est plus inhibiteur que l'acide levulinique, lui-même plus inhibiteur que l'acide acétique (Larsson et al. 1999). L'acide formique présente un pKa de 3,75 inférieur à ceux de l'acide levulinique de 4,66 et de l'acide acétique de 4,75 ; donc, pour un même pH intracellulaire, l'acide formique sera plus dissocié et sa forme dissociée sera présente en plus forte concentration dans la cellule et par conséquent sera plus toxique. De plus, la toxicité de l'acide formique semble également être associée à sa plus petite taille, qui facilite sa diffusion à travers la membrane plasmique. De même la toxicité de l'acide levulinique semble être supérieure à celle de l'acide acétique car sa plus grande hydrophobicité favorise son transfert à travers la membrane cytoplasmique (Larsson et al. 1999). Les acides organiques inhibent également la croissance des levures en réduisant la consommation des acides aminés aromatiques du milieu, probablement par une forte inhibition de la perméase Tat2p aminoacide (Bauer et al. 2003).

Enfin, certains acides gras (acides hexanoïque, octanoïque et décanoïque) peuvent s'adsorber sur la membrane cytoplasmique, limitant alors les échanges entre la cellule et le milieu (Lafon-Lafourcade et al. 1984).

### 1.3.4. Identification des composés inhibiteurs des condensats

Lors des précédents travaux (Morin Couallier 2004) les composés présents dans les condensats d'évaporation ont été identifiés. Afin de déterminer leur origine, on a également caractérisé la matière première (MP) utilisée pour la fermentation de produits sucriers, le vin fermenté (Vin) et la vinasse légère (VL), comme indiqué dans le Tableau 1-3.

Leur origine ou leur lieu de formation ont alors pu être déterminés :

- La mélasse, utilisée comme matière première, contient les acides formique, acétique, butyrique et lactique, en faible concentration.
- Lors de l'étape de fermentation, des alcools (issus du métabolisme des acides aminés), des acides (issus du cycle de Krebs, de la synthèse des acides aminés ou des acides gras) sont générés et se retrouvent dans le vin, avant sa distillation

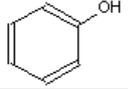
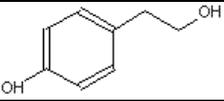
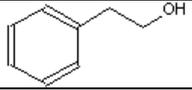
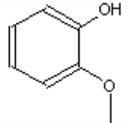
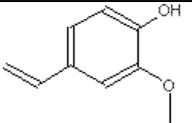
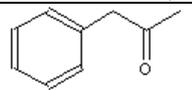
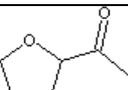
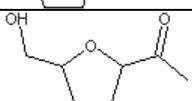
- Pendant la distillation, les levures, si elles n'ont pas été extraites, se décomposent et les acides gras composant leur membrane s'auto-oxydent, formant alors des acides C6, C8 et C10 et se retrouvent dans la vinasse légère.
- Enfin lors de l'évaporation apparaissent des dérivés du furane et du benzène, issus de la dégradation acide des sucres restants et/ou de la réaction de Maillard. Les acides organiques se volatilisent lors de l'étape d'évaporation et de ce fait sont retrouvés dans les condensats d'évaporation.

En tenant compte de leur caractère inhibiteur reconnu et en fonction de leur concentration relative dans les condensats d'évaporation, une sélection de molécules inhibitrices-cibles a été réalisée (Morin Couallier 2004), permettant de recouvrir les trois grands groupes de composés inhibiteurs :

- Le phényl-2-éthanol (composé phénolique)
- Le furfural (dérivé du furane).
- Les acides formique, acétique, propanoïque, butyrique, valérique et hexanoïque (acides aliphatiques).

**Tableau 1-3 : Composés présents dans les condensats d'évaporation de vinasses de distillerie de betteraves, ainsi que leur origine (\* composés reconnus inhibiteurs dans la bibliographie)**

*Légende : MP : matière première; Vin : vin fermenté, VL : vinasse légère, Ald. : aldéhyde, Ac. : acide*

|                            | Nom                        | Nomenclature                        | Formule  | MM (g.mol <sup>-1</sup> ) | Présence    |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------|-------------|
| <b>DERIVES PHENOLIQUES</b> |                            |                                     |  |                           |             |
| Alcools                    | Phénol*                    | Hydroxybenzene                      |  | 94,11                     | MP          |
|                            | Hydroxy-4-phenyl-2-éthanol | Hydroxy-4-phenyl-2-éthanol          |  | 138                       | X           |
|                            | Phényl-2-éthanol*          | Phényl-2-éthanol                    |  | 122,2                     | MP, Vin, VL |
|                            | Gaïacol*                   | Orthométhoxy,hydroxybenzene         |  | 124,1                     | MP, Vin, VL |
|                            | p-vinylgaïacol             | p-vinyl-orthométhoxy,hydroxybenzene |  | 150,2                     | Vin, VL     |
| Ald.                       | Phényl-2-éthanal           | Phényl-2-éthanal                    |  | 120,1                     | MP, Vin, VL |
| <b>DERIVES DU FURANE</b>   |                            |                                     |  |                           |             |
| Ac.                        | Alcool furfurylique        | Furan-2-methanol                    |  | 98,1                      | MP, VL      |
| Aldéhyde                   | Furfural*                  | Furan-2-carbaldéhyde                |  | 96,1                      | MP          |
|                            | Hydroxyméthyl-5-furfural*  | Hydroxyméthyl-5-furfural            |  | 126,1                     | MP          |

| Nom                        | Nomenclature                            | Formule   | MM<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) | Origine     |
|----------------------------|---|---|------------------------------|-------------|
| <b>ACIDES ALIPHATIQUES</b> |   |   |                              |             |
| Acide formique*            | Acide méthanoïque                       |    | 46,0                         | MP, Vin, VL |
| Acide acétique*            | Acide éthanoïque                        |    | 60,0                         | MP, Vin, VL |
| Acide propanoïque          | Acide propanoïque                       |    | 74,1                         | MP, Vin, VL |
| Acide butyrique            | Acide butanoïque                        |    | 88,1                         | MP, Vin, VL |
| Acide valérique            | Acide pentanoïque                       |    | 102,1                        | MP, Vin, VL |
| Acide hexanoïque*          | Acide hexanoïque                        |    | 116,2                        | MP, Vin, VL |
| Acide octanoïque*          | Acide octanoïque                        |    | 144,2                        | MP, Vin     |
| Acide palmitique *         | Acide nonanoïque                        |    | 158,2                        | MP, Vin, VL |
| Acide linoléique*          | Acide décanoïque                        |  | 172,3                        | MP, Vin, VL |
| Acide oléique*             | Acide dodécanoïque                      |  | 200,3                        | MP, Vin, VL |
| Acide but-2-énoïque        | Acide but-2-énoïque                     |  | 86,0                         | MP, Vin, VL |
| Acide méthyl-2-butyrique   | Acide méthyl-2-butanoïque               |  | 102,1                        | MP, Vin, VL |
| Acide méthyl-2-valérique   | Acide méthyl-2-pentanoïque              |  | 116,2                        | MP, Vin, VL |
| Acide isovalérique         | Acide méthyl-3-butanoïque               |  | 102,1                        | MP, Vin, VL |
| Acide levulinique*         | Acide pentanone-4 oïque                 |  | 116,1                        | MP          |
| Acide malique              | Acide hydroxybutanedioïque              |  | 134                          | MP, Vin, VL |
| Acide glutamique           | Acide (S)-2-aminopentanedioïque         |  | 147                          | MP          |
| Acide azélaïque            | Acide octanedioïque                     |  | 185,2                        | MP          |
| Acide citrique             | Acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque |  | 192                          | MP, Vin, VL |

Pour conclure, on voit bien que les condensats de distillerie ne pourront pas être recyclés tels quels en fermentation. Toutefois, leur traitement n'est qu'une des stratégies parmi d'autres pour améliorer leur fermentescibilité. On peut également envisager de minimiser la formation de composés inhibiteurs en amont, en agissant par exemple sur l'évaporation (conception des installations, choix des conditions de pression et température) ou sur l'étape de fermentation (fermentation de produits plus purs). La recherche de souches plus résistantes à l'inhibition est également une voie d'amélioration possible. Ces pistes de recherches doivent être étudiées conjointement afin de rendre le procédé de fermentation le plus performant possible. Cependant, dans cette étude, on a choisi de se focaliser uniquement sur l'étape dite de détoxification.

## **1.4. La détoxification**

En dehors des travaux effectués au sein de l'UMR GENIAL et qui font l'objet du paragraphe suivant (Cf. 1.4.3), on ne trouve pas de publications scientifiques sur la purification des condensats de distillerie. Cependant, différents procédés ont été testés à l'échelle pilote sur sites industriels : méthanisation, bioréacteur à membranes, etc. Pour des raisons diverses, parfois d'ordre économique, aucune de ces tentatives n'a réellement débouché. Nous laisserons de côté ces procédés biologiques pour nous focaliser sur des procédés physico-chimiques.

### **1.4.1. Le cas des hydrolysats cellulosiques**

Le terme « détoxification » est couramment employé dans le traitement des hydrolysats ligno-cellulosiques. Ces derniers contiennent en effet des composés inhibiteurs (HMF et furfural provenant de la dégradation des hexoses et pentoses, acide acétique issu de la structure de l'hémi-cellulose, composés phénoliques formés durant la dégradation partielle de la lignine), en concentration parfois élevée. L'élimination de ces composés avant fermentation alcoolique est un des verrous de la production des biocarburants de 2<sup>de</sup> génération et fait l'objet de nombreuses publications.

Dans un article récent, Huang (Huang et al. 2008) a recensé les moyens de détoxification des hydrolysats les plus étudiés : évaporation, extraction par solvant, sur-chaulage, utilisation d'enzymes, traitement par résines ; il concluait en notant que les résines échangeuses d'ions, efficaces sur tous les types d'inhibiteurs et d'une mise en œuvre aisée, représentaient actuellement la meilleure voie de détoxification des hydrolysats. Les membranes, peu présentes, ne sont envisagées que comme support de l'échange d'ions (membranes échangeuses d'ions, Wickramasinghe et Grzenia 2008) ou comme interface dans des procédés d'extraction liquide/liquide (contacteurs membranaires, Grzenia et al. 2008). Tout récemment, Weng et al. (2009) a essayé de séparer par nanofiltration un mélange synthétique de xylose (sucre en C5) et d'acide acétique en jouant sur leur différence de rétention en fonction des paramètres opératoires. Le manque de sélectivité des membranes de filtration explique sans doute qu'elles soient si peu envisagées pour la séparation des inhibiteurs à partir de milieux contenant des petits sucres (glucose, xylose, etc). La problématique de la purification des condensats est à cet égard un peu différente.

### **1.4.2. Détoxification des hydrolysats par adsorption ou échange d'ions**

De nombreuses publications ont donc porté sur la faisabilité de traitements par résines pour différents types d'hydrolysats. La plupart d'entre elles apportent surtout des informations

qualitatives, les procédés étant étudiés et comparés sur la base de la fermentescibilité des hydrolysats traités afin de sélectionner le plus approprié. Peu de données thermodynamiques sont disponibles.

Le traitement par **adsorption** peut se faire avec des résines adsorbantes, et peut également être envisagé avec du charbon actif et des diatomées (Villarreal et al. 2006, Carvahlo et al. 2006). Des expériences de mises en contact d'une résine acrylique avec des hydrolysats d'épicéa (composé de 8 g.L<sup>-1</sup> d'acide acétique, de 0,82 g.L<sup>-1</sup> de furfural et 5,1 g.L<sup>-1</sup> de HMF) ne permettaient pas à pH 5,5, la rétention de l'acide acétique (Nilvebrant et al. 2001). Par contre cette résine adsorbait partiellement les dérivés du furane, avec une efficacité d'élimination de 59% pour le furfural et 20% pour le HMF. Weil et al. (2002) ont observé, après établissement d'isothermes d'adsorption, que le furfural s'adsorbait plus sur résine polystyrénique que sur une résine acrylique.

**L'échange d'ions** a été étudié en mettant en œuvre aussi bien des résines cationiques que des résines anioniques. Dans le premier cas, ce sont essentiellement les phénomènes d'adsorption qui interviennent. Des premiers essais en batch (mise en contact) d'une **résine cationique** forte ont été réalisés avec un hydrolysats d'épicéa à pH naturel de de 1,9 (Nilvebrant et al. 2001). Sa composition était évaluée à 8 g.L<sup>-1</sup> d'acides aliphatiques, 5,1 g.L<sup>-1</sup> de HMF et 0,82 g.L<sup>-1</sup> de furfural. Pour les essais, 8 g de résine étaient mis en contact avec 50 mL d'hydrolysats dont le pH avait été préalablement ajusté à 5,5 ou 10. L'augmentation du pH de 5,5 à 10 a amélioré les performances de la résine cationique pour l'élimination du HMF (19 à 27%) et du furfural (24 à 35%). Quelles que soient les conditions de pH, aucun des acides aliphatiques n'avait été retenu par la résine cationique. Des essais de traitement d'hydrolysats de fourrage de blé (pH 1,5) réalisés en colonne avec des résines cationiques ont conduit à la rétention de 37 à 59 % du furfural et 52 à 82% de HMF, selon la résine considérée (De Mancilha et Karim 2003). Comme précédemment, le traitement par résine cationique n'a eu aucun effet sur l'acide acétique qui se trouvait à une concentration de 1,06 g.L<sup>-1</sup>.

Des essais en batch (Nilvebrant et al. 2001) avec des **résines anioniques** ont mené à des rétentions plus ou moins complètes pour tous les types de composés (Cf. Tableau 1-4). L'efficacité de rétention d'une résine anionique forte, tout type de composés confondus, est améliorée par l'augmentation du pH, qui permet d'ioniser les acides et par la quantité de résine mise en œuvre, qui permet d'augmenter l'adsorption des composés phénoliques et dérivés du furane.

**Tableau 1-4 : Elimination des composés inhibiteurs d'un hydrolysats d'épicéa (pH 1,9) par une résine anionique forte (d'après Nilvebrant et al. 2001).**

| Résine                          | Concentration résine    | Composés inhibiteurs | Concentration (g/L) | Elimination efficacité      |
|---------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|
| Anionique forte polystyrène DVB | 3,6g dans 50mL (pH 5,5) | Acides aliphatiques  | 8                   | pH 5,5 : 91%<br>pH 10 : 96% |
|                                 |                         | Furfural             | 0,82                | pH 5,5 : 24%<br>pH 10 : 65% |
|                                 | 8g dans 50mL (pH 10)    | HMF                  | 5,1                 | pH 5,5 : 30%<br>pH 10 : 68% |
|                                 |                         | Composés phénoliques | 3,7                 | pH 5,5 : 57%<br>pH 10 : 79% |

D'autres études mettant en œuvre des résines échangeuses d'anions faibles et fortes, menées en colonne, ont conduit à des résultats favorables quant à la rétention des composés inhibiteurs, notamment acides. Selon les auteurs, le caractère fort ou faible de l'échangeur d'anions influe sur la rétention des composés acides. Des essais ont été réalisés en colonne avec 6 différentes résines anioniques fortes ou faibles sur des hydrolysats d'épicéa, à pH 1,9 et concentrés en composés inhibiteurs acides : 3,2 g.L<sup>-1</sup> d'acide acétique et 1,1 g.L<sup>-1</sup> d'acide formique (Horvarth et al. 2004). 100 mL d'hydrolysats étaient traités avec 5 g de chaque résine. Toutes les résines, faibles comme fortes, ont permis la rétention de 67 à 79% de l'acide formique. On a noté de fortes disparités d'élimination de l'acide acétique (de 0 à 72%), résines fortes et faibles confondues: la résine la plus performante (72%) était une résine forte, suivie d'une résine faible (50%). En revanche, lors d'essais en colonne de traitement d'hydrolysats de fourrage de blé à pH 1,5 contenant 1,06 g.L<sup>-1</sup> d'acide acétique, seule une résine faible a mené à la rétention totale de l'acide acétique (De Mancilha et Karim 2003).

Le squelette de la résine anionique peut influencer l'élimination des composés inhibiteurs non acides. Les résines anioniques fortes avec un squelette styrénique ne présenteraient qu'une rétention très partielle des composés dérivés du furane et phénoliques (Horvarth et al 2004). Les composés phénoliques seraient mieux retenus (de 60 à 90%) par des résines styréniques et phénoliques que par des résines acryliques (20-60%). La rétention des dérivés du furane serait également supérieure avec une matrice polystyrénique (60-70%). Indépendamment de leur caractère faible ou fort, les résines anioniques polystyréniques utilisées par De Mancilha et Karim (2004) mènent à la rétention de 65 à 100% du HMF alors que la résine anionique forte acrylique n'en retient que 49%. L'échange d'anions n'est donc pas le seul mécanisme responsable de l'élimination des composés inhibiteurs: il y a aussi des interactions entre les composés inhibiteurs et la matrice de la résine (interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les noyaux aromatiques par exemple.)

Finalement, un seul type de résine, même efficace sur tous les types de composés, ne permet pas leur totale élimination à lui seul et doit être envisagé dans le cadre d'un couplage. Combiner un support adsorbant à une résine anionique pourrait mener à l'élimination totale de tous les composés inhibiteurs.

### 1.4.3. Essais de détoxification des condensats

Indépendamment de sa capacité d'élimination/rétention des substances inhibitrices, le procédé de traitement des condensats devrait respecter les critères suivants :

- Il doit être un procédé "propre et sobre" : il doit générer le moins d'effluents possibles, ne pas nécessiter l'utilisation de produits toxiques ou dangereux.
- L'extraction des composés inhibiteurs doit être relativement rapide et efficace même à faible concentration.
- Le procédé doit être peu coûteux, l'objectif étant de valoriser (par recyclage) l'eau des condensats et non de récupérer les composés inhibiteurs, sans valeur ajoutée.

Les travaux antérieurs dans l'équipe ont porté sur la faisabilité d'un traitement par des procédés satisfaisants les critères de sélection et présentant une capacité importante d'élimination des composés inhibiteurs : l'adsorption, l'échange d'ions et l'osmose inverse (Morin Couallier 2004, Morin Couallier et al. 2008, Sagne 2008).

#### **1.4.3.1. Traitement par osmose inverse**

Les essais ont été réalisés avec un pilote plan, une membrane type "eau de mer" et un condensat industriel contenant 30 mg.L<sup>-1</sup> d'acide formique, 2,28 g.L<sup>-1</sup> d'acide acétique, 18 mg.L<sup>-1</sup> de furfural et 21 mg.L<sup>-1</sup> de phényl-2-éthanol (Morin Couallier 2008). A une pression de 40 bar, la rétention de l'acide formique et acétique était respectivement de 26 et 83% au pH naturel des condensats (pH 3,5) ; à pH 7,5, elle atteignait 29 et 99%. Le furfural et le phényl-2-éthanol étaient quant à eux retenus à plus de 99% quelles que soient les conditions de pH.

Compte tenu de la faible minéralisation des condensats, d'autres membranes polyamide thin-film, de type "eau saumâtre" ont été sélectionnées (Sagne et al. 2008). De nouveaux essais ont été réalisés avec un condensat à pH naturel 3,4 contenant 0,7 g.L<sup>-1</sup> d'acide acétique, 90 mg.L<sup>-1</sup> d'acide propanoïque et 58 mg.L<sup>-1</sup> d'acide butanoïque. Le but était de sélectionner, parmi huit membranes de type "eau saumâtre", celles présentant les densités de flux de perméat et taux de rétention des composés inhibiteurs les plus élevés. Le même pilote plan a été utilisé et permettait de tester plusieurs membranes en parallèle à partir du même condensat d'alimentation, dans des conditions opératoires identiques. Les essais ont été réalisés à une pression de 30 bar et un débit d'alimentation de 400 L.h<sup>-1</sup>, à l'aide d'une cuve thermostatée à 25°C. L'influence du pH du condensat d'alimentation (pH naturel à pH 10) avait été évaluée, ainsi que des essais de concentration du condensat. La rétention des acides s'est révélée élevée (>85%); l'acide acétique avec une rétention comprise, selon les membranes, entre 86,3 et 91,4% était moins retenu que l'acide propanoïque (92-93,4%) et butyrique (94,5-95,5%), du fait de sa plus petite taille. Les membranes Hydranautics ESPA2 et CPA2 qui présentaient les meilleures performances ont été retenues pour la suite des travaux, complétées ultérieurement par la membrane Filmtec-Dow BW30, présentant des résultats proches.

Par la suite les travaux se sont orientés vers la compréhension et la modélisation des mécanismes de transfert de quatre composés inhibiteurs cibles pour les trois membranes sélectionnées (Sagne 2008). Les membranes ont été caractérisées par leur charge de surface et leur hydrophilie par mesure du potentiel zêta et de l'angle de contact. Bien que les trois membranes soient toutes constituées d'une couche active en polyamide, des différences de charge et d'hydrophilie révèlent des différences de la structure du polymère. Les interactions entre solutés et membranes ont commencé à être étudiées (adsorption, solubilisation, diffusion), ainsi que l'influence des paramètres opératoires (pression, pH) sur la rétention et le transfert des composés. Afin de pouvoir modéliser ces interactions, ces travaux ont été majoritairement réalisés avec des solutions synthétiques. La mise en œuvre du traitement des condensats par osmose inverse n'a pas été abordée.

#### **1.4.3.2. Traitement par résines**

Le traitement par procédé d'adsorption a été étudié à partir de solutions synthétiques de composés simples (phényl-2-éthanol, furfural, acides butyrique et acétique) pour trois supports (Morin Couallier et al. 2008) : le charbon actif CECA BGX 260 et les résines Rohm & Haas Amberlite XAD4 (matrice polystyrénique) et Amberlite XAD7HP (matrice acrylique). L'établissement d'isothermes d'équilibre a montré que la résine polystyrénique XAD4 présentait des capacités d'adsorption supérieures à celles des autres supports pour l'acide butanoïque, le furfural et le phényl-2-éthanol. Les isothermes ont montré que l'acide acétique n'était retenu sur

aucun de ces supports Cette résine ne présente malheureusement pas le «grade» alimentaire qui est préférable pour l'application envisagée.

Le traitement des condensats par échange d'ions a également été étudié (Morin Couallier et al. 2008). Compte tenu des caractéristiques des condensats (pH acide et teneur importante en acides organiques cibles), deux résines anioniques ont été sélectionnées. Il s'agissait des résines Rohm & Haas Amberlyst A26OH, résine polystyrénique anionique forte, et Amberlyst A21, résine polystyrénique anionique faible. Les isothermes d'équilibre réalisées avec des solutions synthétiques de composés simples (acides acétique et butanoïque), tamponnées à un pH compris entre 3 et 4, ont montré que seule la résine faible A21 retenait l'acide acétique. De même elle présentait une capacité de rétention de l'acide butanoïque plus importante, supérieure aux supports adsorbants. La résine Amberlyst A21 semblait donc la plus adaptée pour le traitement des condensats. Néanmoins, elle était destinée à des applications de catalyse et ne présentait pas, elle non plus, le grade alimentaire souhaité.

#### 1.4.4. Procédés retenus pour la détoxification des condensats

Les procédés retenus pour la suite des travaux, satisfaisant les critères de sélection et présentant une capacité importante d'élimination des composés inhibiteurs sont:

- l'osmose inverse, avec des membranes de type "eau saumâtre" déjà sélectionnées.
- l'adsorption sur une résine de grade alimentaire polystyrénique ou formo-phénolique, équivalente à la résine XAD 4.
- l'échange d'ions avec une résine anionique faible de grade alimentaire, équivalente à la résine A21.

Le but du traitement des condensats avec chacun de ces procédés est d'éliminer au maximum les composés inhibiteurs cibles, afin que le condensat puisse être intégralement recyclé comme eau de dilution pour la fermentation.

Chacun de ces procédés est présenté ci-après, dans la suite de l'étude bibliographique.

## 1.5. Osmose inverse

### 1.5.1. Principe

L'osmose inverse est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant (le plus souvent de l'eau) d'une solution par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression (Maurel 1998).

#### 1.5.1.1. Phénomène d'osmose et osmose inverse

Le transfert de matière à travers une membrane d'osmose inverse se produit selon un mécanisme de dissolution/diffusion à travers un milieu semi-perméable.

En effet, l'osmose est un phénomène naturel correspondant au transfert par diffusion de l'eau pure entre deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable. Le transfert d'eau est régi par le gradient d'activité de l'eau s'établissant entre deux solutions de concentrations différentes (eau pure et solution concentrée). Le flux d'eau est donc dirigé par le gradient d'activité existant de part et d'autre de la membrane semi-perméable : l'eau diffuse du compartiment le moins concentré vers le plus concentré. Parallèlement, les solutés auraient tendance à diffuser du compartiment le plus concentré vers le moins concentré.

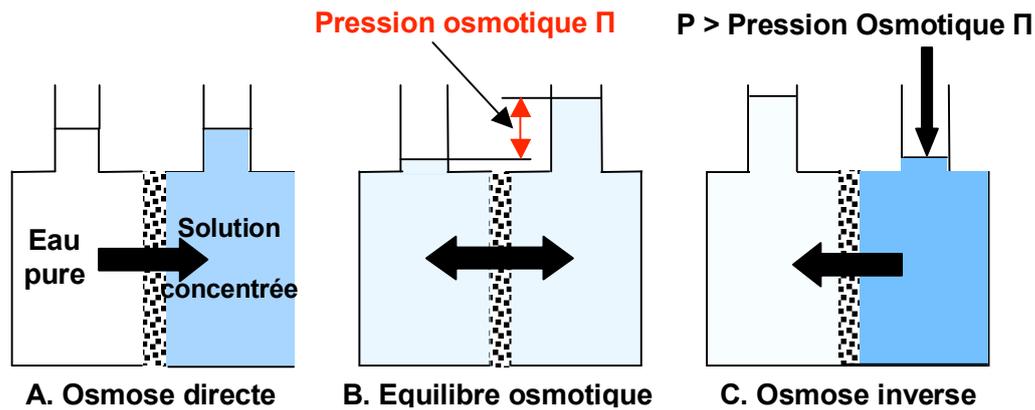


Figure 1-7 : Phénomène osmotique et osmose inverse

L'équilibre osmotique est atteint lorsque l'activité est égale de part et d'autre de la membrane. Cela se traduit par l'existence d'une différence de niveau entre les deux compartiments appelée pression osmotique et notée  $\Pi$ . Elle correspond à la pression hydrostatique engendrée par la colonne de liquide.

Si on applique une pression supérieure à la pression osmotique  $\Pi$  sur le compartiment contenant la solution concentrée, on assiste à une inversion du flux d'eau, depuis la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée. Ce phénomène correspond à l'osmose inverse.

Pour les solutions diluées, considérées comme thermodynamiquement idéales, la pression osmotique est calculée à partir de l'équation de Van't Hoff (Maurel 1998) :

$$\Pi = CRT$$

Avec  $\Pi$  : pression osmotique de la solution (Pa)

$C$  : concentration de la solution ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$R$  : constante des gaz parfait ( $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K)

### 1.5.1.2. Transfert de matière par solubilisation-diffusion

Pour les sels et autres séparations de composés inorganiques, le modèle simple de solubilisation-diffusion est le plus couramment utilisé et décrit la rétention des composés et les densités de flux (Maurel 1998).

Ce modèle considère que l'équilibre thermodynamique est quasi-instantané et que l'opération s'effectue à l'état stationnaire. La membrane est supposée homogène et non poreuse.

Selon ce modèle, le solvant et les solutés formant la solution à traiter se dissolvent partiellement dans la membrane selon des lois de distribution et d'équilibre. Puis, ils diffusent indépendamment à travers la membrane seulement en fonction de leur gradient de potentiel chimique respectif. Ces gradients résultent des différences de concentration et de pression de part et d'autre de la membrane. (Londsdale et al. 1965).

Le transfert de matière peut cependant être altéré par la polarisation de concentration. De plus ce modèle n'est pas toujours adapté dans le cas de la séparation de composés organiques pouvant interagir avec la membrane.

## 1.5.2. Membranes d'osmose inverse

L'osmose inverse met en œuvre des membranes semi-perméables denses non-poreuses qui permettent, lorsqu'elles sont placées entre deux phases fluides, le passage sélectif d'eau d'une phase vers l'autre.

### 1.5.2.1. Structure et composition

Le procédé d'osmose inverse s'est développé grâce à l'amélioration des matériaux organiques constituant la membrane. Les premières membranes d'osmose inverse étaient constituées d'acétate de cellulose, limitées en température et en pH, et ont depuis évolué avec l'utilisation de polymères synthétiques.

Les membranes composites sont constituées de plusieurs couches de différentes épaisseurs, constituées de matériaux différents (Figure 1-8) :

- La base (d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ ), en polyester de type textile tissé, est inerte et assure la résistance physique du film. Elle est trop grossière pour permettre le dépôt en couche mince de la partie active.
- Le support en polysulfone (d'environ 50  $\mu\text{m}$ ), assure la résistance mécanique de l'ensemble de la membrane. Il correspond à une membrane d'ultrafiltration aux pores plus fins, calibrés. C'est sur ce support qu'est polymérisée la couche active.
- La couche active superficielle (de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ ), appelée « peau », est déposée sur le support. Les polymères les plus employés pour sa fabrication sont les polyamides aromatiques. C'est cette peau qui, par sa composition, sa réticulation et son traitement de surface (différents selon les fabricants) confère à la membrane son caractère sélectif.

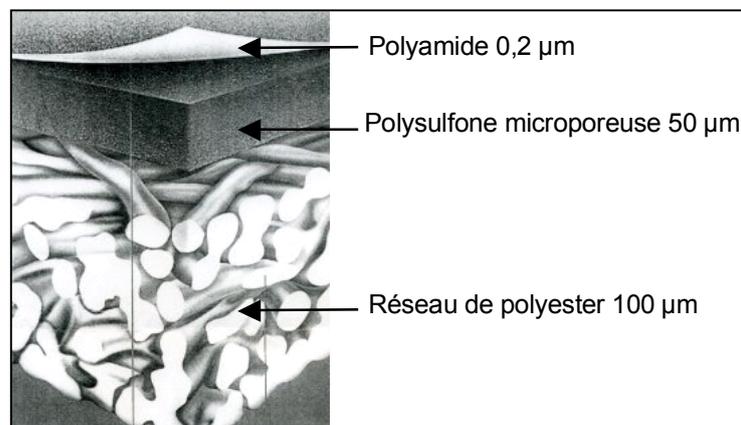


Figure 1-8 : Structure des membranes en polyamide thin-film (d'après Maurel 2006)

Du fait de leur nature organique, les membranes doivent être utilisées dans des conditions chimiques et thermiques bien définies. Leur résistance chimique est limitée en fonctionnement à une gamme de pH généralement comprise entre 2 et 11 sous peine d'hydrolyser les liaisons amides. Les agents de désinfection chlorés sont déconseillés car ils conduisent à une halogénéation des noyaux aromatiques porteurs de fonctions amines. Cette réaction provoque une augmentation du flux et une diminution de la rétention en sels (Chaufer et al. 1998).

De plus, les températures maximales de fonctionnement sont de l'ordre de 50°C (Chaufer et al. 1998). Les fabricants de membrane recommandent également des gammes de température et de pH compatibles.

### 1.5.2.2. Modules membranaires

Les membranes sont très rarement utilisées sous leur forme brute, c'est-à-dire, sous forme de feuillets de polymères. Ces feuillets de membrane sont intégrés dans des modules membranaires qui leur tiennent lieu de support mécanique. Ils sont conçus de manière à ce que la filtration tangentielle soit effective, tout en supportant les pressions appliquées et en minimisant la perte de charge et la polarisation de concentration. De plus, ils doivent être compacts, faciles à installer, à nettoyer et avoir un coût le moins élevé possible.

Les modules utilisés dans les procédés membranaires sont de type plans, tubulaires, spiralés ou à fibres creuses. Pour l'osmose inverse sont majoritairement employés des modules spiralés, présentant l'avantage d'être compacts et peu chers, avec de faibles volumes morts et d'une faible consommation énergétique (Liou 1998). Les modules spiralés se présentent sous une forme cylindrique, dont l'enveloppe (carter) contient les feuillets de membrane. Le principe de fonctionnement est illustré par les Figure 1-9 et Figure 1-10.

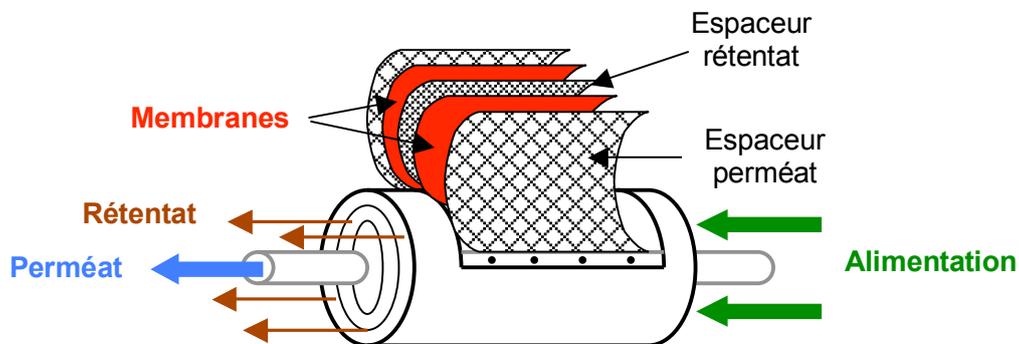


Figure 1-9 : Schéma de fonctionnement d'un module spirale

Les feuillets de membranes sont enroulés par paires sur un tube central destiné à collecter le perméat drainé par un matériau poreux (espaceur perméat). La solution à traiter circule parallèlement au tube central dans les espaces aménagés entre les deux faces actives des membranes par les espaceurs rétentat. Un espaceur perméat est placé entre deux feuillets de membrane. L'empilement ainsi réalisé est scellé sur trois de ses bords. Le dernier restant ouvert est scellé au tube collecteur de perméat.

Les espaceurs perméat permettent le drainage du perméat vers le tube collecteur central. Plusieurs empilements de ce genre sont ainsi fixés au tube collecteur de perméat, séparés les uns des autres par des espaceurs rétentat dans lequel circule le fluide à traiter.

Les espaceurs permettent de créer un espace permettant la circulation tangentielle du liquide du côté alimentation, et de promouvoir les turbulences dans cet écoulement.

Ces modules se présentent selon différents diamètres (2,5, 4 ou 8 pouces, soit 6,3, 10,1 et 20,3 cm) et longueurs (14 ou 40 pouces soit 35,6 ou 101 cm).

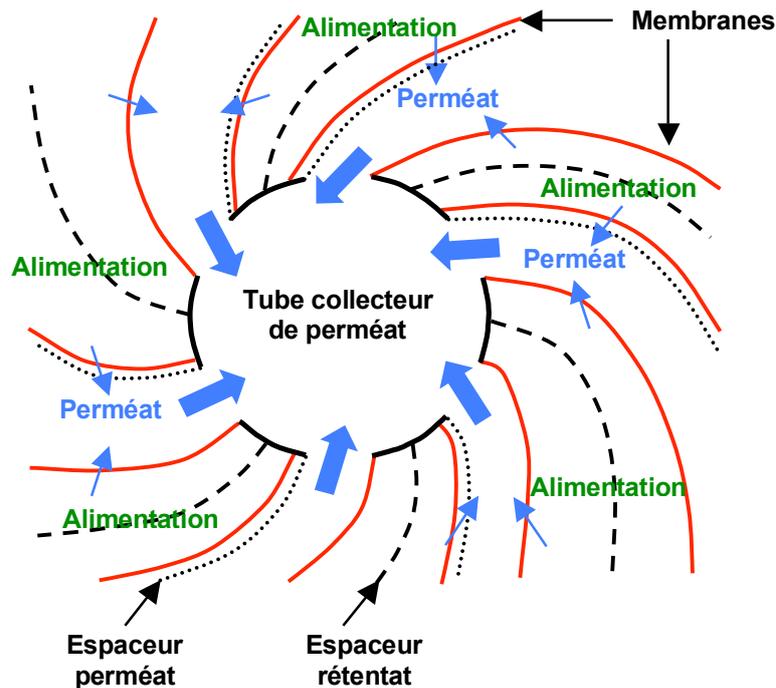


Figure 1-10 : Schéma de fonctionnement d'un module spiralé – Vue en coupe

### 1.5.3. Caractéristiques de l'osmose inverse

Le schéma de principe d'une filtration membranaire est représenté sur la Figure 1-11, illustrant un module membranaire et ses trois compartiments (solution d'alimentation, perméat et rétentat) caractérisés par leur concentration  $C$ , leur débit  $Q$  et leur pression  $P$ .

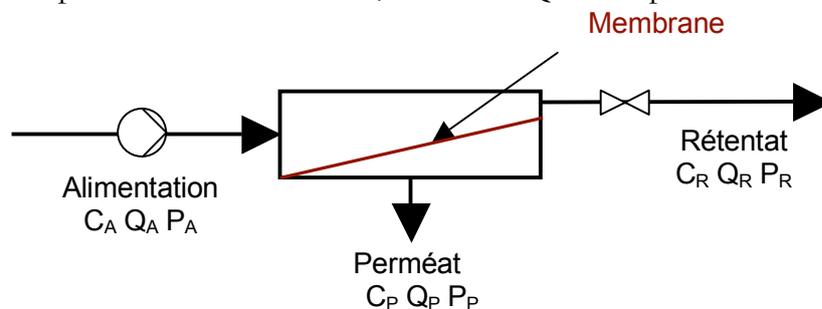


Figure 1-11 : Schéma de principe de la mise en œuvre de l'osmose inverse

Une pompe assure la mise sous pression de l'alimentation et la circulation le long de la membrane. Une vanne est placée sur le circuit de rétentat pour maintenir la pression à l'intérieur du module.

Les performances du procédé sont évaluées par plusieurs paramètres reflétant la capacité de la membrane à produire du perméat et sa capacité à retenir les composés d'une manière sélective.

#### 1.5.3.1. Perméabilité à l'eau

##### Densité de flux de perméat

La vitesse de perméation ou la densité de flux de perméat ( $m \cdot s^{-1}$  ou plus communément  $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) représente la productivité de perméat par rapport à la surface de membrane mise en œuvre. La densité de flux de perméat  $J_P$  est le rapport du débit de perméat  $Q_P$  par unité de surface membranaire  $S_m$  :

$$J_p = \frac{Q_p}{S_m} \quad 1-5$$

### Perméabilité

La densité de flux de perméat étant proportionnelle à la pression appliquée (force motrice), on calcule la perméabilité à l'eau  $K_w$  (communément  $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ ). Elle représente le flux de perméat  $J_p$  transférable par la membrane par rapport à la pression transmembranaire efficace  $P_{tm}-\Delta\Pi$  appliquée :

$$K_w = \frac{J_p}{(P_{tm} - \Delta\Pi)} \quad 1-6$$

$\Delta\Pi$  représente la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. La pression transmembranaire, notée  $P_{tm}$ , représente la différence de pression s'exerçant de part et d'autre de la membrane. Le calcul de la pression transmembranaire s'effectue en tenant compte de la moyenne des pressions d'alimentation  $P_A$  (pression en entrée) et de rétentat  $P_R$  (pression en sortie), de laquelle on soustrait la pression du perméat  $P_p$

$$P_{tm} = \frac{P_A + P_R}{2} - P_p \quad 1-7$$

### Taux de conversion

Le taux de conversion  $Y$  (en %) permet d'évaluer le rendement de perméat produit par rapport à la solution d'alimentation traitée. Couramment utilisé dans le traitement de l'eau pour des systèmes d'osmose inverse sans recirculation du rétentat, il peut être calculé au niveau d'un module, ou de plusieurs modules montés en série. Il n'est pas applicable sous cette forme dans le cas d'une recirculation.

$$Y = 100 \frac{Q_p}{Q_A} \quad 1-8$$

#### **1.5.3.2. Taux de rétention**

Le taux de rétention  $Tr$  (%) reflète la capacité de rétention des solutés et la sélectivité de la membrane.

$$Tr = 100 \left( 1 - \frac{C_p}{C_{Réf}} \right) \quad 1-9$$

Il peut être calculé avec  $C_{Réf} = C_A$  (Boussahel et al. 2002 ; Yoon et Lueptow 2005) ou  $C_R$  (Lipp et al. 1994 ; Jung et al. 2007). Cependant la donnée la plus représentative pour estimer la rétention tout le long du module membranaire est la moyenne des concentrations d'alimentation du module  $C_A$  et en sortie de module  $C_R$ .

### **1.5.4. Facteurs influençant l'efficacité de l'osmose inverse**

#### **1.5.4.1. Polarisation de concentration**

En filtration tangentielle, du fait de la sélectivité des membranes, les composés retenus s'accumulent progressivement auprès de la surface de la membrane sous l'effet du flux de convection normal à la membrane. Il s'établit alors un gradient de concentration dans la zone

interfaciale entre la veine liquide et la membrane (couche limite ou couche de polarisation). Ce phénomène correspond à la polarisation de concentration. Ainsi la concentration en soluté dans le liquide près de la membrane  $C_M$  est supérieure à celle de la solution d'alimentation  $C_A$  (Figure 1-12) engendrant un flux de diffusion de retour vers la veine liquide.

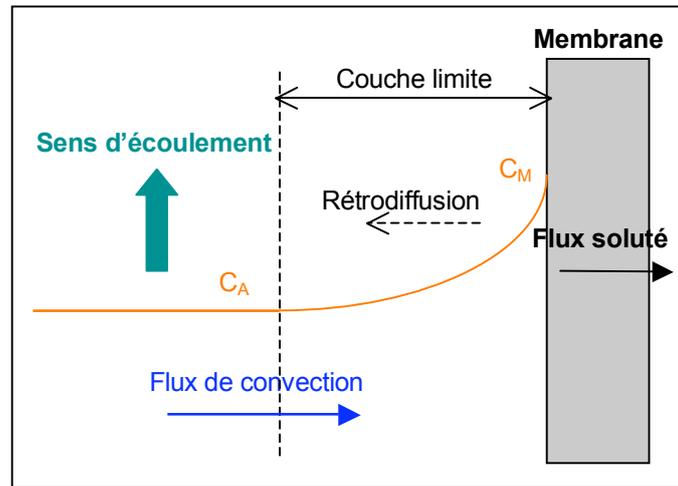


Figure 1-12 : Phénomène de polarisation de concentration

Le modèle le plus répandu (théorie du film) suppose qu'avec la perméation du solvant, la concentration d'une espèce près de la membrane augmente jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration dans la couche limite (rétrodiffusion).

L'écoulement tangentiel par rapport à la membrane permet de limiter cet effet, en diminuant l'épaisseur de la couche limite. La polarisation de concentration favorise également le colmatage par formation d'une couche de gel ou par adsorption de composés organiques (Sablani et al. 2001, Al-Wazzan et al. 2003). Le colmatage peut être accentué aux fortes pressions et/ou fortes densités de flux, l'accumulation d'espèces près de la membrane étant alors plus importante.

#### 1.5.4.2. Molécules chargées

Le modèle de solubilisation-diffusion ne prend pas en compte la charge des solutés.

Le modèle d'équilibre de Donnan suppose qu'il s'établit un équilibre dynamique lorsqu'une membrane chargée est placée au contact d'une solution ionique. Le contre-ion de la solution, de charge opposée à celle de la membrane, est présent dans la membrane à une concentration plus élevée que le co-ion. Cela crée un potentiel de Donnan qui empêche l'échange diffusif des ions entre la solution et la membrane. Lorsqu'une force motrice de pression est appliquée sur la membrane pour obliger l'eau à perméer, l'effet du potentiel de Donnan est de repousser le co-ion de la membrane. Comme l'électroneutralité doit être maintenue dans la solution, le contre-ion est aussi retenu, d'où une forte rétention de toutes les molécules chargées.

Les molécules ionisables sont en général mieux retenues sous leur forme ionisée (Berg et al. 1997, Ozaki et Li 2002). Cet effet est d'autant plus marqué que la molécule est petite car sa densité de charge est alors plus élevée.

#### 1.5.4.3. Interactions solutés-membranes

La couche active de la membrane étant composée principalement de polyamide réticulé, les fonctions acides carboxyliques  $-\text{COOH}$  et amines  $-\text{NH}_2$  restées libres peuvent interagir avec les solutés. En effet, ces groupements peuvent s'ioniser en carboxylate et ammonium. Des

interactions électrostatiques peuvent alors se produire avec les solutés ionisés. De plus des interactions de type Van der Waals entre solutés non ionisés et les doublets d'électrons libres des atomes d'azote et d'oxygène des groupements amides et des fonctions carboxyliques et amines non ionisées de la membrane peuvent aussi se produire. Les noyaux aromatiques du polyamide peuvent également induire des interactions  $\pi$ - $\pi$  avec le nuage électronique d'un soluté aromatique.

### **Charge des membranes**

A pH élevé, la membrane est chargée négativement du fait de la dissociation des groupements carboxyliques et à pH faible elle est chargée positivement du fait de l'ionisation des groupements amines (Ozaki et Li 2002). Généralement on utilise les membranes à un pH tel qu'elles présentent une charge négative (Norberg et al. 2007) qui permet de minimiser l'adsorption des composés colmatants chargés négativement et d'augmenter la rétention des sels ionisés dans l'eau. Elle est principalement due aux groupements carboxyliques, déprotonés à pH neutre.

On observe des différences de charge notables selon les membranes, comme l'a montré Sagne (2008) entre trois membranes thin-film polyamide. Elle est influencée par la réticulation ainsi que par les traitements de revêtement, par exemple par des dérivés d'alcool polyvinylique. Un taux de réticulation plus élevé rend la membrane plus positive à pH acide, décalant son pH d'ionisation ( $pH_i$ ) vers une valeur de 5 (Tang et al. 2006).

Le pH des solutions traitées agit à la fois sur la charge de la membrane et sur celle des composés organiques ionisables. Dans le cas des acides carboxyliques sous leur forme carboxylates  $RCOO^-$  ( $pH > pK_a$ ), leur taux de rétention augmente avec le pH car la membrane présente une charge de plus en plus négative (Bellona et Drewes 2005). Leur taux de rétention augmente alors à cause des répulsions électrostatiques se produisant entre les carboxylates et les charges à la surface de la membrane.

### **Adsorption sur membrane**

Des phénomènes d'adsorption sur la surface de la membrane peuvent se produire et modifier ses propriétés. La plupart des membranes d'osmose inverse sont hydrophiles (Norberg et al. 2007). Le caractère hydrophobe ou hydrophile des solutés joue donc un rôle sur leur rétention.

La conséquence de l'adsorption de composés neutres hydrophobes sur la membrane peut être irréversible. Van der Bruggen et Vandecasteele (2002) rapportent que les composés polaires de taille similaire à celle des pores causent la plus forte perte de densité de flux car ils bloquent les chemins empruntés habituellement par l'eau. Différents types d'adsorption ont été observés en fonction des composés (solutés hydrophobes et/ou aromatiques) et leur concentration (Sagne 2008). Ils suivent pour les solutés aromatiques testés des formes de type saturantes (équilibre de Langmuir).

### **Porosité de la membrane**

Les membranes denses d'osmose inverse ne sont pas poreuses au sens strict. Le pore d'une membrane d'OI correspond à l'espace vide dans le polymère dans lequel circule le fluide grâce à la pression appliquée. Ces "pores", ou défauts de densité, sont des vides de moins de 0,5 nm de diamètre. Ces pores peuvent accueillir de petites molécules (faible encombrement stérique) qui au cours de leur transport à travers ce pore interagissent fortement avec ses parois (Kosutic et al. 2000). Dytneriskii et al (1972), Glueckauf (1967-1970) et Bean (1969) associent la séparation des ions à leur rayon ionique, leur état d'oxydation, leur concentration dans la solution de départ, ainsi qu'à la taille moyenne de pore dans la surface de la membrane.

Les ions sont entourés d'une sphère de solvation plus importante que les molécules neutres, ce qui accentue leur encombrement stérique (Liew et al. 1995) et donc leur rétention.

#### **1.5.4.4. Conditions opératoires**

Les paramètres opératoires influent fortement sur les performances du procédé et peuvent également avoir des effets antagonistes.

##### **Pression**

La pression de fonctionnement ( $P_{tm}$ ) doit avant tout être supérieure à la différence de pression osmotique. Ainsi, plus la pression efficace ( $P_{tm} - \Delta\Pi$ ) est élevée, plus le flux de perméat est important (Padilla et Tavani 1999 ; Galambos et al. 2004 ; Lin et Yang 2004).

De même, le taux de rétention augmente lorsque la pression augmente (Sridhar et al. 2002 ; Lin et Yang 2004). Sridhar et al. (2002) expliquent cette augmentation de la manière suivante : lorsque la pression transmembranaire augmente, le flux de solvant augmente proportionnellement tandis que le flux de solutés augmente moins rapidement. La concentration en soluté dans le perméat s'en trouve diminuée par effet de dilution et par conséquent le taux de rétention augmenté.

##### **Température**

Sourirajan (Sourirajan 1970) signale déjà dans son étude sur les membranes d'acétate de cellulose qu'une augmentation de la température d'alimentation d'une solution organique peut diminuer la viscosité des solutions et de cette façon augmenter le flux de perméat obtenu. L'augmentation de la température engendre une diminution de la viscosité des solutions, et par conséquent une augmentation de la densité de flux de perméat (Bilstad 1995), d'environ 3% par degré Celsius (Maurel 1998). Le taux de rétention diminue avec l'augmentation de la température : la diffusivité de l'eau et des solutés augmente avec la température (Girard et Fukumoto 2000).

##### **Débit d'alimentation**

L'augmentation du débit d'alimentation engendre une augmentation de la vitesse de circulation le long de la membrane. Plus elle est élevée, plus les phénomènes de turbulence sont favorisés et plus l'épaisseur de la couche de polarisation de concentration diminue (Cornelissen et al. 2001). La concentration aux abords de la membrane et le colmatage sont alors moins importants, et la diminution de densité de flux de perméat au cours du temps aussi.

##### **Concentration en soluté**

Lorsque la concentration de l'alimentation augmente, elle provoque la hausse de la pression osmotique de la solution, et de ce fait, fait diminuer la pression efficace appliquée. Par conséquent la densité de flux qui est proportionnelle à la pression efficace diminue également (Bilstad 1995, Allègre et al. 2004). De plus, l'augmentation de concentration peut accentuer la polarisation, le colmatage par gélification ou la précipitation des solutés (Al-Wazzan et al. 2003). En mode continu, la concentration du soluté le long de la membrane correspond à une hausse du taux de conversion. Plus le taux de conversion est élevé, plus le flux diminue (Kim et al. 2005) car la pression osmotique côté rétentat et le colmatage augmentent aussi. Lorsque le taux de rétention  $T_r$  est constant, la hausse du taux de conversion entraîne une augmentation des teneurs du perméat.

Les paramètres de fonctionnement ayant le plus d'influence sur le flux de perméat sont par ordre d'importance : la pression, la température, le débit d'alimentation et la concentration (Girardet Fukumoto 2000).

### **1.5.5. Mise en œuvre de l'osmose inverse**

La mise en œuvre du procédé d'osmose inverse est présentée dans le cadre d'une unité de traitement, dont le but est la purification de la solution d'alimentation et dont le perméat est la fraction valorisée.

#### **1.5.5.1. Prétraitement**

Selon la qualité de la solution à traiter, un ou plusieurs prétraitements doivent être appliqués avant l'étape d'osmose inverse. En effet, la solution d'alimentation doit remplir des conditions de qualité contraignantes avant traitement par osmose inverse.

La solution alimentant la membrane d'osmose inverse doit être débarrassée d'espèces chimiques potentiellement entartrantes, des espèces colmatantes particulières et colloïdales, des microorganismes susceptibles de se développer (Fritzmann et al. 2007).

Pour évaluer la qualité de la solution, on peut mesurer les paramètres suivants:

- L'indice de colmatage ou SDI.
- La teneur en ions  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ , représentative de la dureté.
- La conductivité, qui est proportionnelle à la salinité.
- La teneur en sels dissous TDS.

Selon la qualité de la solution d'alimentation, une filtration, une coagulation-floculation-décantation peuvent être envisagées, ainsi qu'un conditionnement chimique par ajustement du pH ou ajout d'agents inhibiteurs de précipitation (Wilf 2005).

Généralement, les installations sont au minimum précédées d'une unité de filtration de type micro ou ultra filtration, pour éliminer toute particule susceptible d'endommager les pompes "haute pression" et les membranes.

#### **1.5.5.2. Géométrie des installations**

Le procédé d'osmose inverse peut être continu ou discontinu. Dans ce dernier cas, rencontré lorsque de faibles volumes doivent être traités, le procédé d'osmose inverse est alimenté par une cuve et le rétentat peut être recyclé en totalité ou en partie dans cette cuve, donc la concentration augmente au fur et à mesure.

De nombreux agencements de modules membranaires sont possibles ; leur choix dépend du débit à traiter ainsi que de la qualité et de la quantité de perméat que l'on souhaite produire (Cf. Figure 1-13) (Anonyme 2005).

Selon le débit à traiter et le taux de conversion désiré (i.e. quantité de perméat à produire), il sera nécessaire d'utiliser un ou plusieurs modules spiralés, placés en série. Placer des modules en série permet d'augmenter le taux de conversion, en reliant le circuit rétentat du module amont au circuit alimentation du module aval et en regroupant les perméats produits par chaque module (montage en série-rejet). Généralement, 6 à 8 modules sont placés en série dans un carter. (Cf. cas A Figure 1-13).

Des modules placés en parallèle permettent de traiter l'intégralité du flux d'alimentation tout en se maintenant dans une gamme de débit d'alimentation acceptable pour le module de tête (ni trop élevé, ni trop faible). Si le taux de conversion atteint après passage dans un premier carter est insuffisant, on peut envisager de placer un second carter en série pour traiter le rétentat et ainsi de suite : on se trouve alors dans le cas d'une installation multi-étagée (Cf. cas B Figure

1-13). Afin de maintenir une hydraulique satisfaisante dans chaque étage (diminution du débit d'alimentation au fur et à mesure des étages, à cause de l'extraction du perméat), on peut envisager de diminuer le nombre de carters placés en parallèle au fur et à mesure des étages. C'est d'ailleurs cette configuration qui est le plus couramment rencontrée dans le cadre du traitement des eaux (Cf. cas C Figure 1-13.)

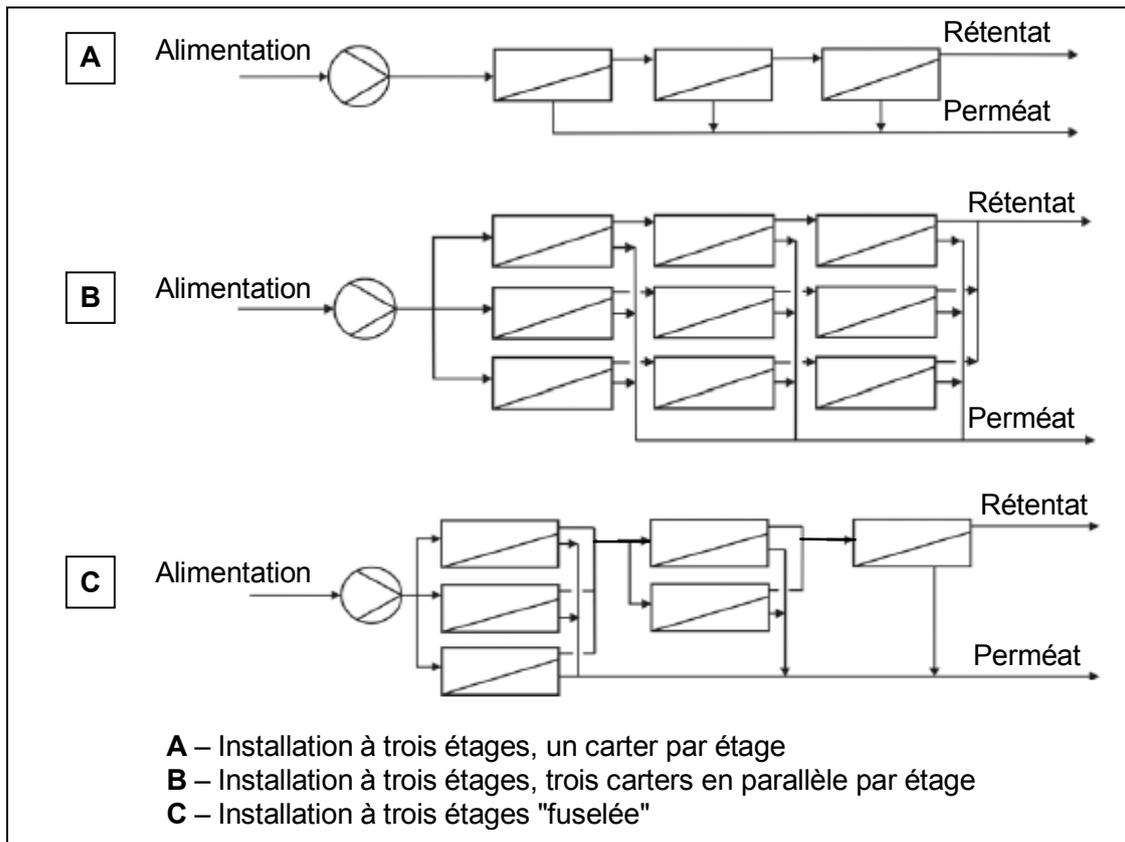


Figure 1-13 : Exemples de configuration, en série-rejet par rapport au rétentat

Un autre moyen de pallier la diminution du débit d'alimentation dans les étages est de recirculer en alimentation une fraction du rétentat issu de chaque étage. Cependant un tel recyclage peut avoir des répercussions très importantes sur la qualité des perméats produits.

On peut envisager de n'utiliser qu'une seule pompe haute pression pour l'installation. Dans ce cas, la pression appliquée diminue au fur et à mesure des étages, à cause de la perte de charge engendrée à chaque étage. Cette diminution de pression est à prendre en compte car elle provoque une diminution de la pression transmembranaire, du flux de perméat produit et donc du taux de conversion. Des pompes de reprise peuvent être placées entre chaque étage, afin de pallier la perte de pression dans l'étage amont et maintenir une pression uniforme le long de l'installation. Cependant, un tel choix conduit à l'augmentation des dépenses énergétiques.

### 1.5.5.3. Conditions opératoires

Au niveau industriel, les modules employés sont majoritairement spirales de tailles 4040 ou 8040, présentant des surfaces membranaires de 7 à 37 m<sup>2</sup>.

Les conditions opératoires sont très largement influencées par la qualité de la solution alimentant l'osmose inverse. En fonction de son indice de colmatage, de sa salinité et de sa teneur en matière organique totale (COT), la densité de flux optimale est différente, pouvant varier de 11 à 36 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> (Anonyme 2005).

La densité de flux de perméat est imposée à la fois par le débit d'alimentation ainsi que par la pression transmembranaire appliquée. La gamme de pression utilisée est très large, de 9 à 60 bar, fortement influencée par la pression osmotique de l'alimentation.

Le taux de conversion peut être très variable, dépendant surtout de la configuration de l'installation (mono, multi-étagée) et de la surface membranaire mise en œuvre. Concernant le colmatage, il est plus intéressant de travailler à bas taux de conversion. En revanche, un taux de conversion élevé est favorable au rapport consommation énergétique par volume produit, qui est inversement proportionnel à ce paramètre (Maurel 1998).

Du fait de la sensibilité des membranes à la chaleur, la gamme de température est assez restreinte (15 à 35°C). Le pH est parfois ajusté de manière à obtenir de meilleures performances.

#### 1.5.5.4. Nettoyage

L'installation d'osmose inverse est arrêtée pour subir un nettoyage en place dès que ses performances ne sont plus conformes aux performances initiales, par exemple lorsqu'on observe :

- Une diminution de la densité de flux de perméat, de 5 à 20%.
- Une augmentation de la perte de charge entre l'entrée et la sortie d'un carter.

Ce nettoyage, chimique, peut être effectué avec des solutions acides (acide citrique, nitrique) efficaces pour la dissolution des sels, et des solutions basiques (soude, potasse) efficaces pour l'élimination du colmatage organique.

## 1.6. Procédés de traitement par résines

### 1.6.1. Principe

#### 1.6.1.1. Échange d'ions

Un échangeur d'ions est constitué d'un squelette insoluble sur lequel est greffé un groupement chargé immobile équilibré électriquement par un ion de charge opposée, mobile et échangeable, appelé contre-ion.

Le co-ion fixe et le contre-ion mobile sont liés par des interactions électrostatiques, dues à leurs charges. Cet échange a la propriété d'être réversible.

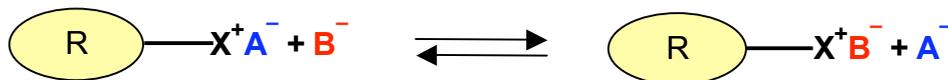


Figure 1-14 : Représentation de l'échange d'ions où R représente la résine, A<sup>-</sup> et B<sup>-</sup> sont les contre-ions échangés et X<sup>+</sup> le co-ion immobile (cas d'un échange d'anions).

#### 1.6.1.2. Adsorption

L'adsorption physique est la fixation réversible d'une molécule d'un fluide (adsorbat) sur la surface d'un solide insoluble (adsorbant).

La surface représente les surfaces externes et internes du solide, engendrées par un réseau de pores à l'intérieur du solide

Dans le cas de l'adsorption physique (pas de réaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant), la fixation se fait par des interactions de faible énergie de type van der Waals (entre des molécules formant des dipôles permanents ou induits), des interactions acido-basiques au sens de Lewis (entre un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons), des liaisons hydrogène (entre une

entité donneuse d'hydrogène et une entité acceptrice d'hydrogène) ou des interactions  $\pi$ - $\pi$  (interactions type Van der Waals, entre les électrons  $\pi$  des noyaux aromatiques).

## 1.6.2. Structure des supports et caractéristiques

### 1.6.2.1. Echangeurs d'ions

#### Squelette

Le support sur lequel est greffé le groupement échangeur peut être un solide ou un liquide.

Il existe des échangeurs minéraux naturels, mais la majorité des échangeurs d'ions utilisés aujourd'hui sont fabriqués à partir de polymères synthétiques, polystyrène et polyacrylique.

Ils sont constitués à partir de la polymérisation du styrène, ou de l'acrylate de méthyle, avec ajout de divinylbenzène DVB afin de créer des ponts de réticulation et de rendre le polymère insoluble. La réticulation apporte de la rigidité à la matrice de polymère, donc ses propriétés mécaniques. Le pourcentage de DVB introduit est généralement de 5 à 15%. Un fort taux de réticulation améliore la résistance mécanique aux contraintes physiques.

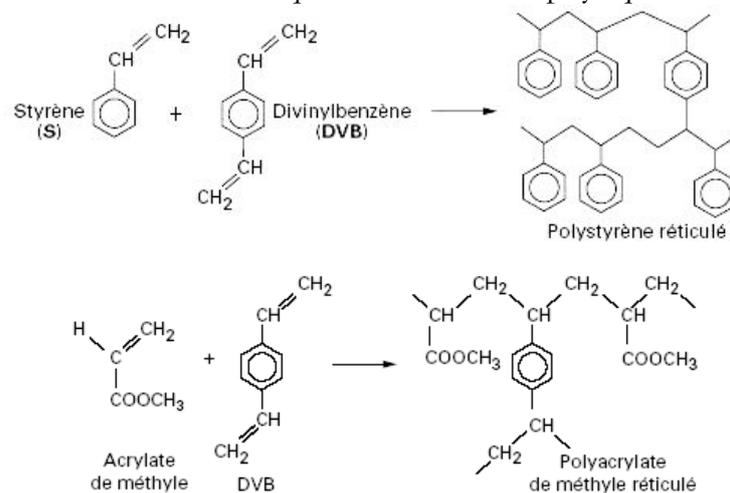


Figure 1-15 : Formation des matrices polymères des échangeurs d'ions

#### Groupements échangeurs

Les groupements fonctionnels sont greffés sur le polymère réticulé. Ce sont eux qui amènent les propriétés d'échange sélectives aux résines. On distingue deux catégories d'échangeurs:

- Les échangeurs cationiques, également appelés échangeurs acides, chargés négativement, qui permettent l'échange de cations.
- Les échangeurs anioniques, ou échangeurs basiques, chargés positivement, qui permettent l'échange d'anions.

L'ensemble co-ion/contre-ion confère à la résine un comportement d'électrolyte. De même qu'il existe des électrolytes forts et faibles, il existe des échangeurs forts fortement dissociés, et des échangeurs faibles, partiellement dissociés.

Dans le cas des échangeurs cationiques forts, le groupement fonctionnel greffé est un sulfonate  $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ , qui est un groupement acide fort.

Pour les échangeurs cationiques faibles, le groupement échangeur greffé est un acide carboxylique  $-\text{COOH}$ . Ces échangeurs ne s'ionisent en ions carboxylates  $-\text{COO}^-$  qu'à partir

d'une valeur de pH supérieure au pKa de l'acide. Le nombre de groupements carboxyliques ionisés sera d'autant plus important que le pH sera supérieur au pKa.

Dans le cas des échangeurs anioniques de type polystyrénique réticulé, il faut une étape supplémentaire de traitement par chlorométhyl-méthyl-éther, avant le greffage des groupements fonctionnels anioniques.

Les groupements basiques forts sont des groupements ammonium quaternaire  $\text{—NR}_3^+\text{OH}^-$ . Les groupements basiques faibles sont constitués d'amines primaire  $\text{—NH}_2$ , secondaire  $\text{—NHR}$  ou tertiaire  $\text{—NR}_2$ , qui s'ionisent dès que le pH est inférieur au pKa correspondant.

### **Porosité**

On peut distinguer deux catégories de résines: de type gel et de type macroporeux ou macroréticulé. Leur structure de base est identique: c'est une structure macromoléculaire qui est obtenue dans les deux cas lors de la polymérisation. C'est la porosité qui les différencie.

Les résines de type gel ont une porosité naturelle issue de la polymérisation et limitée aux distances intermoléculaires. C'est une structure de type microporeux.

Les résines de type macroporeux, en plus de leur porosité naturelle, présentent une porosité artificielle obtenue par l'addition d'un agent porogène. Ainsi est créé dans la matrice un réseau de canaux de grande taille appelés macropores. Ces produits présentent une meilleure capacité d'adsorption et de désorption des matières organiques.

### **Capacité d'échange**

La capacité d'échange des résines représente le nombre de sites actifs où les ions vont pouvoir s'échanger. On l'exprime en équivalents (qui correspondent à une mole de charges) par unité de volume ou de masse. Chaque groupement échangeur fixé sur la résine compte pour un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé.

L'environnement des billes de résine peut influencer sur la capacité. Si les groupements fonctionnels des résines fortes sont toujours ionisés (la capacité reste constante), on observe en revanche une variation de la capacité des résines faibles, en fonction du pH.

### **Gonflement de la résine par sorption de solvant**

La sorption du solvant dans la bille de résine est une condition obligatoire pour que l'échange soit possible. Elle permet au niveau moléculaire de dissocier le contre-ion mobile par solvation du groupement échangeur fort. Elle est analogue au phénomène d'osmose et permet d'équilibrer les pressions osmotiques entre le solvant et la résine échangeuse par transfert du solvant à l'interface résine/solution.

La manifestation visible de la pénétration du solvant dans la résine est son gonflement. Le gonflement, correspondant à la dilatation de la résine, facilite la migration des espèces et par conséquent la cinétique de diffusion interne. Ce phénomène peut atteindre localement plusieurs dizaines de bars. Il exerce une tension très forte sur les grains et peut entraîner leur cassure.

Les résines macroporeuses et/ou fortement réticulées sont moins soumises au gonflement, du fait de la rigidité de leur structure et de l'existence de pores fixes facilitant la sorption.

Les facteurs favorisant la sorption, et par conséquent le gonflement de la résine, sont une forte polarité du solvant, une résine de faible taux de réticulation, fortement dissociée et de capacité élevée: plus la capacité de la résine est élevée, plus il y a d'ions solvatés donc plus la résine gonfle.

La nature des contre ions influe également sur le gonflement de la résine, en fonction de leur valence. Les ions de faible valence sont plus solvatés et présentent une taille plus importante. Lors d'échange d'ions de valences différentes, le volume des grains peut varier de manière importante par gonflement ou contraction.

### 1.6.2.2. Adsorbants

#### Différents supports

Tous les solides peuvent techniquement être considérés comme des adsorbants. Cependant seuls les solides poreux présentant une surface spécifique importante à partir de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  sont utilisés comme adsorbants.

On peut distinguer les **adsorbants d'origine naturelle** (charbon actif, silice, zéolithes, chitosan), les **adsorbants minéraux** (zéolithes) ou **synthétiques** (polymères).

Parmi tous les adsorbants existants, le **charbon actif** est le plus couramment fabriqué et utilisé industriellement. Il peut avoir pour origine différents matériaux : le bois, la tourbe, les déchets végétaux comme la lignine, les noyaux d'olive, le bois de noix de coco, le bitume.

Il peut être fabriqué par activation chimique (mélange de la matière première à de l'acide, précédant la carbonisation) ou par activation physique (oxydation de la matière organique à haute température).

Le charbon actif est composé principalement d'atomes de carbone. Il consiste en une superposition de couches de type graphite qui sont reliées par des liaisons transverses réparties aléatoirement. Ces plans sont entassés de façon non uniforme. Cela donne une structure hautement poreuse. Les plans sont enveloppés par un nuage d'électrons non appariés. Ce sont ces électrons qui permettent la formation de liaisons avec les molécules.

Les **zéolithes** sont des adsorbants minéraux, des aluminosilicates cristallins et poreux. Ils sont constitués de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , reliés entre eux, qui forment des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire. Leur structure poreuse est de ce fait complètement uniforme, sans distribution de taille. Différentes structures de zéolithes existent, selon l'arrangement des motifs élémentaires et le rapport Si/Al.

Cependant l'ion aluminium formant  $\text{AlO}_4$  comporte une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les zéolithes sont de ce fait également des échangeurs d'ions. La nature du cation, ainsi que sa position dans la zéolithe modifie fortement les capacités d'adsorption (obstruction partielle des pores du réseau cristallin).

Les **adsorbants synthétiques**, également appelés résines, sont constitués d'un squelette le plus souvent polystyrénique ou polyacrylique de la même manière que les résines échangeuses d'ions (Cf. Figure 1-15) ou d'un polymère formophénolique (Cf. Figure 1-16).

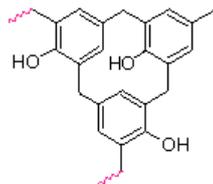


Figure 1-16 : Matrice polymère formo-phénolique.

Leurs propriétés adsorbantes proviennent d'une forte réticulation et de l'ajout d'un agent porogène qui permet la formation de canaux poreux. La résine peut être également

fonctionnalisée, ajoutant à l'adsorption des composés la rétention d'espèces chargées si des groupements échangeurs d'ions sont greffés, ou favorisant la rétention d'espèces à noyaux aromatiques par greffage de groupements phénoliques.

### **Surface spécifique**

La surface spécifique représente la surface développée d'un adsorbant poreux. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorbant est poreux et donc plus la quantité de soluté adsorbable peut être importante. La surface spécifique peut représenter de 100 à 2000 m<sup>2</sup> par g d'adsorbant. Cependant elle n'apporte pas d'information sur la taille des pores de l'adsorbant.

### **Taille de pores**

La taille des pores de l'adsorbant (de 10 à 100 000 Å) est l'une des caractéristiques les plus importantes en adsorption physique, car elle contrôle la taille des molécules pouvant accéder aux sites d'adsorption. On appelle macropores les pores de taille supérieure à 200 Å, mésopores de taille comprise entre 20 et 200 Å et micropores si inférieure à 20 Å (Kunin, 1976).

La taille des pores influe sur la sélectivité de l'adsorbant. En effet, un composé organique qui ne peut pénétrer à travers le réseau poreux du fait d'une taille trop importante, ne pourra s'adsorber que sur la surface externe de l'adsorbant, surface relativement limitée.

## **1.6.3. Interactions solutés-résines**

### **1.6.3.1. Sorption d'électrolytes forts – Exclusion de Donnan**

La sorption d'électrolytes va dépendre du type d'électrolyte, fort ou faible, qui pourra être dans ce dernier cas assimilé à un composé non-ionique.

Les électrolytes forts sont partiellement exclus de la résine sous l'effet du potentiel de Donnan dont le mécanisme est détaillé ci-après.

Soit un échangeur de cations, avec un co-ion fixe  $X^-$  et un contre-ion mobile  $A^+$  mis en contact avec une solution d'électrolyte  $Y^-B^+$ . Les cations libres  $A^+$  et  $B^+$  vont diffuser de façon à égaliser leur concentration entre la solution et la résine. De même, l'anion  $Y^-$  va diffuser de la solution vers la résine qui n'en contient pas. Cependant, l'anion  $X^-$  immobilisé sur la résine ne peut diffuser vers la solution. Il en résulte un déséquilibre des charges électriques dans les deux phases et l'apparition d'une différence de potentiel à l'interface, appelée potentiel de Donnan.

Ce potentiel s'oppose à la migration des anions  $Y^-$  qui sont exclus de la résine ; il en résulte que l'électrolyte  $B^+$  en est également exclu, d'autant plus que le potentiel de Donnan est élevé.

La différence de potentiel est d'autant plus grande que la résine a une forte capacité, qu'elle est fortement dissociée (dans le cas des résines faibles, la ddp restera faible) et que la concentration de l'électrolyte en solution est faible (gradient de concentration important).

Ce phénomène d'exclusion de Donnan permet justement de séparer les électrolytes forts des non électrolytes qui eux ne sont pas freinés dans leur pénétration dans la résine.

### **1.6.3.2. Sorption d'électrolytes faibles/composés neutres**

La sorption des composés non ioniques ou de faibles électrolytes dans la résine est favorisée par de fortes interactions avec la matrice de la résine (similarité de structure) et avec le contre-ion (formation de complexe).

De même, une faible dissociation/solvatation du groupement fonctionnel, ainsi qu'une faible capacité favorise la pénétration : si le solvant dans les pores des grains est mobilisé pour la

solvatation des groupements échangeurs, il n'y a plus assez de solvant disponible pour la dissolution du non-électrolyte, qui est alors exclu de la résine.

La sorption ainsi que la désorption des électrolytes faibles est également influencée par le pH, selon lequel ils se trouvent non dissociés ou ionisés, auquel cas ils sont soumis à l'exclusion de Donnan (Helfferich 1995).

### 1.6.3.3. Hydrophobicité de l'adsorbant

Les propriétés des adsorbants sont, lorsque ceux-ci ne sont pas fonctionnalisés avec des groupements échangeurs, totalement dépendantes des caractéristiques de leur matrice. (Kunin 1976)

Les adsorbants polystyréniques sont fortement hydrophobes, plus que les adsorbants polyacryliques. Les adsorbants formo-phénoliques présentent eux un caractère hydrophile.

L'hydrophilie ou l'hydrophobicité des adsorbants définit la sélectivité de l'adsorption. Un composé hydrophobe aura une plus grande affinité avec une phase solide hydrophobe et de ce fait sera préférentiellement adsorbé.

La solubilité d'un soluté en phase aqueuse est un bon indicateur de sa faculté à s'adsorber. Dans la mesure où elle définit l'affinité du soluté pour le solvant (eau), plus la solubilité sera élevée, plus le soluté est hydrophile, plus les forces reliant le soluté au solvant seront fortes et plus l'adsorption sera généralement faible. Dans le cas des composés organiques de série homologues, comme les acides ou alcools aliphatiques, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne linéaire rend la molécule plus hydrophobe (règle de Traube) et donc susceptible d'être plus adsorbable.

La présence de groupements fonctionnels polaires de type carboxylique, carbonyle, hydroxyle, amine... modifie également l'équilibre d'adsorption. Dans le cas des composés phénoliques et carboxyliques, les formes moléculaires sont ainsi mieux adsorbées que les formes ionisées, plus solubles dans l'eau.

La fonctionnalisation des adsorbants par greffage de groupements échangeurs améliore leur mouillabilité, grâce à la solvatation des groupements échangeurs.

### 1.6.4. Transfert de matière - cinétique

Les modèles les plus utilisés considèrent que l'échange entre la phase liquide et la phase solide (échangeur d'ion, adsorbant) est instantané (théorie de l'équilibre). Mais il existe des freins au transfert de matière de la phase fluide vers le support.

Il est admis que des processus essentiellement diffusionnels assurent le transport des solutés à l'intérieur des grains de résine et régissent la cinétique de l'échange d'ions et de l'adsorption. On néglige le temps de réaction d'échange entre les ions ou d'adsorption sur la résine, celui-ci étant très rapide vis-à-vis du transport diffusionnel.

Deux étapes sont à considérer lors du mécanisme d'échange (Cf. Figure 1-17) :

- La première est la diffusion dans la couche de liquide entourant le grain, dénommée film de Nernst ou couche limite : on parle de transfert externe.
- La seconde est la diffusion des solutés à l'intérieur des grains de résine : c'est l'étape de transfert interne.

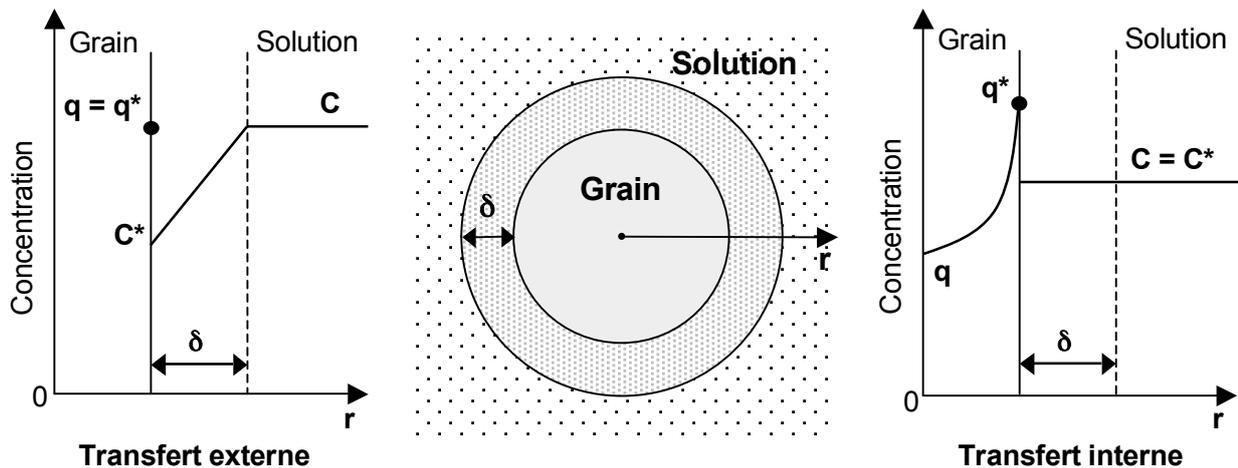


Figure 1-17 : Représentation des deux étapes de transfert

### 1.6.4.1. Transfert externe

Le transfert entre les deux phases (solution et grain) est limité car il existe, autour du grain, une couche statique de solution, dite film de Nernst, due aux forces de viscosité. Les solutés doivent diffuser à travers ce film d'une épaisseur  $\delta$ , d'environ  $10 \mu\text{m}$ . La diffusion à travers cette couche suit la loi de Fick. Cependant son épaisseur est fonction du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Une vitesse importante fait diminuer l'épaisseur de cette couche limite et facilite le transfert du cœur de la solution vers l'interface avec la surface du grain. La vitesse de diffusion est indépendante de la nature de la résine. Elle est proportionnelle à la différence de concentration en soluté.

### 1.6.4.2. Transfert interne

La progression du soluté à l'intérieur du grain se déroule avec une certaine cinétique. Si on considère le grain comme un milieu homogène, le soluté diffuse dans le grain, selon la loi de Fick. Cependant la présence du réseau poreux fait obstacle à la diffusion des solutés et ralentit ces derniers. Plus le taux de réticulation de la résine est élevé, plus les pores sont petits et nombreux, plus cet effet est accentué.

### 1.6.4.3. Limitations du transfert

Le soluté franchit les deux étapes de transfert avant d'accéder au centre du grain. Ce sera la plus lente des deux qui imposera la cinétique globale de l'échange.

Si les solutés transfèrent plus vite dans la résine qu'en solution, alors on se trouve dans le cas d'une cinétique de particule où le transfert externe est l'étape limitante. Inversement, si les solutés transfèrent plus vite dans la solution qu'à l'intérieur des grains, alors on se trouve dans le cas d'une cinétique de film où le transfert interne est l'étape limitante. C'est le cas le plus fréquent.

## 1.6.5. Dimensionnement des opérations chromatographiques

Pour une mise en œuvre industrielle, les résines échangeuses d'ions et adsorbantes sont disposées dans des colonnes.

### 1.6.5.1. Prédiction de la capacité de rétention par les isothermes d'équilibre

La rétention d'un soluté ou l'adsorption d'un composé peut être représentée par une isotherme d'équilibre. Déterminer l'équilibre thermodynamique du partage du soluté entre la phase fluide et la phase solide permet de quantifier les affinités du soluté pour l'adsorbant ou la résine échangeuse d'ions. L'isotherme d'adsorption correspond à la quantité de soluté fixé sur le solide  $q^*$  par rapport à la concentration du soluté dans la phase fluide  $C^*$ . Les isothermes peuvent être favorables ou défavorables à la fixation d'un soluté sur un solide donné (Cf. Figure 1-18).

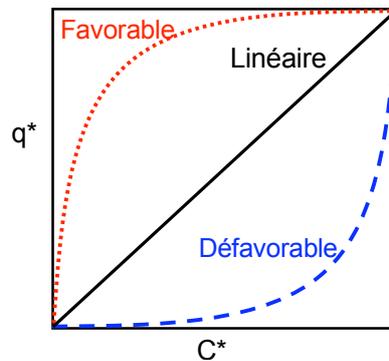


Figure 1-18 : Isotherme d'équilibre

Les trois modèles les plus utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption sont les modèles linéaire, de Langmuir et de Freundlich (Tondeur 1981).

#### Le modèle linéaire – Modèle de Henry

Ce modèle prédit, qu'à très faible concentration, la quantité de molécules adsorbées croît linéairement avec la concentration.

$$q^* = K_H C^* \quad 1-10$$

Avec  $C^*$  : concentration en soluté à l'équilibre dans la phase liquide (eq.L<sup>-1</sup>)

$q^*$  : concentration en soluté à l'équilibre dans la phase solide (eq.gr<sup>-1</sup>)

$K_H$  : constante (L.gr<sup>-1</sup>)

#### Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption ne se produit qu'en une seule couche, que les sites actifs sont tous équivalents, que chaque site actif ne peut fixer qu'une seule molécule et qu'il n'existe pas d'interactions entre les molécules fixées.

$$q^* = \frac{q_m K_L C^*}{1 + K_L C^*} \quad 1-11$$

Avec  $q_m$  : capacité maximale d'adsorption du soluté en monocouche (eq.gr<sup>-1</sup>)

$K_L$  : constante de l'équilibre d'adsorption soluté/support (L.eq<sup>-1</sup>)

Ce modèle décrit des isothermes d'adsorption qui présentent une saturation à une valeur  $q_m$ .

La pente de l'isotherme à l'origine est égale à  $q_m K_L$  et témoigne donc de l'affinité du support pour le soluté. Plus la pente est importante, plus l'équilibre est favorable à la fixation de la molécule.

Dans le cas d'une compétition entre  $n$  solutés, il est possible d'utiliser le modèle de Langmuir compétitif pour prédire la capacité d'adsorption du soluté  $i$  :

$$q_i^* = \frac{q_{mi} K_{Li} C_i^*}{1 + \sum_{i=1}^n K_{Li} C_i^*} \quad 1-12$$

Avec  $n$  : ensemble des solutés  $i$  contenus dans la solution en équilibre avec la résine  
 $C_i^*$  : concentration du soluté  $i$  à l'équilibre dans la phase liquide (eq.L<sup>-1</sup>)  
 $q_i^*$  : concentration en soluté  $i$  à l'équilibre dans la phase solide (eq.g<sup>-1</sup>)  
 $q_{mi}$  : capacité maximale d'adsorption du soluté  $i$  seul en solution (eq.g<sup>-1</sup>)  
 $K_{Li}$  : constante de l'équilibre d'adsorption du soluté  $i$  seul en solution (Leq<sup>-1</sup>)

### Le modèle de Freundlich

Ce modèle de Freundlich est souvent utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et l'adsorption sur charbon actif, bien qu'il ne représente pas clairement un phénomène physique. La concentration du soluté sur la phase solide est exprimée comme suit :

$$q^* = K_F C^{1/n_F} \quad 1-13$$

Avec  $K_F$  et  $n_F$  les constantes caractéristiques du système.

#### **1.6.5.2. Mise en œuvre en colonne**

Les procédés mettant en œuvre des résines requièrent un prétraitement adapté à chaque qualité d'eau brute et comportant, en particulier, l'élimination des matières en suspension.

### Technologie

La résine est contenue dans une colonne, récipient cylindrique fermé à axe vertical (Cf. Figure 1-19). La solution à traiter est introduite à l'aide d'un distributeur, système répartiteur plus ou moins élaboré, et récupérée par un collecteur. La résine peut être placée soit directement au contact du collecteur soit au dessus d'une couche de matériau granulaire inerte intermédiaire.

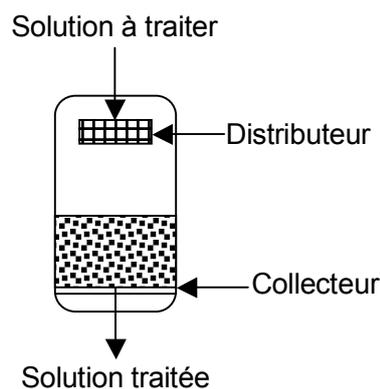


Figure 1-19 : Schéma d'une colonne

Généralement, on laisse un espace libre au dessus de la couche de résine, représentant jusqu'à 50% de l'espace total, pour permettre l'expansion de la résine en opération ou lors de détassages. La hauteur de résine est comprise entre 1 et 2 m afin d'éviter les pertes de charges trop importantes. La colonne est munie de plusieurs conduites et vannes permettant d'exécuter les diverses opérations de fixation, détassage, régénération, rinçage. (Anonyme 1989).

### Séquentiel d'un cycle

Dans le cadre de l'épuration d'une solution, le procédé est une opération cyclique, comprenant trois phases (Cf. Figure 1-20) :

- **Phase de saturation** : elle correspond à l'étape de production durant laquelle sont retenus les solutés A que l'on souhaite retenir avec la résine. L'effluent est introduit dans une colonne initialement équilibrée avec un solvant. Les couches du support traversées se mettent à l'équilibre thermodynamique avec la phase fluide au fur et à mesure qu'elle progresse le long de la colonne. La concentration du soluté A en sortie de colonne est nulle au début de l'opération. Le point de percée est atteint dès que l'on détecte le soluté A en sortie de colonne. Si la colonne est alimentée au-delà de ce point, alors la concentration en sortie de colonne augmentera jusqu'à atteindre sa concentration d'alimentation. La résine est alors saturée : les sites échangeurs sont en équilibre avec la solution d'alimentation.
- **Phase de régénération** : elle correspond à la phase de décrochage des solutés A fixés lors de la saturation. On fait percoler à travers la colonne (généralement à contre-courant par rapport au sens précédent) une solution de régénération B capable d'éluer le soluté A des sites de fixation. A l'issue de cette phase, les sites échangeurs se trouvent sous leur forme initiale.
- **Phase de rééquilibrage** : elle permet de rincer la solution de régénération B encore présente dans les espaces interstitiels du lit de support, grâce au solvant initial. L'étape de rinçage se produit généralement d'abord à débit lent puis à un débit plus rapide. A la fin du rééquilibrage, un nouveau cycle peut débuter.

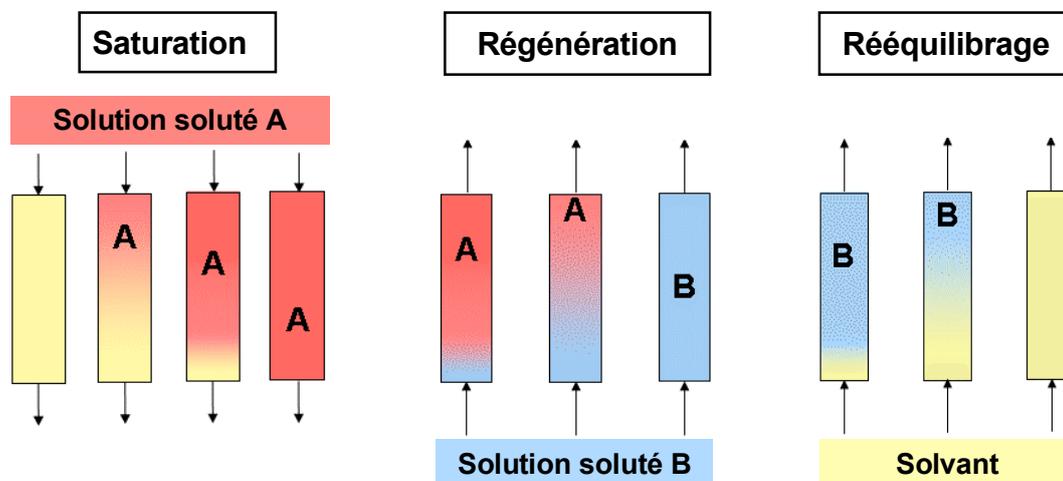


Figure 1-20 : Principe d'un cycle d'échange d'ion/adsorption

### Enchaînement de cycles

Du fait du fonctionnement cyclique de l'opération, il est nécessaire de placer plusieurs colonnes en parallèle afin de pouvoir fonctionner de manière continue. Le nombre de colonnes en série est calculé en fonction du débit à traiter et de la durée d'un cycle. Le système le plus simple comporte deux colonnes en parallèle, dont une est en phase de saturation pendant que l'autre est en phase de régénération et rinçage. (Anonyme 2007).

### 1.6.5.3. Prévision de l'efficacité du procédé

#### Courbe de percée

L'établissement de la courbe de percée (front de percée) est réalisé en suivant la concentration du soluté en sortie de colonne en fonction du volume traité (Cf. Figure 1-21). Elle permet de déterminer la capacité de rétention de la résine.

Le volume de percée  $V_{PC}$  correspond au volume d'apparition d'un soluté en sortie de colonne, et le volume stœchiométrique  $V_S$  au volume de sortie moyen du soluté.

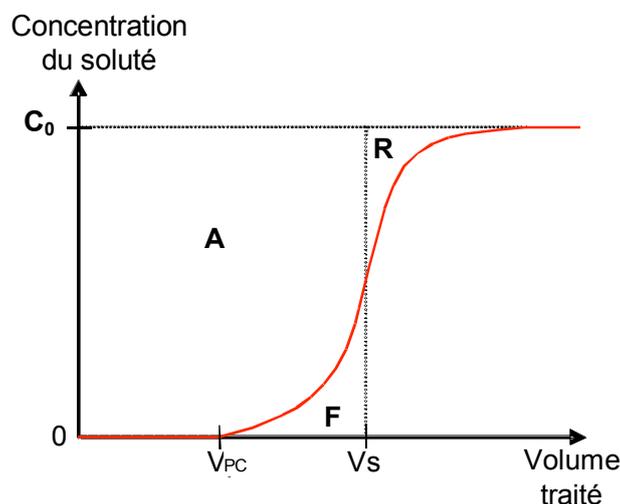


Figure 1-21 : Courbe de percée du soluté i

Ce volume est défini comme la moyenne de la distribution des volumes de sortie, entre le point de percée et le point où la concentration en sortie de colonne est égale à la concentration d'alimentation  $C_0$ . Au volume stœchiométrique, la quantité de soluté nécessaire pour saturer la colonne (capacité résiduelle notée R) est égale à la quantité de soluté non retenue jusque là (fuite notée F) :

$$F = R \quad 1-14$$

$$A + F = A + R \quad 1-15$$

$A+F$  correspond au quadrilatère délimité par  $C_0$  et  $V_S$ , et représente la quantité maximale de soluté que la résine peut retenir pour cette concentration en phase liquide ( $C_0$ ) :

$$V_S \cdot C_0 = \int_0^{C_0} V dC \quad 1-16$$

On en déduit

$$V_S = \frac{\int_0^{C_0} V dC}{C_0} \quad 1-17$$

Le volume stœchiométrique  $V_S$  permet de déterminer la capacité de rétention  $q$  (en  $\text{meq.gr}^{-1}$ ) du soluté pour une concentration initiale  $C_0$  (en  $\text{meq.L}^{-1}$ ) et pour une masse de résine  $m_R$  (en gr) mise en jeu :

$$q = \frac{V_S \cdot C_0}{m_R} \quad 1-18$$

Pour un soluté seul et si la théorie de l'équilibre est vérifiée, la capacité calculée par l'intégration de la courbe de percée correspond à la capacité à l'équilibre  $q^*$  obtenue avec l'isotherme d'équilibre (Cf. 1.6.5.1) pour une concentration  $C^*$  égale à  $C_0$ .

### **Influence de l'isotherme d'équilibre sur la forme du front de percée**

Lors de la phase de saturation, la solution contenant le soluté A alimente le lit de résine. Les premières couches de résine se mettent en équilibre avec la solution en retenant le soluté A. Au fur et à mesure que la colonne est alimentée, les couches successives en aval se mettent en équilibre progressivement. Il y a donc propagation d'une onde, ou d'un front de saturation, au sein du lit de résine.

On peut représenter graphiquement la concentration du soluté dans la colonne en fonction de la profondeur du lit (distance à l'alimentation de la colonne), à différents temps de saturation (Cf. Figure 1-22).

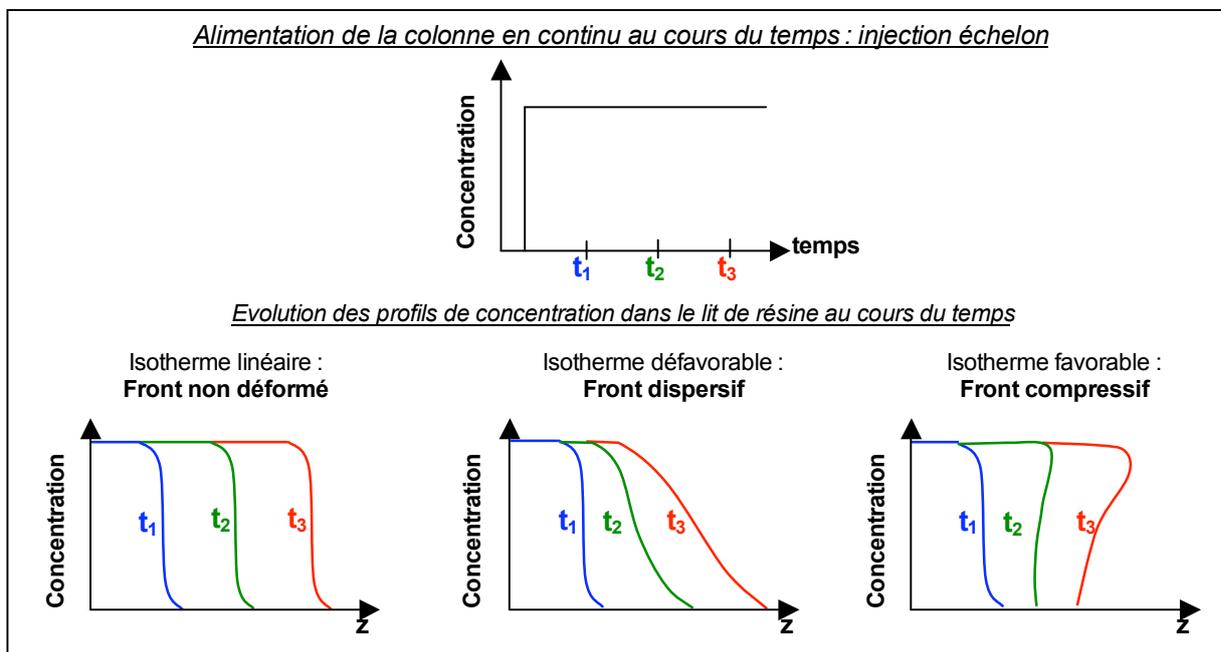


Figure 1-22 : Représentation du front de saturation le long de la colonne lors de l'alimentation en continu de la colonne

Selon l'affinité de l'échangeur d'ions avec le soluté A, le front va se propager plus ou moins vite, selon la courbure de l'isotherme (Cf. 1.6.5.1), ce qui influe sur l'étalement du profil de concentration de ce soluté au cours de sa progression dans la colonne.

D'après la théorie de l'équilibre (Bailly et Tondeur 1981, Siedel-Morgenstern 2004), la vitesse de déplacement du soluté dépend de sa concentration. Dans le cas d'une isotherme favorable, le soluté aux faibles concentrations présente une affinité plus importante pour le support et se déplace plus lentement dans la colonne: le front de propagation est compressif, et mène à une courbe de percée raide (Cf. Figure 1-23 courbe A). Inversement, dans le cas d'une isotherme défavorable, le soluté aux concentrations élevées présente une affinité plus importante qu'aux faibles concentrations: le front est alors dispersif et mène à une percée étalée (Cf. Figure 1-23 courbe C).

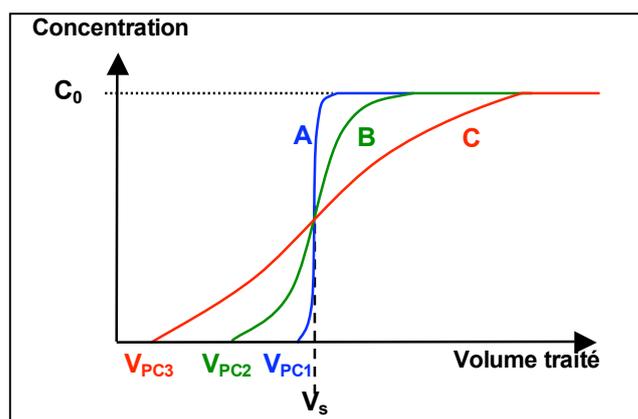


Figure 1-23 : Influence de l'isotherme sur la courbe de percée

Les effets cinétiques peuvent s'ajouter aux fronts de saturation pour modifier ou accentuer leur forme et les rendre dissymétriques.

## 1.7. Conclusions du chapitre 1 : Problématique et objectifs

Recycler les condensats dans l'étape de fermentation permettrait une économie d'eau. Cependant le procédé de fermentation est le point sensible de ce recyclage, à cause des levures et de leur mode de fermentation. Le stress environnemental peut avoir différents impacts sur la croissance des levures ainsi que sur leur activité fermentaire. Les molécules inhibitrices sont présentes pour certaines dans la matière première utilisée en distillerie (mélasse, vinasses, etc) ou se forment pour d'autres au cours des différentes opérations thermiques de transformation. On peut regrouper les molécules responsables de l'inhibition de la fermentation alcoolique en trois principales catégories, qui ne présentent pas les mêmes mécanismes d'inhibition : les acides carboxyliques, les dérivés du furane et les composés phénoliques. Huit de ces composés ont été précédemment choisis comme cibles, à cause de leur caractère inhibiteur et/ou de leur concentration dans les condensats.

Afin de rendre les condensats fermentescibles avant leur recyclage en fermentation, il faut les épurer de ces composés inhibiteurs. Cette problématique est assez proche de celle des hydrolysats cellulosiques à partir desquels on cherche à produire le bioéthanol de 2<sup>de</sup> génération. Les recherches de détoxification des condensats, c'est-à-dire d'élimination des composés inhibiteurs, portent majoritairement sur des résines, échangeuses d'ions et adsorbantes. Cependant l'intérêt de l'osmose inverse a déjà été démontré pour le traitement des condensats.

L'étude bibliographique a montré qu'aucun de ces procédés utilisé seul ne permettait une détoxification totale à cause de la diversité des composés à éliminer. Les essais de traitement par résine nécessitent le plus souvent l'utilisation de deux supports. L'osmose inverse quant à elle semble retenir de façon incomplète les plus petits acides carboxyliques. C'est pourquoi il est nécessaire d'optimiser ces procédés, ainsi que d'étudier leur couplage, afin d'augmenter leur efficacité d'élimination.

Une détoxification totale des condensats est-elle nécessaire ? Nous avons tendance à penser que oui, mais seuls les essais de fermentation menés sur les condensats diversement traités permettront de conclure avec certitude.

## **CHAPITRE 2. MATERIEL ET METHODES**

---

## Sommaire du chapitre 2

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.1. CARACTERISATION DES CONDENSATS .....</b>                                      | <b>55</b> |
| 2.1.1. QUANTIFICATION DES COMPOSES INHIBITEURS.....                                   | 56        |
| 2.1.1.1. Méthodes chromatographiques disponibles.....                                 | 57        |
| 2.1.1.2. Description de la méthode HPLC utilisée.....                                 | 59        |
| 2.1.2. CONDENSATS UTILISES.....   | 61        |
| <b>2.2. ESSAIS D'OSMOSE INVERSE .....</b>   | <b>62</b> |
| 2.2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....  | 62        |
| 2.2.1.1. Circuit hydraulique.....   | 62        |
| 2.2.1.2. Instrumentation.....   | 63        |
| 2.2.2. MEMBRANES UTILISEES.....   | 65        |
| 2.2.3. CONDUITE DES ESSAIS.....   | 65        |
| 2.2.3.1. Paramètres de fonctionnement.....  | 65        |
| 2.2.3.2. Modes de fonctionnement.....   | 67        |
| 2.2.3.3. Protocole opératoire.....  | 68        |
| 2.2.3.4. Nettoyage .....  | 68        |
| 2.2.4. EXPLOITATION DES RESULTATS / PERFORMANCES DU TRAITEMENT .....                  | 68        |
| 2.2.4.1. Densité de flux de perméat.....  | 68        |
| 2.2.4.2. Taux de rétention.....   | 69        |
| 2.2.4.3. Efficacité.....  | 69        |
| <b>2.3. ESSAIS D'ECHANGE D'IONS ET ADSORPTION .....</b>                               | <b>70</b> |
| 2.3.1. RESINES ECHANGEUSES D'IONS .....   | 70        |
| 2.3.1.1. Conditionnement des résines échangeuses d'ions.....                          | 70        |
| 2.3.1.2. Etablissement des courbes des isothermes d'équilibre de la résineretene..... | 71        |
| 2.3.2. RESINES ADSORBANTES .....  | 71        |
| 2.3.2.1. Conditionnement des résines adsorbantes.....                                 | 72        |
| 2.3.2.2. Sélection de la résine la plus adaptée.....                                  | 73        |
| 2.3.3. EXPERIENCES DE TRAITEMENT EN COLONNE.....                                      | 73        |
| 2.3.3.1. Dispositif expérimental de traitement.....                                   | 73        |
| 2.3.3.2. Protocole opératoire.....  | 74        |
| 2.3.3.3. Paramètres de la phase de saturation et exploitation des résultats.....      | 75        |
| 2.3.3.4. Paramètres de la phase de régénération et exploitation des résultats.....    | 76        |
| <b>2.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2.....</b>  | <b>78</b> |

## 2.1. Caractérisation des condensats

Les condensats traités sont issus d'une distillerie française partenaire du projet. Ils sont formés par le mélange des condensats des deux premiers effets de l'atelier de concentration de vinasses (Cf. Figure 2-1).

Il s'agit de deux évaporateurs à grimpage. La vinasse légère ( $L_0$ ) à 7,5% de MS entre dans l'unité d'évaporation à un débit de 40 t.h<sup>-1</sup>, et ressort concentrée à 30% de MS à un débit de 10 t.h<sup>-1</sup> (vinasse concentrée  $L_2$ ). La vapeur issue du 1<sup>er</sup> évaporateur ( $Vap_1$ ) alimente le 2<sup>e</sup> évaporateur. Les condensats  $Condens_1$  et  $Condens_2$  respectivement issus des évaporateurs des 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> effets, sont collectés et mélangés. Ils composent alors ce que nous appelons les "condensats d'évaporation".

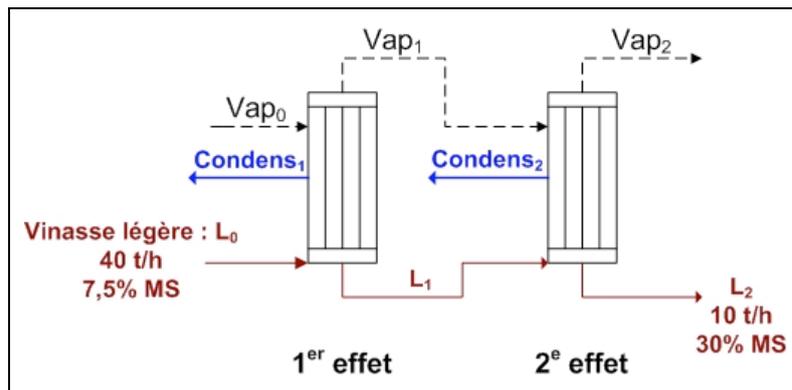


Figure 2-1 : Schéma simplifié des deux premiers effets de l'unité de concentration de vinasse légère

Il existe d'autres condensats, issus des évaporateurs suivants (3<sup>e</sup>, 4<sup>e</sup> effets), mais qui n'entrent pas dans le cadre de ces travaux, sur demande des industriels. En effet, bien qu'en quantité inférieure, ils présentent des concentrations importantes en composés organiques, et de ce fait, n'ont pas été considérés comme une source d'eau intéressante à traiter. Ils sont actuellement utilisés pour le lavage des équipements.

On a eu l'occasion de vérifier sur site si la qualité des condensats était compatible avec l'utilisation de l'osmose inverse notamment. Pour cela, on a mesuré la turbidité et le SDI.

La turbidité désigne la teneur d'un liquide en matières qui le troublent. Elle est causée par des particules en suspension qui absorbent, diffusent et/ou réfléchissent la lumière. La mesure de turbidité utilise le principe de néphélométrie. Les particules contenues dans une eau diffusent plus ou moins la lumière : la quantité de lumière mesurée est fonction de la quantité de particules présentes. La turbidité s'exprime en NTU (Unité de Turbidité Néphélométrique). L'étabnagne se fait à l'aide de solutions de formazine plus ou moins concentrées. Cette mesure demande des précautions : éviter les bulles d'air, faire des dilutions pour les fortes turbidités. Des mesures comparatives de turbidité ne doivent être effectuées que sur un même appareil. Toutes les mesures de turbidité ont été effectuées à l'aide d'un turbidimètre HACH 2100 AN avec des échantillons de condensats préalablement totalement dégazés: leur turbidité est comprise entre 0,3 et 1 NTU, ce qui est très bon résultat, compatible avec l'utilisation de l'POI (<1 NTU, Anonyme 2005).

Le SDI ou indice de colmatage permet d'évaluer le pouvoir colmatant d'une eau. Lorsqu'une eau ne contenant pas de particules solides traverse un milieu filtrant sous pression et à température

constante, le débit de passage est constant et ne dépend que de la viscosité de l'eau et de la résistance du milieu filtrant. Si l'eau contient des particules colloïdales, celles-ci vont progressivement colmater la membrane et le débit va diminuer au cours du temps.

Le principe de la mesure consiste en la détermination de l'encrassement d'une membrane de cellulose de porosité 0,45 µm après 15 min de filtration. Tout d'abord on mesure le temps que mettent 500 mL d'eau pour traverser la membrane vierge sous une pression constante de 30 psi, soit 2,07 bar. Ensuite, on laisse couler l'eau sur la membrane pendant 15 minutes (Cas du SDI<sub>15</sub>). Enfin, on mesure de nouveau le temps nécessaire à la filtration de 500 mL d'eau sur cette même membrane. Le SDI<sub>15</sub> se calcule avec la formule :

$$SDI_{15} = \frac{100}{15} \left( 1 - \frac{t_{f0}}{t_{ff}} \right) \quad 2-1$$

Avec  $t_{f0}$  : Durée de filtration au début de la manipulation

$t_{ff}$  : Durée de filtration après la durée  $t_{SDI}$  de la manipulation

L'étude du filtre après mesure du SDI peut apporter des informations supplémentaires : couleur du dépôt, particules visibles à l'œil nu, film gras...

La mesure est effectuée manuellement avec une bonbonne Advantec MFS Inc. modèle 316 L et des filtres en acétate et nitrate de cellulose de diamètre de pores 0,45 µm Millipore 0,45µm HA. Les condensats testés présentaient des valeurs de SDI<sub>15</sub> comprises entre 0,9 et 2, valeurs compatibles avec l'utilisation de l'OI (SDI < 5 au minimum, SDI < 3 recommandé, Anonyme 2005).

### 2.1.1. Quantification des composés inhibiteurs

Morin Couallier (2004) avait sélectionné neuf molécules cibles (Tableau 2-1) de par leur concentration dans les condensats et/ou leur pouvoir inhibiteur et mesuré leur concentration dans les condensats de plusieurs distilleries. Il s'agit des acides formique (Af), acétique (Aa), propanoïque (Ap), butyrique (Ab), valérique (Av) et hexanoïque (Ah), du furfural (f), du phényle-2-éthanol (Phol) et du 2,3-butanediol (Bdiol). La famille des acides carboxyliques est la plus représentée avec des molécules ayant une chaîne de 1 à 6 carbones, pouvant s'ioniser. La molécule la plus petite est l'acide formique (MM = 46 g.mol<sup>-1</sup>) et la plus grande le phényle-2-éthanol (MM = 122,16 g.mol<sup>-1</sup>).

L'acide formique est le composé inhibiteur le plus acide (pKa le plus faible 3,75) par rapport aux autres acides dont le caractère acide est similaire (pKa compris entre 4,75 et 4,88).

Le coefficient de partage octanol-eau Kow est un indicateur de l'hydrophilie/hydrophobicité des composés : positif, la molécule est hydrophobe ; négatif, la molécule est hydrophile. On parle également de molécules polaires/apolaires. Les molécules hydrophobes sont en général apolaires. On note que les acides sont d'autant plus hydrophobes que leur chaîne carbonée est longue. Parmi les composés neutres, le Phol est le plus hydrophobe.

Les principales méthodes de quantification décrites dans la bibliographie sont la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

**Tableau 2-1 : Composés inhibiteurs cibles et leur concentrations dans les condensats d'évaporation (d'après Morin Couallier 2004)**

| Abréviation | Nom                                 | N° CAS<br>Référence<br>Pureté             | MM<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) | pKa  | Kow   | Concentrations<br>dans les condensats |                     |
|-------------|-------------------------------------|---|------------------------------|------|-------|---------------------------------------|---------------------|
|             |                                     |   |                              |      |       | mg.L <sup>-1</sup>                    | meq.L <sup>-1</sup> |
| Af          | Acide formique<br>ou méthanoïque    | 64-18-6<br>Riedel-de Haën 27001<br>≥98%   | 46,03                        | 3,75 | -0,5  | 28-119                                | 0,61-2,58           |
| Aa          | Acide acétique<br>ou éthanoïque     | 64-19-7<br>Riedel-de Haën 27225<br>≥99,8% | 60,05                        | 4,75 | -0,2  | 920-2310                              | 15,3-38,4           |
| Ap          | Acide propanoïque<br>ou propionique | 79-04-4<br>Fluka 81910<br>≥99,5%          | 74,08                        | 4,87 | 0,33  | 83-207                                | 1,12-2,79           |
| Ab          | Acide butyrique<br>ou butanoïque    | 107-92-64<br>Aldrich B10,350-0<br>≥99%    | 88,10                        | 4,81 | 0,92  | 63-197                                | 0,72-2,24           |
| Av          | Acide valérique<br>ou pentanoïque   | 109-52-4<br>Aldrich 24,037-0<br>≥99%      | 102,15                       | 4,82 | 1,39  | ~11-70                                | ~0,11-0,68          |
| Ah          | Acide hexanoïque<br>ou caproïque    | 142-62-1<br>Aldrich 15,374-5<br>≥99%      | 116,2                        | 4,88 | 1,83  | traces                                | traces              |
| f           | Furfural<br>ou Furaldéhyde          | 98-01-1<br>Aldrich 18,591-4<br>99%        | 96,08                        | -    | 0,98  | ~2-29                                 | 0,02-0,30           |
| Phol        | Phényl-2-éthanol                    | 60-12-8<br>Fluka 77861<br>≥99,5%          | 122,16                       | -    | 1,55  | ~5-9                                  | ~0,04-0,07          |
| Bdiol       | 2,3-butanediol                      | 513-85-9<br>Fluka 18970<br>≥99%           | 90,12                        | -    | -0,14 | 574-760                               | 6,37-8,43           |

### 2.1.1.1. Méthodes chromatographiques disponibles

Cinq méthodes chromatographiques de quantification des composés cibles sont disponibles pour le dosage des condensats (Morin Couallier 2004, Sagne 2008). Elles ont toutes été validées selon les critères d'évaluation présentés en Annexe I. Leurs principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau 2-2. Elles autorisent toutes l'analyse directe des échantillons aqueux, sans préparation complexe préalable. Bien qu'elles permettent de quantifier les composés-cibles, ces méthodes présentent certains avantages et inconvénients.

Les méthodes CPG ont été développées en collaboration avec le LETIAM (Laboratoire d'Etudes des Techniques et Instruments d'Analyse Moléculaire, IUT d'Orsay) et utilisées sur leur site. La méthode CPG nécessite l'acidification à pH 2,5 des échantillons à analyser par de l'acide oxalique. A cause du détecteur à ionisation de flamme, l'Af ne peut pas être détecté. La méthode CPG améliorée permet d'injecter l'échantillon sans dilution pour les composés les moins concentrés (f, Phol) mais nécessite de diluer l'échantillon pour les composés les plus concentrés (Aa), d'où un double traitement des échantillons.

Tableau 2-2 : Caractéristiques globales des méthodes de quantification disponibles

| Méthode                  | CPG                                  | CPG améliorée                       | HPLC isocratique   | HPLC isocratique améliorée                                    | HPLC à gradient d'élution  |
|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|---|--|
| Colonne/Phase            | Polarité intermédiaire               | Polarité intermédiaire              | Exclusion d'ions (polystyrène DVB, groupes $-\text{SO}^3^-$ )        | Exclusion d'ions (polystyrène DVB, groupes $-\text{SO}^3^-$ ) | Phase inverse (Silice greffée)   |
| Programme de température | 50 à 170°C<br>10°C.min <sup>-1</sup> | 90°C                                | -  | -   | -  |
| Composition phase mobile | He                                   | He                                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4.10 <sup>-3</sup> M<br>(Isocratique) | 98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>2% ACN<br>(Isocratique) | 95 à 60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>5 à 40% ACN<br>(Gradient d'élution) |
| Composés dosés           | Acides (sauf Af),<br>f, Bdiol, Phol  | Acides (sauf Af),<br>f, Bdiol, Phol | Acides   | Acides, f, Bdiol, Phol  | Acides, f, Phol  |
| Détection                | Ionisation de flamme                 | Ionisation de flamme                | UV ( $\lambda=210$ nm)   | UV ( $\lambda=207$ et<br>277nm)<br>Réfractométrie             | UV ( $\lambda=207$ nm)   |
| Durée analyse            | 8,5 min                              | 5,5 min                             | 80 min   | 77 min  | 22 min   |

Les méthodes HPLC ont été développées et utilisées sur le site d'AgroParisTech Massy.

La méthode HPLC isocratique présentait l'inconvénient de ne doser que les composés cibles de type acides carboxyliques. De plus sa durée d'analyse est assez longue (80 min par échantillon). La méthode isocratique améliorée par modification de la phase fluide (mélange aqueux d'acide sulfurique et d'acétonitrile ACN) permet de diminuer la durée d'analyse. Les composés neutres (Phol, f) peuvent être dosés et l'ajout d'un détecteur réfractométrique complète la détection des composés afin de doser le Bdiol. Cependant, l'analyse reste longue (77 min) et le Bdiol, parfois mal séparé, présente une limite de détection élevée.

C'est pourquoi, une dernière méthode HPLC à gradient d'élution a été développée. La phase stationnaire utilisée est une colonne phase inverse composée de silice greffée et la phase mobile est constituée d'un gradient d'élution, mélange aqueux d'acide sulfurique et d'ACN dont la composition varie au cours de l'analyse, permettant de diminuer sa durée. Cependant l'emploi d'un gradient d'élution a mené à la suppression de la détection par réfractométrie (variation de l'indice de réfraction selon la composition de la phase mobile au cours du temps) et de ce fait le dosage du Bdiol. Elle permet de doser tous les autres composés cibles en 22 min. Bien qu'un peu moins sensible que la méthode HPLC isocratique améliorée, elle présente une très bonne sensibilité pour les composés les moins concentrés (Phol, f) et permet ainsi l'analyse des échantillons sans dilution préalable.

Bien que la méthode HPLC à gradient d'élution ne permette pas de doser le Bdiol, elle a été choisie comme méthode de routine, pour des raisons de praticité (durée d'analyse courte, matériel disponible sur site). L'analyse unique de ce composé aurait demandé des analyses complémentaires, soit sur site avec la méthode HPLC améliorée, d'une durée de 77min, soit par la méthode CPG améliorée, mais sur le site d'Orsay. Le Bdiol n'étant pas recensé dans la bibliographie comme un composé très inhibiteur (Morin Couallier 2004), son analyse a donc été abandonnée.

### 2.1.1.2. Description de la méthode HPLC utilisée

La méthode HPLC à gradient d'éluion a été développée par Sagne (2008) à partir d'une méthode décrite dans la littérature (Destandau et al. 2005). Elle met en œuvre une colonne à phase inverse, ce qui signifie que la phase stationnaire est moins polaire que la phase mobile. Ainsi les composés sont élués par hydrophobicité croissante.

#### Dispositif

La chaîne HPLC est constituée de la pompe à gradient Gilson 321, reliée à l'injecteur automatique HPLC Autosampler 465 (Biotek Kontron Instruments), qui permet l'injection de 20 µL dans la colonne BetaMax Neutral. Cette dernière est thermostatée à 50°C par un four Igloo-Cil (Cluzeau Info Labo). En sortie de colonne est relié un détecteur UV Waters 996-Photodiode Array Detector à barrettes de diodes. Les chromatogrammes obtenus sont traités par le logiciel Empower et sont exploités à la longueur d'onde de 207 nm.

La phase stationnaire de la colonne utilisée (Thermo Electron BetaMax Neutral, diam. interne 4,6 mm, longueur 150 mm) est constituée de grains de silice (diam. des particules 5 µm) sur lesquels sont greffés des groupements alkyles en C18 à haute densité. Elle sépare fortement les composés selon leur hydrophobicité.

La phase mobile est constituée d'un mélange d'acide sulfurique 5.10<sup>4</sup>M et d'acétonitrile ACN. Sa composition varie (de 5 à 40% d'ACN) durant l'analyse selon un gradient d'éluion programmé grâce à une pompe à gradient Gilson 321. L'augmentation du pourcentage d'ACN permet de diminuer la polarité de la phase mobile afin de diminuer le temps d'analyse. L'ajout d'acide sulfurique permet d'abaisser le pH de la phase mobile, pour que les acides se trouvent sous leur forme protonée RCOOH. La rétention et la séparation des acides carboxyliques sont alors uniquement liées à leur hydrophobicité. Selon le programme de gradient d'éluion, la phase mobile est composée de 5% d'ACN en début d'analyse et croît à 40% en 10 min. Puis la composition est maintenue à 40% d'ACN pendant 5 min, et rediminue à 5% en 1 min. Enfin, la colonne est rééquilibrée à 5% d'ACN pendant 5 min. La durée totale de l'analyse est alors de 21 min.

#### Caractéristiques

Les paramètres d'évaluation de la méthode HPLC utilisée (Sagne 2008) sont donnés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Caractéristiques de la méthode HPLC à gradient (Sagne 2008)

|                                   | Af               | Aa               | Ap               | Ab               | Av               | Ah               | f                | Phol             |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>LD (mol.m<sup>-3</sup>)</b>    | 0,024            | 0,027            | 0,028            | 0,023            | 0,030            | 0,039            | 0,002            | 0,002            |
| <b>LD (mg.L<sup>-1</sup>)</b>     | 1,104            | 1,620            | 2,072            | 2,024            | 3,060            | 4,524            | 0,192            | 0,244            |
| <b>LQ (mol.m<sup>-3</sup>)</b>    | 0,078            | 0,092            | 0,096            | 0,076            | 0,100            | 0,128            | 0,006            | 0,006            |
| <b>LQ (mg.L<sup>-1</sup>)</b>     | 3,588            | 5,52             | 7,104            | 6,688            | 10,2             | 14,848           | 0,576            | 0,732            |
| <b>Répétabilité<br/>(CV en %)</b> | 1,2<br>(0,2-3,0) | 1,3<br>(0,4-3,1) | 2,3<br>(0,4-4,7) | 1,9<br>(0,2-5,0) | 1,8<br>(0,4-3,0) | 2,7<br>(0,9-5,6) | 1,2<br>(0,0-3,0) | 0,7<br>(0-2,8)   |
| <b>Précision<br/>(% erreur)</b>   | 2,3<br>(1,4-3,0) | 1,3<br>(0,3-3,2) | 1,3<br>(0,1-3,4) | 1,4<br>(0,5-2,8) | 1,0<br>(0,1-2,5) | 1,6<br>(0,3-2,5) | 1,6<br>(0,0-2,7) | 1,3<br>(0,0-3,4) |

(Légende : LD limite de détection, LQ limite de quantification, CV coefficient de variation)

Selon les critères d'évaluation de cette méthode, on peut remarquer que les limites de quantification sont comprises entre 0,244 mg.L<sup>-1</sup> pour le Phol et 14,848 mg.L<sup>-1</sup> pour l'Ah. La méthode est assez sensible avec les acides organiques de faible poids moléculaire, et perd en sensibilité avec l'augmentation de la masse molaire.

### **Analyse**

L'étalonnage est réalisé à partir de 6 niveaux de concentrations, injectés 2 fois, dont les concentrations varient selon les composés : 10 à 1000 mg.L<sup>-1</sup> pour l'Aa, 5 à 500 mg.L<sup>-1</sup> pour les autres acides et 2 à 200 mg.L<sup>-1</sup> pour le furfural et le phényl-2-éthanol. Les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage sont toujours supérieurs de 0,999.

La solution de validation est préparée indépendamment de la gamme étalon, à une concentration intermédiaire. De même, avec des valeurs de précision inférieures à 2,5%, les résultats sont très satisfaisants.

La répétabilité de la méthode est évaluée par les injections répétées des étalons. Avec des valeurs inférieures à 3%, les résultats sont très satisfaisants.

### **Limites de la méthode**

Bien que cette méthode soit moins sensible que la méthode HPLC isocratique améliorée (Sagne 2008), elle est la plus sensible pour le furfural et le phényl-2-éthanol qui sont les moins concentrés dans le condensat industriel. Elle permet l'analyse sans dilution des échantillons, en double injection (pourcentage d'erreur reste inférieur à 5% pour les solutions étalons et de validation).

Cependant, à l'analyse des spectres UV des pics d'Ab et Av il apparaît des risques de surévaluation lors de l'analyse de condensats industriels. En effet, il existe des risques de co-élution avec des solutés inconnus de la matrice des condensats pouvant fausser les résultats. Les spectres UV des pics correspondants aux composés Ab et Av montrent qu'ils ne sont pas purs, ils ne se superposent pas parfaitement au spectre du soluté injecté seul à partir d'une solution du composé pur (Cf. Figure 2-2).

On peut voir que le pic de l'acide butyrique dans la solution synthétique présente sur le chromatogramme un maximum d'absorption à un temps de rétention de 7,21 min, très proche du temps de rétention du maximum du pic dans un condensat (7,191 min).

Le spectre d'absorption de l'acide butyrique pur, dans une solution synthétique, présente une forme caractéristique d'un pic étalé et rond avec maximum à une  $\lambda$  de 207 nm. De plus, dans le cas d'un composé pur, le spectre d'absorption au maximum du pic (en bleu) se superpose parfaitement avec les spectres d'absorption correspondants aux points d'inflexion (en rouge). Le spectre d'absorption obtenu pour l'acide butyrique dans le condensat présente une forme différente, un pic plus fin et avec épaulements, avec un maximum d'absorption à  $\lambda = 199$  nm. De plus, les spectres au maximum du pic (en bleu) et aux points d'inflexion (en rouge) ne se superposent pas, signe que deux composés forment le pic observé sur le chromatogramme. La contribution de ces deux composés au spectre d'absorption n'est pas égale, car ils présentent tous deux un coefficient d'absorption différent. Dans le cas de l'acide butyrique et du composé co-élué présent dans les condensats, ce dernier présente un coefficient d'absorption plus élevé que l'acide butyrique, ce qui entraîne une surestimation de sa concentration.

On a tenté de corriger ce problème analytique en modifiant le gradient d'élution, sans jamais parvenir à séparer les deux composés d'une manière satisfaisante. C'est pourquoi on a choisi d'utiliser cette méthode, l'acide butyrique n'étant pas le composé majeur, plutôt que de procéder à la mise au point d'une nouvelle méthode HPLC.

Aussi, dans les mélanges complexes de type condensats industriels, le dosage de l'Ab en particulier requiert la vigilance de l'analyste et selon les cas ne peut être dosé. Pour les condensats réels, le dosage de l'acide butyrique simultanément à celui du composé co-élué entraîne une surestimation de sa concentration.

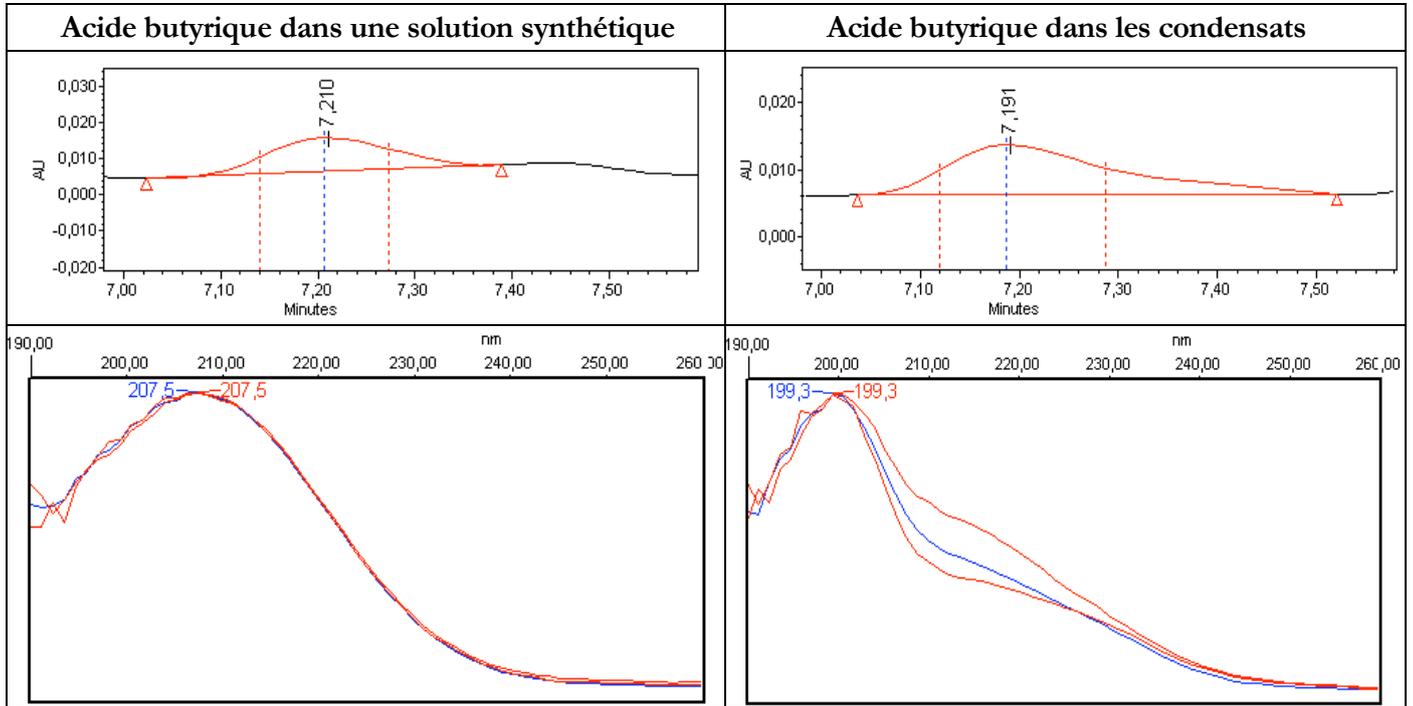


Figure 2-2 : Chromatogrammes et spectres d'absorption obtenus par HPLC pour l'acide butyrique

### 2.1.2. Condensats utilisés

L'étude s'étant déroulée sur près de 3 ans, plusieurs lots de condensats provenant de la même distillerie ont été utilisés, prélevés à différentes reprises (Cf. Tableau 2-4).

Le pH est analysé à l'aide d'un pH-mètre WTW pH 320, la conductivité grâce à un conductimètre WTW LF 197.

On remarque que quel que soit le lot considéré le pH naturel des condensats est compris entre 3 et 3,5 et que l'acide acétique reste le composé inhibiteur majoritaire, mais que sa concentration peut varier de 800 à près de 1500 mg.L<sup>-1</sup>. De plus, le furfural n'est détecté dans aucun des lots.

Tableau 2-4 : Condensats utilisés lors de l'étude

| Condensat                           | Lot #1             |                     | Lot #2             |                     | Lot #3             |                     | Lot #4             |                     |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| pH                                  | 3,35               |                     | 3,07               |                     | 3,24               |                     | 3,50               |                     |
| Conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> ) | 213                |                     | 351                |                     | 290                |                     | -                  |                     |
| Concentration                       | mg.L <sup>-1</sup> | meq.L <sup>-1</sup> |
| Af                                  | 55                 | 1,2                 | 70                 | 1,52                | 47                 | 1,03                | 26                 | 0,56                |
| Aa                                  | 940                | 15,67               | 1502               | 25,03               | 1069               | 17,82               | 859                | 14,3                |
| Ap                                  | 105                | 1,42                | 111                | 1,49                | 87                 | 1,181               | 85                 | 1,15                |
| Ab                                  | 175                | 1,99                | 249                | 2,84                | 254                | 2,892               | 240                | 2,72                |
| Av                                  | -                  | -                   | -                  | -                   | -                  | -                   | 55                 | 0,54                |
| Ah                                  | -                  | -                   | -                  | -                   | -                  | -                   | 33                 | 0,28                |
| f                                   | -                  | -                   | -                  | -                   | -                  | -                   | -                  | -                   |
| Phol                                | 17                 | 0,14                | 27                 | 0,22                | 22                 | 0,184               | 16                 | 0,13                |

Les gammes de concentration en différents ions de ces 4 lots de condensats ont été évaluées au sein d'Applexion par HPLC ionique Dionex (Cf. Tableau 2-5).

**Tableau 2-5 : Concentrations ioniques observées sur les différents lots de condensats utilisés**

| Ions                          | Concentration (ppm) |
|-------------------------------|---------------------|
| Lactate                       | 195 - 230           |
| Cl <sup>-</sup>               | <LD                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2 - 6               |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | <LD                 |
| Na <sup>+</sup>               | 0,2 - 0,9           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 5 - 21              |
| K <sup>+</sup>                | 0,4 - 1             |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0 - 0,02            |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0,2 - 0,7           |

Comme déjà observé par Morin Couallier (2004) et Sagne (2008), les condensats sont très peu minéralisés, ce qui explique en partie leur faible conductivité.

## 2.2. Essais d'osmose inverse

### 2.2.1. Dispositif expérimental

Les essais d'osmose inverse ont utilisé un pilote d'osmose inverse Polymem pouvant contenir un module spiralé d'une surface membranaire de 2,7 m<sup>2</sup>. Ce pilote permet de travailler à une échelle représentative et d'extrapoler à une plus grande échelle (son schéma est illustré en Figure 2-3).

#### 2.2.1.1. Circuit hydraulique

Les circuits (tuyauteries, vannes et raccords) du pilote sont en inox afin de minimiser l'adsorption des composés organiques. Afin d'éliminer les particules présentes dans les solutions, toute solution alimentant le pilote est auparavant filtrée par passage sur cartouches de microfiltration de taille de pores 10 et 3 μm (FR02293 et FR02291, Veolia Waters STI).

Le dispositif expérimental utilisé comprend une cuve amovible en inox double enveloppe (20L ou 300L selon les utilisations) reliée à un bain-marie Solev alimenté en eau glacée (5 à 12°C) provenant du groupe frigorifique Trane. La température de la solution à l'intérieur de la cuve est donc régulée et peut être augmentée par chauffage.

La cuve est connectée à une pompe de gavage centrifuge P<sub>G</sub> qui alimente une pompe à pistons haute pression P<sub>HP</sub> (Pression de refoulement jusqu'à 70 bar). Son débit est réglé par un variateur de fréquence 400V-50Hz-3kW (Altivar 31, Telemecanique).

La pompe de gavage est encadrée par deux vannes : en amont la vanne de purge V<sub>Pg</sub> permet de vidanger la cuve, en aval la vanne V<sub>Ppg</sub> permet d'effectuer la purge de la pompe de gavage.

La solution d'alimentation traverse une cartouche de microfiltration (diamètre de pores 1 μm) précédée d'une vanne de fermeture permettant d'isoler le circuit (vanne V<sub>i</sub>). Cette filtration protège la pompe HP d'éventuelles particules. Une prise d'échantillon donne accès au

prélèvement de la solution d'alimentation après la pompe de gavage, à l'aspiration de la pompe HP, en amont de la boucle de recirculation (vanne  $V_A$ ).

La solution d'alimentation est alors aspirée par la pompe haute pression HP, puis est refoulée dans le carter de pression contenant le module membranaire (module spiralé de taille 2540, 2,5 pouces de diamètre et 40 pouces de long, soit 6,35 cm x 101,6 cm). Le rétentat en sortie de module peut être extrait du système vers l'extérieur (vanne  $V_R$ ), et/ou recirculé en amont de la pompe haute pression (vanne  $V_{Rc}$ ) afin de réduire le volume de la boucle de recirculation. Un échangeur de chaleur à plaques est placé sur le circuit de la boucle de recirculation rétentat et est relié à contre courant au circuit d'eau froide (produite par le groupe frigorifique). Il permet le refroidissement de la solution dans la boucle de recirculation grâce à la régulation par ouverture de la vanne automatique  $V_{GF}$ , asservie à la température  $T_A$  en aspiration de la pompe HP (mélange solution d'alimentation et solution de la boucle de recirculation).

Une action concomitante sur les vannes d'évacuation du rétentat  $V_R$  et/ou  $V_{Rc}$ , et sur la fréquence de rotation de la pompe HP permet de régler la pression transmembranaire.

Le perméat est extrait du carter par un flexible en polyamide et, selon la vanne quart-de-tour ouverte ( $V_{P1}$  ou  $V_{P2}$ ), alimente un débitmètre de gamme de mesure différente ( $Q_{P1}$  ou  $Q_{P2}$ ).

### 2.2.1.2. Instrumentation

Le pilote est instrumenté en plusieurs points. La cartouche de microfiltration est suivie d'un manomètre (PI) couplé à un pressostat (PST), ce qui permet d'assurer une sécurité d'alimentation minimale de la pompe HP à 1 bar (contrôle de pression SPB).

La température de la solution d'alimentation ( $T_A$ ) est mesurée à l'aspiration de la pompe HP, par une sonde Pt100 (précision  $0,005T+0,3$  °C pour les températures positives).

Les pressions effectives en alimentation du module ( $P_A$ ) et en sortie de module côté rétentat ( $P_R$ ) sont mesurées par des transmetteurs de pression piézorésistifs à membranes (précision 1%). La pression du perméat est supposée égale à la pression atmosphérique.

Les débits volumiques de rétentat et de rétentat recirculé ( $Q_R$  et  $Q_{Rc}$ ) et de perméat ( $Q_{P1}$  et  $Q_{P2}$ ) sont mesurés avec des débitmètres à flotteur couplés à des afficheurs à aiguille (Précision 5,2% en bas de gamme et 1,6% en pleine échelle). Le débit d'alimentation du module est calculé comme la somme des débits de sortie (rétentat, rétentat recirculé et perméat).

Tous les capteurs comportent des sorties 4-20 mA permettant l'enregistrement en ligne des paramètres de fonctionnement par une interface à 8 entrées analogiques FieldPoint (777518100, National Instruments), gérée par LabView (version 7.1, National Instruments). La fréquence d'enregistrement est déterminée par l'utilisateur, soit ici toutes les 30 secondes.

Le coffret électrique comprend trois conditionneurs de signal à carte d'alimentation 24 V à affichage numérique, et sorties 4-20 mA à 1 seuil (P8010 1/8 DIN, West) permettant de lire les pressions et la température et de régler une valeur maximale pour ces paramètres (notées respectivement SPH et STH). Un microautomate (8E/4S-220V-50Hz, Logo, Siemens) gère les temporisations des différentes sécurités du système: pression trop haute, pression trop basse, maintien du fonctionnement de la pompe de gavage lors de l'arrêt, température d'alimentation.

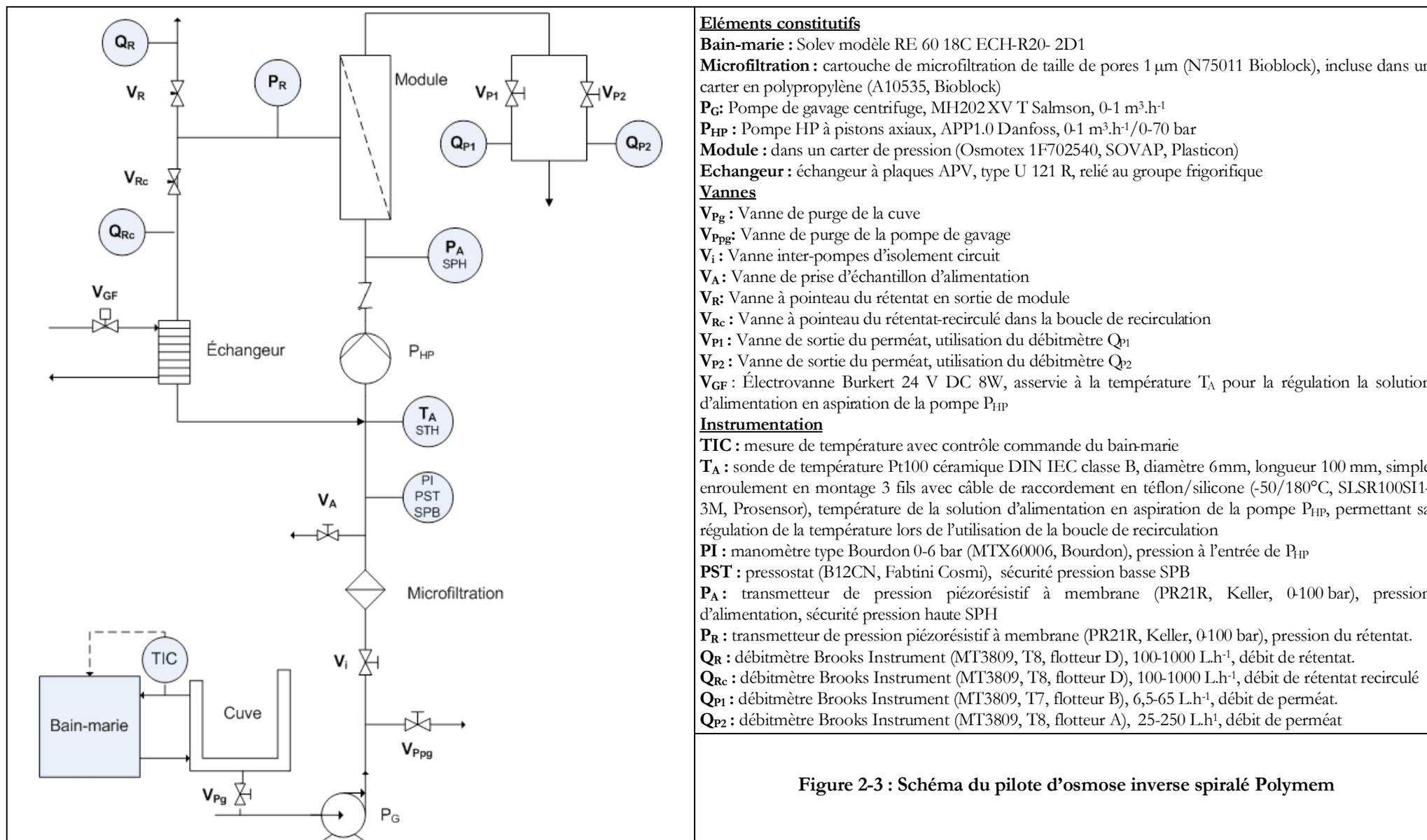


Figure 2-3 : Schéma du pilote d'osmose inverse spiralé Polymem

## 2.2.2. Membranes utilisées

Les membranes utilisées, de type "eau saumâtre" polyamide thin-film, ont été sélectionnées lors de travaux précédents (Sagne et al. 2008). Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Caractéristiques des membranes d'osmose inverse utilisées (données fournisseurs)

| Fournisseur  | Nom   | Grade                            | T <sub>max</sub><br>(°C) | P <sub>max</sub><br>(bar) | pH     | Taux de rétention en NaCl<br>Alimentation |
|--------------|-------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------|---|
| Filmtec Dow  | BW30  | Eaux saumâtres                   | 45<br>35 à pH 10         | 41                        | 2 - 11 | 99,5% à 15,5 bar<br>2000 ppm              |
| Hydranautics | ESPA2 | Eaux saumâtres<br>Basse pression | 45                       | 41,4                      | 3 - 10 | 99,6% à 10,5 bar<br>1500 ppm              |
| Hydranautics | CPA2  | Eaux saumâtres                   | 45                       | 41,4                      | 3 - 10 | 99,5% à 15,5 bar<br>1500 ppm              |

Bien que les trois membranes soient constituées d'une couche active en polyamide, des différences de charge et d'hydrophilie révèlent des différences de la structure du polymère.

La membrane CPA2 est la plus hydrophile et présente une charge majoritairement négative à partir d'un pH 3. La membrane ESPA2 est moins hydrophile que la CPA2 qui est plus amphotère avec des charges positives pour des pH inférieurs à 5,1. La membrane BW30 présente une charge négative dès pH 3,5 ; son hydrophilie est intermédiaire par rapport aux membranes précédentes.

## 2.2.3. Conduite des essais

### 2.2.3.1. Paramètres de fonctionnement

#### Débit d'alimentation

Comme on peut le remarquer sur le schéma du pilote Polymem (Figure 2-3), le débit alimentant le module n'est pas accessible (pas de débitmètre disponible en ce point). C'est pourquoi on a dû se référer au débit de rétentat (débit en sortie de module) pour paramétrer les conditions opératoires. Selon les configurations utilisées (Cf. Figure 2-4), le débit alimentant le module  $Q_A$  est calculé tel que:

- Dans les modes recyclage total ou concentration par extraction du perméat :

$$Q_A = Q_R + Q_P \quad 2-2$$

- Dans le mode concentration par recirculation du rétentat:

$$Q_A = Q_R + Q_{RC} + Q_P \quad 2-3$$

L'influence du débit de rétentat sur les performances du procédé a été étudiée par un essai préliminaire à une pression transmembranaire de 10 bar et un débit variant de 180 à 770 L.h<sup>-1</sup> avec la membrane BW30 (Sagne 2008). Le débit de perméat s'est trouvé être constant et égal à 46,5 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> quel que soit le débit de rétentat. Par contre, la perte de pression entre l'alimentation du module et la sortie du module côté rétentat, augmentait de 0,2 à 1 bar lors de l'augmentation du débit. C'est pourquoi il a alors été choisi de toujours travailler à un débit de rétentat en sortie de module de l'ordre de 400 L.h<sup>-1</sup>, valeur intermédiaire, afin de privilégier l'hydraulique à l'intérieur du module (vitesse de balayage), tout en provoquant des pertes de charges longitudinales modérées.

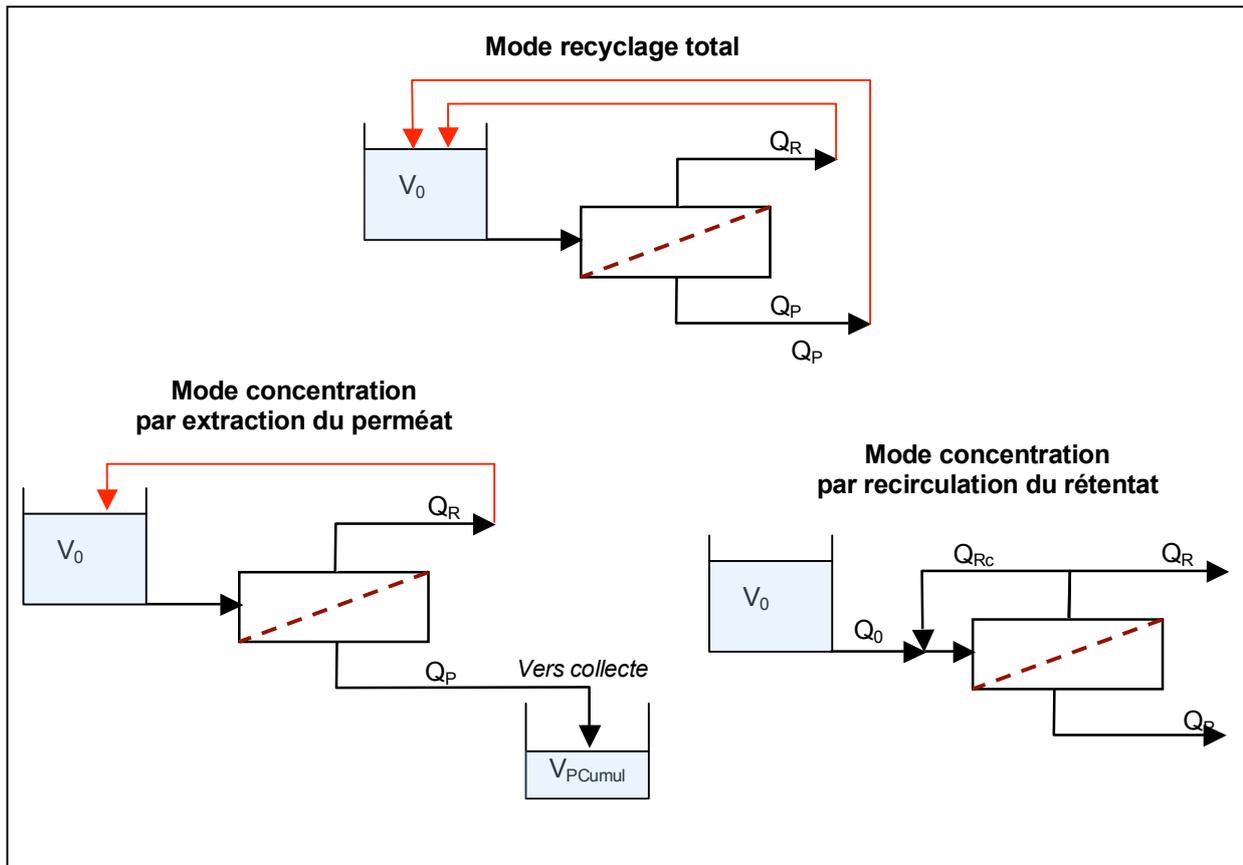


Figure 2-4 : Différents modes de fonctionnement du pilote Polymem lors des essais d'osmose inverse

### Pression transmembranaire

La pression transmembranaire, s'exerçant de part et d'autre de la membrane, est calculée comme la moyenne entre la pression en entrée du module  $P_A$  et la pression en sortie du module côté rétentat  $P_R$ , diminuée de la pression de perméat  $P_P$  :

$$P_{tm} = \frac{P_A + P_R}{2} - P_P \quad 2-4$$

On peut calculer la pression osmotique  $\Pi$  en sommant la pression osmotique de chaque composé en solution, à condition de connaître les concentrations des composés. Cependant, cette méthode n'est applicable que dans le cas de solutions synthétiques préparées à partir d'eau déminéralisée. Dans le cas des condensats d'évaporation, on retrouve de nombreux composés formant la matrice des condensats (Cf. Tableau 1-3), qui ne sont pas tous identifiés et surtout pas tous quantifiés. Ainsi la pression osmotique calculée serait sous-évaluée. C'est pourquoi on a choisi de ne pas corriger la pression transmembranaire avec la pression osmotique de la solution. A titre indicatif, la valeur de la pression osmotique  $\Pi$  calculée à partir de solutions synthétiques d'une teneur en composés inhibiteurs similaires à celle des condensats est de l'ordre de 0,5 bar (Sagne 2008).

### Configurations utilisées et facteur de réduction volumique

Différentes configurations du pilote sont possibles (Cf. Figure 2-4) selon que l'on souhaite travailler en mode recyclage total (pas de modification de la solution initiale ni de son volume), ou en mode concentration (modification de la composition de la solution initiale et diminution de son volume). Travailler en mode concentration permet d'augmenter la teneur de la solution

traitée en fonction des taux de rétention des composés. Le mode concentration est réalisé soit par extraction du perméat, soit par recirculation d'une fraction du rétentat (Cf. Figure 2-4). Pour caractériser ce mode de travail, on définit le facteur de réduction volumique FRV, représentatif du degré de concentration de la solution initiale.

Le mode concentration par extraction du perméat permet d'augmenter la teneur de la solution d'alimentation d'une manière représentative de plusieurs modules placés en série. Dans ce cas, le FRV correspond au rapport entre le volume initialement introduit dans le système  $V_0$  et le volume restant dans le système après extraction et collecte d'un volume de perméat  $V_{PCumul}$  :

$$FRV = \frac{V_0}{V_0 - V_{PCumul}} \quad 2-5$$

En mode concentration par recirculation du rétentat, couramment utilisé dans les opérations de séparation membranaire, le FRV se calcule comme le rapport entre le débit issu de la cuve  $Q_0$  et le débit de rétentat extrait  $Q_R$ :

$$FRV = \frac{Q_0}{Q_R} = \frac{Q_R + Q_P}{Q_R} = 1 + \frac{Q_P}{Q_R} \quad 2-6$$

Il faut signaler que selon le mode de fonctionnement en concentration pour un même FRV, la solution alimentant le module sera de composition très différente: soit une solution concentrée à cause de l'extraction du perméat, soit un mélange de la solution initiale et de rétentat recirculé.

### 2.2.3.2. Modes de fonctionnement

Différents modes de fonctionnement ont été utilisés (Cf. Figure 2-4), selon les différentes phases de travaux.

- **Mode recyclage total** : ce mode a été utilisé pour déterminer l'influence des paramètres opératoires pression transmembranaire et pH (Cf. chapitre 3, de 3.1.1 à 3.1.3). Un volume  $V_0$  est introduit dans la cuve alimentant le système. Les sorties des circuits rétentat et perméat sont renvoyées dans la cuve. Ainsi, le volume dans le système reste constant tout au long de l'essai. Ce mode de fonctionnement correspond à un FRV 1. Les prélèvements d'alimentation (cuve), de rétentat et perméat sont effectués après 30 minutes de stabilisation (durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire).
- **Mode concentration avec extraction du perméat** : ce mode a été utilisé pour déterminer l'influence du paramètre opératoire facteur de réduction volumique (Cf. chapitre 3, de 3.1.4 à 3.1.6.2). Un volume  $V_0$  est introduit dans la cuve alimentant le système. Le perméat est extrait alors que le rétentat est recyclé dans la cuve d'alimentation. Ainsi le volume dans le système diminue au cours de l'essai. En mode concentration, le FRV augmente au cours du temps en fonction du volume de perméat extrait du système. À un FRV donné et après 30 min, les prélèvements d'alimentation, du rétentat, du perméat extrait sont effectués, ainsi que le prélèvement du perméat extrait collecté (dans une seconde cuve) depuis le début de l'essai.
- **Mode concentration avec recirculation du rétentat** : ce mode a été utilisé pour tester la combinaison des procédés et pour produire les condensats testés en fermentescibilité (Cf. chapitres 5 et 6). Dans ce mode, le FRV est constant durant l'essai et fixé par la proportion de rétentat mis en recirculation. Dans le cas d'un système semi-continu, un volume  $V_0$  est introduit dans la cuve. Un débit de perméat  $Q_P$  ainsi qu'une partie du

rétenant sont extraits, alors que le débit de rétenant restant  $Q_{RC}$  est recirculé dans la boucle en amont du module. L'essai prend fin lorsque la cuve est vidée. Dans le cas d'un système continu, c'est un débit  $Q_0$  qui alimente le pilote (ou la cuve du pilote).

### 2.2.3.3. Protocole opératoire

Pour chaque essai, la cuve est remplie avec le condensat étudié, préalablement filtré à 10 et 3  $\mu\text{m}$ . Le bain-marie est réglé de manière à maintenir la température de l'alimentation à 20°C.

Le pilote est placé dans la configuration recyclage total. La pompe de gavage  $P_g$  est alors mise en route sans appliquer de pression au niveau des membranes afin de mélanger le volume introduit dans la cuve (vanne rétenant en sortie de module ouverte). Le débit de rétenant est ensuite fixé à 400  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  en augmentant le débit de la pompe HP avec le variateur de fréquence.

On règle alors la pression transmembranaire à la valeur souhaitée en fermant la vanne de sortie de rétenant, puis on se place dans le mode souhaité. Les prélèvements sont effectués en sortie de cuve, et en sortie de module côté rétenant et perméat, après 30 min de stabilisation. Puis on modifie les paramètres opératoires et ainsi de suite.

A la fin de l'essai, on diminue le débit de la pompe HP tout en ouvrant la vanne rétenant en sortie de module afin de ne pas provoquer une élévation trop brutale du débit ou de la pression. Le pilote est alors vidangé.

### 2.2.3.4. Nettoyage

A la fin de chaque essai, un nettoyage des membranes est appliqué.

Il consiste en un rinçage à l'eau déminéralisée filtrée à 20°C, sans pression transmembranaire, à un débit  $Q_R$  de 300  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  pendant 10 min. Un nettoyage basique pH 11 à chaud (40°C) est alors appliqué, préparé à partir de la potasse (~5 g dans 10 L) pendant 30 min sans pression transmembranaire puis 30 min à une  $P_{tm}$  de 5 bar. Pour finir, le système est rincé à l'eau sans pression transmembranaire jusqu'à atteindre un pH neutre en sortie du module, puis à 5 bar jusqu'à pH neutre du perméat.

La densité de flux à l'eau est mesurée avant et après le nettoyage basique, à une  $P_{tm}$  de 10 bar, à 20°C et un débit  $Q_R$  de 400  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

En cas de diminution forte de la densité de flux à l'eau après l'essai (~20%), un nettoyage acide (pH  $\approx$  2) à l'acide nitrique (5 mL à 65% dans 5 L) est effectué dans des conditions opératoires similaires au nettoyage basique.

Si la membrane n'est pas réutilisée dans les 24 h suivant l'essai, elle est stockée dans une solution à 1% en masse de métabisulfite de sodium (tamponné à pH 6,5 par  $\text{HCO}_3^-$ ), soit dans un tube de PVC, soit directement dans le carter de pression du pilote. Du fait de ce stockage, le nettoyage est nécessaire avant tout essai afin d'éliminer les ions métabisulfites  $\text{S}_2\text{O}_5^-$  pouvant rendre les membranes plus négatives et fausser les résultats de rétention.

## 2.2.4. Exploitation des résultats / Performances du traitement

Les performances de traitement sont évaluées par la densité de flux de perméat et le taux de rétention des solutés.

### 2.2.4.1. Densité de flux de perméat

La densité de flux de perméat à la température de travail  $J_p(T^\circ\text{C})$  est calculée par :

$$J_p(T^{\circ}\text{C}) = \frac{Q_p}{S_m} \quad 2-7$$

Avec  $Q_p$  : débit de perméat ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ )

$S_m$  : Surface membranaire ( $\text{m}^2$ )

Afin de pouvoir comparer les densités de flux entre elles,  $J_p(T^{\circ}\text{C})$  est corrigé en température et exprimé à  $20^{\circ}\text{C}$  :

$$J_p(20^{\circ}\text{C}) = J_p(T^{\circ}\text{C}) \cdot \text{FCT} \quad 2-8$$

Avec FCT : Facteur correctif de température

$$\text{FCT} = \frac{\mu(T^{\circ}\text{C})}{\mu(20^{\circ}\text{C})} \quad 2-9$$

Avec  $\mu(T^{\circ}\text{C})$  : viscosité de l'eau à la température T de travail (Pa.s)

$\mu(20^{\circ}\text{C})$  : viscosité de l'eau à  $20^{\circ}\text{C}$  (Pa.s)

#### 2.2.4.2. Taux de rétention

Le taux de rétention Tr (en %) est calculé entre la concentration du perméat et la moyenne arithmétique des concentrations de l'alimentation  $C_A$  et du rétentat en sortie du module  $C_R$  :

$$\text{Tr} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{C_p}{\frac{C_A + C_R}{2}} \right) \quad 2-10$$

Afin de pouvoir comparer tous les essais entre eux, lorsque la concentration de la solution alimentant le module n'est pas accessible (en mode concentration avec recirculation du rétentat), on définit le taux de rétention  $\text{Tr}_{\text{sortie}}$  (en %), à partir des concentrations en soluté dans le rétentat en sortie de module et dans le perméat.

$$\text{Tr}_{\text{sortie}} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{C_p}{C_R} \right) \quad 2-11$$

#### 2.2.4.3. Efficacité de l'osmose inverse

L'efficacité du procédé (en %) représente sa capacité d'élimination des composés inhibiteurs. Elle est calculée à partir de la concentration en soluté du condensat brut à traiter  $C_{\text{Cond}}$  ( $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et de celle du condensat traité par OI  $C_{\text{traité}}$  ( $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ):

$$\text{Efficacité} = 100 \left( 1 - \frac{C_{\text{traité}}}{C_{\text{Cond}}} \right) \quad 2-12$$

Selon le mode de fonctionnement de l'OI, la fraction correspondant au condensat traité diffère.

En mode concentration avec extraction du perméat, le condensat traité est représenté par le perméat extrait et collecté. Dans ce cas,  $C_{\text{traité}}$  est égal à  $C_{\text{pCumul}}$ .

En mode concentration avec recirculation du rétentat, le condensat traité correspond au perméat produit ; l'efficacité est calculée avec  $C_{\text{traité}}$  égal à  $C_p$ .

## 2.3. Essais d'échange d'ions et adsorption

### 2.3.1. Résines échangeuses d'ions

On a cherché une résine équivalente à la résine Amberlyst A21 plutôt destinée à des applications de catalyse, qui ne possède pas le grade alimentaire.

Après recherche auprès des fournisseurs, la résine Rohm & Haas Amberlite FPA51, de grade alimentaire, semble représenter une alternative intéressante, présentant des caractéristiques similaires (Cf. Tableau 2-7), avec notamment une matrice et des groupements fonctionnels identiques.

Tableau 2-7 : Caractéristiques des résines échangeuses d'ions utilisées (données fournisseur)

| Résines  | Amberlyst A21 / Amberlite FPA 51               |
|--|--|
| Groupement fonctionnel                               | Amine tertiaire -NR <sub>2</sub> (min : 85%)   |
| Matrice  | Polystyrène                                    |
| Présentation   | Billes opaques                                 |
| Conditionné sous forme                               | Base libre (FB)                                |
| Capacité d'échange totale ( $q_{\text{fabricant}}$ ) | $\geq 1,3 \text{ eq.L}_R^{-1}$ (sous forme FB) |
| Capacité d'hydratation                               | 54 à 60 % (sous forme FB)                      |
| Poids  | 660 g.L <sup>-1</sup>                          |
| Gonflement   | 8% irréversible à 25% réversible               |
| Granulométrie moyenne                                | 0,490-0,690 mm                                 |

La capacité totale indiquée par le fabricant ( $q_{\text{fabricant}}$ ) correspond à l'ensemble des sites échangeurs présents, estimé par ses soins. On note que les groupements fonctionnels amines tertiaires, groupements échangeurs faibles, représentent plus de 85% des groupements échangeurs. Une faible fraction des groupements échangeurs (<15%) ne seraient pas des groupements amines tertiaires et pourraient donc être soit des groupements échangeurs très faibles (amines secondaires, primaires) soit des groupements forts (amines quaternaires). Cette fraction de sites peut, selon sa nature, avoir une influence sur la rétention et l'allure des courbes de percées.

On note également que lors de l'opération d'échange, la résine peut présenter un gonflement significatif. Ce gonflement peut avoir des répercussions sur la porosité du lit de résine et sur l'écoulement le long du lit.

#### 2.3.1.1. Conditionnement des résines échangeuses d'ions

Les résines sont conditionnées sous forme de base libre selon les recommandations du fournisseur. Le conditionnement, effectué en "batch" dans des erlenmeyers, comprend trois étapes :

- Réhydratation : la résine essorée, telle qu'elle est fournie par le fabricant, est mise en contact avec de l'eau ultrapure (EUP), sous agitation lente, pendant 30 minutes. Le surnageant ainsi que les billes de résines mal réhydratées sont évacués. Cette étape est répétée deux fois

- Conditionnement basique : la résine humide réhydratée est mise en contact avec de la soude 1N pendant 30 min avec une agitation régulière. Le surnageant, ainsi que les billes de résines mal réhydratées, sont évacués. Cette étape est répétée quatre fois.
- Rinçage : la résine humide sous forme base libre est mise en contact avec de l'eau ultrapure, sous agitation lente, afin d'éliminer l'excédent de soude. Le surnageant, ainsi que les billes de résines mal réhydratées, sont évacués. Cette étape est répétée jusqu'à ce que le surnageant présente un pH neutre.

### 2.3.1.2. Etablissement des courbes des isothermes d'équilibre de la résine retenue

On établit les isothermes d'équilibre des composés inhibiteurs acides qui serviront à vérifier la capacité de rétention de la résine FPA51 et à prédire la rétention des composés inhibiteurs en colonne.

Les isothermes d'équilibre de la résine FPA51 ont été obtenues à partir de solutions synthétiques (ajustées à pH 3,5). Une solution de concentration  $C_0$  en composé cible est ajustée à pH 3,5 par ajout d'acide sulfurique. Un volume  $V_0$  de 50 mL de cette solution est placé dans un erlenmeyer. Y est ajoutée une masse de résine FPA51 humide préalablement conditionnée. La masse de résine humide ajoutée dans les erlenmeyers varie de 0,1 à 1g. Les erlenmeyers sont ensuite refermés et placés sur une table d'agitation à température ambiante maîtrisée (20-25°C) durant 24 h afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Au bout de 24 h, on effectue le prélèvement du liquide surnageant pour déterminer la concentration en soluté à l'équilibre  $C^*$ . Puis la résine contenue dans l'erlenmeyer est filtrée sur Büchner avec un filtre en fibre de verre Whatman GF/C. Le filtre et la résine sont placés à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant afin de déterminer la masse de résine sèche mise en jeu  $m_R$ . On établit un point de l'isotherme d'équilibre  $q^*$  en fonction de  $C^*$  par la relation :

$$q^* = \frac{V_0(C_0 - C^*)}{m_R - V_0(C_0 - C^*)} \quad 2-13$$

Avec  $q^*$  : capacité d'échange de la résine pour le soluté en concentration (eq.g<sup>-1</sup>)

$C^*$  : concentration en soluté à l'équilibre (eq.L<sup>-1</sup>)

La stabilité des solutions de même que d'éventuels relargages de la résine sont vérifiés à l'aide d'essais témoins.

### 2.3.2. Résines adsorbantes

On a cherché une nouvelle résine, de grade alimentaire, avec des propriétés de rétention similaires à celles de la résine Amberlite XAD4 qui avait présenté les meilleures capacités d'adsorption des composés inhibiteurs (Morin et al. 2008). Avec l'aide d'Applexion-Novasep Process, trois nouveaux supports, aux caractéristiques plus ou moins proches ont été sélectionnés (Cf. Tableau 2-8).

Les résines Amberlyst FPX66 et Optipore SD2 présentent la même matrice que la résine Amberlite XAD4, ainsi qu'une importante surface spécifique, ce qui laisse présager que la rétention des composés neutres (Phol, f) sera similaire.

La résine Amberlite XAD761 avec une matrice phénolique permettra également la rétention des composés neutres aromatiques, mais peut être une rétention moindre des dérivés du furane (f)

comme il a été observé dans la bibliographie (Cf. 1.4.2). Cependant, on ignore quelle sera l'influence de la réduction de la surface spécifique.

La résine SD2 présente, en plus de ces propriétés adsorbantes, des groupements fonctionnels échangeurs d'anions, ce qui aura probablement des conséquences sur la rétention des composés acides.

Tableau 2-8 : Caractéristiques des résines adsorbantes utilisées (données fournisseur)

| Résine                         | Amberlite XAD4<br>(Rohm & Haas)                    | Amberlyst FPX66<br>(Rohm & Haas)                   | Optipore SD2<br>(Dow)                              | Amberlite XAD761<br>(Rohm & Haas)                     |
|--------------------------------|--|--|--|---|
| Matrice                        | Polystyrène DVB                                    | Polystyrène DVB                                    | Polystyrène DVB                                    | Phénol-<br>formaldéhyde<br>polycondensé               |
| Groupe-<br>ment<br>fonctionnel | -  | -  | Amine tertiaire<br>-NR <sub>2</sub>                | Phénols   |
| Q <sub>fabricant</sub>         | -  | -  | >0,8 eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup>               | ?   |
| Présentation                   | Billes translucides                                | Billes translucides                                | Billes brunes                                      | Billes brunes   |
| Porosité                       | > 0,5 mL.mL <sup>-1</sup>                          | > 1,4 mL.g <sub>R</sub> <sup>-1</sup>              | ?  | 0,95-1,18 mL.g <sub>R</sub> <sup>-1</sup>             |
| Surface spécifique             | > 750 m <sup>2</sup> .g <sub>R</sub> <sup>-1</sup> | > 700 m <sup>2</sup> .g <sub>R</sub> <sup>-1</sup> | > 800 m <sup>2</sup> .g <sub>R</sub> <sup>-1</sup> | 150- 250 m <sup>2</sup> .g <sub>R</sub> <sup>-1</sup> |
| Capacité<br>d'hydratation      | 54 à 60 %  | 62 à 70 %  | 50 à 62 %  | 62 à 70 %   |
| Taille de pore (Å)             | 55 - 80  | 200  | 50   | 55 - 80   |
| Poids                          | 680 g.L <sup>-1</sup>                              | 680 g.L <sup>-1</sup>                              | 670 g.L <sup>-1</sup>                              | 615 g.L <sup>-1</sup>                                 |
| Granulométrie                  | 0,490 -0,690 mm                                    | 0,600 -0,750 mm                                    | 0,3 -1,2 mm  | 0,560-0,760 mm  |

### 2.3.2.1. Conditionnement des résines adsorbantes

Les résines ont été conditionnées différemment selon les recommandations des fabricants. Le conditionnement des supports adsorbants permet l'élimination des microbulles d'air retenues dans les pores de résines. On utilise alors des solvants organiques miscibles dans l'eau (éthanol, méthanol, acétone) qui, présentant une meilleure mouillabilité que l'eau, facilitent la sorption à l'intérieur de la résine. (Kunin 1977).

Le conditionnement des résines FPX66, SD2 et XAD761 a été effectué en "batch" dans des erlenmeyers, selon quatre étapes :

- Réhydratation : la résine essorée est mise en contact avec de l'eau ultrapure, sous agitation lente, pendant 30 minutes. Le surnageant, ainsi que les billes de résines mal réhydratées, sont évacués. Cette étape est répétée deux fois.
- Conditionnement à l'éthanol : la résine humide réhydratée est mise en contact avec de l'éthanol pendant 30 min avec une agitation régulière. Le surnageant, ainsi que les billes de résines mal réhydratées, sont évacués. Cette étape est répétée deux fois.
- Conditionnement au méthanol : la résine humide est mise en contact avec du méthanol pendant 30 min avec une agitation régulière. Le surnageant, ainsi que les billes de résines mal réhydratées, sont évacués. Cette étape est répétée deux fois ou plus si nécessaire, jusqu'à disparition du dégagement gazeux.

- Rinçage : la résine humide est mise en contact avec de l'eau ultrapure, sous agitation lente, afin d'éliminer l'excédent de solvant. Le surnageant est évacué. Cette étape est répétée plusieurs fois.

Un conditionnement supplémentaire est ensuite appliqué pour la résine SD2, afin que ces groupements fonctionnels échangeurs se trouvent sous forme base libre. Le mode opératoire est identique à celui appliqué aux résines échangeuses d'ions (Cf. 2.3.1.1).

### 2.3.2.2. Sélection de la résine la plus adaptée

Les résines Amberlyst FPX 66, Amberlite XAD761 et Dow Optipore SD2 ont été utilisées directement par des expériences en colonne avec des condensats d'évaporation et leurs résultats comparés entre eux afin de déterminer quel est le support présentant la rétention la plus importante de composés inhibiteurs neutres pour cette application. Il n'y a pas eu d'établissement d'isothermes d'adsorption des composés cibles pour ces supports.

### 2.3.3. Expériences de traitement en colonne

On a procédé à des expériences en colonne afin d'obtenir les courbes de percée des composés cibles. De plus, les résines sont mises en œuvre industriellement en colonne ce qui nous permet d'étudier au mieux le traitement dans leurs conditions habituelles d'utilisation et de pouvoir dimensionner le procédé par extrapolation des résultats.

#### 2.3.3.1. Dispositif expérimental de traitement

Les essais de traitement en colonne pour l'échange d'ions et l'adsorption ont été effectués avec le même dispositif expérimental, schématisé par la Figure 2-5.

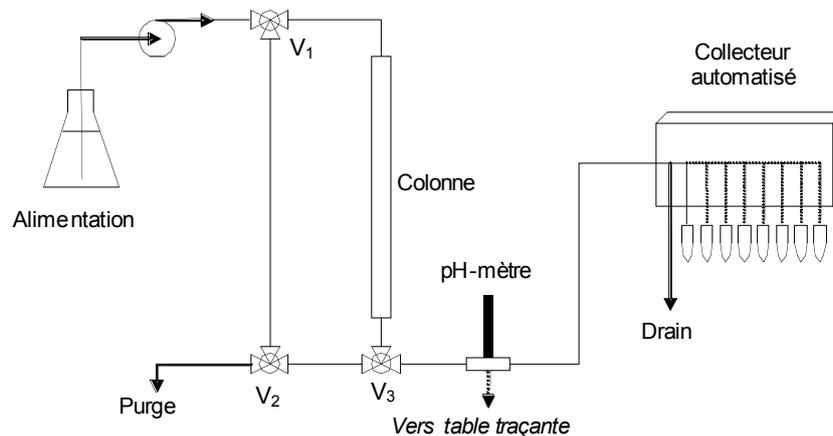


Figure 2-5 : Schéma du dispositif expérimental du traitement par chromatographie en colonne.

Le dispositif de base comprend :

- Pompe péristaltique Masterflex modèle 7550-10 à vitesse de rotation variable munie d'une tête de pompe Masterflex Easy Load modèle 77201-60.
- Tubing Masterflex en Neoprène (diam. interne: 14mm ou 16mm).
- Adaptateur tubing/flexibles en téflon.
- Des flexibles en PTFE (diam. externe 1,6 mm ou 3,2 mm) avec des embouts filetés et joints de serrage en téflon.
- Des vannes 2 et 3 voies en téflon.

- un pH-mètre Consort C831 relié à une sonde pH Sensorex placée dans une cellule de suivi en polyfluorure de vinyle.
- un collecteur de fractions Gilson 206.

Ce dispositif est adaptable à deux types de colonne :

- une "petite" colonne Omnifit® (diam. interne: 1 cm, L: 25 cm), avec embouts et piston réglable en Téflon, garnis de frittés en polyéthylène 25 $\mu$ m.
- une "grande" colonne Pignat VL26/500T en Pyrex (diam. interne: 2,6 cm, L: 50cm), équipé de pistons avec diffuseurs poreux en PTFE.

Ce dispositif permet la purge du circuit d'alimentation, l'alimentation down flow (de haut en bas) de la colonne ou up-flow (de bas en haut), selon le positionnement des vannes trois voies  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ .

### 2.3.3.2. Protocole opératoire

La solution à traiter est placée sous agitation lente (agitateur magnétique et barreau aimanté) dans un erlenmeyer en verre recouvert de Parafilm®.

La colonne de chromatographie est remplie (volume de 10 à 15 cm<sup>3</sup> pour la petite colonne et entre 200 et 250 cm<sup>3</sup> pour la grande colonne) de résine humide préalablement conditionnée. Puis on immobilise le lit de résine entre les deux pistons de la colonne. Les essais se déroulent à température ambiante (~20°C), le montage n'étant pas thermorégulé. On peut alors commencer un cycle de traitement.

Le séquentiel général d'un cycle de traitement en colonne comprend:

- Une phase de saturation (en down-flow) : alimentation d'un certain volume de condensat à un débit donné.
- Une phase de régénération appliquée à contre courant (up-flow) : introduction d'une solution de régénérant à un débit donné. La régénération est systématiquement suivie d'un rinçage lent à l'eau ultra pure également en mode up-flow.
- Une phase de rééquilibrage (down-flow) : rinçage rapide à l'eau ultra pure, à un débit 2 à 5 fois plus important.

Avant chaque phase de saturation, le circuit est purgé ( $V_1$  et  $V_2$  ouvertes vers la purge) afin de minimiser les volumes morts. L'expérience débute lorsque la colonne de résine est alimentée ( $V_1$  ouverte vers la colonne) par la solution à traiter au débit souhaité, réglé en ajustant la vitesse de rotation de la pompe. On enregistre en continu le pH en sortie de colonne et on recueille au fur et à mesure les échantillons en sortie de colonne. Ces échantillons sont analysés afin d'établir la courbe de percée des composés inhibiteurs.

A la fin de la phase de saturation, la colonne est alimentée à contre courant par la solution de régénération ( $V_1$  fermée vers la colonne,  $V_2$  fermée vers la purge,  $V_3$  fermée vers le pH-mètre) après purge des canalisations. La canalisation reliée au haut de la colonne est déconnectée de la vanne  $V_1$  et reliée au collecteur de fraction afin de recueillir la solution ayant régénéré la colonne. A la suite de la régénération, un rinçage lent à l'eau ultra pure est appliqué dans les mêmes conditions. Enfin, on réalimente la colonne par le haut pour un dernier rinçage à l'eau ultra pure pour finir le cycle de traitement.

A la fin des essais d'un ou de plusieurs cycles successifs, la résine est recueillie, filtrée sur Büchner avec un filtre en fibre de verre Whatman GF/C et mise à sécher à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant.

Après les essais, le volume mort du dispositif, ainsi que la porosité de la résine, sont évalués par traçages (Cf. Annexe II.)

### 2.3.3.3. Paramètres de la phase de saturation et exploitation des résultats

#### Bed Volume – Volume du lit de résine

Afin de pouvoir comparer les essais ne mettant pas en œuvre le même volume de résine, ni la même géométrie de colonne, on utilise l'unité Bed Volume (BV) qui correspond au volume du lit de résine humide  $V_R$  utilisé dans la colonne de chromatographie.

#### Volume traité

Lors de la phase de saturation, correspondant au traitement proprement dit, on exprime le volume de condensat traité en BV, en divisant le volume de condensat traité par le volume de résine  $V_R$ , afin de comparer les différents essais entre eux.

#### Charge traitée

La charge traitée représente la quantité de soluté qui alimente la colonne de résine. On évalue la charge introduite en soluté  $i$  (exprimée en  $\text{eq.L}_R^{-1}$ ) :

$$\text{Charge}_i = \frac{C_i V_i}{V_R} \quad 2-14$$

Avec  $C_i$  : Concentration du soluté  $i$  dans l'effluent traité ( $\text{eq.L}^{-1}$ )

$V_i$  : Volume d'effluent traité contenant le soluté  $i$  (L)

$V_R$  : Volume de résine en colonne ( $\text{L}_R$ )

On peut calculer la charge totale introduite (en  $\text{eq.L}_R^{-1}$ ), correspond à la somme des charges des  $n$  solutés présents en solution :

$$\text{Charge totale} = \sum_{i=1}^n \text{Charge}_i \quad 2-15$$

Grâce au dispositif expérimental on peut établir les courbes de percée des composés inhibiteurs et évaluer la capacité d'échange de chaque soluté ainsi que la capacité totale de la résine.

#### Capacité de rétention totale

On calcule la capacité de rétention de chaque soluté à partir de l'intégration de leur courbe de percée (Cf. Figure 1-21), tenant compte du volume mort de l'installation et du volume stœchiométrique  $V_S$ .

Le volume stœchiométrique  $V_S$  permet de déterminer la capacité de rétention du soluté  $i$   $q_i$  (en  $\text{eq.L}_R^{-1}$ ) à la concentration  $C_i$  pour un volume de résine  $V_R$  mis en jeu :

$$q_i = \frac{V_S \cdot C_i}{V_R} \quad 2-16$$

Avec  $q_i$  : Capacité de rétention du soluté  $i$  ( $\text{eq.L}_R^{-1}$ )

$V_S$  : Volume stœchiométrique du soluté  $i$  (L)

$C_i$  : Concentration du soluté  $i$  dans l'effluent à traiter ( $\text{eq.L}^{-1}$ )

Cette capacité  $q_i$  peut également s'exprimer en  $\text{eq}\cdot\text{gR}^{-1}$ , selon la masse de résine mise en œuvre  $m_R$  (en  $\text{gR}$ ) :

$$q_i = \frac{V_S \cdot C_i}{m_R} \quad 2-17$$

La **capacité de rétention totale**  $q_{\text{totale}}$  (en  $\text{eq}\cdot\text{L}\cdot\text{R}^{-1}$ ), correspondant à la somme des capacités de rétention des  $n$  solutés quantifiés en solution :

$$q_{\text{totale}} = \sum_{i=1}^n q_i \quad 2-18$$

### **Capacité de rétention utile**

On définit la capacité de rétention utile comme la capacité de rétention de la résine jusqu'au critère d'arrêt. On choisit comme critère d'arrêt des expériences d'EI en colonne le volume de percée des composés  $V_{PC}$  (en L). La capacité de rétention utile  $q_{\text{utile}}$  (en  $\text{eq}\cdot\text{L}\cdot\text{R}^{-1}$ ) correspond alors à la quantité des espèces introduites (et retenues) dans la colonne jusqu'au critère d'arrêt, soit:

$$q_{\text{utile}} = \frac{V_{PC} \cdot \sum_{i=1}^n C_i}{V_R} \quad 2-19$$

Avec  $V_{PC}$  : Volume correspondant au critère d'arrêt soit la percée des composés (en L)

Le point de percée reste cependant délicat à déterminer avec précision. Il est évalué par extrapolation de la courbe de percée, car il est difficile à de faibles concentrations de doser les acides ( $LQ_{Aa} = 0,092 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$  en solution synthétique) et leur détection est masquée par des effets de matrice dans le cas des condensats.

Le volume de percée  $V_{PC}$  n'est qu'une estimation qu'on ne peut réaliser qu'à posteriori après avoir établi une saturation totale de la résine.

### **Efficacité**

L'efficacité d'un traitement par résines en colonne, tout comme le procédé d'osmose inverse, est calculée à partir de la concentration du condensat brut à traiter  $C_{\text{Cond}}$  et de celle du condensat traité par résines  $C_{\text{traité}}$  (Cf. équation 2-12).

Le condensat traité correspond à la fraction recueillie en sortie de colonne jusqu'au critère d'arrêt de l'opération, correspondant à  $q_{\text{utile}}$  et au volume de percée  $V_{PC}$ .

## **2.3.3.4. Paramètres de la phase de régénération et exploitation des résultats**

### **Niveau de régénération**

La régénération met en œuvre une certaine quantité de réactif, appelée niveau de régénération (Niveau Régé, en  $\text{eq}\cdot\text{L}\cdot\text{R}^{-1}$ ). On le calcule par rapport au volume de résine:

$$\text{Niveau Régé} = \frac{C_{\text{Régé}} \cdot V_{\text{Régé}}}{V_R} \quad 2-20$$

Avec  $C_{\text{Régé}}$  : Concentration du réactif de régénération ( $\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$V_{\text{Régé}}$  : Volume de la solution de régénération (L)

Généralement, le niveau de régénération appliqué est compris entre 1,33 et 2 fois la capacité d'échange indiquée par le fournisseur.

**Taux de régénération**

Le taux de régénération (Tx Régé, en%) représente le rapport entre le niveau de régénération et la quantité d'espèces retenues lors de la saturation, soit la capacité de rétention totale  $q_{\text{totale}}$  :

$$\text{Tx Régé} = 100 \cdot \frac{\text{Niveau Régé}}{q_{\text{totale}}} \quad 2-21$$

Le taux de régénération est toujours supérieur à 100%, mais plus le taux de régénération est élevé, plus une quantité excessive de réactif est utilisée pour la régénération ce qui correspond à une moins bonne efficacité de cette étape. A l'échelle laboratoire on peut travailler avec un taux de régénération de l'ordre de 200% afin de s'assurer que la régénération soit complète. Cependant à l'échelle industrielle, on cherche à minimiser le taux de régénération afin de ne pas consommer de réactif inutilement. Il permet également de comparer la quantité de régénérant utilisée pour des résines avec des capacités différentes.

La collecte des solutions de régénérations permet de suivre le décrochage des composés retenus, d'évaluer si la régénération est complète et si elle est efficace par rapport à la quantité de régénérant utilisée.

On calcule la quantité de soluté  $i$  décrochée (eq) lors de la régénération par :

$$\text{Quantité décrochée (i)} = C_{i,\text{Régé}} \cdot V_{\text{Régé}} \quad 2-22$$

Avec  $C_{i,\text{Régé}}$  : Concentration du soluté  $i$  dans l'effluent de régénération en sortie de colonne (eq.L<sup>-1</sup>)

**Taux de récupération**

Le taux de récupération (Tx Récup, en %) représente la quantité des  $n$  solutés décrochés pendant la régénération par rapport à la quantité des  $n$  solutés retenus lors de la phase de saturation, soit la capacité totale  $q_{\text{totale}}$  (en eq.L<sup>-1</sup>) :

$$\text{Tx Récup} = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n C_{i,\text{Régé}} V_{\text{Régé}}}{q_{\text{totale}} V_R} \quad 2-23$$

Une régénération efficace présente un taux de récupération tendant vers 100%.

**Rendement de régénération**

Le rendement de régénération (Rdt Régé, en %) représente la quantité d'espèces décrochées pendant la régénération par rapport à la quantité de régénérant introduite :

$$\text{Rdt Régé} = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n N_{i,\text{Régé}} V_{\text{Régé}}}{N_{\text{Régé}} V_{\text{Régé}}} \quad 2-24$$

Plus la régénération est ajustée en quantité de réactif, plus son rendement tend vers 100%.

## 2.4. Conclusions du chapitre 2

Les différents outils utiles à l'étude et au traitement des condensats ont été décrits.

On a montré l'origine des condensats et décrit les gammes de concentration des composés inhibiteurs qu'ils contiennent. Leur teneur en composés inhibiteurs peut être déterminée par une méthode de routine HPLC fiable, précise et rapide. Cependant on a mis en lumière que des problèmes de co-élution pouvaient se produire lors de l'analyse de condensats et gênaient la détermination de certains composés.

Le pilote d'osmose inverse utilisé pour l'étude permet de travailler avec des modules spiralés 2540 et de mettre en œuvre des surfaces de membrane de 2,7 m<sup>2</sup>. Ce pilote, très modulable, permet de travailler en différentes configurations, en recyclage total ou en mode concentration. On a travaillé avec trois membranes de type "eau saumâtre" préalablement sélectionnées, présentant des propriétés de surface différentes. Les paramètres hydrauliques et de rétention ont été définis afin d'évaluer les performances du procédé.

Concernant les procédés de traitement par résine, on a procédé à un affinement de la sélection des supports. On cherchait des résines ayant des propriétés similaires à celles préalablement retenues, mais présentant un grade alimentaire. Pour l'échange d'ions, une résine anionique faible à matrice polystyrénique a été choisie. De plus des mesures d'isothermes permettront le dimensionnement plus précis des étapes dynamiques et une étude plus fine des mécanismes de compétition. Pour l'adsorption, trois résines à matrice polystyrénique ou formo-phénolique ont été retenues. Le dispositif expérimental pour les essais en colonne est identique pour le traitement par échange d'ions et par adsorption. Deux types de colonnes, de différente taille selon le volume de condensat à traiter, sont disponibles pour ces applications. On a défini les paramètres opératoires des phases de saturation et de régénération, afin de pouvoir exploiter et comparer les résultats.

Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus avec ces différentes technologies.

**CHAPITRE 3.**  
**ETUDE ET DEFINITION DU PROCEDE D'OSMOSE INVERSE**

---

## Sommaire du chapitre 3

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3.1. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES .....</b>  | <b>81</b> |
| 3.1.1. INFLUENCE DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE.....   | 81        |
| 3.1.2. INFLUENCE DE LA MEMBRANE.....  | 82        |
| 3.1.3. INFLUENCE DU PH DES CONDENSATS .....   | 82        |
| 3.1.4. LIMITES DU FACTEUR DE REDUCTION VOLUMIQUE.....   | 84        |
| 3.1.5. DISCUSSION SUR LES PARAMETRES OPERATOIRES A APPLIQUER.....   | 87        |
| 3.1.6. ESSAIS DANS LES CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMISEES .....  | 87        |
| 3.1.6.1. Optimisation du traitement pour la membrane ESPA2.....   | 87        |
| 3.1.6.2. Optimisation du traitement pour la membrane BW30.....  | 88        |
| <b>3.2. SIMULATION DE L'EFFICACITE DU PROCEDE SELON LES CONDITIONS OPERATOIRES.....</b>                     | <b>90</b> |
| 3.2.1. EFFICACITE DU TRAITEMENT ET TAUX DE CONVERSION.....  | 90        |
| 3.2.2. MODE DE CALCUL .....   | 91        |
| 3.2.3. RESULTATS DE SIMULATION.....   | 93        |
| 3.2.4. APPORT DE LA SIMULATION : AIDE AU DIMENSIONNEMENT DE L'OPERATION D'OI .....                          | 95        |
| <b>3.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3 : MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR OSMOSE INVERSE .....</b> | <b>95</b> |

Les précédents chapitres ont permis de faire l'état de l'art des techniques retenues pour le traitement des condensats, ainsi que le matériel et les méthodes employés pour mener ces essais de traitement.

Ce chapitre se propose d'étudier le procédé d'osmose inverse et de définir les paramètres opératoires les plus appropriés pour un traitement efficace.

### 3.1. Influence des conditions opératoires

Cette étude reprend en partie les résultats de Sagne (2008), obtenus lors d'essais préliminaires réalisés avec le pilote Polymem, en "batch", avec un condensat industriel (lot #4, cf. 2.1.2). Parmi les conditions opératoires influant sur l'efficacité de l'osmose inverse, la pression transmembranaire et le facteur de réduction volumique ont été étudiés d'une façon plus approfondie, leur influence étant prépondérante. On s'est également intéressé au pH des condensats, modifié par ajout de réactif basique.

L'évaluation du traitement s'effectue à partir de la densité de flux de perméat  $J_p$  normalisée à 20°C et du taux de rétention  $Tr$  des composés inhibiteurs.

#### 3.1.1. Influence de la pression transmembranaire

Les membranes Hydranautics CPA2 et ESPA2 présentent des densités de flux comparables (Cf. Figure 3-1), deux fois supérieures à celle de la membrane BW30.

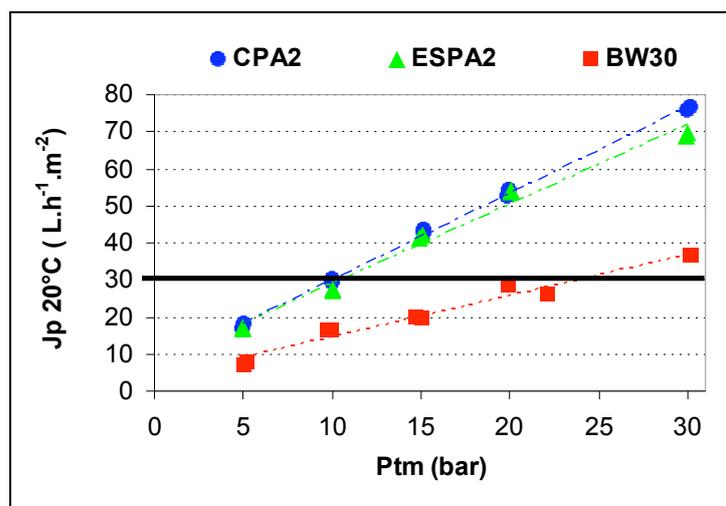


Figure 3-1 : Influence de la pression transmembranaire  $P_{tm}$  sur la densité de flux de perméat  $J_p$  normalisée à 20°C avec les membranes CPA2, ESPA2 et BW30 (d'après Sagne 2008).

Pour les membranes CPA2 et ESPA2, l'augmentation de la  $P_{tm}$  de 5 à 30 bar provoque l'augmentation de  $J_p$  de 17 à près de 75 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, soit des gains de  $J_p$  respectifs de 333% et 310%. Pour la membrane BW30,  $J_p$  évolue de 7 à 37 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, soit un gain de près de 400%.

La densité de flux de perméat doit être limitée à une certaine valeur selon le type de solution traitée afin de ne pas colmater la membrane outre-mesure. Compte tenu des caractéristiques des condensats, qui sont des eaux évaporées puis condensées, présentant une teneur en particules extrêmement faible, une valeur maximale admissible de 30 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> a été fixée, tenant compte des indications des fabricants (Anonyme 2005). C'est ce flux maximal admissible qui va imposer (et limiter) la  $P_{tm}$  de travail pour chacune des membranes. Pour atteindre la valeur de 30 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>

<sup>2</sup>, il suffit pour les membranes CPA2 et ESPA2 d'appliquer une  $P_{tm}$  de 10 bar, alors que la membrane BW30 nécessite l'application d'une  $P_{tm}$  d'environ 25 bar.

### 3.1.2. Influence de la membrane

Pour évaluer les performances des membranes, on se base sur les taux de rétention des composés. Quelle que soit la membrane considérée, les composés inhibiteurs acides sont nettement moins retenus (de 40 à 100% selon la  $P_{tm}$ ) que les composés neutres (de 80 à 100%). On note que l'augmentation de la taille de l'acide carboxylique permet l'amélioration de sa rétention.

On peut classer les membranes présentant les meilleures capacités de rétention: la membrane BW30 (Cf. Figure 3-2), puis la ESPA2 et enfin la CPA2.

L'acide acétique (Aa), composé majoritaire, demeure le composé inhibiteur le moins retenu. Pour les membranes CPA2 et ESPA2, à une  $P_{tm}$  de 10 bar (correspondant au  $J_p$  maximal fixé), son taux de rétention  $Tr$  est égal à 45% et 59% respectivement. Avec la membrane BW30, on atteint un  $Tr$  d'environ 85% à une  $P_{tm}$  de 25 bar, correspondant au même  $J_p$  maximal.

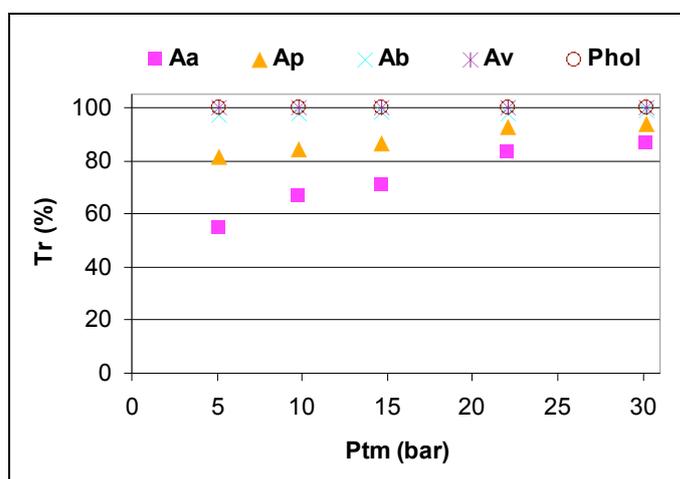


Figure 3-2 : Influence de la pression transmembranaire  $P_{tm}$  sur le taux de rétention des composés avec la membrane BW30 (d'après Sagne 2008).

Pour obtenir un  $Tr$  de 80% de l'Aa avec les membranes CPA2 et ESPA2, il faudrait travailler à une  $P_{tm}$  supérieure à 30 bar, qui correspond à un  $J_p$  d'approximativement  $75 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , ce qui n'est pas envisageable pour l'application de l'OI.

### 3.1.3. Influence du pH des condensats

Le pH naturel des condensats est compris entre 3 et 4. L'augmentation de ce pH par ajout d'une base forte par exemple permettrait l'ionisation des acides et améliorerait leur rétention par répulsion électrostatique. Cependant l'ajout d'un réactif basique provoque également une modification de la minéralisation des condensats et de ce fait, de la pression osmotique du condensat avant traitement et, dans une moindre mesure, du perméat produit.

L'influence du pH a été étudiée en modifiant le pH de la solution avec de la soude concentrée (1N), afin de limiter le volume de réactif ajouté. Pour atteindre un pH neutre (pH 7) il est nécessaire d'ajouter 15 meq de NaOH par litre de condensat à neutraliser (cas du condensat lot #4, Cf. Figure 3-3), soit une quantité équimolaire à celle des acides en solution.

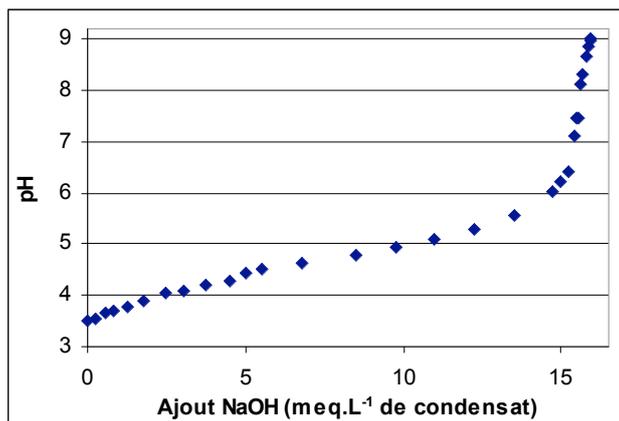


Figure 3-3 : Courbe de titrage du condensat (lot #4) par de la soude (d'après Sagne 2008).

Il a alors été observé une diminution graduelle de la densité de flux de perméat avec l'augmentation du pH (essais réalisés à une  $P_{tm}$  de 5 bar). Passer du pH naturel des condensats ( $\sim 3,5$ ) à un pH 9 entraîne une diminution de densité de flux de 11% pour la membrane CPA2, 16% pour la ESPA2 et seulement 4% pour la BW30. Bien que ces diminutions de densités de flux soient modérées (voire négligeables pour la BW30), on peut s'interroger sur l'étendue de cette perte si les essais avaient été menés avec une densité de flux, et donc une  $P_{tm}$ , plus importante.

Une telle diminution de la densité de flux a déjà été notée par d'autres auteurs. Elle est attribuée à l'augmentation de la pression osmotique due l'augmentation de la concentration (ajout de NaOH), et donc à la diminution de la pression efficace (Bodaló-Santoyo et al. 2004).

La rétention des composés acides est fortement influencée et améliorée par l'augmentation du pH (Cf. Figure 3-4, exemple de la membrane ESPA2). La rétention, quelle que soit la membrane considérée, atteint 95% à pH 6 et quasiment 100% à pH 7. En effet, l'acide acétique dont le  $pK_a$  est de 4,75 se trouve à pH 6 majoritairement sous sa forme carboxylate  $RCOO^-$  ionisée (approximativement 10 fois plus). A pH 7, la concentration de l'espèce carboxylate est 100 fois supérieure à celle de la forme acide  $RCOOH$ .

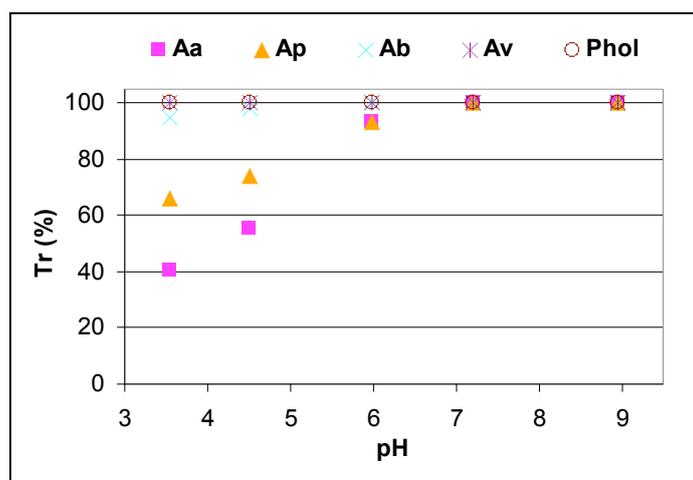


Figure 3-4 : Influence du pH des condensats sur le taux de rétention des composés avec la membrane ESPA2 (d'après Sagne 2008).

A l'ionisation des acides s'ajoute l'ionisation des membranes, qui conduit à l'augmentation des répulsions électrostatiques (Cf. 1.5.4.2).

Au-delà du pH 7 correspondant à la neutralisation des acides, les résultats de rétention n'évoluent plus. Il n'est donc pas nécessaire de travailler à un pH plus important.

L'augmentation du pH n'a pas d'impact sur la rétention d'une molécule neutre et non ionisable comme le phényl-2-éthanol. Sa rétention est quasi-totale (sauf pour la membrane CPA2).

Le pH n'influe pas sur le classement des membranes en termes de rétention: pour des valeurs de pH inférieures à 7, la membrane BW30 présente une meilleure rétention que l'ESPA2, elle-même supérieure à la CPA2. Cependant, la membrane BW30 reste toujours en deçà des performances des membranes ESPA2 et CPA2 pour la densité de flux de perméat, pour des conditions de pH identiques.

Pour conclure sur l'influence du pH, on peut retenir qu'augmenter le pH des condensats améliore fortement la rétention des composés inhibiteurs acides (rétention quasi-totale dès pH 7). Cependant, modifier le pH induit une consommation de réactif supplémentaire, ainsi que la hausse de la pression osmotique, y compris des perméats. Cette hausse provoque une diminution de la densité de flux de perméat, plus ou moins importante selon les membranes.

### 3.1.4. Limites du facteur de réduction volumique

Travailler en mode concentration par extraction du perméat (Cf. Figure 2-4) permet au fur et à mesure de l'augmentation du FRV, de simuler la concentration de la solution d'alimentation de plusieurs modules membranaires montés en série (Anonyme 2005). Le perméat extrait au fur et à mesure serait alors identique au perméat recueilli en sortie de plusieurs modules en séries. On peut supposer que l'augmentation du FRV (et donc de la concentration) a une influence sur les performances du procédé, aussi bien sur les phénomènes d'adsorption que sur le colmatage.

Des expériences d'augmentation du FRV menées à une pression transmembranaire de 10 bar ont montré une diminution progressive de la densité de flux de perméat (Cf. Figure 3-5). L'augmentation du FRV de 1 à 8 provoque une baisse de la densité 45% pour les membranes ESPA2 et CPA2. Cette baisse est beaucoup moins sensible avec la membrane BW30 (22% entre FRV 1 et 7).

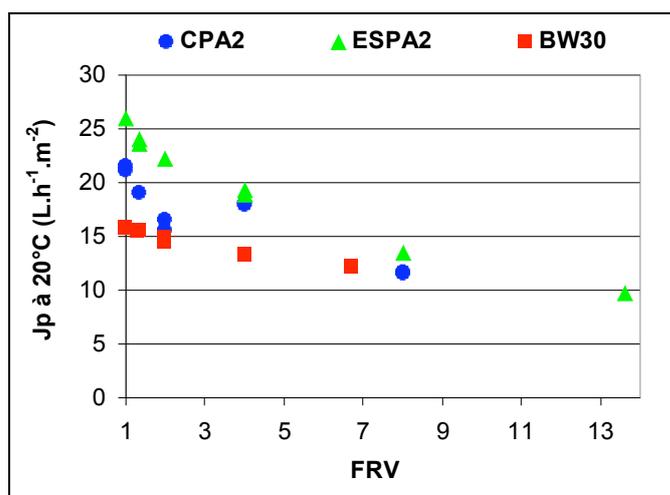


Figure 3-5 : Influence du FRV sur la densité de flux de perméat  $J_p$  normalisé à 20°C avec les membranes CPA2, ESPA2 et BW30 (d'après Sagne 2008).

Cette diminution de la densité de flux peut être expliquée par deux phénomènes. D'une part, l'augmentation des concentrations côté rétentat provoque l'augmentation de la pression

osmotique et donc la diminution de la pression efficace. D'autre part, une couche de polarisation de plus en plus importante se crée, voire peut-être même un début de colmatage.

Les taux de rétention des solutés restent relativement constants malgré l'augmentation du FRV, à l'exception de la membrane ESPA2 (Figure 3-6) pour laquelle les taux de rétention diminuent avec le FRV, de 20% pour l'Aa à 10% pour le Phol. Ce résultat est différent pour les membranes CPA2 et BW30 car leur rétention est indépendante de la concentration de la solution d'alimentation.

Ces diminutions du Tr avec le FRV indiquent une influence de la concentration sur la rétention. Une modification des interactions entre les composés et la membrane ESPA2 doit se produire aux concentrations élevées et le transfert des molécules à travers la membrane s'en trouve amélioré, ce qui diminue leur rétention.

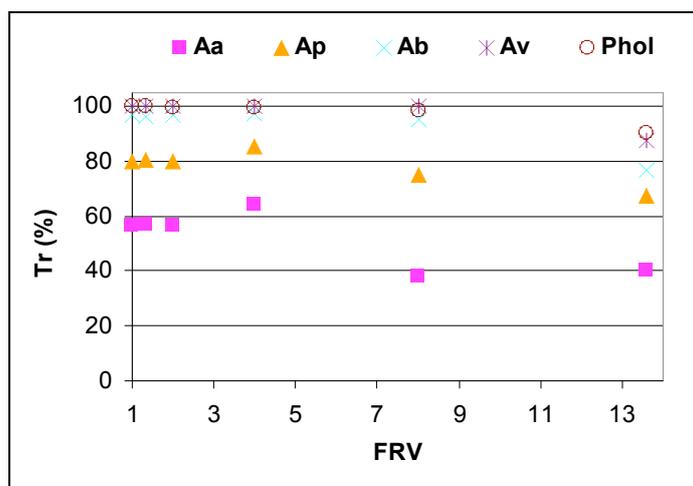


Figure 3-6 : Influence du FRV sur le taux de rétention des composés avec la membrane ESPA2 (d'après Sagne 2008).

L'augmentation du FRV provoque la concentration de tous les composés sans exception, mais d'une manière non uniforme. La concentration de composés très bien retenus (type Phol) augmentera plus rapidement avec le FRV que celle d'un composé partiellement retenu (type acide acétique). Aussi est-ce pourquoi, à cause de leur différence de rétention, la solution alimentant le module à un FRV donné diffère selon les membranes, comme l'illustre la Figure 3-7 sur l'Aa.

De même, au fur et à mesure que le FRV augmente, la concentration du perméat croit jusqu'à atteindre, et parfois même dépasser, la concentration du condensat initialement soumis au traitement : pour les membranes ESPA2 et CPA2 on observe ce phénomène dès FRV 4, alors que pour la membrane BW30 il se produit au-delà de FRV 8. A partir de ce point, le perméat est donc plus concentré que le condensat initial, ce qui rendrait l'utilisation de ce perméat sans intérêt.

Travailler en mode concentration par extraction et collecte du perméat au fur et à mesure du FRV permet également de produire un perméat représentatif de celui de plusieurs modules montés en séries. La concentration de ce perméat, noté Perméat Extrait Cumulé sur la Figure 3-7 est systématiquement inférieure à celle du perméat produit, quel que soit le FRV. En effet, durant les expériences dans ce mode de concentration, la qualité du perméat se dégrade au fur et à mesure que celle de la concentration d'alimentation se concentre. Cependant, le débit de perméat produit diminue également avec le FRV. On obtient donc lorsque le FRV est bas, d'importants volumes de perméat peu concentrés et lorsque le FRV augmente, de moins en moins de perméat, mais plus concentré. La teneur du cumul de toutes ces fractions de perméat,

désignée sous le terme de Perméat extrait cumulé, croît donc moins rapidement que celle du perméat produit. De plus, la concentration du perméat extrait cumulé croît d'une manière d'autant plus modérée que le taux de rétention de la membrane est élevé.

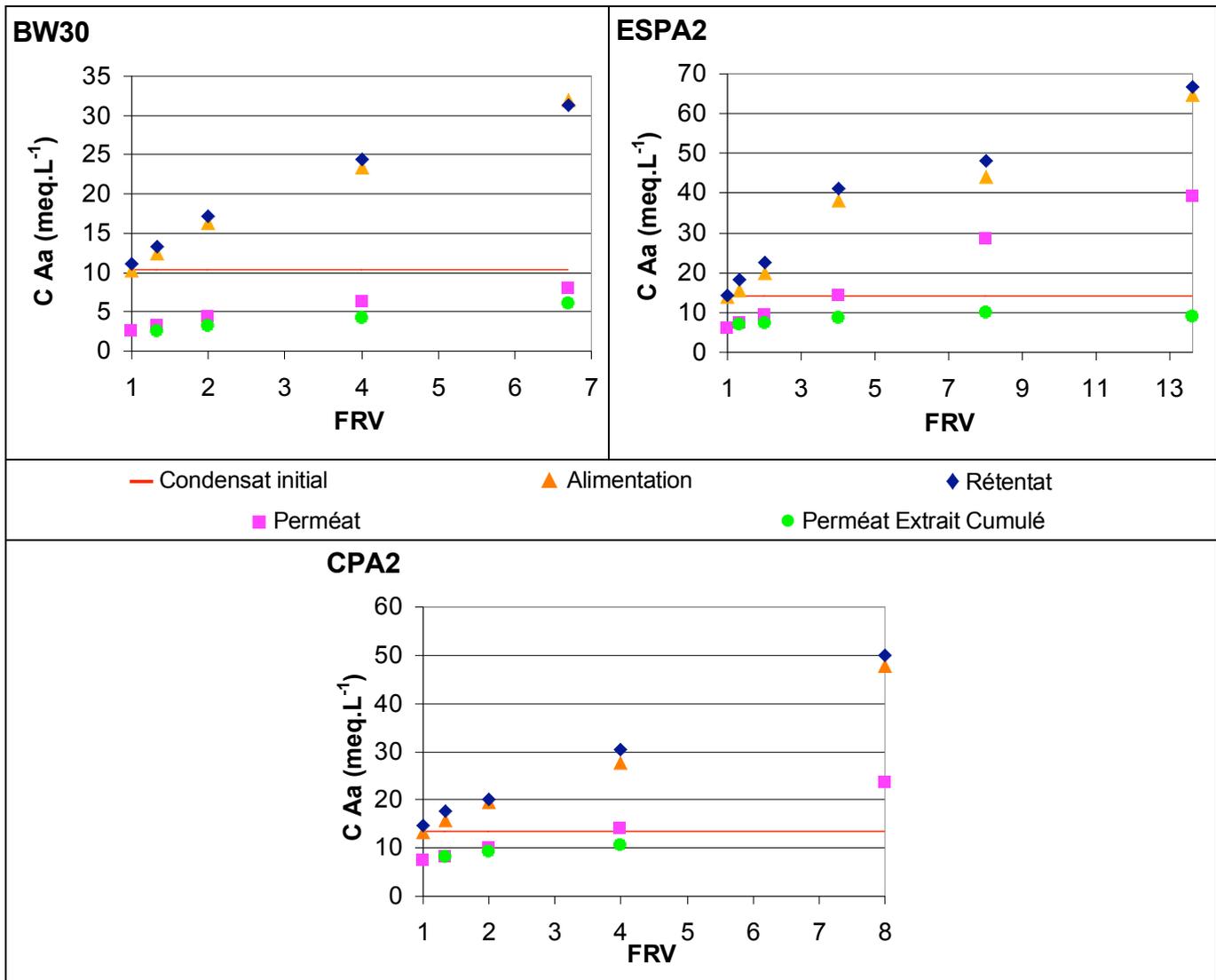


Figure 3-7 : Influence du FRV sur la concentration en acide acétique avec les membranes CPA2, ESPA2 et BW30.

C'est la teneur de ce perméat extrait cumulé qui va orienter les choix de conditions de FRV limite car c'est le perméat extrait cumulé, qui représente la fraction traitée des condensats, qui permet de se prononcer sur l'efficacité du procédé d'osmose inverse.

S'il atteint la concentration du condensat d'alimentation, alors le traitement d'osmose inverse n'a plus aucun intérêt. Si par exemple pour ces essais, on souhaite que le traitement par OI produise un perméat d'une concentration maximale de 5 meq.L<sup>-1</sup> en acide acétique, alors il faudra stopper l'opération à FRV 4 pour la membrane BW30. Les membranes CPA2 et ESPA2, quant à elles ne pourront pas, dès FRV1, produire un perméat d'une telle qualité, à cause d'un Tr trop faible dans ces conditions opératoires.

C'est pourquoi, pour établir les limites de FRV, il est nécessaire de travailler dans des conditions opératoires optimales, menant pour chaque membrane à la densité de flux de perméat maximale admissible et aux taux de rétention des composés les plus élevés possibles.

### 3.1.5. Discussion sur les paramètres opératoires à appliquer

L'étude systématique des paramètres opératoires a permis d'évaluer leur influence sur les performances des trois membranes sélectionnées. Les influences de ces paramètres sont similaires pour les trois membranes.

Il apparaît que les membranes CPA2 et ESPA2 présentent de meilleures densités de flux de perméat que la membrane BW30. Cependant, la densité de flux doit être limitée à une valeur maximale de  $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , ce qui impose une limitation de la  $P_{tm}$  appliquée, soit 10 bar pour les membranes CPA2 et ESPA2 et 25 bar pour la membrane BW30. Les taux de rétention des composés inhibiteurs acides correspondant à ces  $P_{tm}$  sont faibles avec la membrane CPA2, intermédiaires avec la membrane ESPA2 et les plus élevés avec la membrane BW30. La membrane CPA2 est donc écartée.

L'augmentation du pH des condensats a permis d'améliorer la rétention des composés acides, quasi totale dès pH 7. Mais l'augmentation du pH a aussi provoqué une diminution de la densité de flux, de 16% par exemple pour la membrane ESPA2 à une  $P_{tm}$  de 5 bar. Il serait utile d'étudier si la diminution de densité de flux est différente à une  $P_{tm}$  plus élevée.

Lorsqu'on travaille en mode concentration, on observe des diminutions de densité de flux importantes pour la membrane ESPA2 et modérées pour la membrane BW30, à une  $P_{tm}$  de 10 bar. Les taux de rétention restent constants avec la membrane BW30, et diminuent pour la membrane ESPA2 à fort FRV. C'est le taux de rétention des composés qui va le plus influencer sur la qualité du perméat extrait cumulé, représentatif d'un perméat produit avec plusieurs membranes montées en série. Ce perméat extrait cumulé sera d'autant moins chargé en composés inhibiteurs que leur taux de rétention sera élevé et le FRV faible.

Le choix de la membrane la plus adaptée pour l'application industrielle de l'osmose inverse, ainsi que ses conditions opératoires, doit satisfaire les deux critères: densité de flux de perméat maximale ( $J_p = 30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) et constante, ainsi qu'une rétention la plus élevée possible.

Aucune des expériences précédentes n'a vraiment permis de mettre en lumière un point de fonctionnement (paramètres opératoires) optimal. C'est pourquoi, dans un compromis densité de flux de perméat/rétention, on se propose d'étudier l'effet du FRV dans des conditions opératoires plus appropriées :

- La membrane ESPA2 à une  $P_{tm}$  de 10 bar, afin de travailler à une densité de flux de perméat maximale admissible, de l'ordre de  $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  et à pH 7, pour améliorer la rétention des composés.
- La membrane BW30, à une  $P_{tm}$  de 25 bar, pour obtenir la même densité de flux ( $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ), sans modification préalable du pH, la rétention des composés étant déjà élevée.

### 3.1.6. Essais dans les conditions opératoires optimisées

#### 3.1.6.1. Optimisation du traitement pour la membrane ESPA2

Un essai supplémentaire de l'étude de l'influence du FRV a donc été réalisé avec la membrane ESPA2, à une pression transmembranaire de 10 bar et à pH 7 (avec le condensat lot #4). Il a été comparé à l'essai réalisé à une  $P_{tm}$  de 10 bar et à pH naturel (même condensat), pour confronter les performances en termes de densité de flux de perméat et de rétention.

On remarque que, lorsque le FRV augmente (Cf. Figure 3-8), la densité de flux de perméat diminue plus rapidement à pH 7 qu'à pH naturel. En effet, la pression osmotique côté rétentat augmente plus rapidement du fait de la rétention de la soude ajoutée pour modifier le pH du

condensat. La pression efficace diminue donc plus rapidement. Le dernier point de cet essai (FRV 7) est beaucoup plus bas ; mais ce résultat est sujet à caution car le peu de volume restant dans la cuve d'alimentation semblerait indiquer qu'on se situe à un FRV supérieur. Cependant, la baisse de densité de flux de perméat est sensible: on note une diminution de près de 40% entre FRV1 et 4 par exemple.

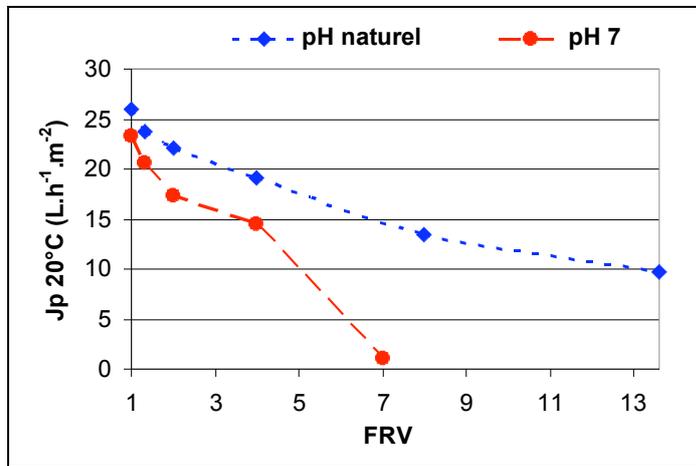


Figure 3-8 : Influence du FRV sur la densité de flux de perméat  $J_p$  normalisé à 20°C avec la membrane ESPA2 à pH naturel et pH 7.

Les taux de rétention (Cf. Figure 3-9) sont plus élevés à pH 7 qu'à pH naturel, comme précédemment observé, avec augmentation du  $Tr$  de l'Aa de 59% à près de 100% (cas du FRV 1). Les taux de rétention restent stables jusqu'à FRV 4, valeur à partir de laquelle on distingue une légère diminution. De plus, bien que le dernier point expérimental corresponde vraisemblablement à un FRV supérieur à 7, il indique tout de même un décrochage de la membrane aux forts facteurs de concentration.

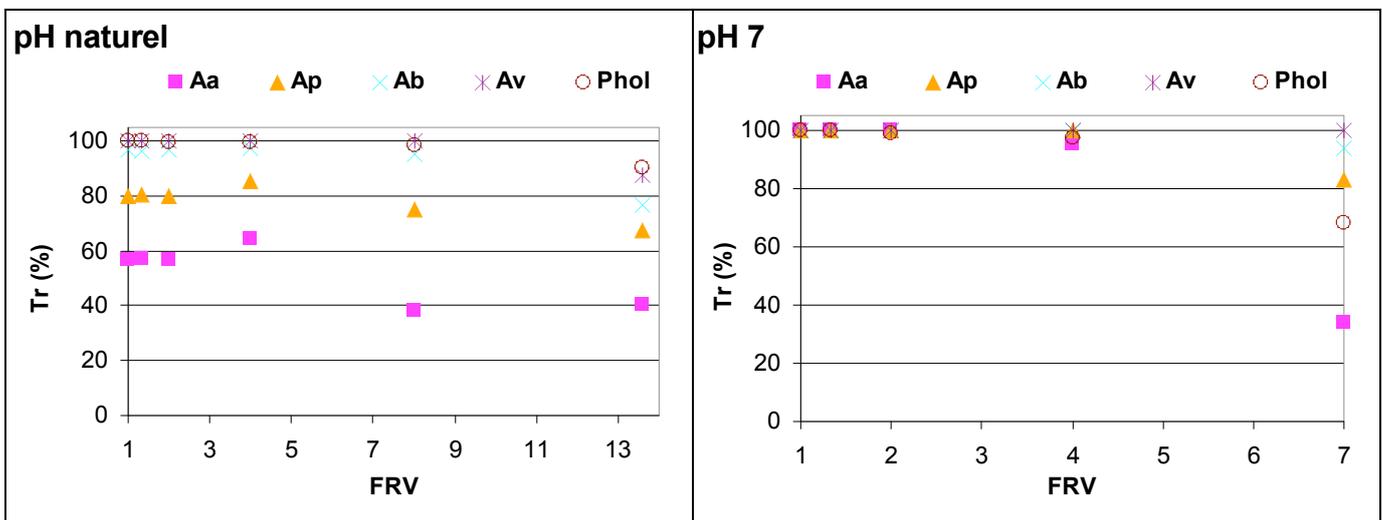


Figure 3-9 : Influence du FRV sur le taux de rétention de la membrane ESPA2 à pH naturel et pH 7, à une  $P_{tm}$  de 10 bar.

Ce même phénomène avait déjà été observé à pH naturel. Il semblerait que la chute de  $J_p$  entraîne une diminution des taux de rétention à cause de la diminution du transfert d'eau à travers la membrane (qui par effet de dilution améliore les taux de rétention). A FRV élevé, la diminution du flux de perméat provoque donc la diminution des taux de rétention. A pH 7 ce phénomène est visible dès FRV 4, valeur qu'il ne faudrait donc pas dépasser.

### 3.1.6.2. Optimisation du traitement pour la membrane BW30

Un essai supplémentaire de l'étude de l'influence du FRV a été réalisé avec la membrane BW30, à une pression transmembranaire de 25 bar et à pH naturel, toujours par extraction du perméat. Il a été rapproché de l'essai réalisé à 10 bar et à pH naturel, pour confronter leurs performances en termes de densité de flux de perméat et de rétention. Cependant, ces essais ayant été réalisés à partir de deux lots de condensats de composition différente (lot #4 pour l'essai à  $P_{tm}$  de 10 bar, lot #2 à 25 bar), il est difficile de les comparer.

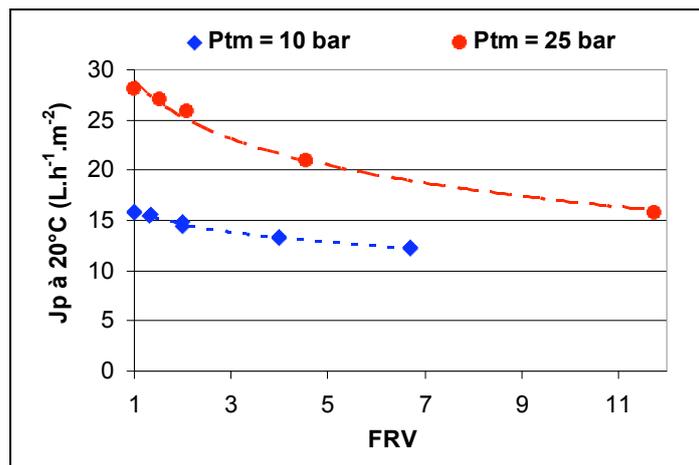


Figure 3-10 : Influence du FRV sur la densité de flux de perméat  $J_p$  normalisé à 20°C avec la membrane BW30 à une pression transmembranaire  $P_{tm}$  de 10 et 25 bar.

On remarque qu'à une  $P_{tm}$  de 25 bar, la densité de flux de perméat est bien de 30 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> à FRV 1 (Cf. Figure 3-10). Cependant, sa diminution avec le FRV est plus importante qu'à 10 bar. On peut supposer que l'augmentation de la pression transmembranaire, en provoquant l'amélioration de la rétention, induise une augmentation de la concentration de la solution d'alimentation et de ce fait de la pression osmotique. Cet effet s'accroît avec le FRV, qui représente la concentration volumique de la solution d'alimentation. La diminution de densité de flux de perméat reste cependant modérée, avec une baisse de 25% entre FRV1 et 4 et de 44% entre FRV 1 et 12.

Concernant les taux de rétention (Cf. Figure 3-11), on note qu'ils sont plus élevés à une  $P_{tm}$  de 25 bar qu'à 10 bar, comme il a été précédemment vu (Cf. Figure 3-2). Indépendamment de la  $P_{tm}$ , les taux de rétention restent stables, même jusqu'à FRV 12. De plus l'augmentation des taux de rétention avec une  $P_{tm}$  de 25 bar par rapport à ceux observés à 10 bar laisse supposer que la concentration du perméat et du perméat extrait cumulé, sera inférieure à celle obtenue à une  $P_{tm}$  de 10 bar.

On a pu lors de cet essai complémentaire suivre l'évolution de l'acide formique (Af) dont la rétention n'est pas constante avec le FRV. Son  $T_r$  passe de 35% à FRV 1 à plus de 65% à FRV 12.

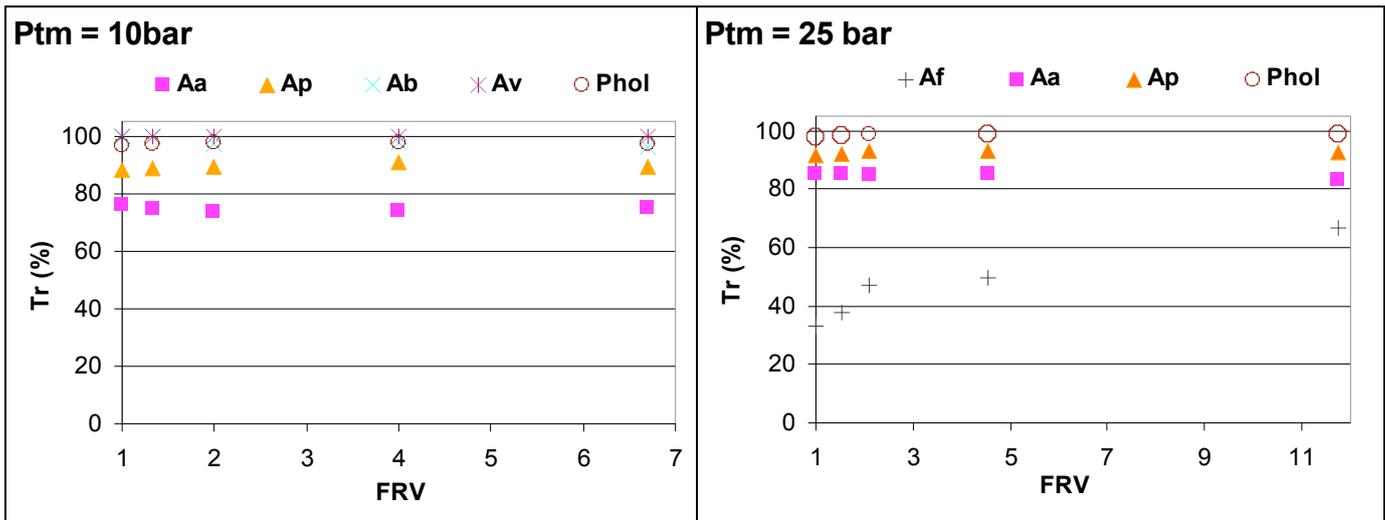


Figure 3-11 : Influence du FRV sur le taux de rétention avec la membrane BW30 à pH naturel à Ptm de 10 et 25 bar.

C'est le phénomène inverse à celui observé avec les acides sur la membrane ESPA2 (Cf. Figure 3-9). L'acide formique, du fait de sa taille et de son hydrophilie, permée à travers les membranes par dissolution dans l'eau interstitielle, par analogie avec l'acide acétique dont le transfert à travers les membranes se produit de la sorte (Sagne 2008). Il est possible alors que l'amélioration du Tr de l'acide formique soit due à une compétition avec l'acide acétique pour l'occupation des sites aqueux interstitiels, à cause de la très forte concentration en acide acétique au fur et à mesure du FRV.

### 3.2. Simulation de l'efficacité du procédé selon les conditions opératoires

Lors des essais d'optimisation menés avec les membranes ESPA2 et BW30, on a pu mettre en évidence deux stratégies de travail :

- Une basse pression (10 bar) et pH neutre, pour retenir 100% des acides. La membrane ESPA2 conviendrait alors, en raison de sa perméabilité élevée. Mais les performances (Tr,  $J_p$ ) chutent à des FRV de l'ordre de 4. De plus il y a l'inconvénient de l'ajout de base (consommation de réactif) et de son impact sur la pression osmotique des perméats.
- Une pression élevée pour favoriser la rétention des acides. La membrane BW30 convient bien, sa faible perméabilité permettant de rester en dessous des seuils limites de flux. Les caractéristiques sont stables même à FRV élevés, mais l'acide acétique n'est retenu qu'à 85%.

Pour comparer ces deux scénarii dans des conditions opératoires équivalentes (même condensats d'alimentation), on a procédé à la simulation de l'efficacité du procédé d'OI. En effet, les expériences d'étude des paramètres opératoires et d'optimisation de ces paramètres ne se sont pas déroulées avec le même condensat d'alimentation. On ne peut donc pas comparer directement les concentrations des perméats et perméats extrait cumulé obtenus lors des essais en mode concentration.

#### 3.2.1. Efficacité du traitement et taux de conversion

Une installation d'osmose inverse dédiée au traitement des condensats a pour but de traiter un condensat d'une concentration  $C_{Cond}$  en composés inhibiteurs et de l'épurer autant que possible

afin que la concentration globale du perméat produit soit minimale. On peut alors définir l'efficacité du traitement comme un taux de rétention général, entre le condensat à traiter alimentant l'installation et le condensat épuré en sortie d'installation i.e. le perméat collecté en sortie de chaque module et cumulé.

Pour les essais effectués en mode concentration, on évalue l'efficacité du traitement en fonction du FRV. On calcule l'efficacité du procédé (mis en œuvre en mode concentration par extraction du perméat, sans boucle de recirculation) entre la concentration du perméat extrait et collecté à un FRV donné  $C_{PCumul}$ , et la concentration du condensat initial  $C_{Cond}$ , soumis au traitement :

$$\text{Efficacité} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{C_{PCumul}}{C_{Cond}} \right) \quad 3-1$$

Dans un système continu (plusieurs modules placés en série, alimentation par un débit  $Q_A$ ) et sans recirculation du rétentat, on appelle taux de conversion ( $Y$ , en %) le rapport entre le débit de perméat produit par les modules  $Q_P$  et le débit d'alimentation de la série de modules, soit :

$$Y = 100 \cdot \frac{Q_P}{Q_A} \quad 3-2$$

Ce taux de conversion représente la productivité globale de l'installation.

Ainsi l'augmentation du FRV en mode concentration par extraction du perméat peut être reliée au taux de conversion  $Y$  d'un système continu sans recirculation :

$$Y = 100 \cdot \left( 1 - \frac{1}{FRV} \right) \quad 3-3$$

### 3.2.2. Mode de calcul

Afin de simuler l'efficacité d'un traitement en continu, on se sert des données obtenues en mode concentration par extraction du perméat, à partir d'un bilan matière sur l'acide acétique, composé inhibiteur majoritaire et le moins bien retenu, toutes membranes confondues.

On considère le  $Tr$  de l'Aa est constant quel que soit le FRV, ce qui est vrai pour la membrane BW30 (mais pas pour la membrane ESPA2).

On considère  $m_{t0}$  la masse d'acide acétique introduite dans le système en début d'expérience  $t$  :

$$m_{t0} = V_0 \cdot C_0 \quad 3-4$$

Avec  $V_0$ , volume de condensat à une concentration initiale en acide acétique  $C_0$ .

On simule l'extraction du perméat à partir d'un volume  $V_0$  de condensat dans la cuve, et par bilan matière, on en déduit les concentrations de perméat, rétentat et l'efficacité à chaque FRV correspondant.

On travaille par itérations successives. Une itération correspond à l'extraction d'un volume  $v_j$  de perméat. Le FRV après  $j$  extractions de perméat correspond au  $FRV_j$  :

$$FRV_j = \frac{V_0}{V_0 - V_{PCumul j}} = \frac{V_0}{V_0 - \sum_{j=1}^n v_j} \quad 3-5$$

La concentration en acide acétique du perméat extrait  $C_{PExt j}$  pendant une extraction  $j$  correspond à :

$$C_{PExt j} = C_{j-1} \cdot (1 - Tr) \quad 3-6$$

La masse en acide acétique extraite du système  $m_{PExt j}$  avec le volume de perméat extrait  $v_j$  d'une concentration  $C_{PExt j}$  correspond à :

$$m_{PExt j} = C_{PExt j} \cdot v_j \quad 3-7$$

La masse en acide acétique extraite cumulée  $m_{PCumul j}$  après chaque extraction  $j$  correspond à :

$$m_{PCumul j} = \sum_{j=1}^n m_{PExt j} \quad 3-8$$

Le volume de perméat collecté cumulé après chaque extraction correspond au volume  $V_{PCumul j}$  :

$$V_{PCumul j} = \sum_{j=1}^n v_j \quad 3-9$$

La concentration en acide acétique du perméat extrait cumulé  $C_{PCumul j}$  après chaque extraction correspond à :

$$C_{PCumul j} = \frac{m_{PCumul j}}{V_{PCumul j}} \quad 3-10$$

On calcule la masse d'acide acétique restant encore dans le système  $m_{R j}$  après chaque extraction, comme la différence entre la masse introduite dans le système à  $t_0$ , moins la masse extraite et cumulée  $m_{PCumul j}$  :

$$m_{R j} = m_{t_0} - m_{PCumul j} \quad 3-11$$

La concentration en acide du volume restant dans le système  $C_j$  après chaque extraction correspond alors à :

$$C_j = \frac{m_{R j}}{V_0 - V_{PCumul j}} \quad 3-12$$

L'efficacité à chaque  $FRV_j$  (en %) est calculée avec  $C_{Cond}$  correspondant à  $C_0$  (concentration initiale en acide acétique) :

$$\text{Efficacité} = 100 \left( 1 - \frac{C_{PCumul j}}{C_{Cond}} \right) \quad 3-13$$

Ce calcul itératif est réalisé avec MS Excel, à partir de  $FRV_0 = 1$  et jusqu'à ce que volume  $V_0 - V_{PCumul j}$  soit égal à  $v_j$ .

### **Paramètres utilisés**

L'efficacité du traitement a été simulée avec les membranes ESPA2 et BW30 dans les conditions standards et dans les conditions optimisées, à savoir :

- Membrane BW30, à une P<sub>tm</sub> de 10 bar et à pH naturel
- Membrane ESPA2, à une P<sub>tm</sub> de 10 bar et à pH naturel
- Membrane BW30, à une P<sub>tm</sub> de 25 bar et à pH naturel
- Membrane ESPA2, à une P<sub>tm</sub> de 10 bar et à pH 7

Pour la membrane BW30, le taux de rétention utilisé pour la simulation correspond à la moyenne observée lors des essais de concentration, soit :

- A une P<sub>tm</sub> de 10 bar, le taux de rétention de l'acide acétique est pris égal à 75%.
- A une P<sub>tm</sub> de 25 bar, le taux de rétention est pris égal à 85%.

Concernant la membrane ESPA2, bien qu'on observe une diminution plus ou moins marquée des taux de rétention de tous les composés, on a utilisé la moyenne des taux de rétention observés avant leur décrochage (Cf. Figure 3-9) :

- A une P<sub>tm</sub> de 10 bar et à pH naturel, le Tr de l'acide acétique est pris égal à 58%.
- A une P<sub>tm</sub> de 10 bar et à pH 7, le Tr est pris égal à 99%.

La simulation a été effectuée à partir d'une concentration arbitraire en acide acétique C<sub>0</sub> égale à 1000 ppm, d'un volume V<sub>0</sub> de 150 L et d'un volume de perméat extrait v<sub>j</sub> de 2 L.

### 3.2.3. Résultats de simulation

#### Concentrations dans les différents circuits

A partir d'un condensat d'une concentration initiale de 1000 ppm en acide acétique, on a pu simuler l'évolution de la concentration en fonction du FRV, selon le taux de rétention des membranes utilisées et des paramètres opératoires appliqués (Figure 3-12).

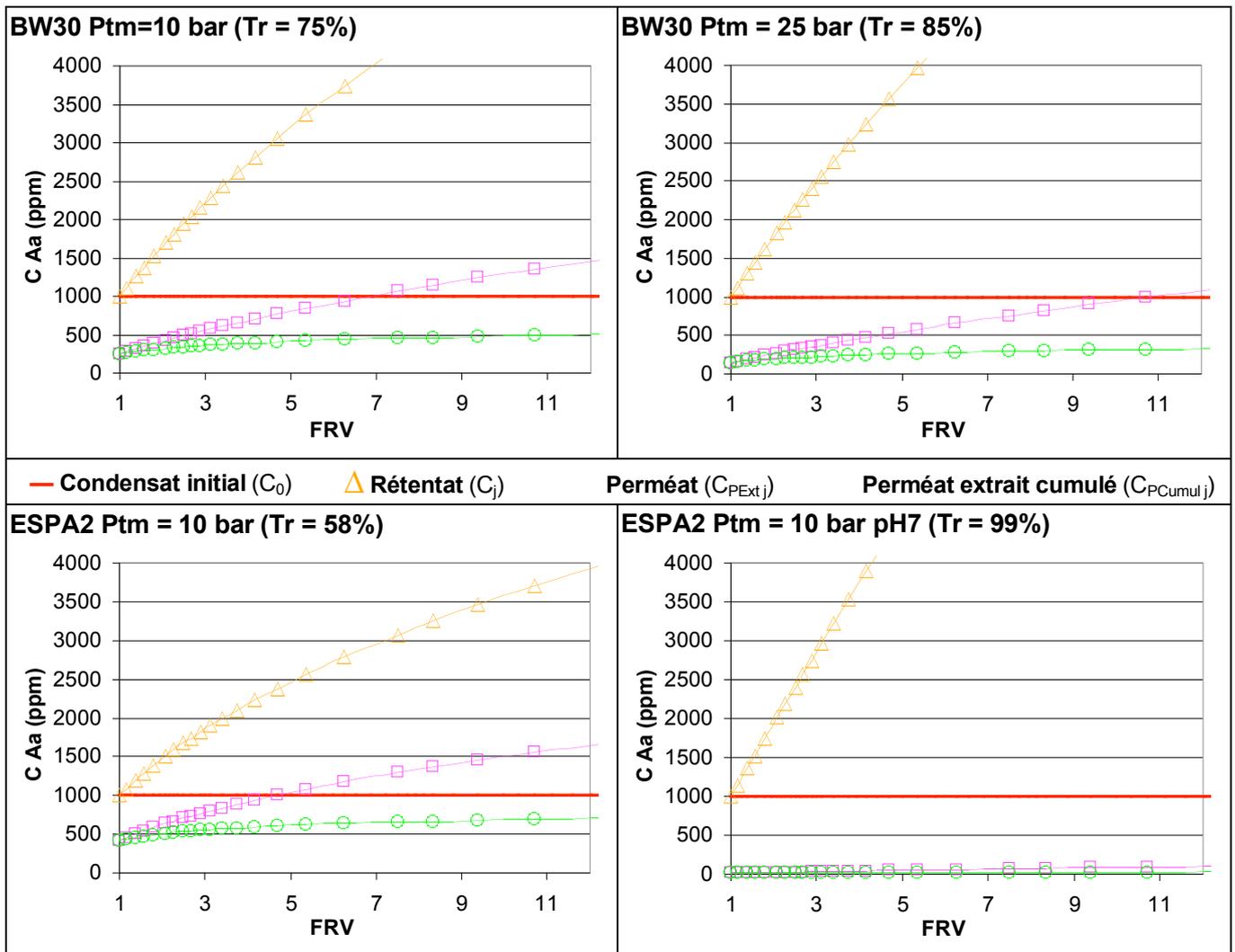


Figure 3-12 : Concentrations obtenues par simulation pour les membranes BW30 et ESPA2 en fonction des conditions opératoires appliquées.

Comme on pouvait le prévoir, la concentration du perméat au fur et à mesure de l'augmentation du FRV/ taux de conversion est d'autant plus faible que le taux de rétention est fort.

On note même que, pour la membrane BW30, la concentration du perméat dépasse la concentration du condensat initial  $C_0$  à FRV 7 à la P<sub>tm</sub> de 10 bar (ce qui est bien vérifié expérimentalement, cf. Figure 3-7) et à FRV 11 à la P<sub>tm</sub> de 25 bar. De même pour la membrane ESPA2, la concentration du perméat devient supérieure à  $C_0$  dès FRV 5 à pH naturel, ce qui n'est pas constaté lorsque l'on travaille à pH 7. Cette évolution déjà observée en Figure 3-7 est à relier au taux de rétention de l'acide acétique: plus le taux de rétention est faible, plus la concentration en perméat augmente rapidement (et dépasse même la concentration initiale du condensat traité).

De même, plus le taux de rétention est élevé, moins le FRV dégrade la qualité du perméat extrait cumulé recueilli, par exemple à Tr de rétention de 99%.

Grâce à ces simulations, on peut voir quel impact aurait un taux de rétention constant malgré l'augmentation du FRV. Par exemple pour la membrane ESPA2 avec un Tr de l'acide acétique constant à 58%, la concentration du perméat dépasse la concentration initiale à partir de FRV 5. Expérimentalement, on a constaté ce dépassement à FRV 4 (Cf. Figure 3-7) lorsque le taux de rétention n'est pas resté constant avec le FRV.

### Efficacité du traitement

À partir des concentrations du perméat extrait cumulé obtenues par simulation, on peut tracer l'évolution de l'efficacité du traitement en fonction du FRV et également en fonction du taux de conversion Y correspondant (Figure 3-13).

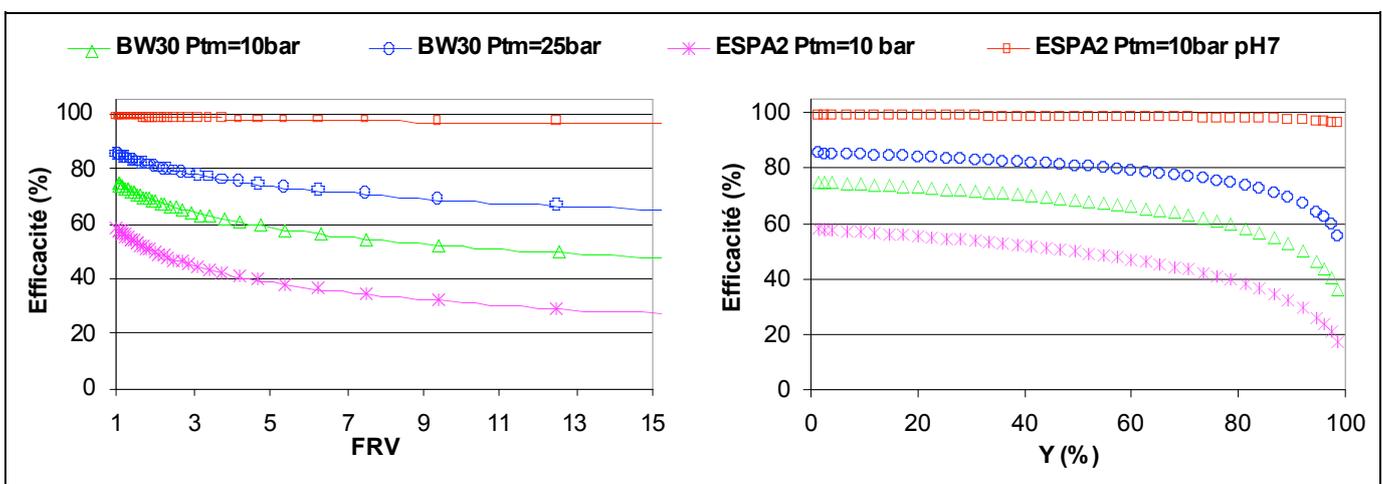


Figure 3-13 : Evolution de l'efficacité du traitement en fonction du facteur de réduction volumique et du taux de conversion.

L'efficacité du traitement diminue au fur et à mesure du FRV/taux de conversion, du fait de la concentration de la solution d'alimentation. De même que précédemment, un taux de rétention élevé améliore fortement l'efficacité du traitement. On note que c'est pour un taux de conversion compris entre 80 et 99% que s'accélère la baisse d'efficacité.

Dans l'optique du traitement des condensats, il faudra trouver un compromis entre efficacité et taux de conversion: on a tout intérêt à travailler avec une efficacité élevée, de même qu'on a intérêt à travailler avec un taux de conversion élevé afin de diminuer la fraction rétentat, qui sera "perdue" pour le recyclage des condensats.

Par exemple, si l'on considère la membrane BW30 à 25 bar, son efficacité diminue peu, de 80 à 75%, pour un Y passant de 60 à 80%, soit pour un gain de condensat traité de 20%.

### Mise en relation avec la densité de flux de perméat

Afin de compléter ces résultats de simulation les données de densités de flux de perméat obtenues expérimentalement en fonction du FRV sont exprimées en fonction du taux de conversion  $Y$  (%), afin de pouvoir les rapprocher des simulations générées en fonction du taux de conversion.

De même que précédemment, l'évolution du flux de perméat diminue avec l'augmentation du FRV du fait de la concentration de la solution d'alimentation. Le résultat obtenu avec la membrane ESPA 2 à pH 7 est sujet à caution (Figure 3-14).

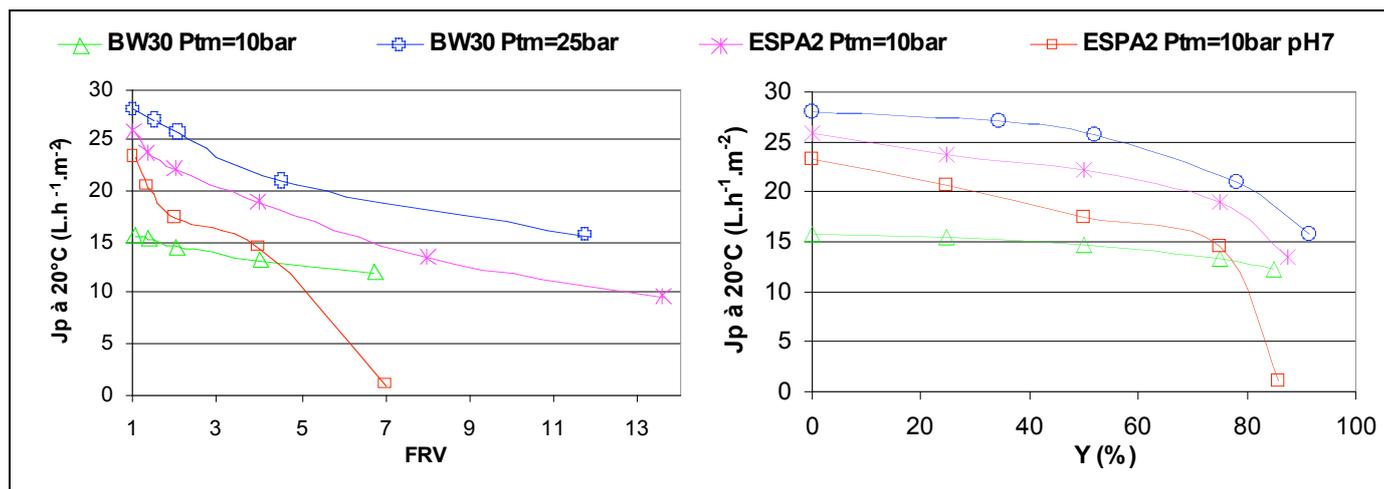


Figure 3-14 : Evolution de la densité de flux de perméat expérimentale en fonction du facteur de réduction volumique et du taux de conversion.

### 3.2.4. Apport de la simulation : aide au dimensionnement de l'opération d'OI

La simulation permet de mettre en perspective les résultats obtenus en "batch" au niveau pilote, en mode concentration par extraction du perméat, afin de mieux appréhender l'efficacité d'un traitement en continu. On a pu ainsi comparer quatre conditions opératoires présentant des performances hydrauliques et de rétention différentes, au niveau de la qualité des condensats traités.

Ces différentes simulations permettent de prédire l'efficacité globale du traitement, ce qu'il n'est pas possible d'évaluer à partir des essais en mode concentration, et d'aider au dimensionnement en prédisant la composition du condensat traité en fonction du taux de conversion.

Soit on a une contrainte sur la concentration du condensat traité et on accède au taux de conversion maximal à appliquer pour rester inférieur à cette valeur seuil.

Soit on a une contrainte de débit de condensat traité à produire, correspondant à un certain FRV (ou  $Y$ ) et on peut connaître la concentration du condensat traité qui serait produit.

## 3.3. Conclusions du chapitre 3 : mise en œuvre du traitement des condensats par osmose inverse

Au cours de l'étude on a mis en évidence deux stratégies, menant aux résultats les plus intéressants (Cf. Tableau 3-1).

Deux paramètres sont essentiels pour la mise en œuvre du procédé et le choix des conditions opératoires : la densité de flux et le taux de rétention.

**Tableau 3-1 : Récapitulatif des conditions opératoires appliquées et des résultats obtenus lors de l'optimisation avec les membranes ESPA2 et BW30.**

| <b>Membrane</b>              | <b>ESPA2</b>                                    | <b>BW30</b>                             |
|------------------------------|---|---|
| J <sub>P</sub> (à FRV1)      | ~ 30 L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>         | ~ 30 L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> |
| P <sub>tm</sub>              | 10 bar  | 25 bar                                  |
| pH                           | 7<br>ajusté avec NaOH                           | ~3,5<br>(naturel)                       |
| Diminution de J <sub>P</sub> | 40% entre FRV1 et 4<br>Instable au delà         | 45% entre FRV 1 et 12                   |
| Tr acide acétique            | ~100%<br>Diminution dès FRV 4<br>(<40% ensuite) | ~85%<br>Constant jusqu'à FRV 12         |

Le premier est la densité de flux, qui ne doit pas dépasser une certaine valeur, fonction de la qualité de l'effluent traité, afin de limiter le colmatage des membranes. Dans cette application, compte-tenu des recommandations des fabricants et de la qualité des condensats et malgré leur charge organique, la valeur limite de flux a été fixée à 30 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Malheureusement, selon les membranes, le taux de rétention des composés n'est pas maximum à cette valeur de J<sub>P</sub>. Seule la membrane BW30 présente un taux de rétention important (Tr 85% pour l'acide acétique) correspondant à ce flux, sans modification préalable du pH. La membrane ESPA2 permet d'accéder à des taux de rétention quasi-totaux seulement après neutralisation du condensat à pH 7.

De plus on cherche à ce que cette densité de flux soit la plus élevée et constante possible durant l'opération. On simule l'opération de traitement par osmose inverse par des essais en mode concentration avec extraction du perméat (augmentation FRV): la membrane BW30 présente une diminution de près de 45 % du J<sub>P</sub> entre FRV 1 et 12. Bien que cette diminution semble importante, elle représente le meilleur résultat observé, par rapport à la membrane ESPA2. De plus, on a vérifié que les taux de rétention restaient constants malgré l'augmentation du FRV, ce qui est vrai pour la membrane BW30 uniquement.

Les résultats de simulation ont cependant bien montré l'intérêt de travailler avec le plus fort taux de rétention possible pour augmenter l'efficacité de l'opération. Ainsi les perméats produits sont les moins concentrés et potentiellement les moins inhibiteurs. Ces résultats semblent indiquer que la membrane ESPA2, à pH7, serait la plus appropriée pour l'opération. Cependant, l'instabilité de la densité de flux, ainsi que les taux de rétention, mènent à plus de circonspection.

Il faut considérer le recyclage dans son contexte : d'une part, la quantité de base nécessaire à l'ajustement du pH est fonction de la concentration des condensats, et d'autre part elle entraîne la modification artificielle de la pression osmotique des condensats, une consommation et un coût de réactif. Les perméats d'osmose inverse, correspondant aux condensats traités, présentent alors un pH neutre. Ils doivent être utilisés comme eau de dilution pour la fermentation. Or la fermentation dans les distilleries françaises est menée à pH acide (compris entre 2 et 5) afin d'éviter des contaminations bactériennes. C'est pourquoi, l'ajout de perméats d'OI à pH neutre

va nécessiter une acidification du milieu de fermentation. Cette acidification est réalisée par ajout d'acide, ce qui va entraîner, en plus d'une surconsommation de réactif, une nouvelle modification artificielle de la pression osmotique du milieu. Or on a vu dans l'étude bibliographique de la fermentation que la pression osmotique du milieu était un facteur de stress pour les levures.

Compte-tenu de tous ces éléments, l'utilisation de la membrane ESPA2 à pH7 a été écartée, bien que présentant un taux de rétention maximal. C'est pourquoi on envisage le traitement des condensats plutôt avec la membrane BW30 à pH naturel à la valeur limite de densité de flux. De plus on pense qu'à l'avenir il faut privilégier cette stratégie "haute pression" et essayer de travailler avec des membranes dont la perméabilité est inférieure à celle de la membrane BW30, afin de pouvoir augmenter la  $P_{tm}$  pour atteindre le flux limite de  $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . On devrait alors obtenir très vraisemblablement des  $Tr$  de l'Aa supérieurs à 85%.

Enfin, dans le cadre du traitement des condensats, on estime qu'il faut travailler à un taux de conversion de 75% au minimum, qui permet de traiter 75% du débit de condensat et d'en rejeter 25% sous forme de rétentat. Ensuite, selon les contraintes de qualité ou de débit à produire, il faudra privilégier l'efficacité du procédé (i.e. Y faible) ou la productivité (i.e. Y fort, efficacité plus faible). Il faudra vérifier lors de l'intégration industrielle qu'augmenter le taux de conversion, et diminuer la fraction de rétentat, n'entraîne pas une baisse trop importante de l'efficacité du traitement.



**CHAPITRE 4.**  
**ETUDE DU PROCEDE DE TRAITEMENT PAR RESINES**

---

## Sommaire du chapitre 4

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.1. ÉCHANGE D'IONS</b> .....   | <b>101</b> |
| 4.1.1. ISOTHERMES D'EQUILIBRE D'ECHANGE D'IONS .....                                   | 101        |
| 4.1.2. OPTIMISATION DU DEBIT D'ALIMENTATION .....                                      | 104        |
| 4.1.2.1. Description des essais.....   | 104        |
| 4.1.2.2. Analyse des courbes de percée.....  | 105        |
| 4.1.2.3. Conclusion sur le débit à appliquer.....                                      | 108        |
| 4.1.3. STABILISATION DE LA CAPACITE DE LA RESINE .....                                 | 108        |
| 4.1.3.1. Description des essais.....   | 108        |
| 4.1.3.2. Analyse des courbes de percée.....  | 109        |
| 4.1.3.3. Comparaison avec les données d'isothermes.....                                | 111        |
| 4.1.3.4. Conclusion sur l'étude d'une succession de cycles.....                        | 113        |
| 4.1.4. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR D'ECHANGE D'IONS .....           | 113        |
| 4.1.5. OPTIMISATION DE LA REGENERATION .....   | 114        |
| 4.1.5.1. Conditions de régénération testées.....                                       | 116        |
| 4.1.5.2. Résultats de l'optimisation.....  | 117        |
| 4.1.5.3. Etude détaillée des effluents de régénération.....                            | 119        |
| 4.1.5.4. Validation de l'efficacité de la régénération sur la phase de saturation..... | 122        |
| 4.1.5.5. Conclusions sur l'optimisation de la phase de régénération.....               | 125        |
| <b>4.2. ADSORPTION</b> .....   | <b>125</b> |
| 4.2.1. DESCRIPTION DES ESSAIS.....   | 126        |
| 4.2.2. ANALYSE DES COURBES DE PERCEE.....  | 126        |
| 4.2.3. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR ADSORPTION.....                  | 129        |
| <b>4.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4</b> .....  | <b>129</b> |

Ce chapitre se propose d'étudier les différents procédés de traitement par résines sélectionnés, à savoir : le traitement par une résine d'échange d'ions anionique faible et le traitement par résine adsorbante. Le but est de déterminer les meilleurs supports, les paramètres de traitement les plus appropriés, le comportement des résines en régime stabilisé et finalement d'optimiser l'étape de régénération. A partir de ces résultats, on envisagera la mise en œuvre de ces deux procédés appliquée au traitement des condensats.

## 4.1. Échange d'ions

Le procédé d'échange d'ions a été sélectionné comme procédé de traitement des condensats car il permet la rétention des composés acides, constituant la majeure partie des composés inhibiteurs. Selon la matrice de la résine d'échange d'ions utilisée, des composés neutres peuvent être également retenus.

On a d'abord procédé à des essais en "batch" afin d'établir les isothermes d'équilibre des composés acides avec la résine sélectionnée. Puis on a procédé à des essais en colonne afin d'étudier la mise en œuvre du procédé.

On rappelle qu'un cycle d'essai en colonne comporte trois phases: saturation, régénération et rééquilibrage. Pour optimiser le procédé, il faut lors de la phase de saturation exploiter au maximum la capacité de rétention de la résine, et lors de la régénération, il faut minimiser la quantité de régénérant utilisé.

C'est pourquoi l'étude du procédé d'échange d'ions, porte sur :

- La phase de saturation : on cherche à appliquer les conditions opératoires les plus adaptées et à s'assurer de la stabilité de la capacité de rétention de la résine dans le temps.
- La phase de régénération : on cherche à minimiser la quantité de régénérant utilisé en modifiant les paramètres opératoires de la régénération, tout en conservant la capacité de rétention de la résine pour les futurs cycles.

### 4.1.1. Isothermes d'équilibre d'échange d'ions

On a établi les isothermes des acides majoritaires à partir de solutions synthétiques, afin de s'assurer que la résine sélectionnée (Amberlite FPA51) présentait des capacités d'échange importantes.

La réaction permettant la rétention entre les acides carboxyliques RCOOH et la résine aux groupements amines tertiaires  $-NR_2$  (sous forme base libre) greffés à la matrice de la résine est :

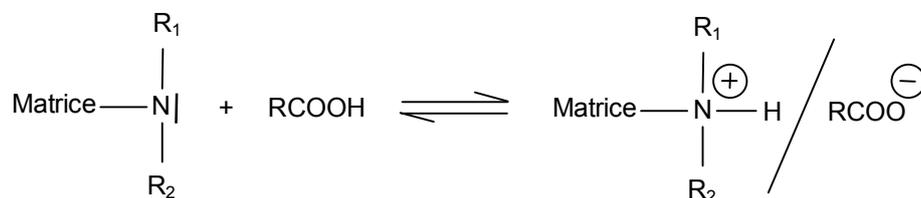


Figure 4-1 : Réaction entre la résine Amberlite FPA51 sous forme base libre et un acide carboxylique

Il s'agit d'une réaction de neutralisation entre un acide et une base faibles plus qu'un véritable échange d'ions.

### Modélisation des isothermes obtenues

Les isothermes d'équilibre ont été réalisées avec des solutions composées d'un seul soluté (acide formique, acétique, propanoïque ou butyrique). A partir des points expérimentaux obtenus dans

une gamme de concentration représentative de celle des condensats, le modèle de Langmuir (Cf. 1.6.5.1) a été testé (Cf. Figure 4-2). Les paramètres de ce modèle ainsi que les coefficients de régression  $R^2$  ont été déterminés (Matlab, version R2006b, The MathWorks).

Tableau 4-1 : Constantes d'adsorption de Langmuir pour les composés inhibiteurs acides.

| Composé | $q_m$<br>(meq.gr <sup>-1</sup> ) | $K_L$<br>(L.meq <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
|---------|----------------------------------|---------------------------------|--------|
| Af      | 9,0778                           | 0,8317                          | 0,9641 |
| Aa      | 6,9980                           | 0,1395                          | 0,9837 |
| Ap      | 6,1067                           | 0,2559                          | 0,9915 |
| Ab      | 5,6616                           | 0,4264                          | 0,9821 |

Les résultats du Tableau 4-1 montrent une bonne adéquation entre le modèle et les points expérimentaux ( $R^2$  supérieur à 0,95).

On note que l'acide formique, pour des concentrations inférieures à 20 meq.L<sup>-1</sup> (cas des condensats), est le composé acide le mieux retenu par la résine FPA 51 : la courbe d'isotherme de l'acide formique se situe au-dessus des courbes obtenues pour les acides acétique, propanoïque et butyrique, qui sont elles quasi-superposées.

La capacité de saturation  $q_m$  de l'Af, de l'ordre de 9 meq.gr<sup>-1</sup>, est la plus élevée par rapport aux autres acides. De même, le coefficient  $K_L$  de l'Af, représentant le coefficient d'affinité de l'acide pour la résine, est le plus grand, ce qui indique sa forte affinité pour le support par rapport aux autres acides. Cette grande affinité s'explique à la fois par la petite taille de l'Af qui facilite son accès aux sites échangeurs à l'intérieur du grain de résine, et par son caractère acide, le plus fort par rapport aux autres acides (pKa de 3,75).

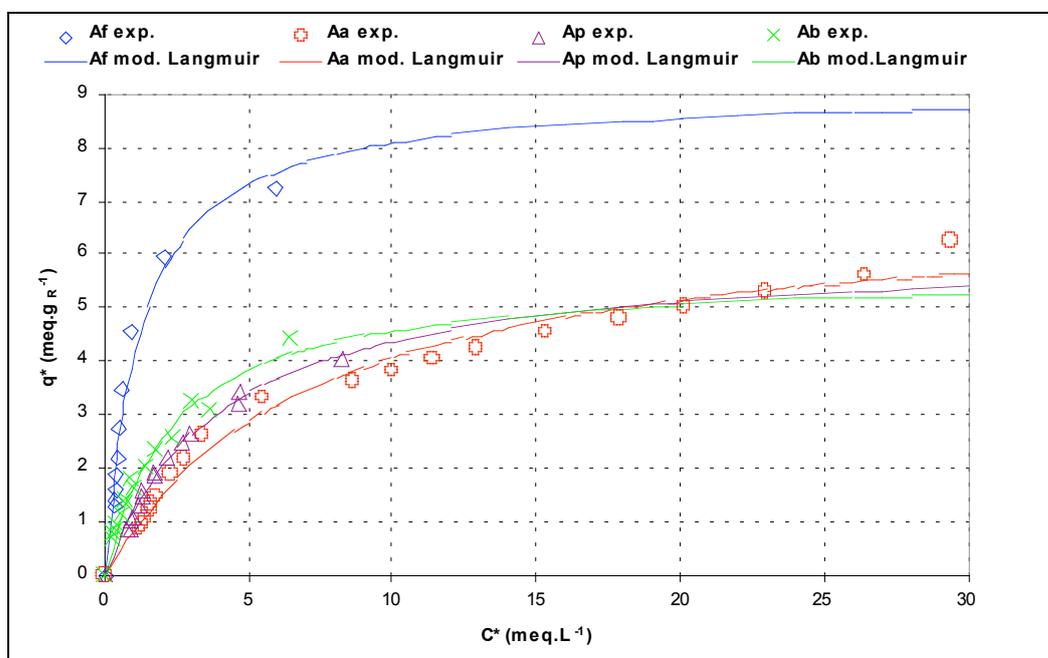


Figure 4-2 : Isothermes d'équilibre obtenues avec la résine Amberlite FPA51 et les composés inhibiteurs acides (exp. : points expérimentaux ; mod. Langmuir : isotherme modélisée avec les paramètres de Langmuir).

Les acides acétique, propanoïque et butyrique, présentent des isothermes d'équilibre semblables, menant à des paramètres du modèle de Langmuir similaires. On peut expliquer ce résultat par leur caractère acide équivalent, puisqu'ils présentent des  $pK_a$  compris entre 4,75 et 4,87. On peut noter que leur capacité de saturation diminue lorsque la chaîne carbonée de l'acide augmente, ce qui semble indiquer une gêne pour accéder aux sites échangeurs à l'intérieur du grain. On peut également penser que se produit, en plus de l'échange d'ions, une interaction entre les acides et le squelette apolaire du support, d'autant plus forte que la chaîne carbonée est longue (plus forte hydrophobicité).

### Choix de la résine la plus adaptée

Si on compare les résultats obtenus avec la résine Amberlite FPA51 et la résine Amberlyst A21, résine préalablement sélectionnée mais sans grade alimentaire (Morin Couallier et al. 2008), on remarque que les isothermes obtenues avec la résine FPA51 se situent au-dessus des isothermes obtenues avec la résine A21 pour les composés acides acétique et butyrique (Cf. Figure 4-3). La rétention de l'acide acétique semble similaire pour les deux résines, les isothermes étant relativement proches, alors que l'acide butyrique est sensiblement mieux retenu sur la résine FPA51. Bien que les résines présentent des caractéristiques semblables (Cf. 2.3.1, Tableau 2-7), la différence de capacité de rétention semble indiquer que des phénomènes d'adsorption plus importants se produisent sur la résine FPA51, probablement à cause d'une différence dans la matrice (taux de DVB différent par exemple).

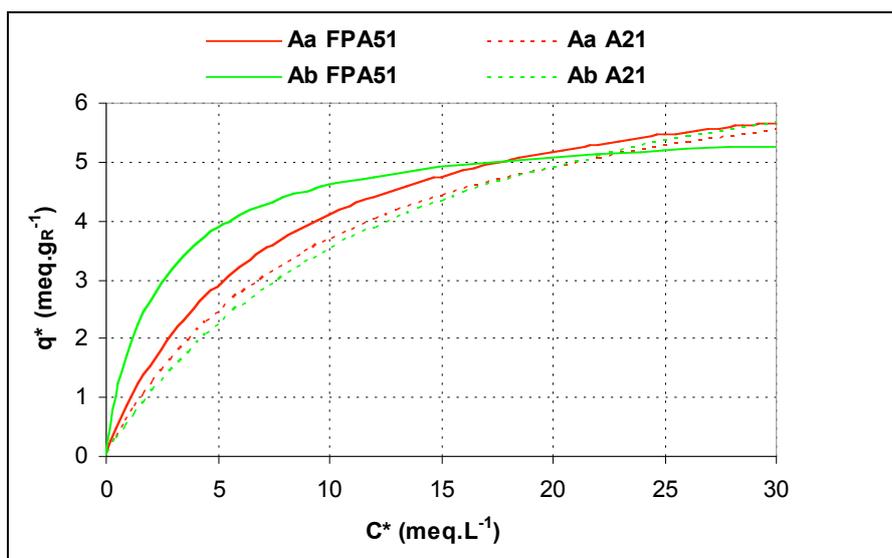


Figure 4-3 : Isothermes de Langmuir modélisées avec les résines Amberlite FPA51 et Amberlyst A21 pour les composés acides acétique et butyrique.

La résine FPA51 présente donc une capacité d'échange intéressante pour les solutés acides à éliminer.

Les données d'équilibre obtenues vont permettre une première évaluation de la capacité de rétention des composés lors des essais en colonne, grâce au modèle de Langmuir compétitif. Le but des essais en colonne est de déterminer les conditions de rétention en mode dynamique, d'identifier les freins au transfert de matière, et de pouvoir extrapoler l'opération de traitement dans des conditions de débits telles que l'on observerait dans une installation industrielle.

## 4.1.2. Optimisation du débit d'alimentation

Le débit d'alimentation de la colonne de résine est un des paramètres importants des procédés de chromatographie. Il impose la perte de charge dans la colonne, ainsi que la durée de saturation et influe en partie sur la forme de la percée des composés. Travailler à un débit élevé permet, pour un volume donné à traiter, d'améliorer le transfert externe (Cf. 1.6.4.1) et de diminuer la durée de l'opération. Cependant si le débit augmente trop, le transfert interne peut devenir l'étape limitante et l'équilibre d'échange d'ions peut ne plus être atteint, ce qui peut entraîner une percée des composés prématurée.

Les données du fabricant indiquent pour la résine sélectionnée, la résine Rohm & Haas Amberlite FPA51, de travailler à un débit compris entre 2 à 6 BV.h<sup>-1</sup> en fonction de la concentration du sirop. Pour les essais préliminaires avec la résine A21, le débit préconisé était compris entre 8 et 40 BV.h<sup>-1</sup>.

C'est pourquoi quatre débits compris entre 4 et 40 BV.h<sup>-1</sup> ont été testés afin de déterminer le débit présentant le meilleur compromis rétention/durée de saturation: augmenter le débit de 4 à 40 BV.h<sup>-1</sup> diminuerait 10 fois la durée de l'opération.

### 4.1.2.1. Description des essais

Chaque essai s'est déroulé avec 15 cm<sup>3</sup> de résine "neuve", récupérée, séchée et pesée après régénération pour déterminer sa capacité.

Chaque test de débit se déroulait selon le séquentiel suivant:

- Saturation (down-flow) : alimentation de la résine par un volume de l'ordre 120 BV à un débit de 4, 10, 20 ou 40 BV.h<sup>-1</sup> selon l'essai.
- Régénération (up-flow): alimentation par un volume de 2 BV de NaOH 1N à un débit de 4 BV.h<sup>-1</sup>, suivi d'un rinçage lent avec un volume de 2 BV d'eau ultra pure à 4 BV.h<sup>-1</sup>.
- Rééquilibrage : rinçage rapide avec un volume de 2 BV d'eau ultra pure à 20 BV.h<sup>-1</sup>.

Les essais de débits ont été effectués avec le même lot de condensat (lot #1). On a tenté de traiter le même volume, ce qui n'a pas toujours été possible (Cf. Tableau 4-2).

La charge quantifiable totale représente la charge en composés inhibiteurs qui ont pu être quantifiés par HPLC. Par exemple l'acide butyrique Ab, bien que présent dans les condensats, n'apparaît pas dans le Tableau 4-2 (dosage faussé par une co-élution, cf. 2.1.1.2). Il faut donc noter que la charge quantifiable de cet acide est sous estimée par rapport à la charge réelle. Toutefois l'acide acétique, composé majoritaire, représente près de 85% de la charge totale quantifiable.

Tableau 4-2 : Charge quantifiable introduite en alimentation de la résine FPA 51 selon le débit appliqué.

| Q<br>(BV.h <sup>-1</sup> ) | Volume traité<br>(BV) | Charge quantifiable (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      | Totale |
|----------------------------|-----------------------|--|------|------|------|------|--------|
|                            |                       | Af   | Aa   | Ap   | Ab   | Phol |        |
| 4                          | 124,9                 | 0,15   | 1,95 | 0,18 | 0,25 | 0,02 | 2,3    |
| 10                         | 103,1                 | 0,12   | 1,61 | 0,15 | 0,25 | 0,01 | 1,9    |
| 20                         | 107,4                 | 0,13   | 1,68 | 0,15 | 0,25 | 0,01 | 2,0    |

#### 4.1.2.2. Analyse des courbes de percée

Les courbes de percée obtenues aux différents débits, ainsi que l'évolution du pH, sont illustrées sur la Figure 4-4. Les courbes de percée des composés n'ont pas pu être tracées au débit de 40 BV.h<sup>-1</sup> car il ne s'est pas révélé stable au cours du temps, diminuant de 40 BV.h<sup>-1</sup> à 20 BV.h<sup>-1</sup> au fur et à mesure de l'expérience, la perte de charge engendrée par la résine devenant trop importante. De ce fait, un débit de 40 BV.h<sup>-1</sup> n'est pas compatible avec notre dispositif expérimental basse pression, dans le cas d'une installation à l'échelle laboratoire.

#### Volume de percée et volume stœchiométrique

L'influence du débit est visible sur l'évolution de la percée des acides.

**Tableau 4-3 : Volume de percée apparent et volume stœchiométrique calculé à partir des courbes de percée obtenues à différents débits d'alimentation.**

| Q<br>(BV.h <sup>-1</sup> ) | Volume de percée apparent V <sub>pc</sub> (BV) |    |      | Volume stœchiométrique V <sub>s</sub> (BV) |      |      |
|----------------------------|--|----|------|--|------|------|
|                            | Aa   | Ap | Phol | Aa   | Ap   | Phol |
| 4                          | 40   | 45 | 15   | 53,1                                       | 56,8 | -    |
| 10                         | 32   | 45 | 10   | 52,8                                       | 55,6 | -    |
| 20                         | 20   | 37 | 3    | >48,3                                      | 56,3 | -    |

D'une manière générale, le débit d'alimentation influe fortement sur l'allure des courbes de percée, raide à débit bas et étalés à plus fort débit.

Pour l'acide acétique, on note que sa percée se produit d'autant plus tôt que le débit augmente (volume de percée de plus en plus faible, Cf. Tableau 4-3) et qu'elle est alors d'autant plus étalée. Plus le débit est faible plus le transfert externe est lent (épaississement de la couche limite), moins le transfert intraparticulaire est limitant. On se rapproche donc d'une égalité des transferts interne et externe, qui se traduit par une percée très raide des composés.

L'intégration des courbes de percée, permettant de calculer le volume stœchiométrique V<sub>s</sub> (Cf. 1.6.5.3) renseigne sur une potentielle perte de capacité lors de l'augmentation du débit.

Pour les acides acétique et propanoïque, V<sub>s</sub> reste à peu près constant quel que soit le débit, ce qui semble indiquer une capacité inchangée. Dans le cas de l'Aa, à 20 BV.h<sup>-1</sup>, la concentration à la fin de l'expérience n'avait pas atteint sa valeur initiale à cause d'une percée trop étalée. Cela explique que l'on obtient une valeur de V<sub>s</sub> légèrement inférieure. Il aurait fallu continuer jusqu'à saturation complète pour vérifier la "vraie" valeur de ce paramètre.

Le pH en sortie est quant à lui stable en début d'expérience autour d'une valeur moyenne de 10, quel que soit le débit d'alimentation, puis diminue fortement, et se restabilise vers un palier situé à pH 3,4 (pH naturel du condensat). Cette évolution est à relier aux courbes de percée des composés acides qui sont dans un premier temps retenus, puis qui percent en sortie de colonne jusqu'à atteindre leur concentration initiale. Le pH basique en sortie de colonne en début d'expérience correspond donc au pH des condensats désacidifiés. Horvarth et al. (2004) lors d'expériences en colonne obtenaient des résultats similaires: lorsque les acides organiques sont retenus dans la colonne, le pH est fortement basique, compris entre 11 et 12, puis diminue fortement lors de la percée des acides majoritaires jusqu'à sa valeur initiale.

L'influence du débit est donc également visible sur l'évolution du pH, directement corrélée à la percée des acides.

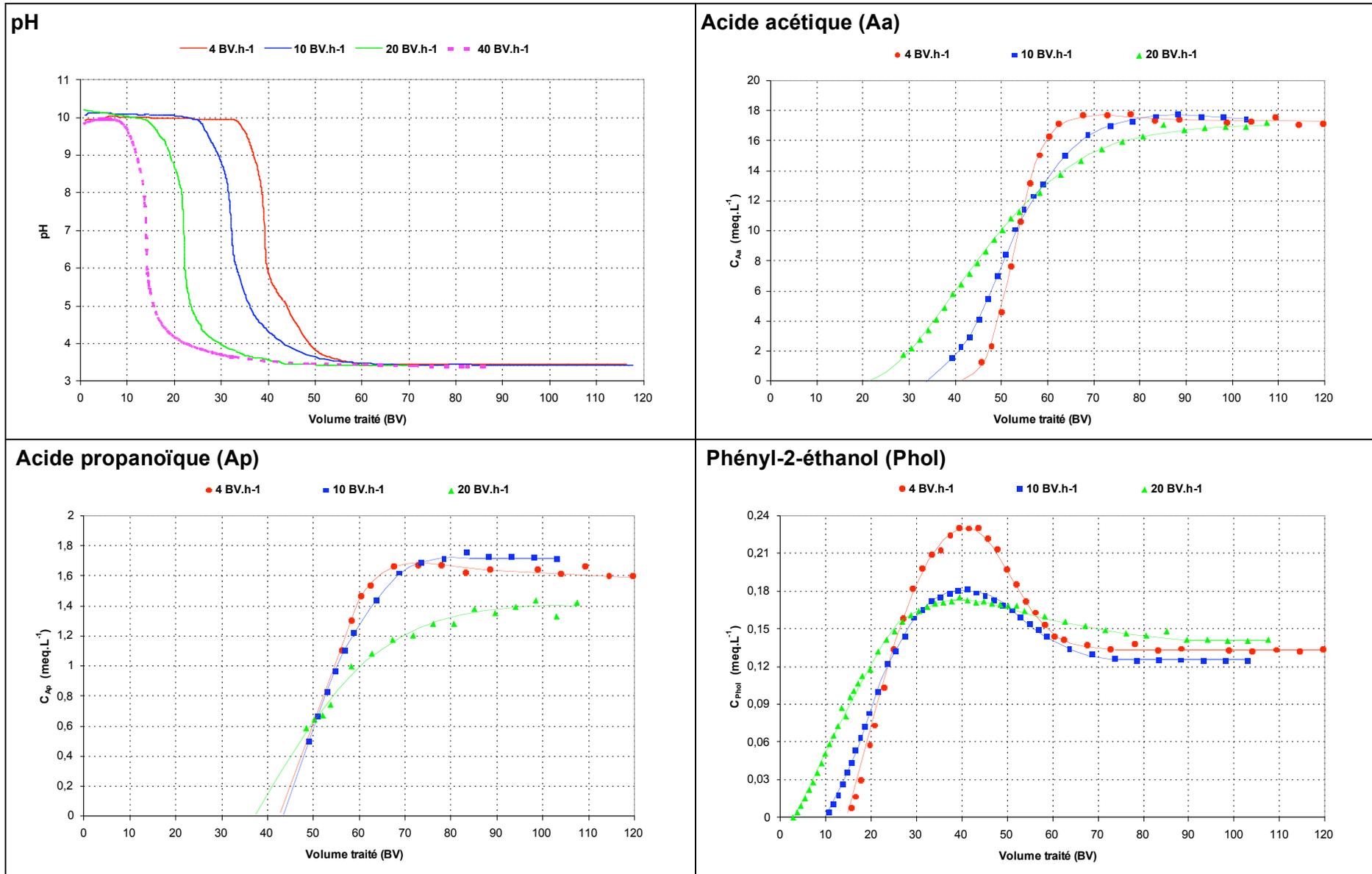


Figure 4-4 : Influence du débit sur les courbes de percée des composés inhibiteurs et sur le pH en sortie de colonne.

Concernant le Phol on note quel que soit le débit considéré un phénomène de sursaturation : percée rapide formant un pic d'une concentration supérieure à celle d'alimentation, avant stabilisation. Le pic de concentration excessive est un phénomène courant dans les expériences en colonne multi-constituants. Il est causé par un effet de déplacement du Phol par les acides. Au début de l'expérience en colonne, les acides qui ont la plus grande affinité avec le support, sont fixés dans les couches supérieures de la colonne, alors que le Phol est retenu en aval dans la résine. Au fur et à mesure que la colonne est alimentée, les acides se propagent en onde vers le bas de colonne, ce qui provoque une compétition avec le Phol déjà adsorbé. Ayant une plus grande affinité avec la résine, ils expulsent le Phol des sites sur lesquels il se trouvait. Ainsi il y a un enrichissement de la phase liquide en Phol, au-delà de sa teneur initiale (Huang et al.1995, Bailly et Tondeur 1981). L'allure de cette courbe de sursaturation est directement liée au front de propagation et de percée dans la colonne. Ainsi, à un débit de 4 BV.h<sup>-1</sup>, les acides percent brutalement, résultat d'un front de propagation compressif. Aussi, le Phol est expulsé très rapidement, juste avant la percée des acides et sa sursaturation est importante. Plus le débit augmente, plus la percée des acides est précoce mais étalée et plus le pic de sursaturation du Phol est précoce et amorti. Comme le Phol interagit plus probablement avec les noyaux aromatiques du squelette de la résine (interaction  $\pi$ - $\pi$ ), on peut supposer que le déplacement par les acides est lié à une légère adsorption de ces acides sur les mêmes sites. On peut également supposer un effet de "salting out" : l'échange d'ions des acides et surtout de l'acide acétique (polaire et hydrophile) rend le milieu intraparticulaire polaire, qui provoque une fuite du Phol, composé apolaire et hydrophobe, hors de ce milieu hydraté.

Afin de confirmer les résultats obtenus par l'intégration des courbes de percée (volumes stœchiométriques), on évalue la capacité de rétention des composés retenus.

### **Capacité de rétention**

Comme indiqué dans le Tableau 4-4, le Phol, initialement retenu par la résine, présente une capacité de rétention nulle à cause de sa sur-concentration provoquée par l'effet de déplacement. La capacité de rétention totale quantifiable est supérieure à 1,1 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup> au débit de 4 et 10 BV.h<sup>-1</sup>, quelle que soit la charge introduite en entrée (l'acide formique qui n'a pas percé est pris en compte). La capacité de rétention obtenue à 20 BV.h<sup>-1</sup> est inférieure probablement parce que la résine n'était pas encore "saturée" en fin d'expérience en particulier pour l'Aa (Cf. 4.1.2.2), ce qui fausse le calcul du volume stœchiométrique et donc de la capacité de rétention.

On rappelle également que cette capacité totale est sous-estimée puisqu'il manque les informations sur l'acide butyrique (mal détecté et quantifié dans les condensats).

Dans la gamme de débits testés, on n'observe pas de perte de la capacité. Compte tenu de ces éléments, cette valeur de capacité totale est cohérente avec les données du fabricant indiquant une capacité totale d'échange  $q_{\text{fabricant}}$  de 1,3 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>.

**Tableau 4-4 : Capacités de rétention obtenues à différents débits d'alimentation.**

| Q<br>(BV.h <sup>-1</sup> ) | Capacité quantifiable q (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) |      |      |      | Totale | Capacité utile<br>(eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|--|------|------|------|--------|--|
|                            | Af   | Aa   | Ap   | Phol |        |  |
| 4                          | >0,15  | 0,91 | 0,10 | 0,0  | >1,16  | 0,81   |
| 10                         | >0,12  | 0,91 | 0,10 | 0,0  | >1,13  | 0,65   |
| 20                         | >0,13  | 0,81 | 0,09 | 0,0  | >1,03  | 0,41   |

On a calculé la capacité utile  $q_{\text{utile}}$  de la résine en prenant comme critère d'arrêt le volume de percée du premier composé acide à percer, en l'occurrence de l'acide acétique.

Conformément aux courbes de percée et à l'étalement des courbes, la capacité utile diminue fortement avec l'augmentation du débit: elle est diminuée par 2 entre 4 BV.h<sup>-1</sup> ( $q_{\text{utile}} = 0,81$  eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>) et 20 BV.h<sup>-1</sup> ( $q_{\text{utile}} = 0,41$  eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>).

#### 4.1.2.3. Conclusion sur le débit à appliquer

Les essais à différents débits ont montré que la capacité de rétention totale restait stable, supérieure à 1,1 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. Cependant, l'augmentation du débit a mené, pour les composés acides, à une percée (volume de percée  $V_{\text{PC}}$ ) de plus en plus précoce et une capacité utile de plus en plus faible.

Le but de l'opération d'échange d'ions est de produire le volume le plus important possible de condensat. La percée des acides doit donc être la plus tardive possible, correspondant à une capacité utile la plus importante, ce qui conduit à travailler au débit le plus faible, de 4 BV.h<sup>-1</sup>.

Cependant un tel débit va sensiblement augmenter la durée de l'opération (10 h jusqu'à la percée de l'acide acétique) et par conséquent augmenter le volume de résine qui devra être mis en jeu, ce qui au niveau industriel pour des débits importants, n'est pas souhaitable.

Augmenter le débit à 10 BV.h<sup>-1</sup> mène à une percée des acides se produisant légèrement plus tôt et à une capacité utile réduite à 0,65 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. Mais cela permet en contre partie de diminuer la durée de l'opération (3,2 h jusqu'à la percée de l'Aa) et de diviser par 2,5 le volume de résine mis en jeu.

Un débit de 10 BV.h<sup>-1</sup> apparaît comme un compromis intéressant entre une percée relativement tardive (et donc une capacité utile élevée) et une durée de saturation relativement courte, tout en maintenant la capacité de rétention de la résine maximale (ce qui n'est pas le cas pour le débit 20 BV.h<sup>-1</sup>). C'est pourquoi nous avons choisi de poursuivre l'étude avec cette valeur de débit d'alimentation.

#### 4.1.3. Stabilisation de la capacité de la résine

Une fois le débit optimal déterminé (égal à 10 BV.h<sup>-1</sup>) on a procédé à une succession de cycles de saturation/régénération jusqu'à stabilisation de la capacité de rétention de la résine afin d'évaluer les capacités totale et utile réelles en conditions de fonctionnement cycliques.

##### 4.1.3.1. Description des essais

Un cycle se déroule selon le séquentiel suivant:

- Saturation (down-flow) : alimentation de 100 BV à un débit de 10 BV.h<sup>-1</sup>.
- Régénération (up-flow): 2 BV de KOH 1N à 4 BV.h<sup>-1</sup> (régénération excessive, d'un niveau de 2 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>), suivi d'un rinçage lent avec 2 BV d'EUP à 4 BV.h<sup>-1</sup>.
- Rééquilibrage : rinçage rapide avec 2 BV d'EUP à 20 BV.h<sup>-1</sup>.

La régénération excessive appliquée correspond à la méthode de routine utilisée au sein d'AgroParisTech dans le cadre de travaux d'EI. Elle n'est pas optimisée en quantité de KOH par rapport à la capacité totale de rétention de la résine et correspondant à un taux de régénération de 187% (soit une quantité de régénérant de 1,87 fois la capacité totale de la résine.)

On suit l'évolution de la capacité de rétention de la résine pendant 5 cycles successifs, notés de C1 à C5, afin d'observer une stabilisation de sa capacité.

La charge quantifiable totale introduite dans la colonne est de l'ordre de  $1,8 \text{ eq.L}^{-1}$  d'acides (Cf. Tableau 4-5), pour un volume d'alimentation de près de 100 BV. La capacité totale de la résine étant évaluée à  $1,08 \text{ eq.L}^{-1}$ , on estime que la résine est totalement saturée en fin de chaque cycle.

**Tableau 4-5 : Charge quantifiable introduite en alimentation de la résine FPA 51 lors de 5 cycles successifs.**

| Cycle | Volume (BV) | Charge quantifiable ( $\text{eq.L}^{-1}$ ) |      |      |      |      | Totale |
|-------|-------------|--|------|------|------|------|--------|
|       |             | Af   | Aa   | Ap   | Ab   | Phol |        |
| C1    | 98          | 0,12                                       | 1,54 | 0,14 | 0,20 | 0,01 | 1,81   |
| C2    | 101         | 0,12                                       | 1,58 | 0,14 | 0,20 | 0,01 | 1,86   |
| C3    | 100         | 0,12                                       | 1,56 | 0,14 | 0,20 | 0,01 | 1,84   |
| C4    | 100         | 0,12                                       | 1,57 | 0,14 | 0,20 | 0,01 | 1,84   |
| C5    | 91          | 0,11                                       | 1,42 | 0,13 | 0,18 | 0,01 | 1,67   |

#### 4.1.3.2. Analyse des courbes de percée

Les courbes de percée et d'évolution du pH obtenues avec la résine soumise à cinq cycles successifs sont illustrées sur la Figure 4-5.

On note qu'à l'exception du premier cycle C1, les courbes de percée et d'évolution du pH se superposent parfaitement.

On observe que toutes les courbes de percée de l'acide acétique et du Phol sont parfaitement superposées à l'exception du premier cycle C1. Pour ce cycle, la percée de l'Aa est légèrement plus précoce, ce qui peut être dû à une amélioration de l'empilement des grains, donc de l'hydraulique, liée aux gonflement/rétractation des grains au cours du premier cycle. Un passage préférentiel à travers les grains de résine a alors pu se créer lors du premier cycle et par conséquent une rétention moindre, provoquant une fuite précoce de composés acides, et donc deux sauts de pH. Pendant le cycle C1, les grains se sont gonflés au fur et à mesure de la rétention des acides. Puis lors de la régénération à contre courant, les grains se sont dégonflés au fur et à mesure que les acides étaient décrochés. L'alternance de ces deux phases réalisées à contre courant l'une de l'autre, durant lesquelles les grains gonflent et se rétractent, a pu mener à une réorganisation des grains au sein du lit de résine. Cette réorganisation peut alors expliquer pourquoi les courbes de percées de l'Aa et du Phol, ainsi que du pH sont superposables pour les cycles suivants C2 à C5.

Cette différence joue légèrement sur la percée du Phol pour lequel la concentration atteinte lors du cycle C1 est différente des autres cycles ( $0,2 \text{ meq.L}^{-1}$  au lieu de  $0,22 \text{ meq.L}^{-1}$ ). Cela peut s'expliquer par le déplacement plus marqué par l'acide acétique lors des cycles suivants. Cependant on note une percée simultanée des pics de sursaturation du Phol (aux alentours de 40 BV).

Contrairement à l'acide acétique on note une différence notable entre les cycles pour la percée de l'Ap. Le premier cycle (C1) présente la percée la plus tardive. Puis la percée de l'Ap se produit de plus en plus tôt ; ce n'est qu'à partir du troisième cycle C3 qu'on assiste à une stabilisation.

Pour cet acide on constate de façon inexplicable une augmentation de sa concentration finale, au fur et à mesure des cycles, qui pourrait jouer sur son Vs. Il peut s'agir d'un front de sursaturation dont on ne voit pas la décroissance jusqu'à la concentration initiale.

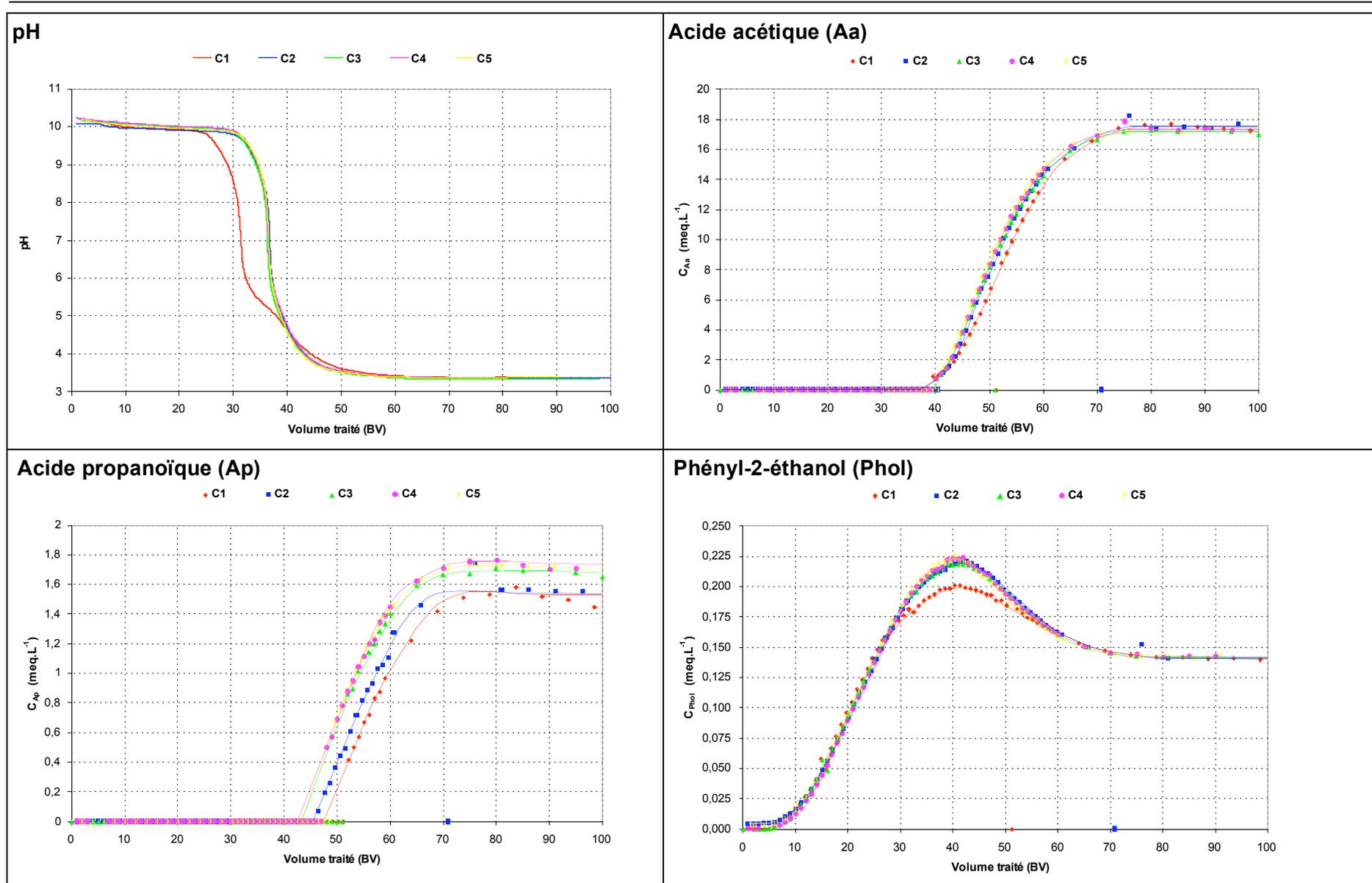


Figure 4-5 : Evolution des courbes de percée des composés inhibiteurs et du pH en sortie de colonne lors de la succession des cycles C1 à C5.

À l'exception du premier cycle C1, la capacité totale de la résine, calculée uniquement à partir des courbes de percée qui ont pu être établies (pas de données exploitables pour l'Ab) se stabilise dès le second cycle C2 à une valeur de  $1,08 \text{ eq.L}_R^{-1}$  (Tableau 4-6).

Tableau 4-6 : Capacité de rétention quantifiable selon le cycle considéré.

| Cycle | Capacité quantifiable q (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) |      |      |      | Totale |
|-------|--|------|------|------|--------|
|       | Af   | Aa   | Ap   | Phol |        |
| C1    | >0,12  | 0,92 | 0,09 | 0,00 | >1,13  |
| C2    | >0,12  | 0,87 | 0,08 | 0,00 | >1,08  |
| C3    | >0,12  | 0,88 | 0,09 | 0,00 | >1,09  |
| C4    | >0,12  | 0,87 | 0,09 | 0,00 | >1,08  |
| C5    | >0,11  | 0,86 | 0,09 | 0,00 | >1,07  |

De plus on note que malgré les différences observées sur les courbes de percée de l'acide propanoïque (percée évolutive et concentration en sortie de colonne différente), sa capacité de rétention n'est pas affectée. Cette stabilisation indique également que la régénération appliquée entre chaque cycle est efficace et semble pouvoir éluer tous les composés retenus sur la résine. Ainsi en début de chaque cycle, tous les groupements échangeurs amines se trouvent bien sous leur forme base libre.

#### 4.1.3.3. Comparaison avec les données d'isothermes

Les données obtenues avec les isothermes d'équilibre des composés inhibiteurs acides peuvent permettre de prédire la capacité de rétention de ces composés, ainsi que leur volume stœchiométrique lors d'expériences en colonne. Dans le cas d'un mélange de plusieurs composés traités par une résine, il paraît plus juste d'utiliser le modèle de Langmuir compétitif (Cf. 1.6.5.1) Nous avons cependant testé le modèle de Langmuir simple (composé seul en solution). On possède peu de données de percée pour les acides formique et butyrique.

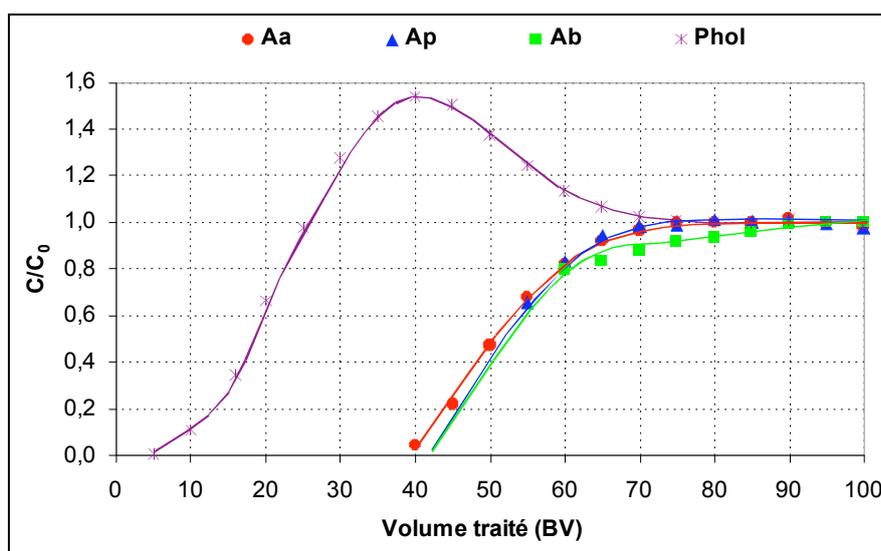


Figure 4-6 : Courbes de percée (normalisées en concentration) des composés inhibiteurs lors d'un cycle (exemple du cycle C3).

On a donc cherché parmi toutes les expériences réalisées précédemment laquelle pouvait apporter le plus d'informations pour l'ensemble des composés. Le cycle C3 (dont les courbes de

percée sont illustrées en Figure 4-6), est le seul cycle où la percée de l'Ab a pu être observée, mais partiellement.

Il est en effet très difficile pour l'acide butyrique d'estimer son point de percée puisque les premiers points où il est quantifié et détecté avec exactitude correspondent à 80% de sa concentration initiale. Nous avons décidé d'assimiler son allure de courbe à celle de l'acide acétique, en nous basant sur la similarité de leurs isothermes. De ce fait, le volume stœchiométrique, ainsi que la capacité de rétention obtenue expérimentalement sont approximatifs et l'on ne sait si elles sont surestimées ou sous-estimées. Les capacités de rétention  $q$  obtenues à partir de ces courbes de percée, ainsi que les  $V_s$  correspondant, sont reportés dans le Tableau 4-7.

**Tableau 4-7 : Comparaison des capacités de rétention et volumes stœchiométriques obtenus expérimentalement et par calcul avec le modèle de Langmuir.**

| Composé                                      |                          | Af       | Aa    | Ap    | Ab    |
|--|--------------------------|----------|-------|-------|-------|
| $C^*$ (meq.L <sup>-1</sup> )                 |                          | 1,19     | 15,6  | 1,43  | 1,99  |
| $q^*$<br>(meq.g <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) | Calculé Langmuir simple  | 4,511    | 4,799 | 1,634 | 2,598 |
|  | Calculé Langmuir compét. | 1,666    | 2,836 | 0,414 | 0,892 |
|  | Mesuré                   | > 0,425  | 3,087 | 0,323 | 0,402 |
| $V_s$<br>(BV)                                | Calculé Langmuir simple  | 1072     | 86,6  | 323   | 369   |
|  | Calculé Langmuir compét. | >396     | 51,2  | 82,0  | 126,6 |
|  | Mesuré                   | Non obs. | 51,8  | 51,9  | 49,0  |

A partir des paramètres  $q_m$  et  $K_L$  obtenus avec les isothermes d'équilibre des acides Af, Aa, Ap et Ab (Cf. 4.1.1) et de leur concentration dans le condensat  $C^*$  (lot #1), on a calculé les capacités pour chaque acide, considéré seul en solution (noté Langmuir simple) mais aussi les capacités de rétention à l'équilibre  $q^*$  de chaque acide en tenant compte de la compétition (noté Langmuir compét.). Puis on a déduit de ces  $q^*$  les  $V_s$  correspondant en appliquant la formule qui les relie (Cf. 1.6.5.3).

On remarque que les résultats obtenus par l'application de la formule de Langmuir simple donne une mauvaise précision pour toutes les molécules. Concernant le modèle de Langmuir compétitif, il permet de prédire avec seulement 8% de différence la capacité de rétention de l'acide acétique, le composé majoritaire présents dans les condensats. Les volumes stœchiométriques de l'Aa calculé et mesuré en colonne sont très proches (0,6 BV de différence). Cependant le modèle de Langmuir compétitif prédit moins bien la percée des acides propanoïque et butyrique. Il semble que les compétitions entre les solutés soient sous-évaluées, notamment avec les autres solutés présents en solution non quantifiés. D'après le modèle, ils ne devraient percer qu'à respectivement 82 et 127 BV, au lieu de 52 et 49 BV observés en colonne. Bien que l'exploitation des courbes de percée s'avère délicate pour l'Ab notamment, avec l'approximation du volume de percée, on note clairement que dès 80 BV, la concentration en sortie est quasi-égale à la concentration initiale, ce qui est en désaccord avec les  $V_s$  calculés. Compte-tenu de leurs courbes de percée similaires et de leurs  $V_s$  proches, on peut faire l'hypothèse que l'acide acétique influence la percée des acides propanoïque et butyrique, en les "entraînant" dans sa percée. Ce phénomène, peut être dû à un effet de concentration, l'acide acétique étant près de 10 fois plus concentré que les acides Ap et Ab.

Concernant l'acide formique, les données calculées avec le modèle de Langmuir compétitif sont cohérentes avec les observations en colonne, à savoir qu'à cause de son affinité pour la résine,

son volume stœchiométrique serait supérieur à 390 BV. En effet, sa percée en colonne n'est toujours pas observée à 100 BV.

#### 4.1.3.4. Conclusion sur l'étude d'une succession de cycles

L'équilibre de fonctionnement de la résine semble être atteint après 2 cycles avec une stabilisation de la capacité totale de  $q_{\text{totale}} > 1,08 \text{ eq.LR}^{-1}$ .

Ce résultat dépend de l'efficacité de la régénération appliquée. Lors de ces 5 cycles successifs, la régénération était certes complète, mais excessive (Taux de régénération de 187%). Il faut donc optimiser la méthode de régénération afin de consommer moins de réactif de régénération tout en conservant une efficacité de régénération suffisante pour maintenir la capacité d'échange supérieure à  $1,08 \text{ eq.LR}^{-1}$ .

#### 4.1.4. Mise en œuvre du traitement des condensats par d'échange d'ions

On a montré que la résine FPA51 est efficace pour l'élimination des acides, avec une capacité de rétention totale supérieure à  $1,08 \text{ eq.LR}^{-1}$ .

Cependant, seule la fraction recueillie avant la percée des acides est la fraction d'intérêt pour notre application. Ce point de percée reste délicat à déterminer avec précision. Jusqu'à présent il est évalué par extrapolation de la courbe de percée, car il est difficile à de faibles concentrations de doser les acides. Le volume de percée  $V_{PC}$  n'est qu'une estimation qu'on ne peut réaliser qu'à posteriori après avoir établi une saturation totale de la résine. On cherche à déterminer un paramètre qui puisse indiquer de façon précise et reproductible la percée des acides. On a remarqué que le pH était un indicateur sensible de leur percée. Il donc intéressant d'utiliser la courbe d'évolution du pH pour fixer un critère d'arrêt correspondant à la percée des acides.

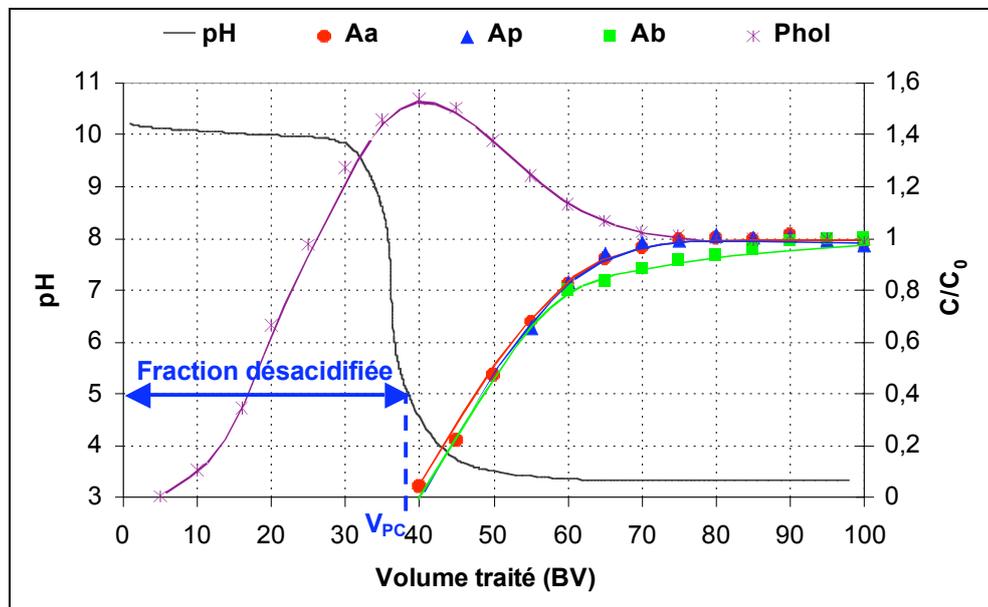


Figure 4-7 : Illustration de la fraction désacidifiée en fonction des courbes de percée des acides (exemple du cycle C3).

Le pH présente un saut caractéristique très raide (diminution de pH 8 à pH 5 en entre 35 et 40 BV de condensat traité, Cf. Figure 4-7). Etant donné que les acides majoritaires (acétique, propanoïque et butyrique) ont un  $pK_a$  compris entre 4,75 et 4,86, l'opération devrait être

stoppée à un pH supérieur à ces valeurs. C'est pourquoi on a choisi de fixer comme critère d'arrêt de l'opération une valeur de pH 5 en sortie de colonne (i.e. condensat traité). Ainsi, à pH 5, les acides ont à peine commencé à percer et ne sont pas encore quantifiables dans la solution en sortie de colonne.

La fraction désacidifiée recueillie jusqu'au critère d'arrêt va correspondre à la capacité utile de la résine. Les essais précédents (Cf. 4.1.2 et 4.1.3), réalisés à partir du même condensat ont montré qu'à la valeur de pH 5 en sortie de colonne, le  $V_{PC}$  correspond à 37 BV de condensat traité (Cf. Figure 4-7), ce qui permet de calculer la capacité utile  $q_{utile}$ , qui correspond à  $0,75 \text{ eq.L}_R^{-1}$ .

**Tableau 4-8 : Volumes de percée et stœchiométrie et capacités correspondantes observées pour le cycle 3.**

| Volume traité              | Capacité correspondante                 |
|----------------------------|---|
| $V_{PC} = 37,0 \text{ BV}$ | $q_{utile} = 0,75 \text{ eq.L}_R^{-1}$  |
| $V_S = 51,2 \text{ BV}$    | $q_{totale} > 1,07 \text{ eq.L}_R^{-1}$ |

Il est normal que cette valeur soit inférieure à la capacité de rétention totale de la résine déterminée précédemment puisqu'au point de percée  $V_{PC}$ , la résine n'est pas encore saturée. C'est à partir de cette donnée ( $q_{utile} = 0,75 \text{ eq.L}_R^{-1}$ ) que l'on pourra réaliser le dimensionnement.

### **Efficacité du traitement par EI**

Le Tableau 4-9 récapitule les concentrations du condensat lot #1 avant traitement et traité par d'EI jusqu'au critère d'arrêt pH 5.

Le condensat traité est totalement épuré des acides initialement présents, dont la concentration devient inférieure à la limite de détection de l'analyse. L'efficacité de rétention des acides est quasi-totale, estimée supérieure à 96%, ce qui est un excellent résultat et qui confirme que le critère d'arrêt choisi pour la mise en œuvre du procédé est judicieux.

On note également que la concentration en Phol du condensat traité est inférieure à celle du condensat initial, grâce à une efficacité d'élimination de 23%. En effet, lorsque l'opération est stoppée à pH5, le Phol a été en partie retenu en début d'opération.

**Tableau 4-9 : Efficacité du traitement par EI mis en œuvre jusqu'au critère d'arrêt.**

| Concentration (meq.L <sup>-1</sup> )            | Af              | Aa                | Ap                | Ab                | Phol         |
|---|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| $C_{Cond}$ (lot #1)                             | 1,2             | 15,67             | 1,42              | 1,99              | 0,14         |
| $C_{traité}$ (fraction recueillie jusqu'à pH 5) | <0,024          | < 0,09            | <0,028            | <0,076            | 0,11         |
| <b>Efficacité (%)</b>                           | <b>&gt;98 %</b> | <b>&gt;99,4 %</b> | <b>&gt;98,0 %</b> | <b>&gt;96,2 %</b> | <b>22,8%</b> |

*Nb : Les concentrations indiquées < à une valeur, indiquent que les concentrations sont inférieures aux limites de détection de l'analyse HPLC.*

### **4.1.5. Optimisation de la régénération**

Une fois la phase d'alimentation stoppée, il est nécessaire de procéder à une phase de régénération afin d'éluer les composés retenus et de pouvoir démarrer un nouveau cycle de saturation.

L'éluion des acides carboxyliques fixés sur la résine FPA51 se fait à l'aide d'une base forte (NaOH, KOH) à une concentration de 1N, selon les préconisations du fabricant. La réaction de régénération est la suivante :

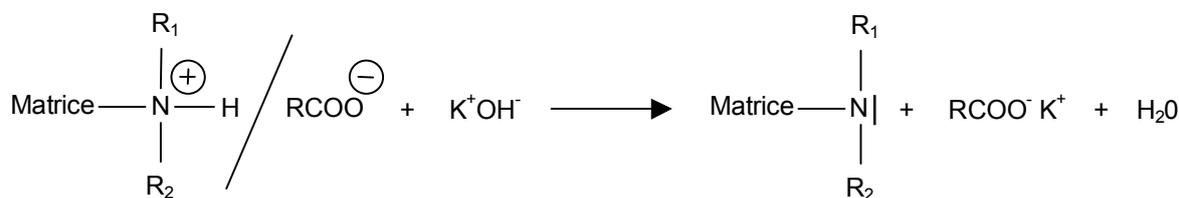


Figure 4-8 : Réaction de régénération de la résine Amberlite FPA51 saturée en acides carboxyliques par de la potasse.

Le rôle de la potasse est de modifier le pH de la solution autour et dans les grains de résine. Lorsque le pH interne devient supérieur au pKa des groupements amines tertiaires (pKa de l'ordre de 8-9), ils se retrouvent sous forme moléculaire  $-\text{NR}_2$  et "libèrent" les acides carboxyliques. Les acides décrochés forment des sels de potassium et sont élués de la colonne.

La quantité de réactif de régénération basique utilisée est supérieure à la stœchiométrie de la réaction afin que la modification du pH interne du grain soit effective. L'efficacité de la régénération dépend fortement de la nature du régénérant utilisé (base forte, base faible), ainsi que de la quantité employée, sa concentration et son sens d'application (à co ou contre courant de la phase de saturation) (Alexandratos 2009).

Une fois l'équilibre de fonctionnement de la résine FPA51 établi, on a procédé à un affinage de la méthode de régénération par une base forte.

### Description des essais

- Saturation (down-flow) : alimentation de 90 BV à un débit de 10 BV.h<sup>1</sup> avec un même condensat (lot #1).
- Régénération (up-flow) : selon les conditions de régénération appliquées, suivi d'un rinçage lent avec 2 BV d'EUP à 4 BV.h<sup>1</sup>.
- Rééquilibrage : rinçage rapide avec 2BV d'EUP à 20 BV.h<sup>1</sup>.

On vérifie qu'en amont de chaque régénération, une quantité similaire d'espèces a été introduite et qu'elle est telle qu'on se trouve avec une résine totalement saturée avant d'appliquer la régénération, comme indiqué dans le Tableau 4-10.

Tableau 4-10 : Charges quantifiables introduites en alimentation de la résine FPA 51 avant les régénérations appliquées dans différentes conditions.

| Avant régénération Cond. | BV traités | Charge totale (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|------------|--|
| Standard                 | 86,7       | 1,60   |
| A                        | 91,0       | 1,67   |
| B                        | 89,7       | 1,65   |
| C                        | 86,8       | 1,60   |
| D                        | 88,8       | 1,63   |
| E                        | 85,4       | 1,57   |
| F                        | 93,4       | 1,72   |

La capacité d'échange totale de la résine ayant été estimée à  $q_{\text{totale}} > 1,08 \text{ eq.L}_R^{-1}$ , on peut considérer qu'avec une charge en entrée moyenne de  $1,63 \text{ eq.L}_R^{-1}$ , la résine se trouve totalement saturée avant chaque régénération.

#### 4.1.5.1. Conditions de régénération testées

Six conditions de régénération (notées de A à F) ont été testées et comparées à la méthode Standard servant de référence. Cette méthode de routine, d'un niveau de  $2 \text{ eq.L}_R^{-1}$ , correspond à un taux de régénération de 187%, soit à une quantité de régénérant 1,87 fois supérieure à la quantité d'espèces fixées, ce qui rend cette méthode de régénération fortement excessive.

On a cherché à minimiser ce taux de régénération (correspondant à un niveau de  $2 \text{ eq.L}_R^{-1}$ ) en l'abaissant à 124% (soit un niveau de régénération de  $1,33 \text{ eq.L}_R^{-1}$ ).

Le Tableau 4-11 récapitule les différents paramètres appliqués.

**Tableau 4-11 : Paramètres opératoires des différentes conditions de régénération testées pour la résine Amberlite FPA 51**

| Conditions                                     | Standard | A     | B       | C      | D     | E      | F                  |
|--|----------|-------|---------|--------|-------|--------|--------------------|
| Régénérant                                     | KOH      | KOH   | KOH     | KOH    | KOH   | KOH    | NH <sub>4</sub> OH |
| Niveau Régé (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) | 2        | 1,33  | 1,33    | 1,33   | 1,33  | 1,33   | 1,33               |
| Tx Régé (%)                                    | 187%     | 124%  | 124%    | 124%   | 124%  | 124%   | 124%               |
| C <sub>Régé</sub> (eq.L <sup>-1</sup> )        | 1        | 1     | 1       | 0,5    | 0,67  | 1      | 0,5                |
| Q (BV.h <sup>-1</sup> )                        | 4        | 4     | 2       | 2      | 4     | 1      | 2                  |
| Durée (min)                                    | 30       | 20    | 40      | 80     | 30    | 80     | 80                 |
| V recueilli (mL)                               | 30       | 20    | 20      | 40     | 30    | 20     | 40                 |
| Échantillonnage                                | 30*1mL   | 4*5mL | 8*2,5mL | 40*1mL | 6*5mL | 20*1mL | 20*2mL             |

Plusieurs stratégies permettent de diminuer le niveau et le taux de régénération:

- Ecourter la régénération (comparaison des conditions Standard et A).
- Diminuer le débit et augmenter la durée de régénération (comparaison de la condition A aux conditions B et E)
- Diminuer la concentration du régénérant et augmenter la durée de (comparaison des conditions A et D, ou des conditions B et C).
- Changer de réactif de régénération (comparaison des conditions C et F).

Pour appréhender plus finement la phase de régénération, les effluents de régénération recueillis sont analysés par fractions. Leur concentration en composés inhibiteurs permet d'évaluer la quantité d'espèces décrochées et ainsi les taux de récupération et rendement de régénération.

Cependant l'analyse des solutions de régénération peut s'avérer délicate. D'une part, les solutions de régénération sont fortement concentrées et basiques. Elles nécessitent, pour être analysées correctement par HPLC, d'être diluées de 20 à 50 fois et acidifiées. D'autre part, elles sont collectées en plusieurs fractions (de 4 à 30). Cet échantillonnage, ainsi que la préparation des échantillons avant analyse, entraînent donc une erreur sur la quantité d'espèces décrochées, et donc sur les résultats de taux de récupération et rendement de régénération.

#### 4.1.5.2. Résultats de l'optimisation

La **quantité d'espèces fixées** (en meq) a été calculée comme la capacité de rétention totale ( $q_{\text{totale}}$ ) par le volume de résine mise en œuvre (Cf. Tableau 4-12).

La **quantité d'espèces décrochées** (en meq) a été calculée à partir de la concentration et du volume de toutes les fractions de solution de régénération recueillies en sortie de colonne.

On rappelle que le **taux de récupération** représente la proportion d'espèces décrochées pendant la régénération par rapport aux espèces précédemment fixées; il représente l'efficacité de la régénération.

Le **rendement de régénération** correspond à la quantité d'espèces décrochées par rapport à la quantité de régénérant utilisée; il représente l'ajustement de la dose de régénérant (Cf.2.3.3.4).

On note que la quantité d'espèces décrochées est maximale (soit 14,8 meq) dans les conditions Standard et C, et dans une moindre mesure la condition F. Elle est cependant inférieure à la quantité d'espèces fixées avec un taux de récupération de 92%. Comme on l'a observé précédemment, la régénération dans la condition Standard permet la stabilisation de la résine à une capacité de  $1,07 \text{ eq.L}_R^{-1}$ , ce qui indique qu'elle est totale et correspond à un taux de récupération de 100%. Aussi, il est probable que la quantité d'espèces décrochées (14,8 meq) soit sous-estimée, du fait des erreurs cumulées lors des analyses (Cf. 4.1.5.1). De ce fait, le rendement de régénération est lui aussi sous-estimé.

On note que le rendement de régénération est bien plus favorable dans le cas de la condition C que dans la condition Standard : pour 20 meq de KOH introduits (soit un niveau de  $1,33 \text{ eq.L}_R^{-1}$ ), on parvient à décrocher jusqu'à 14,8 meq d'espèces préalablement fixée. Ce résultat correspond au meilleur rendement de régénération de près de 75%, ce qui signifie que seul 25% du régénérant n'a pas été utilisé pour régénérer les sites échangeurs. Alors que dans la condition Standard, 30 meq de KOH (un niveau de  $2 \text{ eq.L}_R^{-1}$ ) ont été nécessaires pour décrocher 14,8 meq d'espèces fixées. Ce qui représente un rendement de régénération de près de 50% : la moitié du régénérant utilisé n'a pas participé au décrochage des espèces.

Ces éléments confirment que la condition Standard mène bien à une régénération certes efficace, mais excessive et que la condition C permet une régénération plus ajustée en réactif.

**Tableau 4-12 : Quantité d'espèces décrochées et rendement de régénération en fonction des conditions de régénération.**

| Régénération<br>Cond. | Niveau Régé<br>( $\text{eq.L}_R^{-1}$ ) | Tx Régé<br>(%) | n espèces<br>fixées<br>(meq) | n espèces<br>décrochées<br>(meq) | Tx Récup<br>(%) | Rdt Régé<br>(%) |
|-----------------------|---|----------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Standard              | 2                                       | 187%           | 16                           | 14,8                             | 92,0%           | 49,2%           |
| A                     | 1,33                                    | 124%           |                              | 9,5                              | 59,4%           | 47,7%           |
| B                     |   |                |                              | 11,6                             | 72,0%           | 57,8%           |
| C                     |   |                |                              | 14,8                             | 92,4%           | 74,2%           |
| D                     |   |                |                              | 12,1                             | 75,1%           | 60,3%           |
| E                     |   |                |                              | 10,5                             | 65,3%           | 52,4%           |
| F                     |   |                |                              | 14,3                             | 89,3%           | 71,7%           |

#### Influence du niveau de régénération

On l'évalue par comparaison des résultats des conditions Standard et A (A: régénération de condition Standard écourtée). On note que diminuer le niveau de régénérant de 2 à  $1,33 \text{ eq.L}_R^{-1}$  de cette façon diminue également fortement la quantité d'espèces décrochées, de 14,8 à 9,5 meq, et par conséquent le taux de récupération, de 92 à 59,4 %. Ces résultats confirment qu'il est

impossible de diminuer le niveau de régénération sans changer les paramètres de la méthode. C'est pourquoi, on a cherché par la suite à modifier les paramètres débit, concentration et nature du régénérant pour obtenir un rendement de régénération plus important.

On remarque que le rendement de régénération n'a pas évolué entre les deux conditions de régénération (47,7 - 49,2 %), ce qui indique que le décrochage des espèces n'a mobilisé que la moitié du réactif de régénération. Ce résultat est cohérent car il indique qu'en conservant des paramètres identiques, le processus de décrochage se produit de la même manière.

### **Influence du débit de régénération**

On peut évaluer l'influence du débit de régénérant par comparaison des résultats des conditions A, B et E, correspondant respectivement à un débit de 4, 2 et 1 BV.h<sup>1</sup> pour un même niveau de régénération de 1,33 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. La diminution du débit correspond à une augmentation de la durée de régénération de 20 à 40 puis 80 min.

Diminuer le débit de 4 à 2 BV.h<sup>1</sup> (conditions A et B) a dans un premier temps un effet positif, puisque la quantité d'espèces décrochées passe de 9,5 à 11,6 meq et le taux de récupération de 59,4 à 72%. De plus, le rendement de régénération progresse de 47,7 à 57,8 %.

La modification de l'hydraulique (diminution de la vitesse) et l'allongement du temps de contact correspondant entre le régénérant et la résine ont pu contribuer à cette modification. La diminution de la vitesse d'écoulement conduit à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite ce qui est défavorable au transfert externe, mais est favorable à la réaction de régénération si l'étape de transfert interne est limitante. L'augmentation du temps de contact va permettre une diffusion plus complète du régénérant à l'intérieur de la résine.

Diminuer le débit de 2 à 1 BV.h<sup>1</sup> (conditions B et E) et accroître le temps de contact de 40 à 80 min, n'améliore pas la régénération, puisque la quantité d'espèces décrochées ainsi que le taux de récupération diminuent. De plus, le rendement de régénération baisse également. Il semble que dans ce cas, à un débit de 1 BV.h<sup>1</sup>, la vitesse soit trop faible et entraîne la formation d'une couche limite trop importante, qui va ralentir le transfert externe. Cette limitation par le transfert externe diminuerait la quantité de réactif de régénérant accédant aux sites d'échange et donc le rendement de régénération.

D'après ces résultats on peut conclure que la diminution du débit améliore la régénération dans une certaine mesure: tant que la cinétique de transfert externe est supérieure ou égale à la cinétique de transfert interne. Dans le cas présent, un débit de 2 BV.h<sup>1</sup> semble être un bon compromis. Aussi est-ce à ce débit que nous avons cherché à étudier l'influence de la concentration du réactif de régénération.

### **Influence de la concentration du régénérant**

On compare pour cela les résultats des conditions B et C, correspondant respectivement à une normalité de 1 et 0,5 N en KOH, pour un même niveau de régénération de 1,33 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. Afin de maintenir le niveau de régénération identique, on doit allonger la durée de régénération de 40 à 80 min.

On observe alors une nette progression de l'efficacité de la régénération, tant au niveau de la quantité d'espèces décrochées, du taux de récupération et surtout du rendement de régénération, qui correspondent aux maxima. L'effet de la diminution de la concentration est fortement bénéfique et principalement lié à la réduction de la viscosité du régénérant (diminution de l'ordre de 8 %). L'hydraulique de l'écoulement en est améliorée permettant une meilleure diffusion jusqu'à la surface de la résine (couche limite réduite), ainsi que la sorption du régénérant dans la résine (diminution des forces de viscosité). Diminuer la concentration, bien que réduisant la

quantité de régénérant introduit à un temps donné, permet grâce à l'amélioration des transferts d'augmenter l'efficacité de la régénération.

On peut également comparer les conditions A et D qui diffèrent par leur concentration de 1 et 0,67 N, à un débit non optimal de 4 BV.h<sup>-1</sup>. De même, on enregistre une nette amélioration du taux de récupération (de 60 à 75%) et une augmentation modérée du rendement de régénération (de 48 à 60%). Cependant la réduction de 1 à 0,5 N entraîne des effets encore plus marqués, ce qui semble indiquer que c'est bien la modification de la viscosité du régénérant le facteur clé.

La condition de régénération C mène aux mêmes résultats que la condition Standard, qui a précédemment montré son efficacité avec le maintien de capacité totale de la résine à 1,07 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. On vérifiera par la suite que la condition C permet également cela. (Cf 4.1.5.4)

Aussi, puisque la condition C semble mener à une régénération efficace, qui plus est ajustée en dose de régénérant (rendement de près de 75%), on a étudié l'influence de la nature du régénérant avec les mêmes paramètres opératoires.

### **Influence de la nature du régénérant**

On évalue l'influence de la nature du régénérant en comparant la régénération dans les conditions C et F. Ainsi, on teste la différence d'efficacité de régénération entre une base forte KOH (condition C) et une base faible NH<sub>4</sub>OH (condition F).

Les quantités d'espèces décrochées sont similaires (14,3–14,8 meq), menant à des taux de récupération et rendement de régénération très proches. La différence n'est pas assez significative pour qu'on puisse conclure à une différence d'efficacité. Il semble donc que la nature du régénérant n'ait pas d'influence sur la régénération, dû au fait que la résine soit un échangeur faible, qui ne nécessite pas de remplacement du co-ion, mais un pH suffisamment élevé pour neutraliser les sites échangeurs.

### **Conclusion sur l'efficacité des différentes régénérations**

L'étude des solutions de régénération et le calcul des taux de récupération et rendement de régénération, nous permet de faire un premier classement des conditions de régénération.

Au niveau du décrochage des espèces, les conditions Standard, C et F mènent aux taux de récupération les plus élevés. Cependant, comme l'indique le rendement de régénération, seules les conditions C et F conduisent à une régénération ajustée en quantité de régénérant, à l'inverse de la régénération en condition Standard. Pour statuer entre ces méthodes, on a procédé à une étude plus détaillée en établissant des courbes de décrochage à partir des échantillons des effluents de régénération.

Les conditions A, B, D et E quant à elles ne mènent pas à un taux de récupération suffisant, signe d'une régénération inefficace. Afin de confirmer que le taux de récupération est directement relié à l'efficacité de la régénération, on procède après chaque régénération à une phase de saturation. On comparera les courbes de percée obtenues pendant les phases de saturation à une courbe de percée "normale", obtenue jusqu'ici avec la régénération condition Standard, afin d'observer les conséquences de ces régénérations incomplètes (Cf. 4.1.5.4).

### **4.1.5.3. Etude détaillée des effluents de régénération**

Le recueil des effluents de régénération en plusieurs fractions permet de suivre l'évolution du décrochage des composés au fur et à mesure de la quantité de régénérant utilisé. On peut ainsi établir des courbes de décrochage des composés retenus jusqu'ici (Cf. Figure 4-9) pour les trois conditions de régénération les plus efficaces (Standard, C et F). Les courbes de décrochage sont

présentées en fonction du niveau de régénération, qui varie de 1,33 à 2 eq.L<sup>-1</sup> pour comparer les conditions entre elles.

D'une manière générale, on remarque trois fronts de décrochage, quelles que soient les conditions de régénération : le premier raide, correspondant au décrochage de l'acide formique, le second, d'une forme quasi-gaussienne, au décrochage de l'acide acétique et le dernier, relativement étalé, au décrochage des acides propanoïque et butyrique. Cet ordre est similaire pour toutes les conditions de régénération, avec des différences d'étalement des fronts reproductibles.

On note que le décrochage des acides (leur présence en sortie de colonne) débute approximativement après que la moitié du volume mort du système soit passé.

L'acide formique est l'acide dont la sortie se produit le plus rapidement, avec un front brusque puis diffus. Ce phénomène semble indiquer qu'il a été retenu dans les couches supérieures de la résine ; en effet sa percée n'a pas été visible lors de la saturation, montrant que la résine n'était pas saturée sur toute sa longueur en acide formique et que la régénération se fait à contre-courant.

L'acide acétique, composé majoritairement retenu dans la résine présente une sortie brusque qui se stabilise avant de brutalement diminuer. On peut remarquer que l'acide acétique est représentatif de la sortie de tous les acides cumulés, puisque ceux-ci présentent une courbe-somme de même allure. Si on intègre la courbe de sortie de la somme des acides, on constate que la quantité décrochée est inférieure (Condition Standard) ou égale (Conditions C et F) à la quantité de réactif de régénération introduit. Dans ce dernier cas, ceci indique que les 1,08 meq de réactif de régénération introduit (condition C) permettent la sortie de 1,08 meq d'acide de la colonne. Ce résultat est à rapprocher des rendements de régénération obtenus : le rendement de la régénération dans la condition C était légèrement meilleur que dans la condition F et supérieur à celui obtenu dans la condition Standard. De plus on note que la fin de la régénération pour la condition C se produit à un niveau de régénération de l'ordre de 1,37 eq.L<sup>-1</sup>, alors que dans la condition Standard il intervient à 2 eq.L<sup>-1</sup>. Ceci indique un meilleur décrochage des composés retenus pour un même niveau de régénération.

De plus, en comparant les courbes de sortie obtenues dans les conditions C et F, on peut évaluer l'influence de la nature du régénérant (base forte ou faible) sur le décrochage des acides retenus. En effet, la quantité d'acides décrochés est égale à la quantité de réactif introduit dès un niveau de 0,5 eq.L<sup>-1</sup> dans la condition C. Ce phénomène se produit à partir de 0,7 eq.L<sup>-1</sup> dans la condition F. Le décrochage des acides est fonction du pH : l'augmentation du pH interne de la résine provoque le relargage des acides retenus et la "fermeture" des groupements échangeurs. Seulement, une plus grande quantité de base de régénération est nécessaire pour augmenter le pH de la solution interne lorsqu'elle est faible, à cause de sa dissociation incomplète.

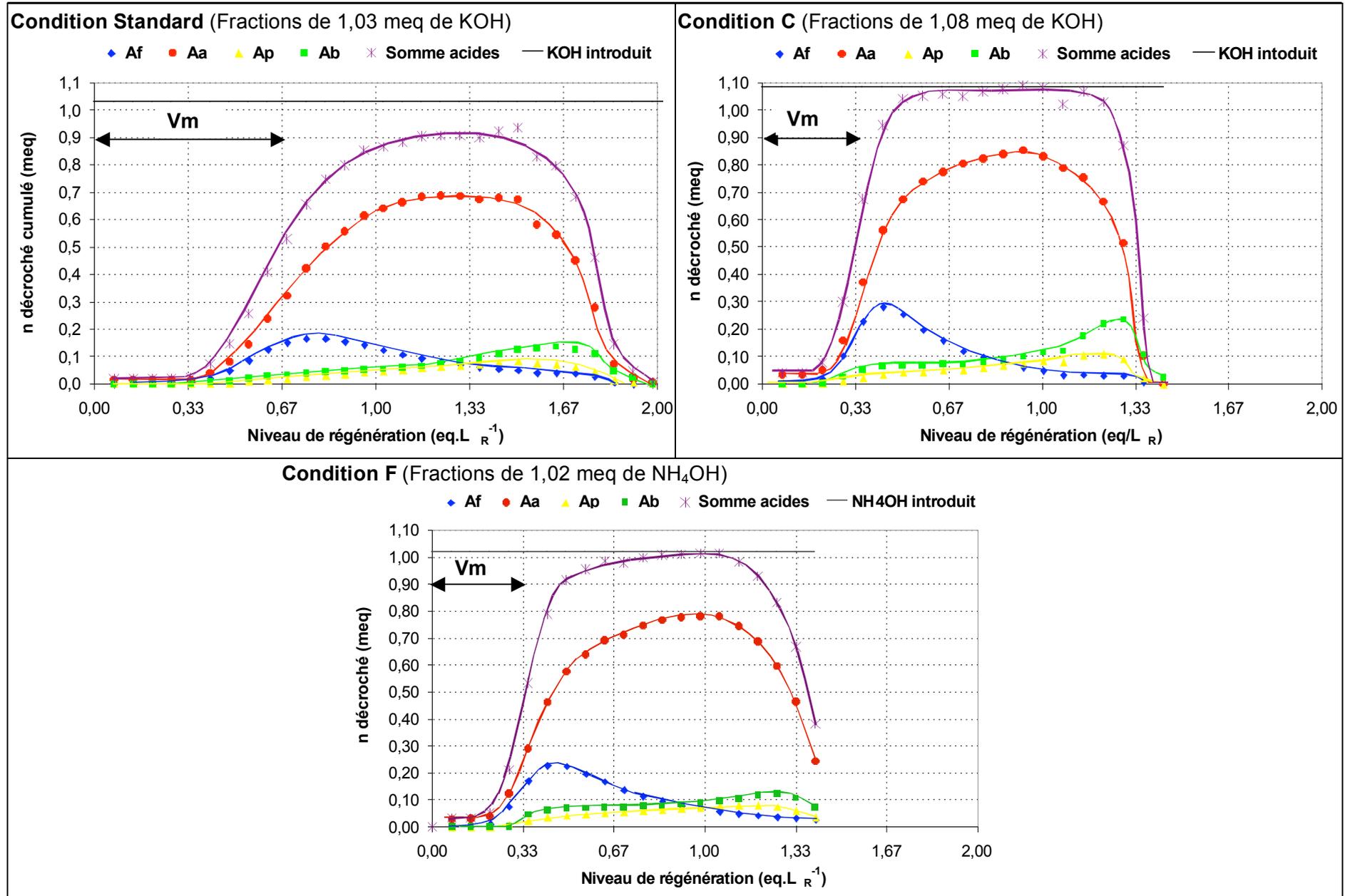


Figure 4-9 : Quantité d'espèces décrochées (en meq) par fraction en fonction du niveau et des conditions de régénération.

#### 4.1.5.4. Validation de l'efficacité de la régénération sur la phase de saturation

Les phases de saturation réalisées après chaque type de régénération vont apporter des informations complémentaires quant à l'efficacité de la régénération précédente, notamment sur la capacité d'échange de la résine régénérée. Ne sont représentées que l'évolution du pH et de l'acide acétique, paramètres les plus parlants (Cf. Figure 4-10). Les autres courbes de percée (Ap et Phol) sont disponibles en Annexe III.

##### Analyse des courbes de percée

Conformément à ce que les taux de récupération de chaque régénération laissent supposer sur l'efficacité, les courbes de percée et de pH font apparaître de très fortes disparités sur le degré de régénération de la résine.

La courbe de percée n'a pas été tracée pour la condition E, car elle ne correspond pas à un niveau de régénération de  $1,33 \text{ eq.LR}^{-1}$ , mais à un niveau  $1,67 \text{ eq.LR}^{-1}$  (incident de manipulation).

On peut remarquer que l'efficacité de régénération, représentée par le taux de récupération, peut être évaluée très rapidement par l'évolution du pH, lui-même conséquence de la percée des acides. On note tout d'abord que de toutes les conditions de régénération, seule la condition de régénération C permet d'obtenir des courbes de pH et de percée rigoureusement identiques à celles obtenues dans la condition de référence (condition Standard).

Les conditions de régénération A, B et D qui présentent les plus faibles taux de récupération (de 60 à 75%), mènent à une percée précoce de l'acide acétique comparativement à la régénération Standard. Comme attendu, ces régénérations n'étaient pas suffisamment efficaces pour décrocher les espèces acides retenues dans la résine, entraînant une perte de capacité lors de la phase de saturation. La chute du pH, également précoce, reflète de manière sensible la percée des composés acides, qui ne présente pas le saut brutal habituel. Le pH indique donc clairement des fuites d'acides dès le début de la phase de saturation (fuite très faible non détectée dans les analyses HPLC). Ces acides étaient déjà présents dans la résine avant que ne débute la saturation, signe que la méthode de régénération appliquée en amont était incomplète.

Concernant la condition de régénération F, réalisée avec une base faible, bien que présentant un taux de récupération maximal, on observe des résultats différents de ceux obtenus dans les conditions Standard et C les plus efficaces. D'une part, le pH en sortie de colonne présente deux sauts d'une manière assez nette. Puis la percée de l'acide acétique se produit plus tôt et d'une manière plus étalée par rapport aux percées "de référence" des conditions C et Standard. Ces observations semblent indiquer que la résine n'était pas totalement régénérée dans la condition F, la seule méthode de régénération mettant en œuvre une base faible ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Ces résultats peuvent indiquer que seuls les groupements anioniques faibles de la résine ont été régénérés et non les groupements forts (représentant un faible pourcentage des groupements échangeurs de la résine, cf. 2.3.1), ce qui entraîne une percée précoce et étalée des acides.

##### Capacités de rétention

Le calcul des capacités de rétention obtenues après chacune des régénérations (Cf. Tableau 4-13) confirme les résultats déjà obtenus à partir des courbes de percée des cycles précédents.

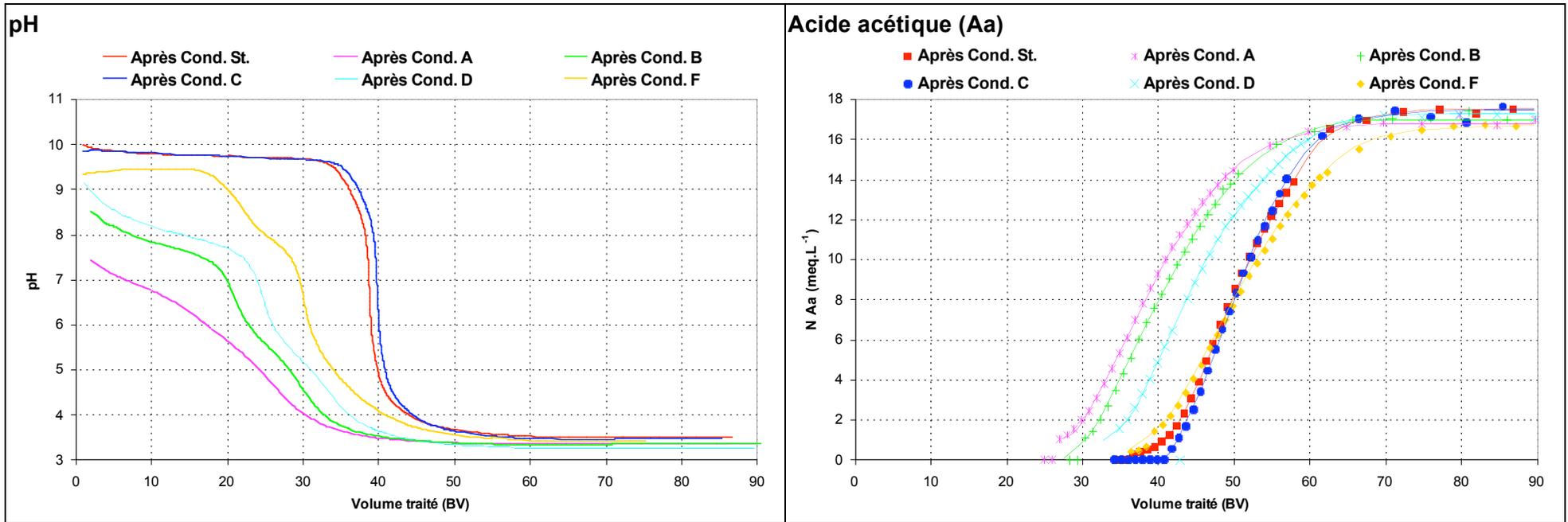


Figure 4-10 : Evolution du pH en sortie de colonne et courbes de percée de l'acide acétique obtenues lors des phases de saturation réalisées après chaque condition de régénération.

La capacité de rétention est maximale après les régénérations dans les conditions C et Standard, et égale la capacité définie précédemment (Cf. 4.1.3.2) à savoir  $1,07 \text{ eq.L}_R^{-1}$ . On constate une nette diminution de la capacité de rétention dans les conditions A, B et D, comprise entre 0,84 et  $0,96 \text{ eq.L}_R^{-1}$ . Pour ces calculs nous n'avons pas considéré la condition E le niveau de régénération étaient dépassé par rapport à l'objectif fixé ( $1,33 \text{ eq.L}_R^{-1}$ ).

La capacité de rétention obtenue après la condition F de  $1 \text{ eq.L}_R^{-1}$  est cependant très proche de la capacité estimée de la résine, ce qui confirme les résultats de taux de récupération.

**Tableau 4-13 : Capacité de rétention totale obtenue après chaque régénération.**

| Après Régénération Cond. | Taux Régé (%) | Capacité q ( $\text{eq.L}_R^{-1}$ ) |      |      |      |        |
|--------------------------|---------------|-------------------------------------|------|------|------|--------|
|                          |               | Af                                  | Aa   | Ap   | Phol | Totale |
| Standard                 | 187 %         | >0,10                               | 0,88 | 0,09 | 0,00 | >1,07  |
| A                        | 124 %         | >0,11                               | 0,66 | 0,07 | 0,00 | >0,84  |
| B                        | 124 %         | >0,11                               | 0,70 | 0,06 | 0,00 | >0,88  |
| C                        | 124 %         | >0,10                               | 0,87 | 0,09 | 0,00 | >1,06  |
| D                        | 124 %         | >0,11                               | 0,78 | 0,07 | 0,00 | >0,96  |
| F                        | 124 %         | >0,11                               | 0,83 | 0,06 | 0,00 | >1,00  |

Si l'on compare les volumes de percée obtenus après chaque régénération (Cf. Tableau 4-14), on note qu'ils sont fortement liés aux taux de récupération. Plus le taux de récupération est faible, plus le volume de percée  $V_{PC}$  à pH 5 est faible et par conséquent, plus la capacité utile de la résine est réduite.

**Tableau 4-14 : Volume de percée et capacité de rétention utile obtenue après chaque régénération.**

| Après régénération Cond. | Tx Régé (%) | Tx Récup. (%) | $V_{PC}$ à pH 5 (BV) | Capacité utile $q_{\text{utile}}$ ( $\text{eq.L}_R^{-1}$ ) |
|--------------------------|-------------|---------------|----------------------|--|
| Standard                 | 187 %       | 92,0%         | 40,1                 | 0,81   |
| A                        | 124 %       | 59,4%         | 24,1                 | 0,49   |
| B                        | 124 %       | 72,0%         | 28,1                 | 0,57   |
| C                        | 124 %       | 92,4%         | 40,8                 | 0,83   |
| D                        | 124 %       | 75,1%         | 30,9                 | 0,63   |
| F                        | 124 %       | 89,3%         | 34,1                 | 0,69   |

On peut d'ailleurs remarquer que pour les régénérations les plus efficaces (conditions Standard et C), le volume de percée est plus important que celui obtenu lors des essais précédents (plus de 40 BV au lieu de 37, Cf. 4.1.3.4) ce qui correspond à une capacité utile supérieure de 0,81-0,83  $\text{eq.L}_R^{-1}$  au lieu de  $0,75 \text{ eq.L}_R^{-1}$ . Cela pourrait peut être s'expliquer par une incertitude sur la concentration d'alimentation (faible diminution des concentrations au cours du temps), ou par l'amélioration de l'hydrodynamique du lit de résine suite aux phases de saturation/régénération répétées. Cependant leur capacité totale est identique, supérieure à  $1,07 \text{ eq.L}_R^{-1}$ .

#### 4.1.5.5. Conclusions sur l'optimisation de la phase de régénération

La régénération menée dans la condition Standard employée jusqu'ici permettait une régénération satisfaisante : niveau de régénération de 2 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>, débit rapide, courte durée (30 min), efficacité suffisante pour obtenir une capacité totale stable de 1,07 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>, de faibles volumes d'effluents de régénération (2 BV). On a pu évaluer son taux de récupération à 92%. Cependant, il correspond à un excès de base non utilisé pour régénérer la résine puisque le rendement de régénération était de l'ordre de 50%.

Diminuer la quantité de régénérant utilisée par la méthode Standard pour passer de 2 à 1,33 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup> sans modifier les paramètres de régénération (débit, concentration et nature du régénérant) s'est révélé inefficace : le taux de récupération chute à 60%, sans que le rendement de régénération ne soit amélioré (passage de la condition Standard à la condition A). De plus, la courbe de percée suivante présente une fuite de composés acides et une capacité totale de rétention plus faible, de 0,86 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>.

On a donc dû modifier les paramètres opératoires afin de conserver un niveau de 1,33 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup> ainsi d'une capacité d'échange maximale après chaque régénération. On a pu mettre en évidence l'influence des paramètres :

- Une diminution du débit, en plus de l'augmentation du temps de contact, permet d'augmenter la durée de l'étape de transfert interne. Cependant, une diminution trop importante du débit n'est pas bénéfique à la régénération, car elle mène à une étape de transfert externe trop longue et donc limitante par rapport à l'étape de transfert interne. Un débit de 2 BV.h<sup>-1</sup> semble donc être une valeur optimale dans le cas de notre étude.
- Une diminution de la concentration du régénérant améliore le transfert interne et externe par la diminution de sa viscosité. Diminuer la concentration de 1 à 0,5 N en multipliant le temps de contact par 2 favorise fortement la réaction du décrochage des espèces.
- Le remplacement d'une base forte (KOH) par une base faible (NH<sub>4</sub>OH) lors d'une régénération réalisée avec les paramètres opératoires les plus adaptés ne permet pas d'obtenir une régénération identique. En effet, NH<sub>4</sub>OH ne semble pas régénérer les groupements échangeurs forts de la résine.

Ainsi, on a pu mettre en évidence les conditions permettant d'obtenir une régénération aussi efficace que la régénération Standard avec un taux de récupération de 92 %, mais à un niveau de régénération de 1,33 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup> : il s'agit de la condition C (KOH 0,5 N à un débit de 2 BV.h<sup>-1</sup>). Elle permet non seulement d'obtenir une capacité totale inchangée mais surtout un rendement de régénération de 75%, soit seulement 25% de régénérant non utilisé pour la régénération des sites échangeurs. Cependant, ces conditions mènent à une durée de régénération plus longue (80 min) et un volume de solution de régénération plus importants (2,67 BV) que celles de la régénération Standard.

## 4.2. Adsorption

Pour les supports sélectionnés nous n'avons pas établi d'isothermes d'adsorption, contrairement au support d'EI. Les supports ont été comparés par étude des courbes de percée obtenues en colonne. On a cherché à évaluer leurs capacités de rétention et savoir s'ils pourraient assurer la rétention de tous les composés cibles, acides comme neutres. Si la capacité de rétention des différentes résines adsorbantes sélectionnées est satisfaisante, alors on peut chercher à optimiser le procédé en minimisant la quantité de régénérant utilisé.

Le procédé d'adsorption utilisé en colonne, fonctionne de manière identique au procédé d'échange d'ions. Un cycle d'adsorption comporte les mêmes trois phases (saturation, régénération, rééquilibrage).

On a donc procédé dans un premier temps à l'étude de la phase de saturation des différentes résines adsorbantes.

#### 4.2.1. Description des essais

Afin de comparer les résines FPX66, SD2 et XAD761, on a procédé à des essais en colonne, dans des conditions opératoires identiques, à savoir :

- Volume de résine : 1 BV = 10 cm<sup>3</sup>
- Débit d'alimentation de 5 BV.h<sup>-1</sup>
- Séquentiel : saturation (down-flow) avec un volume d'alimentation de 130 BV
- Condensat d'alimentation lot #3

Chaque essai s'est déroulé avec 10 cm<sup>3</sup> de résine "neuve", récupérée, séchée et pesée après régénération.

Les essais d'adsorption en colonne ont été effectués avec le même lot de condensat. On a tenté d'introduire le même volume (130 BV), aux réglages de la pompe péristaltique près.

Tableau 4-15 : Charge quantifiable introduite en alimentation des résines adsorbantes.

| Résine | Volume traité (BV) | Charge quantifiable (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      | Totale |
|--------|--------------------|--|------|------|------|------|--------|
|        |                    | Af   | Aa   | Ap   | Ab   | Phol |        |
| FPX66  | 143,8              | 0,15   | 2,56 | 0,17 | 0,42 | 0,03 | 3,32   |
| SD2    | 149,2              | 0,15   | 2,66 | 0,18 | 0,43 | 0,03 | 3,45   |
| XAD761 | 129,6              | 0,13   | 2,31 | 0,15 | 0,37 | 0,02 | 3,00   |

#### 4.2.2. Analyse des courbes de percée

Les courbes de percées obtenues avec les différentes résines sont illustrées en Figure 4-11. On note que selon la résine considérée, les courbes de percée des composés inhibiteurs sont très différentes (Cf. Tableau 4-16).

Concernant la résine FPX66, on note que tous les composés acides ont percé alors que la percée du Phol n'a pas été détectée au cours des 130 BV d'alimentation. En effet, la matrice de la résine FPX66 est un polystyrène, avec lequel interagit fortement le Phol par interactions  $\pi$ - $\pi$  avec les noyaux aromatiques du support. Les acides percent dans l'ordre de leur hydrophilie, en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée : les acides formique et acétique percent de la colonne quasi-immédiatement. Puis vient l'acide propanoïque très légèrement retenu par la résine qui perce dès 5 BV, d'une manière assez rapide. L'acide butyrique enfin est l'acide le mieux retenu, dont la percée s'étale de 18 à 50 BV, reflétant l'affinité de ce composé pour le support. Le polystyrène étant hydrophobe, les composés acides sont retenus en fonction de leur hydrophobicité, qui croît avec la longueur de leur chaîne carbonée (Kow de plus en plus grand). On peut noter une légère sursaturation de l'acide propanoïque lors de la percée de l'acide butyrique, indiquant une compétition pour les sites d'adsorption et la plus grande affinité de l'acide butanoïque pour ces sites.

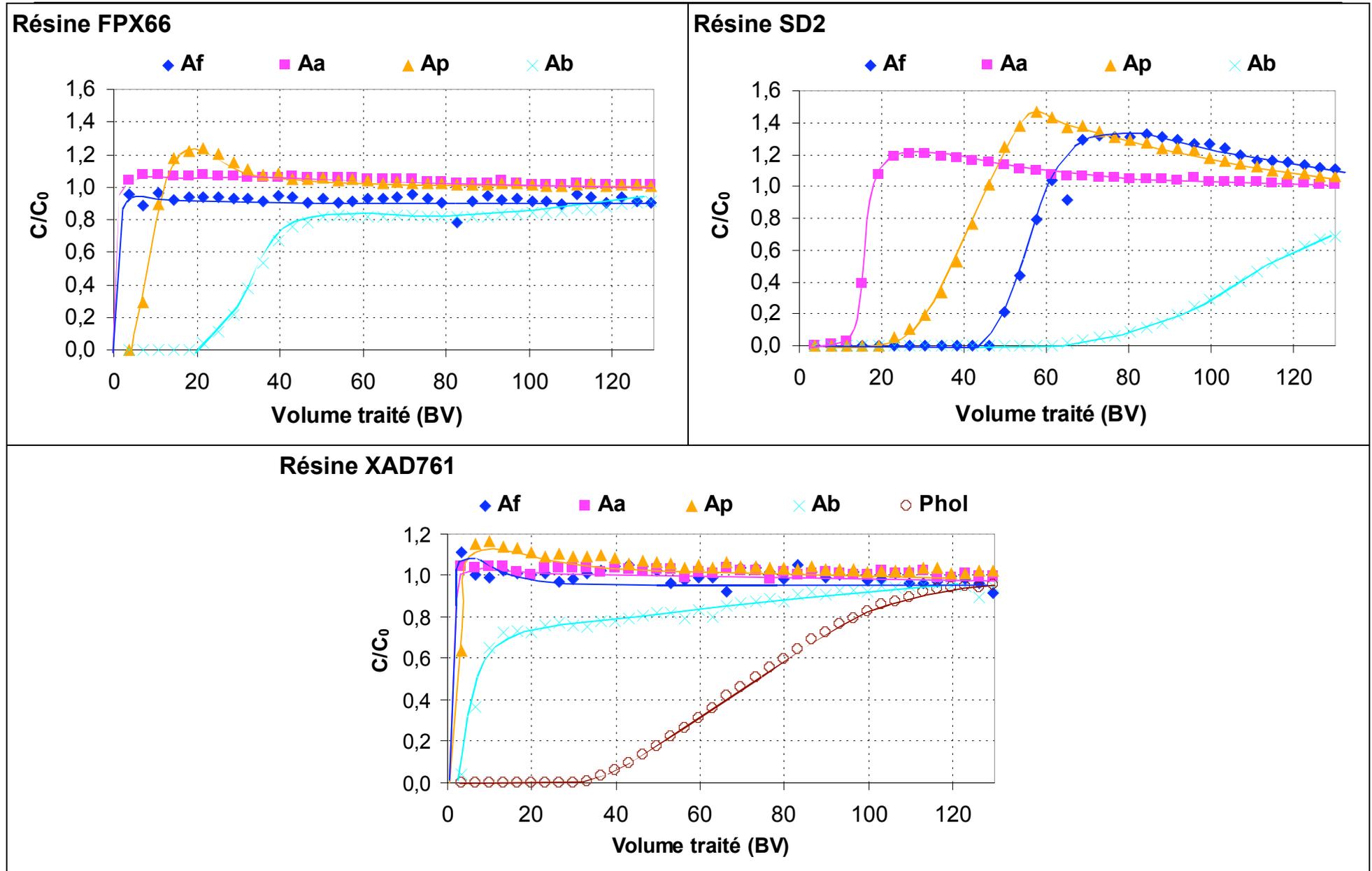


Figure 4-11 : Courbes de percée des composés inhibiteurs (normalisées en concentration) établies avec les résines adsorbantes

La résine SD2 présente le comportement le plus intéressant. Bien qu'elle présente tout comme la résine FPX 66 une matrice polystyrène, le greffage de groupements fonctionnels basiques faibles (amines tertiaires) peut permettre une rétention partielle des composés acides. Tout comme la résine FPX66, on n'observe pas la percée du Phol au cours des 130 BV d'alimentation. Concernant les acides, l'ordre de percée (Aa, puis Ap, Af et enfin Ab) est différent de celui obtenu avec la résine FPX66. Cela confirme que des phénomènes autres que l'adsorption (échange d'ions notamment) se produisent. Les acides ne percent plus seulement en fonction de leur hydrophobie mais également en fonction de leur caractère acide.

Les acides acétique, propanoïque et butyrique ont des pKa similaires, compris entre 4,75 et 4,87. Avec une résine échangeuse d'ions faible (comme la Amberlite FPA51), on a observé que leur percée était quasi-simultanée (Cf. 4.1.2.2). Ici, ces trois acides sont séparés en fonction de leur hydrophobicité : l'acide acétique perce brutalement en premier dès 15 BV, suivi de l'acide propanoïque dès 20 BV dont la percée s'étale sur près de 40 BV et enfin l'acide butyrique perce très lentement après 60 BV. Les percées des acides se produisent plus tôt qu'avec la résine échangeuse d'ions, ce qui indique une capacité de rétention inférieure (Cf.2.3.1)

Dans le cas de l'acide formique, qui est le plus acide de tous ceux présents dans les condensats (pKa de 3,75), contrairement à la résine échangeuse d'ions FPA51, on observe sa percée lors de l'essai en colonne avec la résine SD2. Il présente toujours la plus grande affinité pour les groupements échangeurs amines mais comme il est très hydrophile, il n'interagit probablement pas avec la matrice hydrophobe de la résine. On détecte cet acide après 45BV, ce qui est logique puisque la capacité d'échange d'ions de la résine SD2 annoncé par le fabricant n'est que de 0,8 eq.L<sup>-1</sup>, soit 40% de celle de la résine FPA51.

De plus, on note clairement la compétition des acides en fonction leur acidité et de leur hydrophobicité, par plusieurs phénomènes de sursaturation successifs. L'acide acétique sursature dès que l'acide propanoïque commence à percer, montrant une compétition pour l'occupation des sites échangeurs entre ces deux molécules. De même, l'acide propanoïque sursature fortement lors de la percée assez brutale de l'acide formique. Et enfin, l'acide formique est lentement expulsé des sites échangeurs lorsque l'acide butyrique progresse dans la colonne.

**Tableau 4-16 : Volumes de percée observés pour les différentes résines adsorbantes.**

| Résine        | Volume V <sub>PC</sub> (BV) |      |      |     |      |
|---------------|-----------------------------|------|------|-----|------|
|               | Af                          | Aa   | Ap   | Ab  | Phol |
| <b>FPX66</b>  | <3,6                        | <3,6 | 5    | ~18 | >130 |
| <b>SD2</b>    | ~46                         | 7    | 26   | 62  | >130 |
| <b>XAD761</b> | <3,3                        | <3,3 | <3,3 | 5   | 32   |

La résine XAD761 présente les plus mauvaises capacités de rétention. Non seulement tous les acides percent brutalement dès le début de l'opération, mais de plus on observe la percée du Phol dès 32 BV. Sa percée est d'ailleurs très étalée (supérieure à 100 BV). Ces résultats sont cohérents. En effet, la résine XAD761 possède une matrice constitué d'un polymère formo-phénolique, qui est trop apolaire pour la rétention des composés polaires (acides carboxyliques) et trop hydrophile pour adsorber efficacement le Phol par des interactions  $\pi$ - $\pi$  (Cf. 1.6.2.2, Figure 1-16) De plus elle est la résine présentant la plus faible surface d'adsorption de 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, nettement inférieure à celle des résines FPX66 et SD2 (supérieure à 700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Ces deux caractéristiques semblent expliquer ainsi la faible rétention des composés.

Le Tableau 4-17 indique les capacités de rétention calculées à partir des courbes de percée. Lorsque le Phol n'a pas percé (résines FPX66 et SD2), on a estimé sa capacité comme supérieure à sa charge introduite. Comme les courbes de percée le laissaient présager, la rétention des acides est nulle avec la résine XAD761. De plus on remarque que la résine SD2 présente une capacité de rétention des composés acides intéressante, supérieure à  $0,42 \text{ eq.L}_R^{-1}$ , ce qui est en accord avec les données fournisseur. Cette capacité est cependant bien inférieure à celle de la résine échangeuse d'ions FPA51, dont la capacité totale est supérieure à  $1,07 \text{ eq.L}_R^{-1}$ .

Tableau 4-17 : Capacités de rétention obtenues avec les différentes résines adsorbantes.

| Résine | Capacité quantifiable q ( $\text{eq.L}_R^{-1}$ ) |      |       |       |       |        |
|--------|--|------|-------|-------|-------|--------|
|        | Af   | Aa   | Ap    | Ab    | Phol  | Totale |
| FPX66  | 0,002  | 0,03 | 0,004 | 0,08  | >0,03 | >0,15  |
| SD2    | 0,04   | 0,13 | 0,02  | ~0,27 | >0,03 | >0,45  |
| XAD761 | 0  | 0    | 0     | 0,002 | 2,90  | 2,90   |

### 4.2.3. Mise en œuvre du traitement des condensats par adsorption

Grâce aux essais réalisés, on a pu montrer que les composés inhibiteurs neutres, et dans une moindre mesure les composés acides, étaient retenus par les résines adsorbantes.

Les résines polystyréniques FPX66 et SD2 ont montré de meilleurs résultats pour la rétention du Phol que la résine formo-phénolique XAD761. De plus, grâce à la fonctionnalisation par des groupements amines tertiaires, la résine SD2 a permis la rétention des acides carboxyliques, par rapport à la résine FPX 66. C'est pourquoi elle a été sélectionnée comme la plus adaptée pour l'application.

Malheureusement, on n'a pu procéder à une saturation totale de la résine SD2. La percée du Phol, seul composé cible neutre présent dans le condensat, n'a jamais été observée. Elle aurait constitué le critère d'arrêt de l'opération d'adsorption. Aussi on ne peut évaluer ni la capacité utile, ni la capacité totale de la résine.

Il serait utile, comparativement à ce qui est préconisé pour l'EI, de suivre un paramètre global pour détecter la percée des composés phénoliques. On pourrait envisager de placer un détecteur UV en sortie de colonne et de se placer aux longueurs d'onde d'absorption commune aux composés phénoliques et aux composés furanes.

De même, on n'a pu procéder à une succession de cycles d'adsorption, ce qui est dommageable car la régénération des résines adsorbantes est particulièrement délicate, reposant sur la différence d'affinité des composés entre la matrice de la résine et le réactif de régénération. Les composés retenus sont généralement élués lors d'une première régénération basique, suivie d'un rinçage. Ensuite une régénération acide est appliquée afin d'éluier le réactif de régénération basique de la résine, suivie d'un nouveau rinçage à l'eau jusqu'à élimination totale de l'acide. N'ayant pas procédé à des essais de régénération, nous n'avons pas étudié le comportement de la résine en fonctionnement cyclique, ni optimisé cette étape.

## 4.3. Conclusions du chapitre 4

Ce chapitre a permis d'étudier des traitements par résine d'échange d'ions et d'adsorption et leur mise en œuvre.

Les isothermes réalisées en "batch" avec la résine anionique faible Amberlite FPA51 ont montré que la rétention des composés inhibiteurs acides peut être représentée par le modèle de Langmuir. Sa capacité de rétention est similaire et même légèrement supérieure à celle de la résine Amberlyst A21, issue de la sélection des précédents travaux.

On a par la suite procédé à des essais en colonne avec la résine Amberlite FPA51 afin de mieux appréhender l'opération d'échange d'ions. Un débit de 10 BV.h<sup>-1</sup> est un bon compromis entre une percée relativement tardive et une durée d'opération modérée.

On a ensuite procédé à une succession de cycles afin d'étudier la résine en régime stabilisé. Dès le second cycle, les courbes de percée se superposent et la capacité totale de la résine se stabilise autour d'une valeur de 1,07 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup> et d'une capacité utile de 0,75 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. Le modèle de Langmuir compétitif appliqué aux différents acides présents dans le condensat permet de prédire correctement la rétention de l'acide acétique, qui est le composé inhibiteur majoritaire (de l'ordre de 16 meq.L<sup>-1</sup>). Mais il représente mal la percée des autres composés acides en la surestimant.

Pour finir on a cherché à optimiser la phase de régénération, jusqu'ici excessive. Le but de l'optimisation est de minimiser le taux de rétention tout en maintenant le taux de récupération le plus élevé possible. La condition de régénération la plus efficace menant à des capacités utile et totale maximales est une régénération par de la potasse KOH 0,5N à un débit de 2 BV.h<sup>-1</sup>, correspondant à un taux de régénération de 124%.

Concernant la mise en œuvre de l'échange d'ions on préconise un débit d'alimentation de 10 BV.h<sup>-1</sup> et un critère d'arrêt pH 5 qui correspond à la percée des acides. Ainsi on travaille avec une résine dont la capacité utile est évaluée à ce point de percée, soit près de 0,75 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. Il est alors possible de traiter avec ce support près de 40 BV de condensats totalement débarrassés de composés inhibiteurs acides, mais contenant toujours des solutés neutres tels que le Phol.

Le procédé d'adsorption a été étudié en colonne, à partir de condensats, avec trois différentes résines, deux polystyréniques et une formo-phénolique. On a pu mettre en lumière l'influence de la matrice sur la rétention des composés. La résine XAD 761 avec une matrice formo-phénolique ne permet pas la rétention des acides et conduit à une légère rétention des composés neutres, par rapport aux autres résines à matrice polystyrénique. La résine Optipore SD2 a quant à elle permis de retenir le Phol, dont la percée n'a pas été observée pour les 130 BV traités, mais également les acides carboxyliques, grâce à la fonctionnalisation de la résine par greffage de groupements anioniques faibles : on parvient à traiter 15 BV de condensats avant percée de l'acide acétique. Cette dernière résine a été sélectionnée pour l'opération d'adsorption. Elle doit être mise en œuvre pour la rétention des composés neutres, jusqu'à la percée d'un des composés inhibiteurs neutres cibles (furfural ou Phol).

**CHAPITRE 5.**  
**ETUDE ET DEFINITION DES PROCEDES COMBINES**

---

## Sommaire du chapitre 5

|  |            |
|--|------------|
| <b>5.1. ECHANGE D'IONS COMBINE A L'ADSORPTION.....</b>                               | <b>133</b> |
| 5.1.1. ALTERNATIVES DE COUPLAGE.....   | 133        |
| 5.1.2. MODE OPERATOIRE.....  | 135        |
| 5.1.3. RESULTATS OBTENUS.....  | 136        |
| 5.1.3.1. Concentration en composés inhibiteurs et efficacité des traitements.....    | 136        |
| 5.1.3.2. Capacité de rétention de la résine dans la combinaison EI- Ads.....         | 137        |
| 5.1.4. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR PROCEDE COMBINE EI ET ADS..... | 138        |
| <b>5.2. OSMOSE INVERSE COMBINEE A L'ECHANGE D'IONS .....</b>                         | <b>138</b> |
| 5.2.1. ALTERNATIVES DE COUPLAGE.....   | 138        |
| 5.2.2. MODE OPERATOIRE.....  | 139        |
| 5.2.3. RESULTATS OBTENUS.....  | 140        |
| 5.2.3.1. Concentration en composés inhibiteurs et efficacité des traitements.....    | 140        |
| 5.2.3.2. Efficacité de l'osmose inverse en mode concentration.....                   | 140        |
| 5.2.3.3. Capacité de rétention de la résine dans la combinaison OI+EI.....           | 141        |
| 5.2.4. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DES CONDENSATS PAR PROCEDE COMBINE OI ET EI ..... | 143        |

Comme on a pu l'étudier dans les chapitres précédents, les procédés envisagés, osmose inverse, échange d'ions et adsorption, dans les conditions retenues pour leur utilisation, permettent une rétention partielle des composés inhibiteurs, selon leur caractère acide ou neutre. Malheureusement, aucun de ces procédés ne permet une élimination totale de chaque type de composés inhibiteurs. Aussi si l'on souhaite augmenter le degré de traitement de tous les composés inhibiteurs, il est nécessaire de combiner leurs performances d'élimination.

L'osmose inverse étant efficace pour la rétention des composés neutres et d'une efficacité relative avec les composés acides, on pourrait améliorer son efficacité en l'associant à l'échange d'ions. De même, l'échange d'ions n'étant efficace que sur les composés acides, le couplage avec l'adsorption permettrait la rétention des composés neutres.

On a donc étudié ces deux couplages : l'échange d'ions combiné à l'adsorption et l'osmose inverse combinée à l'échange d'ions.

## 5.1. Echange d'ions combiné à l'adsorption

### 5.1.1. Alternatives de couplage

On envisage la combinaison échange d'ions et adsorption. Les deux procédés étant efficaces sur plusieurs groupes de composés, leur ordre d'enchaînement peut avoir des conséquences sur le traitement.

#### Adsorption suivie d'échange d'ions

On peut envisager de placer l'étape d'adsorption en amont de l'échange d'ions, l'effluent sortant de la résine adsorbante alimentant la colonne d'EI.

On a constaté que la résine adsorbante SD2, permet une légère rétention des composés acides lors des premiers volumes traités. Dans ce cas, les composés acides seront d'abord retenus par la résine adsorbante pendant à peu près 17 BV (pour l'Aa) avant de percer. Ils seront retenus à hauteur de la capacité totale de la résine adsorbante (soit près de  $0,5 \text{ eq.LR}^{-1}$ ). Puis les composés acides sont retenus par la résine d'EI avant de percer également. Cette percée devrait donc être retardée par rapport à la situation d'utilisation de l'EI seule. En effet, l'alimentation de la colonne d'EI comportera les points de percée successifs des acides, donnés par la Figure 4-11 (Cf. 4.2.2). Les profils de concentration après 40 BV dans chacune des colonnes en série pourraient donc être schématisés comme suit (Cf. Figure 5-1).

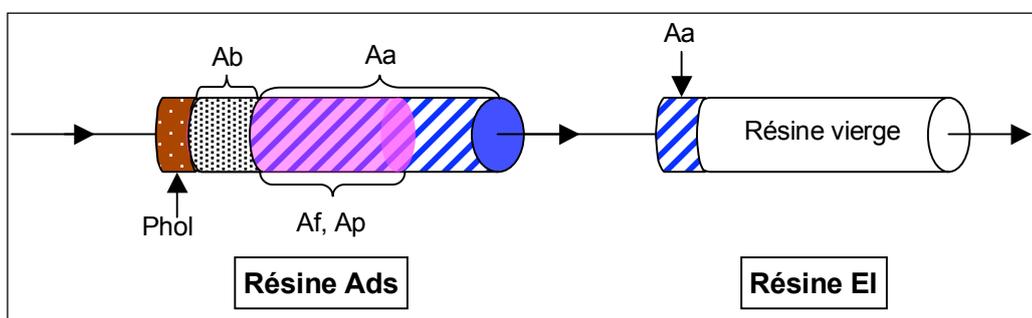


Figure 5-1 : Profils des concentrations dans les colonnes de résine adsorbante et échangeuse d'ions à ~40BV

La colonne SD2 est quasi-saturée en acides acétique, propanoïque et formique. L'Aa ayant percé dès 10 BV, la colonne de FPA51 a reçu depuis le début environ 30 BV de solution à la

concentration en Aa initiale  $C_0$ , mais pratiquement sans les autres acides. Sa capacité pour l'Aa doit en avoir été améliorée (faute de compétition pour les sites EI).

Pour prévoir les percées des différentes espèces en sortie de la FPA51 lors du couplage, il faudrait disposer d'un logiciel de simulation des adsorptions multi-constituants en colonne, ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle au laboratoire. On peut toutefois faire une simulation grossière : on considèrera que les fractions en sortie de la SD2 sont rassemblées (de 0 à 80 BV, par exemple) et que cet effluent de composition moyenne est envoyé sur la colonne FPA51. D'après les valeurs obtenues lors des expériences précédentes (Cf. 4.2.2, Figure 4-11) on peut calculer les concentrations moyennes de chacun des acides et en déterminer à l'aide du modèle de Langmuir compétitif, les capacités et  $V_s$  correspondant (Cf. Tableau 5-1).

**Tableau 5-1 : Simulation des résultats de capacités de rétention de la résine EI dans le cadre d'un couplage Ads suivie d'EI.**

|  | Af   | Aa    | Ap    | Ab |
|--|------|-------|-------|----|
| C moyenne alimentation EI (meq.L <sup>-1</sup> )<br>(Correspondant à 80 BV traités avec la résine Ads) | 0,67 | 13,65 | 0,54  | 0  |
| q Langmuir compét. (eq.g <sup>-1</sup> )   | 1,41 | 3,70  | 0,23  | 0  |
| $V_s$ (BV)   | 592  | 76,5  | 122,5 | 0  |

On a pu voir que la prévision pour l'Aa était la plus fiable. Avec ce schéma on pourrait donc augmenter le  $V_s$  à 76,5 BV au lieu de 51,2 BV pour l'EI seul, soit 50% de volume en plus. On peut supposer que le  $V_{PC}$  de l'Aa évolue de manière similaire, ce qui permettrait de traiter 50% de volume en plus. Le Phol quant à lui n'aurait pas encore percé de la résine SD2.

Au bout de ce cycle de traitement, la résine SD2 serait complètement saturée par tous les acides, mais pas en ce qui concerne le Phol.

On peut donc envisager la régénération de deux façons : soit procéder à la régénération des deux résines, soit uniquement à la régénération de la résine d'EI.

Dans le premier cas, on régènera une résine adsorbante pas encore saturée en solutés neutres alors que dans le second cas, la résine adsorbante restera saturée en acides et lors du 2<sup>nd</sup> cycle n'assurera plus leur rétention. De ce fait, dès le 2<sup>nd</sup> cycle, la résine EI travaillera avec un condensat traité par adsorption mais non désacidifié. Le second cycle sera stoppé à la percée des acides (pH 5) avec la résine EI, qui aura cette fois-ci travaillé dans les mêmes conditions que si elle n'était pas précédée par la résine adsorbante SD2, correspondant à un volume traité équivalent à celui traité uniquement par EI.

Aucune des deux stratégies de régénération n'est vraiment adaptée puisque dans un cas on va procéder à une régénération de la résine adsorbante non saturée uniquement pour l'élimination des acides, ce qui n'est pas souhaitable, et dans l'autre cas, on perd l'avantage de la combinaison des procédés qui était d'augmenter le volume de condensats traités par EI avant la percée des acides.

### **Echange d'ions suivi d'adsorption**

On peut également envisager de placer l'étape d'échange d'ions en premier, suivie de l'adsorption. La résine adsorbante retiendra alors les composés neutres (Phol) dès qu'ils perceront de la résine EI, et ce jusqu'à la fin de l'opération d'EI (percée des acides), comme l'illustre la Figure 5-2.

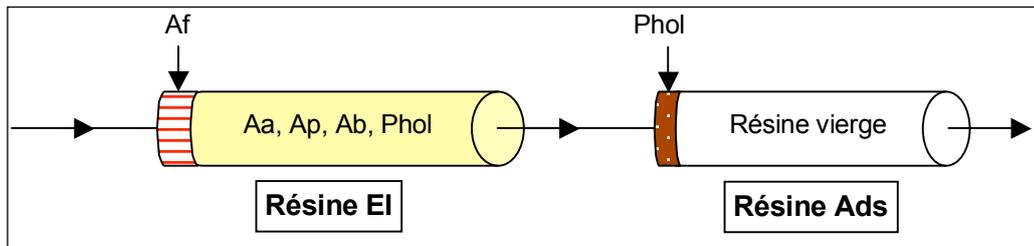


Figure 5-2 : Profils des concentrations dans les colonnes de résine échangeuse d'ions et adsorbante à ~40BV (percée des acides de la résine EI).

De plus, comme on l'a constaté lors des essais d'adsorption avec la résine sélectionnée SD2, les composés acides sont retenus lors des premiers BV traités (Cf. 4.1.3.2). Cette faculté peut être utile si on l'envisage comme une sécurité.

En effet, si on place l'opération d'échange d'ions en amont de l'étape d'adsorption, on procédera au traitement jusqu'à la percée des composés acides correspondant au critère d'arrêt pH 5 et à la capacité utile  $q_{\text{utile}}$ . On procédera alors à la régénération optimisée de la résine EI. Placer la résine adsorbante en aval de la résine d'EI permettra cependant de retenir les composés neutres et la très faible quantité d'acides ayant pu percer avant pH 5 et agit de ce fait comme une sécurité supplémentaire pour la désacidification des condensats. Elle ne servira alors qu'à la rétention des composés neutres et ne sera donc pas saturée lors de l'arrêt de l'opération d'EI, ne nécessitant pas de régénération.

Le second cycle se déroulera alors de la même façon, traitant un même volume de condensat correspondant à la capacité utile de la résine d'EI. On procédera à la régénération de la résine adsorbante uniquement lorsque l'on observera la percée de composés neutres.

### Alternative retenue

Le principal inconvénient d'un traitement par résine est la régénération et la quantité de réactif utilisé pour cette régénération. On cherche donc à minimiser le plus possible le taux de régénération (déjà réalisé dans le chapitre précédent), ainsi que la fréquence de régénération, tout en maintenant le volume traité et la capacité utile les plus importants possibles.

Or les résines d'EI sont plus facilement régénérables (d'autant plus qu'elles présentent un caractère faible comme la résine FPA51) que les résines adsorbantes.

Compte-tenu de ces considérations, la combinaison adsorption suivie d'échange d'ions permet d'augmenter le volume de condensats traités seulement si les fréquences de régénération sont identiques. Or on a tout intérêt à éviter au maximum la régénération de la résine adsorbante, trop gourmande en réactif de régénération. Il est préférable d'utiliser la résine échangeuse d'ions au niveau de sa capacité utile même si cela mène à un volume traité moins important et des fréquences de régénération plus élevées, car la régénération de la résine échangeuse d'ions ne nécessite que peu d'excès de réactif.

C'est pourquoi nous avons choisi l'ordre échange d'ions suivi d'adsorption pour le traitement par procédés combinés.

### **5.1.2. Mode opératoire**

Le couplage échange d'ions suivi d'adsorption a été réalisé en "batch", chacune des étapes chromatographiques se déroulant indépendamment. Dans un premier temps, on a procédé au traitement par EI du condensat brut à un débit de 10 BV.hr<sup>1</sup> avec une colonne contenant 15 cm<sup>3</sup> de résine Amberlite FPA51 (alimentation down-flow) avec le condensat du lot #2. L'opération d'EI a été stoppée à pH 5 en sortie de colonne. La fraction traitée par EI a été dosée, puis

introduite dans une colonne de 10 cm<sup>3</sup> de résine adsorbante SD2 à un débit de 5 BV.h<sup>-1</sup> (alimentation down-flow) jusqu'au critère d'arrêt qui est la percée du Phol (Cf. Figure 5-3).

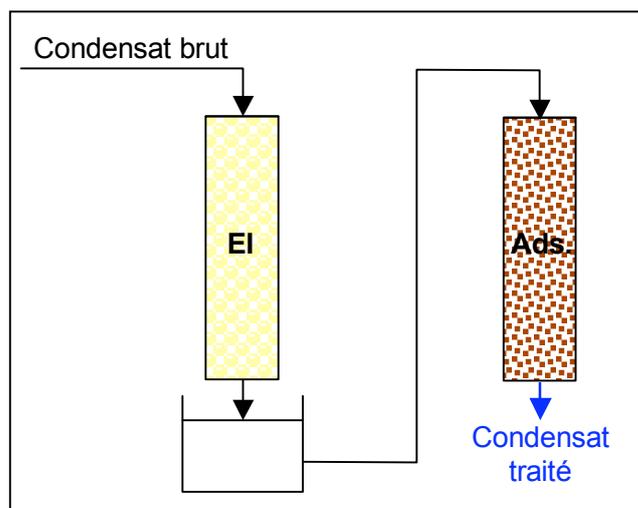


Figure 5-3 : Schéma du dispositif de traitement combiné échange d'ions et adsorption.

### 5.1.3. Résultats obtenus

#### 5.1.3.1. Concentration en composés inhibiteurs et efficacité des traitements

Le Tableau 5-2 récapitule les concentrations du condensat brut avant traitement, après l'étape d'EI (correspondant à la fraction recueillie avec le critère d'arrêt pH 5) et après les étapes d'échange d'ions et d'adsorption.

Il faut noter que le condensat lot #2 utilisé pour ces essais de combinaison était plus fortement concentré en composés inhibiteurs que le condensat lot #1 utilisé pour l'étude de la mise en œuvre de l'échange d'ions (Cf. Chapitre 4). Ces différences de concentration peuvent avoir un effet sur la capacité de rétention utile et totale.

Tableau 5-2 : Concentration du condensat brut, après traitement par échange d'ions et après traitement par échange d'ions et adsorption.

| Concentration (meq.L <sup>-1</sup> )                 | Af     | Aa     | Ap     | Ab     | Phol   |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Condensat (lot #2)                                   | 1,52   | 25,0   | 1,49   | 2,84   | 0,22   |
| Après EI<br>(fraction recueillie jusqu'à pH 5)       | <0,024 | < 0,09 | <0,028 | <0,076 | 0,17   |
| Après EI et Ads<br>(Fraction recueillie après 500BV) | <0,024 | < 0,09 | <0,028 | <0,076 | <0,002 |

*Nb : Les concentrations indiquées < à une valeur, indiquent que les concentrations sont inférieures aux limites de détection de l'analyse par HPLC.*

Le condensat traité par EI jusqu'au critère d'arrêt (pH 5 de la solution en sortie de colonne) est bien totalement épuré des acides initialement présents comme déjà observé au chapitre 4 (Cf. 4.1.4). La concentration en Phol est également un peu réduite. L'adsorption appliquée à cette fraction permet de retenir le reste de Phol encore en solution et ce malgré un volume de plus de 500 BV traité par la résine adsorbante, correspondant à plus de 20 cycles réalisés avec la résine EI.

On peut calculer l'efficacité du traitement par échange d'ions, ainsi que du traitement combiné par échange d'ions et adsorption (Cf. Tableau 5-3). On obtient pour ce dernier une efficacité supérieure à 98% tous composés confondus, ce qui est un excellent résultat.

**Tableau 5-3 : Efficacité du traitement par échange d'ions et du traitement combiné échange d'ions et adsorption.**

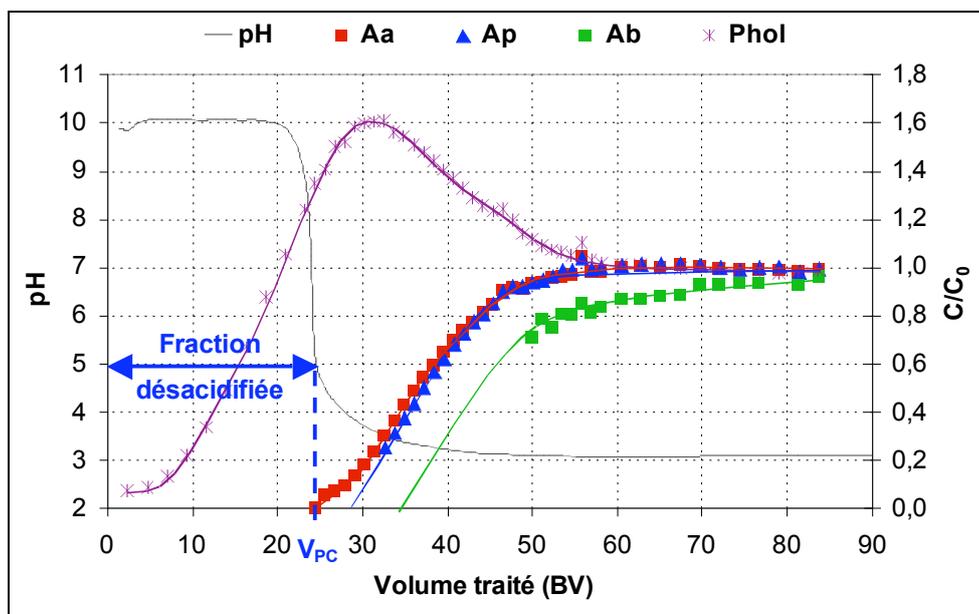
| Efficacité                   | Af      | Aa      | Ap      | Ab      | Phol  |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Echange d'ions               | > 98,4% | > 99,9% | > 98,1% | > 99,2% | 22,6% |
| Echange d'ions et adsorption | > 98,4% | > 99,9% | > 98,1% | > 99,2% | 99,1% |

### 5.1.3.2. Capacité de rétention de la résine dans la combinaison EI- Ads.

Pour le lot #2, le critère d'arrêt à pH 5 correspond au passage de 24BV de condensat (Figure 5-4). Ce volume de percée est significativement plus faible que dans le cas du lot #1 (37 BV), ce qui est à rapprocher des concentrations plus élevées du lot #2, notamment en acide acétique (25 meq.L<sup>-1</sup> au lieu de 15,6 meq.L<sup>-1</sup>). Le calcul de la capacité utile  $q_{\text{utile}}$  donne une valeur de 0,75 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>, équivalente pour les deux lots.

La capacité totale  $q_{\text{totale}}$  mesurée est supérieure à 4,77 meq.gr<sup>-1</sup> ou 1,34 eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>. Ce résultat est très proche de la valeur indiquée par le fabricant ( $q_{\text{fabricant}} > 1,3$  eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>) : la quasi-totalité des sites échangeables est donc mobilisée. Cette capacité totale est supérieure à celle obtenue pour le lot #1 ( $q_{\text{totale}} > 1,07$  eq.L<sub>R</sub><sup>-1</sup>). Ceci s'explique très bien par l'observation des isothermes d'équilibre de la résine FPA51, en particulier celle de l'acide acétique (Cf. 4.1.1, Figure 4-1), même si on se trouve sur la zone où la pente devient plus faible.

Malheureusement, cette augmentation de  $q_{\text{totale}}$  ne se traduit pas par une augmentation de la capacité utile.



**Figure 5-4 : Courbes de percée (normalisées en concentration) des composés inhibiteurs et évolution du pH du condensat lot #2 traité par EI.**

Les capacités de rétention  $q$  et les volumes stœchiométriques  $V_s$  de chaque acide peuvent être rapprochés des valeurs prédites dans ce cas par le modèle de Langmuir compétitif (Tableau 5-4). Le modèle donne des valeurs très cohérentes pour l'acide acétique mais beaucoup moins pour les autres acides. Ceci confirme des observations déjà faites précédemment (Cf.4.1.3.3).

**Tableau 5-4 : Comparaison des capacités de rétention et volumes stœchiométriques obtenus expérimentalement et par calcul avec le modèle de Langmuir compétitif avec le condensat lot #2.**

| Composé                                   |                            | Af      | Aa    | Ap    | Ab    |
|---|----------------------------|---------|-------|-------|-------|
| C* (meq.L <sup>-1</sup> )                 |                            | 1,52    | 25,0  | 1,49  | 2,84  |
| q*<br>(meq.g <sub>R</sub> <sup>-1</sup> ) | Calculé (Langmuir compét.) | 1,563   | 3,323 | 0,317 | 0,934 |
|   | Mesuré                     | > 0,460 | 3,609 | 0,217 | 0,484 |
| Vs<br>(BV)                                | Calculé (Langmuir compét.) | 288,8   | 37,3  | 59,8  | 92,3  |
|   | Mesuré                     | > 85    | 38,2  | 37,6  | 48,7  |

#### 5.1.4. Mise en œuvre du traitement des condensats par procédé combiné EI et Ads

Dans nos conditions particulières de mise en œuvre (pas de continuité entre la résine échangeuse d'ions et l'adsorbante), le procédé combiné mène à une efficacité de traitement de plus de 98% pour les composés acides et neutres. Dans des conditions normales de fonctionnement, en adoptant le même critère d'arrêt (pH=5 pour l'EI, percée du Phol pour l'adsorption), les performances devraient être comparables.

L'utilisation de ces procédés cycliques implique des phases de régénération consommatrices de réactifs et génératrices d'effluents. La capacité utile de la résine échangeuse d'ions restant stable autour de 0,75 eq.L<sup>-1</sup> pour des acidités totales comprises entre 20 et 30 meq.L<sup>-1</sup>, c'est la charge acide du condensat qui va affecter directement la fréquence des régénérations et la quantité totale de réactif nécessaire. La régénération de la résine échangeuse d'ions a été optimisée et présente une bonne efficacité. La résine adsorbante SD2, plus difficile à régénérer, ne nécessitera que des régénérations espacées compte tenu de la faible charge d'espèces neutres à fixer, ce qui est donc favorable.

## 5.2. Osmose inverse combinée à l'échange d'ions

### 5.2.1. Alternatives de couplage

Les deux procédés agissant différemment sur les groupes de composés inhibiteurs et présentant des modes de fonctionnement différents (cyclique ou continu), on étudie quel sera l'effet de l'ordre d'enchaînement sur l'efficacité de l'élimination des composés.

#### Echange d'ions suivi d'osmose inverse

Si on envisage de placer l'échange d'ions en amont de l'étape d'osmose inverse, alors l'EI servira à désacidifier les condensats bruts et l'OI à éliminer les composés neutres restants. L'étape d'EI sera stoppée dès la sortie des composés acides, à un volume de percée correspondant à la capacité utile  $q_{\text{utile}}$ . L'OI traitera la totalité du débit de condensats en sortie de colonne. L'opération d'EI sera suspendue au critère d'arrêt, soit un pH 5 en sortie de colonne. Afin que l'opération de traitement se déroule en continu, il sera nécessaire de placer une seconde colonne

en parallèle. Ainsi dès que le point de percée de la première colonne est atteint, on alimente une seconde colonne avec le condensat à traiter afin que l'opération d'OI puisse se dérouler en continu. Lorsque la 2<sup>de</sup> colonne est en phase de saturation, la 1<sup>re</sup> colonne passe en phase de régénération/rinçage. En alternant les phases de saturation et régénération/rinçage avec les 2 colonnes, il sera possible d'alimenter l'unité d'OI en continu.

### **Osmose inverse suivie d'échange d'ions**

On peut envisager la combinaison osmose inverse suivie d'échange d'ions. L'osmose inverse, selon les conditions opératoires appliquées, permet la rétention de 50 à 90 % des acides. L'osmose inverse traitera l'intégralité du débit et seul le perméat sera traité par EI. Selon le taux de conversion choisi, la fraction du rétentat sera plus ou moins importante et perdue pour le recyclage. La charge en acide alimentant la résine sera alors fortement réduite et par conséquent la quantité de régénérant utilisé. L'étape d'EI sera stoppée dès la percée des acides, à pH 5. Afin que le traitement combiné se déroule en continu, on aura besoin d'une 2<sup>de</sup> colonne, qui sera alimentée par le perméat d'OI dès que le point de percée de la 1<sup>re</sup> colonne est atteint. De même que précédemment, les deux colonnes sont alternativement en phase de saturation avec le perméat d'OI et en phase de régénération/rinçage.

### **Alternative retenue**

Le procédé d'osmose inverse est limité par la densité de flux de perméat: plus il sera élevé, plus la rétention en composés inhibiteurs sera importante et plus la surface membranaire mise en œuvre sera faible. Aussi, à la densité de flux maximale admissible, une même surface de membrane sera déployée uniquement en fonction du débit à traiter et non en fonction de la concentration du condensat (brut ou déjà traité par EI).

Le principal inconvénient de l'EI est la consommation de réactif de régénération. La quantité de réactif est proportionnelle à la quantité d'espèces retenues par la résine. On a donc tout intérêt à traiter par résine un condensat le moins chargé possible en acides

Il faut cependant s'assurer que la diminution de concentration en alimentation de l'EI, résultat du procédé d'OI, n'entraîne pas une diminution trop importante de la capacité utile (i.e. du  $V_{PC}$ ). En effet, comme l'indiquent les isothermes établies pour les composés inhibiteurs acides (Cf. 4.1.1, Figure 4-1), la capacité de la résine diminue avec la concentration, d'une manière plus ou moins forte selon la courbure de l'isotherme. Si la concentration d'alimentation de l'EI diminue fortement, en comparaison la capacité  $q$  (et par conséquent la capacité utile) diminue d'une manière plus modérée (forme convexe de l'isotherme). On observera forcément un  $V_{PC}$  plus important avec un couplage OI et EI qu'avec l'EI seul et une fréquence de régénération plus faible.

C'est pourquoi on a procédé à des essais de couplage de traitement d'un perméat d'OI par EI.

## **5.2.2. Mode opératoire**

Le couplage osmose inverse et échange d'ions n'a pas été réalisé en continu; chacune des étapes s'est déroulée indépendamment. Dans un premier temps, on a procédé au traitement par osmose inverse du condensat brut avec la membrane BW30, en mode concentration avec recirculation du rétentat, à une  $P_{tm}$  de 25 bar à FRV 2, menant à un  $J_p$  de 30 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Le perméat recueilli a été analysé puis traité avec la résine FPA51 à un débit de 10 BV.h<sup>1</sup>; l'opération d'échange d'ions a été stoppée pour un pH en sortie de colonne égal à 5.

### 5.2.3. Résultats obtenus

#### 5.2.3.1. Concentration en composés inhibiteurs et efficacité des traitements

Le Tableau 5-5 récapitule les concentrations du condensat brut avant traitement, après l'étape d'osmose inverse (i.e. perméat d'osmose inverse) et après le traitement du perméat par échange d'ions (correspondant à la fraction recueillie avec le critère d'arrêt pH 5).

**Tableau 5-5 : Concentration du condensat brut, après traitement par osmose inverse et après traitement par osmose inverse et échange d'ions.**

| Concentration (meq.L <sup>-1</sup> )                     | Af     | Aa     | Ap     | Ab     | Phol  |
|--|--------|--------|--------|--------|-------|
| Condensat (lot#2)  | 1,52   | 25,0   | 1,49   | 2,84   | 0,22  |
| Après OI<br>(Perméat OI)                                 | 1,36   | 7,66   | 0,20   | 0,09   | 0,01  |
| Après OI et EI<br>(Perméat OI traité par EI jusqu'à pH5) | <0,024 | < 0,09 | <0,028 | <0,076 | 0,006 |

*Nb : Les concentrations indiquées après OI et EI correspondent aux limites de détection; en effet, les composés n'étaient pas détectables dans la fraction recueillie après OI et EI.*

A l'issue de l'opération d'OI, le perméat présente une charge en acides divisée par trois par rapport au condensat brut. Les acides propanoïque et butyrique y sont désormais largement minoritaires par rapport à l'acide acétique.

On remarque les deux procédés combinés permettent d'atteindre une efficacité de traitement de plus de 97%, ce qui rend cette combinaison aussi efficace que l'association échange d'ions et adsorption (Tableau 5-6).

**Tableau 5-6 : Efficacité du traitement par osmose inverse et du traitement combiné osmose inverse et échange d'ions.**

| Efficacité                      | Af      | Aa      | Ap      | Ab      | Phol  |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Osmose Inverse                  | 10,9%   | 69,4%   | 86,2%   | 96,9%   | 97,3% |
| Osmose Inverse + Échange d'ions | > 98,4% | > 99,9% | > 98,2% | > 99,2% | 97,4% |

#### 5.2.3.2. Efficacité de l'osmose inverse en mode concentration

On note que l'opération d'OI a été réalisée avec la membrane BW30 à une P<sub>tm</sub> de 25 bar à FRV 2 en mode concentration avec boucle de recirculation rétentat (Cf. 2.2.3.2, Figure 2-4), à cause de contraintes techniques sur la production de condensat traité.

Dans ce mode de fonctionnement, on ne peut calculer le taux de rétention  $Tr$  puisqu'on ne dispose pas de prise d'échantillon de la solution alimentant le module; on peut uniquement calculer le taux de rétention en sortie  $Tr_{\text{Sortie}}$ , déterminé entre le perméat et le rétentat en sortie du module.

Le  $Tr_{\text{Sortie}}$  de l'Aa s'est révélé constant et égal à 86% lors de cet essai mené avec recirculation du rétentat. Pour les mêmes conditions opératoires (P<sub>tm</sub> 25 bar) on a observé un  $Tr_{\text{Sortie}}$  de 86% identique pendant les essais en mode concentration par extraction du perméat. On en déduit, qu'indépendamment de la façon dont a été mené le mode concentration (extraction de perméat ou recirculation de rétentat), la rétention de l'Aa s'est réalisée de la même manière. Aussi, bien

qu'il ne soit pas accessible dans le mode concentration par recirculation du rétentat, on peut considérer le taux de rétention  $Tr$  de l'Aa égal 85%.

L'essai réalisé en mode concentration par recirculation du rétentat à FRV 2 à partir d'un condensat initial à 25 meq.L<sup>-1</sup> d'Aa (lot #2), a mené à la production d'un perméat, correspondant au condensat traité, contenant 7,66 meq.L<sup>-1</sup> d'Aa et à une efficacité du procédé d'OI de 69%.

Cette efficacité est largement inférieure à celle que l'on obtiendrait à FRV 2 pour un essai en mode concentration par extraction du perméat, représentatif du fonctionnement d'une unité de traitement des condensats, pour un  $Tr$  égal.

Grâce au calcul de simulation de l'efficacité en mode concentration par extraction du perméat (développé en 3.2), on observe qu'avec la membrane BW30 avec un  $Tr$  de 85% en Aa, on obtiendrait à FRV2 une efficacité de 80,4%. Ce résultat indique que pour un condensat d'une teneur en Aa de 25 meq.L<sup>-1</sup> (lot #2), on aurait produit un condensat traité d'une teneur de 4,95 meq.L<sup>-1</sup> en Aa.

Ces résultats sont bien plus favorables que ceux obtenus pour ce même condensat à FRV 2 dans le mode concentration par recirculation du rétentat. L'efficacité de 69% obtenue à FRV 2 avec une boucle de recirculation rétentat correspond à celle que l'on obtiendrait à FRV 8,33 si l'on avait travaillé en mode concentration par extraction de perméat, pour le même condensat d'alimentation et un même  $Tr$ .

Ainsi en travaillant à FRV 2 avec une boucle de recirculation, on a produit un perméat identique (tout au moins au niveau de l'acide acétique) à celui qui serait produit par une unité d'OI de traitement des condensats qui travaillerait à un FRV de 8,33 soit un taux de conversion  $Y$  de 88%.

### 5.2.3.3. Capacité de rétention de la résine dans la combinaison OI+EI

On évalue la capacité de rétention de la résine pour le perméat d'osmose inverse du condensat lot #2 par analyse des courbes de percée (Cf. Figure 5-5).

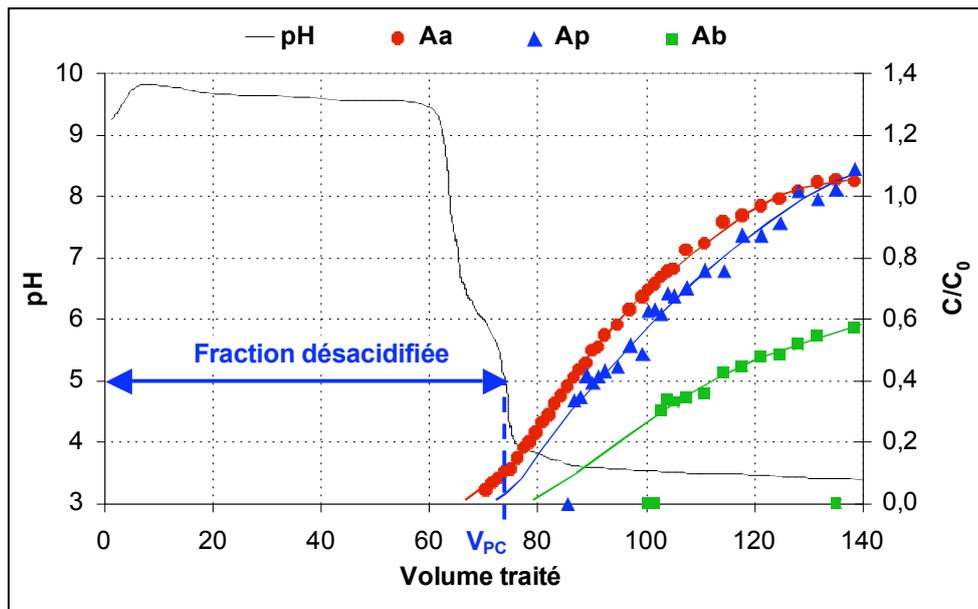


Figure 5-5 : Courbes de percée (normalisées en concentration) et évolution du pH du perméat d'osmose inverse de la membrane BW30 produit à partir du condensat lot #2.

On remarque que travailler avec le perméat d'osmose inverse, épuré de la majeure partie des composés neutres formant la matrice des condensats, permet d'établir des courbes de percée quasi complètes des composés acides, butyrique y compris: en effet, tous les composés qui pouvaient gêner la détection et la quantification par HPLC ont été retenus par l'OI.

Le pH est assez instable en début d'opération et il chute dès la percée des composés acides. A pH 5, correspondant à  $V_{PC} = 73,8$  BV, 10% de la concentration initiale en acide acétique (soit  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a déjà percé. Mais grâce à l'effet de dilution, la petite quantité d'acide acétique ayant percé et se trouvant dans la fraction désacidifiée, est inférieure aux limites de détection de l'analyse HPLC (Cf. Tableau 5-5).

On va pouvoir évaluer, grâce aux expériences d'EI avec le condensat brut du lot #2 et le perméat d'OI qui en est issu, les conséquences de la diminution de la concentration de la solution d'alimentation sur la capacité utile de la résine (Cf. Tableau 5-7). Il est intéressant de noter que, malgré la forte diminution de la concentration en composés acides (divisée par 3, en acide acétique notamment), la capacité de rétention utile varie peu, de 0,75 à 0,69  $\text{eq.L}_R^{-1}$ .

Les capacités de rétention  $q$  et  $V_s$  théoriques du traitement par EI du perméat d'OI (condensat lot #2) calculées avec le modèle de Langmuir compétitif sont donnés dans le Tableau 5-7 et comparés avec les résultats expérimentaux.

**Tableau 5-7 : Comparaison des capacités de rétention et volumes stœchiométriques obtenus expérimentalement et par calcul avec le modèle de Langmuir compétitif sur le perméat d'osmose inverse**

| Composé                   |                               | Af      | Aa    | Ap    | Ab    |
|---------------------------|-------------------------------|---------|-------|-------|-------|
|                           | $C^*$ ( $\text{meq.L}^{-1}$ ) | 1,36    | 7,66  | 0,20  | 0,09  |
| $q^*$                     | Calculé (Langmuir compét.)    | 3,122   | 2,273 | 0,095 | 0,066 |
| ( $\text{meq.g}_R^{-1}$ ) | Mesuré                        | > 0,678 | 2,510 | 0,075 | 0,065 |
| $V_s$                     | Calculé (Langmuir compét.)    | 644,8   | 83,4  | 133,5 | 206,2 |
| (BV)                      | Mesuré                        | > 140   | 91,4  | 95,7  | 136,6 |

Le modèle de Langmuir compétitif donne une prédiction un peu moins ajustée que précédemment : il sous-estime le volume stœchiométrique  $V_s$  de près de 10% et il surestime plus largement les autres acides ( $A_p$  et  $A_b$ ). On peut expliquer ce résultat par le fait qu'ils sont particulièrement peu concentrés par rapport à l'acide acétique et d'autres composés non dosés mais présents dans les condensats mènent à une sous-estimation des effets de compétition.

D'après ces résultats, la capacité totale de rétention de la résine est supérieure à  $3,20 \text{ meq.g}^{-1}$  soit  $q_{\text{totale}} > 0,90 \text{ eq.L}_R^{-1}$ . Ce résultat est cohérent, puisque comme déjà observé en (Cf. 4.1.1, Figure 4-1) la capacité de rétention diminue avec la concentration, comme on peut le voir avec les isothermes d'équilibre. Cependant, ce qui importe pour l'opération d'EI telle que nous l'employons (c'est-à-dire en considérant la fraction désacidifiée) est la stabilisation de la capacité utile entre 0,69 et 0,75  $\text{eq.L}_R^{-1}$  malgré la diminution de la concentration en alimentation, ce qui permet de fortement allonger le volume de percée par rapport à une seule étape d'EI (multiplié par 3).

#### 5.2.4. Mise en œuvre du traitement des condensats par procédé combiné OI et EI

Le procédé combiné osmose inverse et échange d'ions conduit à une efficacité d'élimination de plus de 98% sur les composés acides et neutres.

On a observé que produire un perméat par osmose inverse avant de le traiter par échange d'ions présente l'avantage de diminuer la charge en acides en alimentation du procédé d'échange d'ions et par conséquent de diminuer la consommation de réactif de régénération. Cependant diminuer fortement la concentration en acides en amont de l'étape d'EI a également provoqué une diminution de la capacité utile par rapport à celle observée jusqu'ici avec des condensats bruts. Si cette capacité avait été conservée à  $0,75 \text{ eq.LR}^{-1}$ , on aurait encore diminué la fréquence de régénération.

De plus la charge en acides en alimentation de l'opération d'EI est fonction du taux de rétention et du taux de conversion utilisé. En effet, comme on a pu le simuler précédemment (Cf. 3.1), l'augmentation du taux de conversion mène à un débit traité plus important mais à une augmentation de la concentration des acides les moins retenus dans le perméat. Aussi, il faut considérer que produire un perméat à un taux de conversion de 75% signifie certes améliorer sa qualité, et donc les performances du procédé d'échange d'ions placé en série, mais également que 25% du débit de condensat brut se retrouve dans le rétentat et sera donc perdu pour le recyclage. De même travailler à 90% de taux de conversion limite le rejet de rétentat à 10% du débit initial de condensat, et va augmenter la concentration du perméat traité. L'augmentation de la charge en alimentation d'EI va provoquer, dans une certaine mesure, une augmentation de la capacité utile et donc l'allongement de l'opération, et la diminution de la fréquence de régénération, mais également augmenter la consommation de réactif de régénération.



**CHAPITRE 6.**  
**IMPACT DES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT SUR**  
**LA FERMENTESCIBILITE DES CONDENSATS**

---

## Sommaire du chapitre 6

|  |            |
|--|------------|
| <b>6.1. TESTS DE FERMENTATION DISCONTINUE</b> .....                  | <b>147</b> |
| 6.1.1. METHODES PRECEDEMMENT UTILISEES .....                         | 147        |
| 6.1.1.1. Test de fermentescibilité de l'UNGDA.....                   | 147        |
| 6.1.1.2. Amélioration du test de fermentescibilité.....              | 148        |
| 6.1.2. NOUVEAU TEST BASE DE SUIVI DE LA CROISSANCE DES LEVURES ..... | 148        |
| 6.1.2.1. Condensats testés .....                                     | 148        |
| 6.1.2.2. Dispositif expérimental.....                                | 150        |
| 6.1.2.3. Résultats.....  | 150        |
| <b>6.2. PHYSIOLOGIE DES LEVURES EN FERMENTATION CONTINUE</b> .....   | <b>152</b> |
| 6.2.1. PRINCIPE DU CHEMOSTAT .....                                   | 152        |
| 6.2.2. CONDENSATS TESTES .....                                       | 154        |
| 6.2.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....                                 | 154        |
| 6.2.3.1. Système simple.....   | 154        |
| 6.2.3.2. Système multi-étagé .....                                   | 154        |
| 6.2.4. SUIVI ANALYTIQUE.....   | 155        |
| 6.2.4.1. Concentration en éthanol.....                               | 155        |
| 6.2.4.2. Physiologie des levures.....                                | 155        |
| 6.2.5. RESULTATS .....   | 155        |
| 6.2.5.1. Système simple.....   | 155        |
| 6.2.5.2. Système multi-étagé .....                                   | 157        |
| <b>6.3. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 6</b> .....                          | <b>162</b> |

Le chapitre précédent a permis d'évaluer la capacité d'élimination des composés inhibiteurs des traitements physico-chimiques proposés. Il est maintenant nécessaire d'évaluer l'impact de ces différents traitements sur le pouvoir fermentescible des condensats traités, dans l'objectif d'un recyclage au niveau de l'étape de fermentation. Pour cela, il faut procéder à des essais dans des conditions opératoires proches de celle de la fermentation industrielle et étudier avec précision le comportement des levures et leur capacité de production d'éthanol. Ces expériences permettront également de vérifier si le pouvoir fermentescible de chaque condensat traité est relié à la concentration en composés inhibiteurs.

A l'issue de cette étude, on pourra alors se prononcer sur le(s) traitement(s) les plus efficace(s) à appliquer pour permettre le recyclage des condensats d'évaporation en fermentation alcoolique.

L'étude de la fermentescibilité a fait l'objet d'une collaboration avec le Pr. Marielle Bouix (UMR GMPA, Grignon).

## 6.1. Tests de fermentation discontinue

### 6.1.1. Méthodes précédemment utilisées

Le stress, provoquant l'inhibition de l'activité fermentaire et de la croissance des levures, peut se mesurer en étudiant précisément l'état cellulaire des levures. On peut également évaluer l'inhibition par la mesure de la durée de la phase de latence, la vitesse de croissance spécifique et la concentration en biomasse maximale. Il est aussi envisageable d'utiliser des paramètres plus globaux comme la production d'éthanol ou de dioxyde de carbone. Deux tests de fermentation basés sur les paramètres globaux ont été utilisés précédemment afin d'évaluer le pouvoir fermentescible des condensats (Morin Couallier 2004; Sagne 2008).

#### 6.1.1.1. Test de fermentescibilité de l'UNGDA

Le premier test employé a été développé par l'Union Nationale des Groupements de Distillateurs d'Alcool (UNGDA), afin d'évaluer la fermentescibilité des mélasses suivant leur origine industrielle et celle des moûts préparés à partir d'égout pauvre de sucrerie et de vinasses recyclées (De Miniac 1984). La quantité d'éthanol produite lors d'une fermentation est proportionnelle à la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée. La mesure de la perte de masse du milieu réactionnel est donc directement liée à la quantité d'éthanol produite. En présence de molécules inhibitrices, la production d'éthanol et de CO<sub>2</sub> est moindre, la perte de masse l'est également.

Le test met en œuvre une fermentation discontinue en réacteur agité de *Saccharomyces cerevisiae* (préalablement cultivée sur un milieu Malt Wickerman liquide) à partir d'un moût préparé à base de mélasse, dilué par la solution à tester et acidifié à pH 4,5. Des ballons contenant 30 mL de moût sontensemencés par 1 mL d'une suspension de levures (à 10<sup>6</sup> cellules.mL<sup>-1</sup>) sélectionnées par l'UNGDA (souche D10). Les ballons sont fermés avec une feuille d'aluminium maintenue par un élastique (de façon à permettre la sortie du CO<sub>2</sub>), puis placés sous agitation (200 rpm) dans une étuve à 33°C pendant 24 h. La perte en masse est suivie par des pesées régulières entre 16 et 24 h. Le taux d'inhibition est calculé comme la différence des pertes de masse entre le témoin et le condensat testé, ramenée au témoin.

Ce test permet de renseigner sur l'inhibition de la production d'alcool, mais pas sur l'inhibition de la croissance de la levure, ni sur son état physiologique. Sa précision est faible: la perte en

masse maximale pour le témoin est d'environ 2 g pour une masse réactionnelle de 100 g. De plus, le coefficient de variation de la perte en masse obtenu sur quatre fermentations identiques avec un milieu inhibiteur modèle est supérieur à 20%.

Ce test présente l'avantage de réaliser les essais à partir de la mélasse comme matière première de fermentation, malgré sa teneur en composés inhibiteurs. Ainsi les mêmes matières premières que celles des ateliers de fermentation industriels sont utilisées, afin de pouvoir se rapprocher de leurs conditions opératoires. Il a donc été adapté et amélioré par la suite.

### **6.1.1.2. Amélioration du test de fermentescibilité**

Sagne 2008 a proposé d'améliorer le test précédent, en remplaçant la mesure de la perte de masse par une mesure plus précise de la concentration d'éthanol par CPG. De plus, afin d'éviter des précultures de levures trop complexes à mettre en œuvre, elle a testé l'emploi de levures sèches actives (LSA).

La LSA sélectionnée, est réhydratée dans un milieu préparé à partir de mélasse. Ce milieu utilisé également pour la préculture est préparé de façon à obtenir une concentration finale en saccharose de 70 g.L<sup>-1</sup> (~15 g de mélasse pour 100mL) et 1 mL de solution de phosphate diammonique à 50 g.L<sup>-1</sup>. Le milieu est complété à 100 mL par de l'eau déminéralisée et le pH ajusté à 4,5 par ajout d'acide sulfurique 2N. 0,1 g de LSA sont mis en suspension dans 10 mL de milieu et placé au bain-marie à 34°C pendant 30 min, puis dilués au 1/10 avec ce même milieu dans des tubes à essai et mis à incuber à 30°C pendant 24 h, sans agitation.

Le test de fermentescibilité met en œuvre 100 mL de milieu préparés comme le milieu de préculture mais à une concentration en saccharose de 140 g.L<sup>-1</sup>. La dilution est réalisée avec de l'eau déminéralisée pour le témoin ou avec la solution à tester. Ce milieu est transféré dans des ballons de 250 mL auxquels sont ajoutés 5 mL de préculture. Les ballons sont ensuite fermés avec du coton et de l'aluminium et placés sur une table d'agitation à 200 rpm et 32°C. Après 24h, la concentration en éthanol est mesurée au laboratoire par CPG Head Space. L'inhibition est calculée comme la différence de concentration en éthanol entre le témoin et la solution testée, par rapport au témoin.

La variabilité (CV) des concentrations en éthanol des témoins de séries préparées à partir de précultures différentes reste élevée, de l'ordre de 16%. Elle n'est que de 6,8 % en moyenne pour des témoins d'une même série (même préculture). Il est donc indispensable de normaliser les résultats d'une série par rapport à son témoin, pour pouvoir comparer des résultats de séries différentes.

Ces mesures de la production d'éthanol (CPG, perte de masse) restant peu précises dans les conditions d'une fermentation "batch", nous avons choisi de mettre en œuvre une autre méthode d'évaluation de la fermentescibilité basée sur le suivi de la croissance des levures.

## **6.1.2. Nouveau test basé sur le suivi de la croissance des levures**

Lorsque les micro-organismes se développent et se multiplient, la turbidité du milieu de croissance augmente également. En suivant cette turbidité, on établit une courbe de densité optique qui reflète la courbe de croissance des microorganismes (Cf. 1.3.1).

### **6.1.2.1. Condensats testés**

Les études de fermentation s'étant déroulées sur deux périodes distinctes, tous les procédés de traitement n'ont pu être appliqués sur le même lot de condensat. La concentration en composés inhibiteurs cibles des différents lots et condensats traités est donnée dans le Tableau 6-1.

**Tableau 6-1 : Concentrations en composés inhibiteurs cibles (en meq.L<sup>-1</sup>) des condensats testés pour le recyclage en fermentation en fonction du lot et du traitement appliqué**

| Type de condensat testé | Af                          | Aa     | Ap     | Ab     | Phol   |       |
|-------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Lot #1                  | Condensat brut              | 1,20   | 15,67  | 1,42   | 1,99   | 0,14  |
|                         | Traité par EI               | <0,024 | < 0,09 | <0,028 | <0,076 | 0,09  |
|                         | Perméat OI ESPA2 pH naturel | 1,20   | 8,0    | 0,51   | 0,30   | 0,01  |
| Lot #2                  | Condensat brut              | 1,52   | 25,0   | 1,49   | 2,84   | 0,22  |
|                         | Après EI                    | <0,024 | < 0,09 | <0,028 | <0,076 | 0,17  |
|                         | Perméat OI BW30 pH naturel  | 1,36   | 7,66   | 0,20   | 0,09   | 0,01  |
|                         | Perméat OI ESPA2 pH naturel | 1,41   | 13,77  | 0,44   | 0,20   | 0,01  |
|                         | OI BW30+ EI                 | <0,024 | < 0,09 | <0,028 | <0,076 | 0,006 |
| EI + Ads                | <0,024                      | < 0,09 | <0,028 | <0,076 | <0,002 |       |

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- OI : mode concentration avec recirculation du rétentat, à FRV 2, à une P<sub>tm</sub> de 10 bar pour la membrane ESPA2 et 25 bars pour la membrane BW30 (telle que la densité de flux de perméat J<sub>p</sub> soit égale à 30 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>). On rappelle que le perméat obtenu avec la membrane BW30 correspondrait au condensat traité par une installation de traitement fonctionnant à un taux de conversion Y de 88% (Cf. 5.2.3.2).
- EI : résine Amberlite FPA51, débit d'alimentation de 10 BV.h<sup>-1</sup>. La fraction testée correspond à la fraction recueillie avant la percée des acides (arrêt à pH 5).
- OI +EI : mêmes conditions opératoires que l'OI et l'EI non combinés.
- EI + Ads : mêmes conditions opératoires que l'EI non combiné, suivi d'adsorption par la résine Optipore SD2 à un débit d'alimentation de 5 BV.h<sup>-1</sup>. La fraction traitée par adsorption est recueillie avant la percée des composés neutres (Phol).

Ces différents types de condensats, bruts et traités, ont été utilisés comme eau de dilution pour la fabrication du milieu de culture des essais de fermentation. Pour le milieu témoin, la dilution est effectuée avec l'eau du réseau (Cf. Tableau 6-2).

**Tableau 6-2 : Composition du milieu de culture préparé à partir des condensats à tester pour les essais de fermentation**

|   |       |   |
|---|-------|---|
| Sirop de sucrerie (Sirop + EP2)                 | 236 g | qsp 1000 mL<br>avec le condensat à tester |
| Mélasses  | 59 g  |   |
| Extrait de levure                               | 0,5 g |   |
| Peptone (protéines hydrolysées)                 | 2 g   |   |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2 g   |   |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | 0,3 g |   |
| MgSO <sub>4</sub>                               | 0,1 g |   |

La concentration en saccharose du milieu de culture est de 180 g.L<sup>-1</sup>, grâce à un mélange de sirop (80%) et de mélasses (20%) provenant de la sucrerie partenaire. Le pH du milieu est ajusté à 4 par ajout H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98% dilué au demi). Puis il est stérilisé à 120°C pendant 20 min.

### 6.1.2.2. Dispositif expérimental

#### Inoculum

La préculture utilisée pour le condensat du lot #1 est préparée à partir d'une suspension de LSA 46EDV *Saccharomyces cerevisiae* Martin Vialatte (Enologie : dilution de 0,1 g de LSA dans 100 mL de milieu stérilisé, après 24 h à 30°C et agitation à 150 rpm.

Pour le condensat du lot #2, l'inoculum est préparé à partir de la souche *Saccharomyces cerevisiae* Lesaffre Ethanol Red Star (culture en pente, conservé à 4°C). Une anse de levure est mise en suspension dans 10 mL de milieu de Sabouraud, puis complétée à 100 mL, et mise en incubation pendant 17 h à 30°C. On obtient alors une suspension à  $1,3.10^8$  cellules.mL<sup>-1</sup>.

Les puits sontensemencés à  $10^5$  cellules.mL<sup>-1</sup> (40 µL inoculum + 4960 µL de milieu).

#### Bioscreen C MBR

Le dispositif informatisé Bioscreen C MBR (Oy Growth Curves Ab Ltd) permet la culture à température contrôlée et la lecture simultanée de la densité optique (DO) de cent échantillons répartis sur une microplaque. Des microplaques de 100 puits (Honeycomb 2 plate, Oy Growth Curves Ab Ltd) d'une contenance de 200 µL sont utilisées pour cette analyse. Les puits sont remplis avec les milieux de culture préparés à partir des différents condensats et du témoin, préalablement inoculés à  $10^5$  cellules.mL<sup>-1</sup> avec l'inoculum. La température des échantillons est maintenue constante et homogène à 32°C. La mesure de la DO de chaque puits s'effectue à une longueur d'onde  $\lambda = 600$  nm, toutes les 30 min, après une agitation préalable de 10s.

### 6.1.2.3. Résultats

#### Condensat brut

Les courbes de croissance du condensat brut (CB) dilué par de l'eau du réseau (80%, 50% et 20% de CB) sont représentées sur la Figure 6-1, pour le lot #1.

Le témoin présente après une phase de latence de 13 h environ une forte augmentation de la densité optique, jusqu'à une stabilisation à sa valeur maximale à partir de 35 h. Le condensat brut non dilué (CB 100%) montre quant à lui une phase de latence de près de 40 h, avant que la densité optique ne commence à augmenter, mais d'une manière bien plus modérée que le témoin. Ces observations indiquent une inhibition des levures par rapport à leur comportement témoin (temps d'adaptation plus long et diminution de la fréquence de reproduction) et souligne le caractère toxique du condensat brut sur la croissance. Lorsqu'on augmente le taux de dilution du condensat brut (passage de 100% de CB à 80, 50 et 20%), la phase de latence raccourcit et la pente de la courbe de croissance s'accroît : pour le condensat le plus dilué (20% de CB), on obtient une courbe de croissance proche de celle du témoin. Ces résultats montrent l'influence de la concentration en composés inhibiteurs du condensat, qui lorsque qu'elle est divisée par cinq (soit 20% de CB) mène à une croissance proche du témoin.

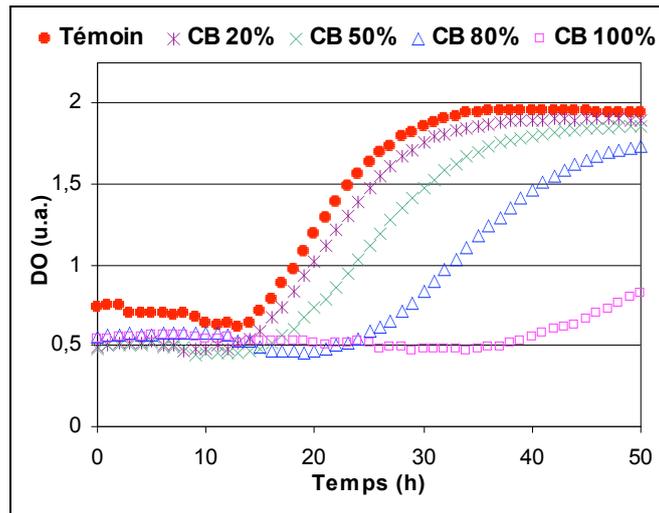


Figure 6-1 : Courbes de croissance DO en fonction du temps obtenues avec le condensat brut CB (lot #1) à différents facteurs de dilution

### Condensats traités

Les courbes de croissance des condensats différemment traités sont représentées Figure 6-2 pour le lot #2.

De même que précédemment, on observe une très forte différence entre le témoin et le condensat brut (CB). En revanche, il est difficile de différencier les différents condensats traités du témoin. La phase de latence dure environ 9 h, puis on assiste à une forte augmentation de la densité optique jusqu'à 39 h, avant sa stabilisation. A l'exception du perméat d'OI traité par la membrane BW30, les condensats traités présentent une phase de latence légèrement plus courte que le témoin et une vitesse de croissance (pente) identique ou légèrement supérieure. En revanche, la DO finale est toujours inférieure au témoin, y compris pour les traitements combinés.

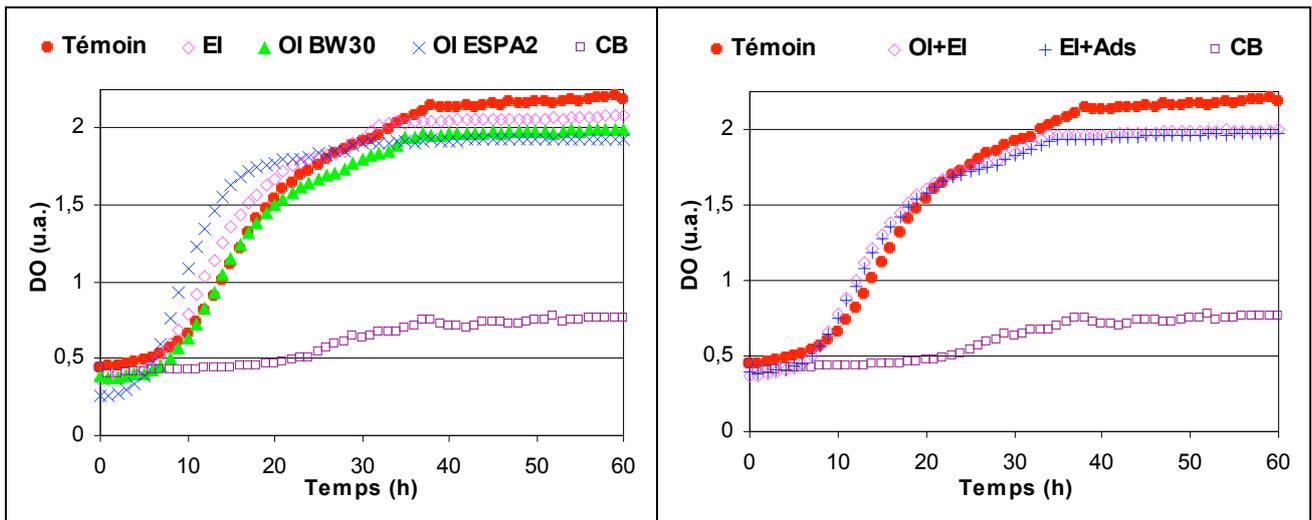


Figure 6-2 : Courbes de croissance DO en fonction du temps obtenues avec le condensat brut CB (lot #2) et traités selon différents procédés

Il semblerait donc que les traitements n'ont permis d'éliminer qu'une partie des composés inhibiteurs de croissance, la croissance étant encore légèrement inhibée en fin de fermentation.

Ces résultats sont en accord avec les concentrations des condensats traités. Cette légère inhibition de la croissance est vraisemblablement la conséquence du stress provoqué à la fois par les composés inhibiteurs encore présents dans les condensats traités et par l'éthanol, dont la teneur dans le milieu augmente avec la croissance des levures. Les composés inhibiteurs cibles non éliminés par les traitements et l'éthanol ont en effet un effet synergétique sur l'inhibition de la croissance. Cette hypothèse pourra être vérifiée en fermenteur.

Ce test est beaucoup plus simple et plus rapide à mettre en œuvre que ceux précédemment décrits et sa variabilité est faible. Il permet d'effectuer une première sélection sur le critère de la croissance des levures et d'éliminer les milieux dans lesquels les microorganismes ne se développent pas. Mais la production d'éthanol n'est pas uniquement fonction de la quantité de biomasse. Pour un même nombre de cellules, des levures viables actives produiront plus d'éthanol que des cellules stressées. L'état physiologique des levures doit être pris en compte.

Qu'ils soient basés sur la mesure de l'éthanol produit ou sur l'observation de la croissance des levures, les tests en fermentation discontinue sont éloignés de la fermentation industrielle. En particulier, les concentrations en alcool obtenues sont considérablement plus faibles que dans les distilleries. Or l'éthanol produit par la fermentation joue lui-même un rôle inhibiteur sur les levures. Une prédiction fiable du pouvoir fermentescible des condensats nécessite donc de mesurer l'ensemble des paramètres (concentration et état physiologique de la biomasse et concentration en éthanol) lors d'une fermentation en continu permettant de maîtriser des teneurs en éthanol élevées. En effet, dans les conditions industrielles de fermentation, où la teneur en éthanol dépasse  $100 \text{ g.L}^{-1}$ , on observera l'inhibition provoquée par l'éthanol, en plus de celle provoquée par les composés cibles.

## 6.2. Physiologie des levures en fermentation continue

La fermentation continue des condensats représente mieux la fermentation industrielle que des essais en "batch". En fonction des condensats traités utilisés, la production d'éthanol ainsi que le nombre et l'état physiologique des levures ont été suivis.

### 6.2.1. Principe du chemostat

Le chemostat permet une fermentation en continu stabilisée à une concentration donnée d'éthanol.

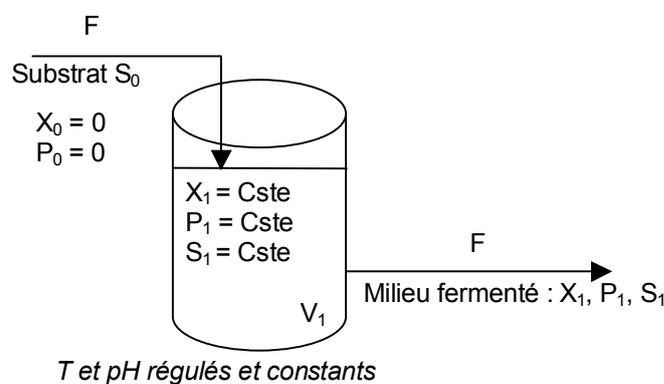


Figure 6-3 : Schéma de principe d'une fermentation en chemostat

Un chemostat d'un volume  $V_1$  est rempli d'un milieu nutritif d'une concentration en sucres  $S_0$ , mis à fermenter en "batch" après inoculation. Lorsque la concentration en éthanol atteint la valeur désirée  $P_1$ , le chemostat est alimenté à un débit  $F$  par un milieu nutritif ne contenant ni éthanol ni biomasse. Simultanément est alors soutiré un même débit de milieu fermenté, d'une concentration en sucres  $S_1$ , en biomasse  $X_1$  et en éthanol  $P_1$ . Ainsi le volume de milieu reste constant et se trouve en état d'équilibre à une certaine concentration en éthanol  $P_1$  (Cf. Figure 6-3). Le taux de dilution  $F/V$  impose la concentration en éthanol. Il doit être obligatoirement inférieur ou égal à la vitesse spécifique de croissance  $\mu$ .

La vitesse spécifique de croissance des levures dépend de la concentration en éthanol; elle est nulle au-delà d'une concentration de l'ordre de  $60 \text{ g.L}^{-1}$  : il est donc impossible de dépasser cette concentration avec un seul chemostat. Pour atteindre des concentrations en éthanol de 10 à 12 % v/v ( $80$  à  $96 \text{ g.L}^{-1}$ ) représentatives du fonctionnement industriel, il faut utiliser plusieurs chemostats en série alimentés par sur-verse, chaque étage réalisant une partie de la fermentation (Cf. Figure 6-4) : le débit d'alimentation sera optimisé en fonction du nombre et du volume des cuves de façon à avoir une concentration en sucre nulle à la sortie du dernier étage.

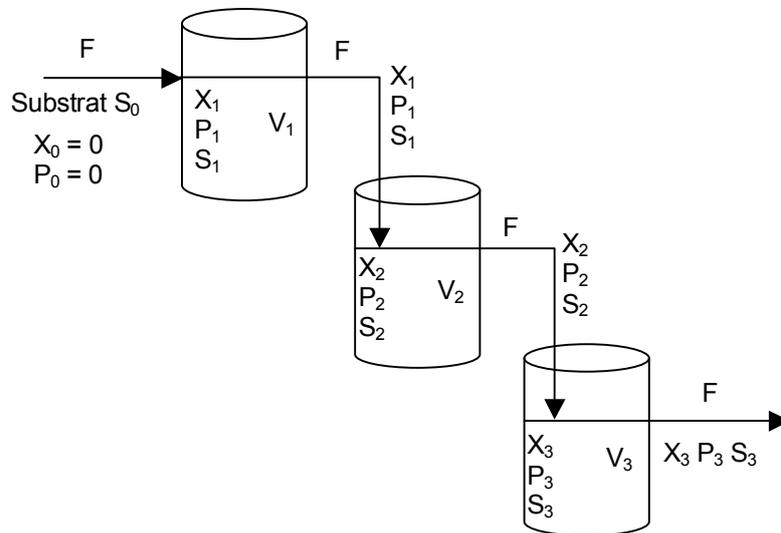


Figure 6-4 : Exemple d'une fermentation continue multi-étagée à  $n = 3$  étages

La vitesse spécifique de croissance  $\mu$  (exprimée en  $\text{h}^{-1}$ ) est calculée par :

$$\mu = \frac{F}{V_t} \quad 6-1$$

Avec :  $F$  : Débit d'alimentation et de soutirage du système ( $\text{L.h}^{-1}$ )

$V_t$  : Volume total du milieu de fermentation (L)

On peut suivre la productivité en éthanol  $\frac{\partial P}{\partial t}$  de l'étage  $y$  ( $\text{Prod}_y$ , en  $\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) :

$$\text{Prod}_y = \frac{F}{V_i} (P_y - P_{y-1}) \quad 6-2$$

Avec :  $V_y$  : Volume du milieu de fermentation à l'étage  $y$  (L)

$P_y$  : Concentration en éthanol à l'étage  $y$  ( $\text{g.L}^{-1}$ )

La productivité globale d'un système multi-étagé est évaluée à partir des concentrations initiale en éthanol (dans le milieu d'alimentation)  $P_0$  et finale obtenue en sortie du dernier étage du système  $P_n$  :

$$\text{Prod globale} = \frac{F}{\sum_{y=1}^n V_y} (P_n - P_0) \quad 6-3$$

Dans nos essais de fermentation continue, si les condensats traités présentent un pouvoir inhibiteur par rapport au témoin, la productivité en éthanol et par conséquent la concentration en éthanol du milieu vont chuter. Afin de maintenir constante cette concentration dans chaque étage et dans l'ensemble du système, il faudra réduire le débit d'alimentation jusqu'à obtention d'un nouvel équilibre : la nouvelle valeur de  $F$  permet de calculer la productivité du milieu.

L'intérêt d'une fermentation en chemostat est de pouvoir mesurer l'effet du milieu (condensats traités) sur les levures à concentration en éthanol constante, ce qui permet d'évaluer les interactions entre composés inhibiteurs et éthanol.

### 6.2.2. Condensats testés

Les condensats testés en fermentation continue sont identiques à ceux déjà utilisés pour l'étude de fermentation discontinue (Cf. 6.1.2.1, Tableau 6-1). Ils ont également été utilisés comme eau de dilution du milieu de culture fabriqué de la même manière que précédemment (Cf. Tableau 6-2).

### 6.2.3. Dispositif expérimental

Durant l'étude de la fermentation continue, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés : un système simple et un système multi-étagé.

#### 6.2.3.1. Système simple

L'inoculum a été préparé partir de levures sèches LSA *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red Star (Lesaffre). 0,1g de LSA ont été mises en suspension dans 100 mL de milieu témoin stérilisé (préparé à partir d'eau du réseau) et placés sous agitation de 150 rpm pendant 24 h à 30°C.

Le fermenteur de 1,75 L a étéensemencé avec 20 mL de la préculture ainsi préparée pour obtenir une concentration de  $10^6$  cellules.mL<sup>-1</sup>. La température est maintenue constante à 32°C et le pH à 3,6 par ajout régulé de NaOH 2N.

Le chemostat a été stabilisé (jusqu'à 7 jours) à une concentration en éthanol  $P_1$  de 50 g.L<sup>-1</sup>, correspondant pour le milieu témoin à un débit d'alimentation  $F$  de 72 mL.h<sup>-1</sup>.

#### 6.2.3.2. Système multi-étagé

La suite de l'étude (lot #2) s'est déroulée sur une cascade de trois chemostats.

L'inoculum a été préparé à partir de LSA *Saccharomyces cerevisiae*, souche Ethanol Red Star (Lessaffre). La levure a été réhydratée dans un milieu de Sabouraud pendant 30 min à 30°C.

La préculture est préparée par ensemencement à 1 % de levure réhydratée dans 100 mL de milieu de Sabouraud stérile (30 g.L<sup>-1</sup>), puis incubée à l'étuve 30°C pendant 15 h sans agitation.

Les trois fermenteurs d'un même volume  $V_y = 1,7$  L sont placés en série. Le premier fermenteur (correspondant au premier étage) a été inoculé à 1% par la préculture précédente pour obtenir une concentration de  $10^6$  cellules.mL<sup>-1</sup>. La température est maintenue constante à 32°C et le pH à 4 par ajout régulé de NaOH 2 N.

Le système a été stabilisé (jusqu'à 10 jours) à une concentration de 75 g.L<sup>-1</sup> en éthanol au niveau du troisième et dernier étage, correspondant pour le milieu témoin à un débit d'alimentation  $F$  de 270 mL.h<sup>-1</sup>.

## 6.2.4. Suivi analytique

### 6.2.4.1. Concentration en éthanol

La concentration en éthanol est dosée 2 fois par jour, par HPLC au laboratoire d'analyse central d'AgroParisTech – site de Grignon.

### 6.2.4.2. Physiologie des levures

Les cellules de levure présentes dans l'échantillon prélevé (2 fois/jour) sont marquées puis analysées par cytométrie en flux. La cytométrie en flux permet de mesurer la concentration en cellules et d'évaluer leur état physiologique (mortes, stressées ou viables) grâce à la technique du double marquage cFDA-IP (Rault A., 2007) :

- Le cFDA (Carboxyfluorescein diacetate) est un marqueur non fluorescent, qui pénètre dans les cellules si elles sont viables. Sous l'action d'une enzyme (estérase intracellulaire), il est hydrolysé en carboxy fluorescéine, qui est fluorescent en vert (excitation à une longueur d'onde  $\lambda$  de 488 nm).
- L'IP (Iodure de propidium) est un marqueur qui pénètre dans les cellules uniquement si leurs membranes sont altérées et s'intercale dans l'ADN. Il est utilisé comme un indicateur de mortalité cellulaire. Les cellules ayant intégré de l'IP dans leur ADN fluorescent en rouge après excitation à  $\lambda = 488$  nm. Une fois la sonde fixée, son intensité de fluorescence en rouge est augmentée.

Si une cellule est doublement marquée (cFDA et IP), elle est considérée comme stressée (activité enzymatique mais membrane altérée).

L'échantillon prélevé est dilué au centième dans une solution tampon pH 4. Les cellules sont ensuite incubées en présence de 10 $\mu$ L d'une solution d'IP (Sigma-Aldrich, Saint-Louis, Etats-Unis), à 40°C pendant 20 min. Puis sont ajoutés 20 $\mu$ L de chemchrome V8 (Chemunex, Ivry sur Seine) dilués au dixième. Les échantillons sont placés dans un bain-marie à 40°C pendant 10 minutes avant analyse par le cytomètre en flux qui détecte la fluorescence des cellules marquées. Le principe de fonctionnement du cytomètre est illustré en annexe IV.

Parallèlement, les cellules marquées au cFDA et IP ont été analysées au microscope à épifluorescence pour visualiser les cellules viables et mortes

## 6.2.5. Résultats

### 6.2.5.1. Système simple

#### Physiologie des levures

Les proportions de levures viables, mortes et stressées dans le chemostat en fonction des milieux d'alimentation (moyenne des observations sur 7 jours) sont illustrées en Figure 6-5.

Dans le milieu témoin, où l'inhibition est due essentiellement à la teneur en éthanol (soit 50 g.L<sup>-1</sup>), on relève 57% de cellules viables et des pourcentages équivalents de cellules mortes et stressées, de l'ordre de 17 à 18%

L'effet du condensat brut (CB) sur la physiologie des levures est très net par rapport au témoin: on observe une très forte baisse des cellules viables à 19%, ainsi que la hausse des cellules stressées à 44%. Le condensat brut, dont l'effet inhibiteur était déjà visible sur la croissance des levures provoque également une altération des levures lorsqu'elles fermentent dans ce milieu, ce qui a une incidence sur la production d'alcool.

Concernant les condensats traités par échange d'ions (EI) et osmose inverse avec la membrane ESPA2 (OI ESPA2), les différences avec le témoin (léger accroissement de la mortalité) ne sont pas assez significatives pour permettre de conclure à une véritable inhibition.

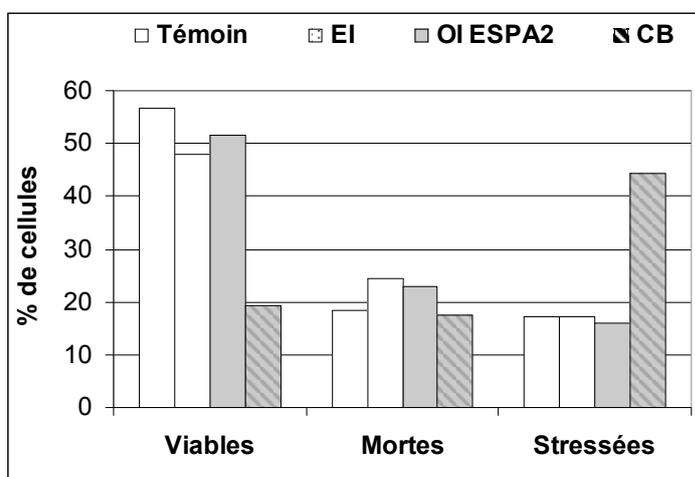


Figure 6-5: Physiologie des cellules de levure lors de la fermentation continue dans un chemostat en fonction des condensats testés (lot #1)

### Productivité en éthanol et vitesse spécifique de croissance

La productivité en éthanol ainsi que la vitesse spécifique de croissance (Cf. Tableau 6-3) sont directement proportionnelles au débit d'alimentation du chemostat, débit permettant de maintenir une concentration d'éthanol de 50 g.L<sup>-1</sup>.

Tableau 6-3 : Vitesse spécifique de croissance et productivité en éthanol lors de la fermentation continue dans un chemostat en fonction des condensats traités (lot #1)

|   | Témoin | EI    | OI ESPA2 | CB    |
|---|--------|-------|----------|-------|
| F (mL.h <sup>-1</sup> )                                   | 72     | 66    | 72       | 30    |
| Prod globale (g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )        | 2,057  | 1,886 | 2,057    | 0,857 |
| Vitesse spécifique de croissance $\mu$ (h <sup>-1</sup> ) | 0,041  | 0,038 | 0,041    | 0,017 |

Le milieu témoin et le perméat d'osmose inverse produit avec la membrane ESPA2 mènent aux mêmes résultats, avec une productivité en éthanol de 2,06 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> et une vitesse spécifique de croissance de 0,041 h<sup>-1</sup>. Le condensat traité par échange d'ions présente des résultats proches, mais légèrement inférieurs. Quant au condensat brut, sa productivité et sa vitesse de croissance sont quasiment divisées par deux par rapport au témoin, signe d'une inhibition de la production d'éthanol et de la croissance.

Si l'on relie les résultats de la physiologie et de la production d'éthanol à la composition des condensats, on note que :

- Le condensat brut, contenant des composés inhibiteurs acides et neutres, conduit à une augmentation de la proportion de levures altérées, ainsi qu'à la baisse de leur activité fermentaire (productivité en éthanol) et de leur croissance.
- Le condensat traité par osmose inverse avec la membrane ESPA2, bien que contenant encore une quantité importante d'acides provoque une très faible mortalité des levures,

sans effet sur la croissance ou la productivité, tout au moins lorsque le chemostat est équilibré à une concentration de 50 g.L<sup>-1</sup> en éthanol.

- Le condensat traité par échange d'ions, correspondant à la fraction désacidifiée mais contenant encore des composés neutres en faibles quantités, provoque également une très faible mortalité, mais qui s'accompagne d'une très légère diminution de la croissance et de la productivité.

A cette concentration en éthanol (50 g.L<sup>-1</sup>), on n'observe pas encore de différences significatives entre les condensats traités. A de plus fortes teneurs en éthanol, les effets inhibiteurs des différents condensats seront amplifiés. Pour parvenir à augmenter la concentration en éthanol, il est nécessaire de passer d'un système continu simple à un système multi-étagé.

### 6.2.5.2. Système multi-étagé

#### Nombre de cellules

Le nombre de cellules total en fonction des étages est représenté en Figure 6-6.

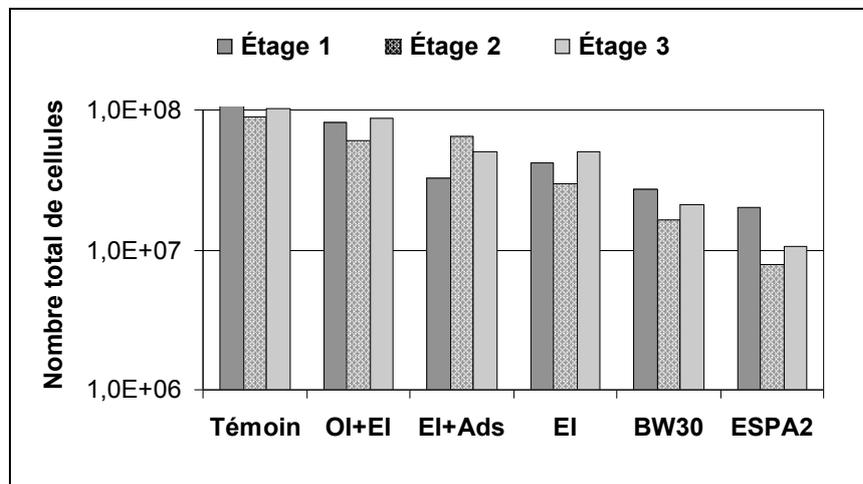


Figure 6-6 : Nombre de cellules de levure lors de la fermentation continue dans chacun des 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2)

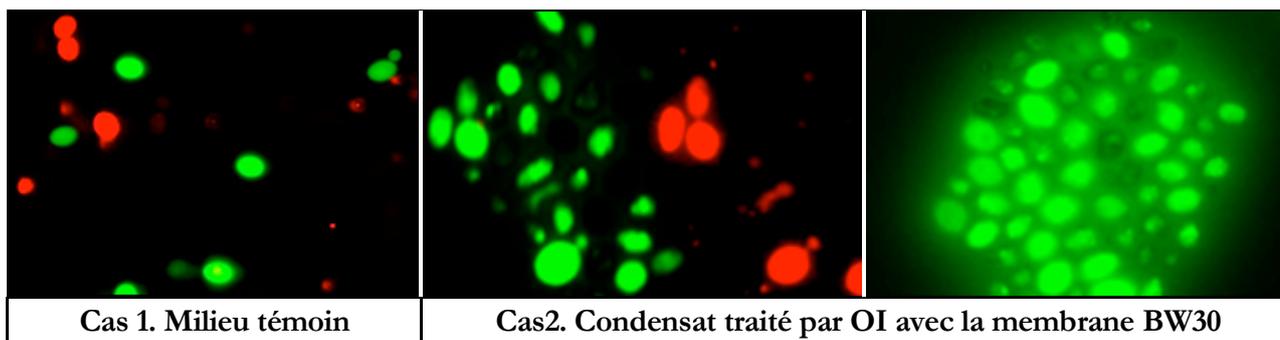
Le milieu témoin présente les meilleurs résultats avec un nombre total de cellules de 10<sup>8</sup> cellules.mL<sup>-1</sup>. Le traitement combiné par osmose inverse et échange d'ions (OI+EI) mène à un résultat identique, puis les traitements d'échange d'ions couplé à l'adsorption (EI+Ads), d'échange d'ions (EI) et l'osmose inverse avec les deux types de membranes (BW30 et ESPA2) conduisent à une diminution graduelle du nombre de cellules totales, jusqu'à 10<sup>7</sup> cellules.mL<sup>-1</sup>. Cependant ces résultats sont à nuancer. En effet, dans un système multi-étagé, le nombre de cellules doit croître au fur et à mesure des étages à cause de l'apport de cellules de l'étage précédent et de la croissance se produisant dans l'étage considéré. Si la croissance est nulle, alors la concentration de l'étage en aval doit être au moins égale à celle de l'étage amont. Ce phénomène n'est pas visible particulièrement pour les condensats traités par osmose inverse (BW30 et ESPA2).

Les écarts de concentration peuvent être dus un problème de non homogénéité des prélèvements, mais également à un artefact de la mesure au cytomètre. En effet, l'observation de levures au microscope montre que lors de la fermentation menée avec le milieu témoin (Cf. Figure 6-7, cas 1), les levures se répartissent individuellement, ce qui permet un dénombrement juste à l'aide du cytomètre.

Par contre, les levures fermentant dans le milieu préparé à partir de condensat traité par osmose inverse avec la membrane BW30 (Cf. Figure 6-7, cas 2) se présentent en amas : ce regroupement en amas, qui permet de minimiser le contact avec le milieu, est le signe d'un stress environnemental. Une telle agglomération de levures peut fausser le dénombrement et donner un résultat par défaut.

L'étude de la physiologie des levures doit confirmer ces premières observations microscopiques.

Figure 6-7 : Observation microscopique des cellules de *Saccharomyces cerevisiae* marquées au cFDA-IP selon les milieux de fermentation.



### Physiologie des levures

La Figure 6-8 illustre l'évolution de l'état physiologique des levures du premier étage jusqu'au troisième étage selon le milieu d'alimentation.

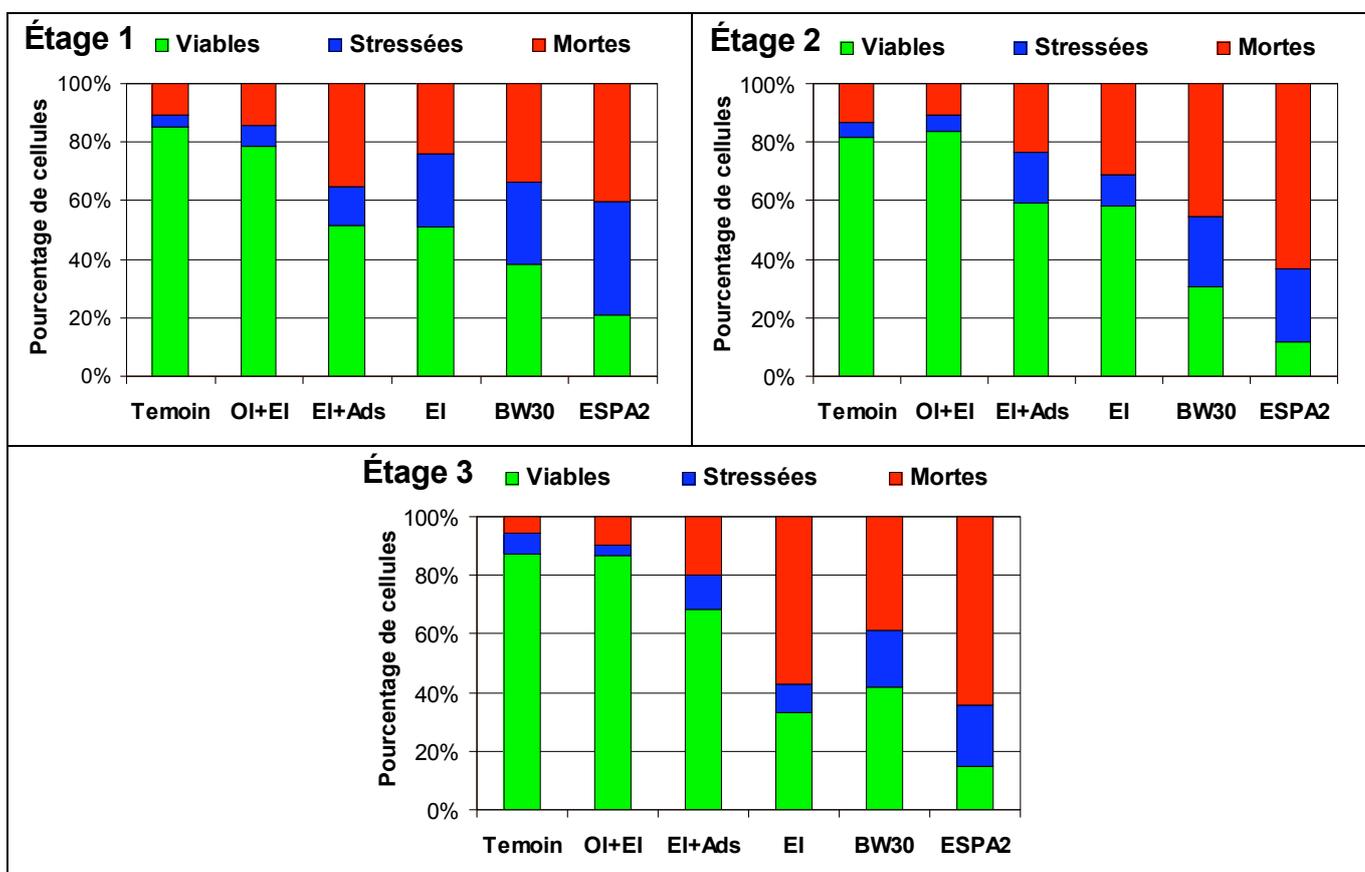


Figure 6-8 : Physiologie des cellules de levure lors de la fermentation continue dans chacun des 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2)

Le milieu témoin mène à un comportement stable au niveau des trois étages, avec une proportion de levures viables de plus de 80% et une proportion similaire de cellules mortes ou stressées. Ce résultat semble indiquer que les levures, dans des conditions favorables, s'adaptent très bien à l'augmentation de la concentration en éthanol. De même que pour le nombre de cellules, seul le condensat traité par osmose inverse et échange d'ions conduit à un résultat quasi-identique au milieu témoin.

Pour les autres condensats traités, on enregistre une chute du pourcentage de cellules viables et une augmentation de celui des cellules mortes et stressées au fur et à mesure des étages. On observe que l'augmentation de la teneur en éthanol amplifie le stress provoqué par ces milieux. Ces résultats confirment les précédentes observations réalisées au microscope. Le classement des condensats traités en fonction de leur nocivité sur les levures est identique à celui établi par rapport au nombre de cellules total, à savoir: d'abord ceux traités par procédés combinés (OI+EI puis EI+Ads), ensuite traité par échange d'ions et finalement le perméat d'osmose inverse (BW30 puis ESPA2).

Il est donc très clair que les perméats d'osmose inverse contenant encore une importante quantité d'acides (Cf. 6.1.2.1.) sont les milieux qui provoquent le plus de stress, jusqu'à entraîner la mort des levures. De plus, le perméat produit avec la membrane ESPA2, plus chargé en composés acides que celui produit avec la membrane BW30, conduit à des proportions de levures stressées et mortes supérieures. Le condensat traité par échange d'ions, bien que ne comportant plus d'espèces acides, provoque un stress modéré sur les levures du fait des composés neutres encore en solution.

Le résultat obtenu pour le condensat traité par combinaison EI+Ads est quant à lui un peu inattendu. En effet, sa concentration en composés inhibiteurs acides et neutres cibles est identique à celle du condensat traité par OI+EI. Cependant son caractère stressant est bien plus marqué et significatif par rapport au milieu témoin.

Ces résultats sur la physiologie des levures doivent être complétés par l'étude de la production en éthanol, afin d'évaluer dans quelle mesure le stress subi par les levures influe sur leur capacité fermentaire.

### Productivité en éthanol

La productivité en éthanol par étage selon les différents condensats constituant le milieu est illustrée en Figure 6-9.

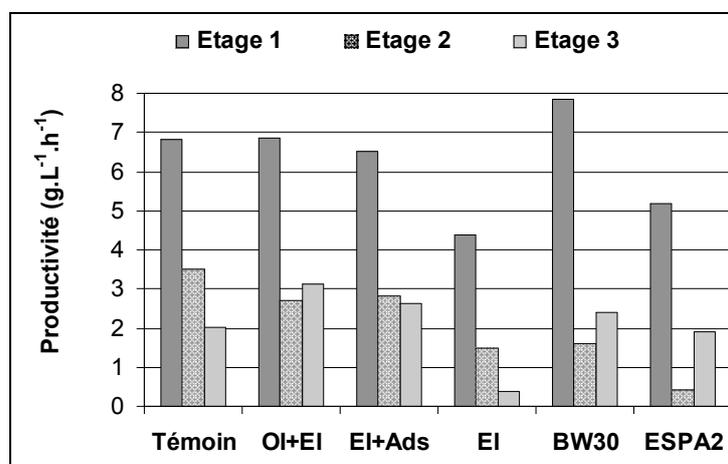


Figure 6-9 : Productivité en éthanol lors de la fermentation continue dans chacun des 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2)

La productivité est à mettre en relation avec la concentration en éthanol dans chaque étage (Cf. Figure 6-10). On rappelle que le but de la cascade de chemostats était d'obtenir une concentration en éthanol en sortie du système ( $P_3$ ) de l'ordre de  $75 \text{ g.L}^{-1}$  et que pour ce faire le débit d'alimentation était ajusté selon les différents types de condensats pour atteindre cette valeur.

D'une manière générale, la productivité est maximale au niveau du premier étage. Elle diminue ensuite au fur et mesure des étages, compte de l'inhibition de la fermentation par l'augmentation de la concentration en éthanol. En effet, le premier étage est alimenté par un milieu ne contenant pas d'éthanol ; c'est dans cet étage qu'est réalisée la plus importante partie de la fermentation puisqu'en sortie du premier étage, la teneur en éthanol  $P_1$  est comprise entre 40 et 50  $\text{g.L}^{-1}$ . Aussi pour atteindre des concentrations plus importantes des étages supplémentaires sont nécessaires. Si on considère le cas du milieu témoin, la concentration en éthanol  $P_1$  est de  $40 \text{ g.L}^{-1}$ , en sortie du second étage  $P_2$  est de  $61 \text{ g.L}^{-1}$  et en sortie du système  $P_3$  est égale à  $78 \text{ g.L}^{-1}$ . La productivité en éthanol du milieu témoin est très importante pour le 1<sup>er</sup> étage de l'ordre de  $7 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  d'éthanol produit et diminue fortement à 3,5 dans le 2<sup>nd</sup> étage et à 2 dans le dernier étage.

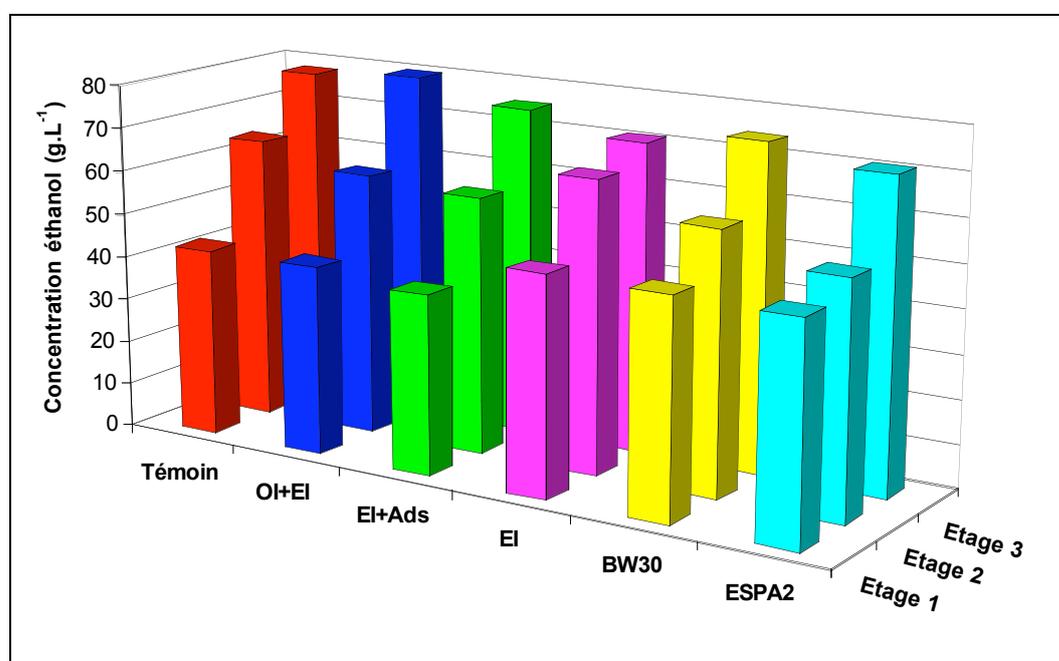


Figure 6-10 : Concentration en éthanol en fonction des étages lors de la fermentation continue de différents types de condensats (lot #2)

La productivité globale (Cf. Tableau 6-4) correspond à la capacité de production d'éthanol des levures entre l'alimentation du système et la sortie du système. Elle est déterminée en fonction de la concentration finale  $P_3$  et du débit  $F$  qui a été appliqué pour l'atteindre.

Tableau 6-4 : Productivité en éthanol globale, concentration en éthanol en sortie du 3<sup>e</sup> étage et débit d'alimentation lors de la fermentation continue dans un système à 3 étages en fonction des condensats testés (lot #2)

|   | Témoin | OI+EI | EI+Ads. | EI   | BW30 | ESPA2 |
|---|--------|-------|---------|------|------|-------|
| $F \text{ (mL.h}^{-1}\text{)}$                              | 270    | 270   | 270     | 150  | 270  | 180   |
| $P_3 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$                             | 77,9   | 79,9  | 75,4    | 71,0 | 74,4 | 70,9  |
| Prod globale $\text{(g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ | 4,12   | 4,23  | 3,99    | 2,09 | 3,94 | 2,50  |

Ce sont les milieux témoin et condensat traité par combinaison OI+EI qui conduisent à la productivité en éthanol globale la plus importante, comprise entre 4,12 et 4,23 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>: en appliquant un débit d'alimentation de 270 mL.h<sup>-1</sup> pour ces deux milieux, on a pu obtenir des concentrations en éthanol en sortie du dernier étage de 78 et 80 g.L<sup>-1</sup>.

Le condensat traité par combinaison EI+Ads, ainsi que celui traité par osmose inverse avec la membrane BW30, présentent une productivité légèrement inférieure, la concentration en éthanol étant un peu plus faible. En toute rigueur, dans nos essais, on aurait dû poursuivre l'alimentation au débit F de 270 mL.h<sup>-1</sup> pour obtenir une concentration finale de 78 g.L<sup>-1</sup>.

Les condensats traités par échange d'ions et par osmose inverse avec la membrane ESPA2 conduisent aux productivités globales les plus faibles, respectivement 2,09 et 2,50 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> d'éthanol: même en diminuant très fortement leur débit d'alimentation (à 150-180 mL.h<sup>-1</sup>), on n'a pas réussi à stabiliser le dispositif à des valeurs P<sub>3</sub> supérieures à 71 g.L<sup>-1</sup>.

Le condensat traité par procédés combinés OI+EI a conduit à des résultats identiques au témoin en termes de stress provoqué sur les levures (15 à 20% de cellules stressées et mortes) et de productivité en éthanol (supérieure à 4,1 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). On peut en conclure que le condensat ainsi traité ne modifie pas le comportement des levures par rapport à un milieu favorable. Ce résultat indique que la détoxification telle qu'elle a été réalisée avec cette combinaison de procédés (élimination totale des composés cibles acides et neutres) permet d'obtenir un condensat avec un pouvoir fermentescible identique à celui d'un milieu témoin.

Le condensat traité par association EI+Ads, bien que totalement débarrassé des composés acides et neutres cibles, ne mène pas exactement au même résultat que le témoin. On note un pourcentage de levures stressées et mortes plus important (30 à 50%) ainsi qu'une productivité en éthanol plus faible (4 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). Ce résultat est d'ailleurs à mettre en relation avec celui obtenu par le condensat traité uniquement par échange d'ions, qui lui non plus ne contient plus de composés acides cibles. Il entraîne également une hausse du pourcentage de cellules stressées ou mortes (40 à 60%) et une forte baisse de la productivité (2,1 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). Dans ce cas, le stress des levures a conduit à une inhibition de l'activité fermentaire. Ce stress peut être imputable uniquement aux composés neutres restants, sur lesquels le traitement d'échange d'ions n'a aucun effet. Aussi, si le condensat traité par association EI+Ads provoque, dans une moindre mesure, les mêmes effets que le condensat traité uniquement par échange d'ions, c'est qu'il doit encore contenir des composés neutres. De nombreux composés constituent en effet la "matrice" des condensats: tous ne sont pas identifiés ni même quantifiés. Le phényl-2-éthanol (Phol) et le furfural ont été désignés comme cibles pour représenter les groupes des composés phénoliques et dérivés du furane. Seul le Phol a été quantifié dans le condensat brut, à de très faibles concentrations, et a permis d'évaluer l'efficacité de l'adsorption pour les composés neutres. Mais nous ne possédons pas d'informations sur l'élimination des dérivés du furane, ni sur tous les autres composés phénoliques. Il semble que le Phol ne soit pas suffisant pour représenter la rétention des composés phénoliques, car peut-être sa rétention par adsorption est plus favorable que celles des autres composés neutres non identifiés.

Enfin concernant les condensats produits par osmose inverse avec deux membranes différentes, ils mènent à un fort stress des levures (60 à 85% de cellules mortes et stressées), mais à une productivité en éthanol variable. Si on considère le perméat d'osmose inverse obtenu avec la membrane BW30, moins concentré en composés acides que le perméat produit avec la

membrane ESPA2, sa productivité en éthanol est assez importante, quasi égale à  $4 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Ce condensat, qui conduit à une proportion de levures viables similaire à celle obtenu avec le condensat traité par échange d'ions, permet d'obtenir en revanche une productivité quasi double. On rappelle que le condensat traité avec la membrane BW30 dans les conditions opératoires appliquées correspond au condensat traité qui serait produit par une unité d'OI travaillant à  $Y = 88\%$  et menant à une efficacité d'élimination de l'acide acétique de  $69,4\%$ .

Le perméat produit avec la membrane ESPA2, qui contient le double de composés acides par rapport au perméat obtenu avec la membrane BW30, présente une productivité de  $2,50 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Ces résultats semblent indiquer deux phénomènes. Dans un premier temps, les composés inhibiteurs de type acides provoquent en effet un fort stress, modifiant le pH interne des levures (Cf. 1.3.3), menant jusqu'à leur mort. Mais parallèlement les levures, viables et stressées, continuent de fermenter et de produire de l'éthanol. Cependant le maintien de cette activité fermentaire dépend de la teneur en composés acides : à partir d'une certaine quantité seuil, leur activité fermentaire semble décliner.

### 6.3. Conclusions du chapitre 6

La fermentescibilité des condensats traités par OI, EI et procédés combinés, a été évaluée par différents outils.

Le premier consiste en une fermentation discontinue dans un dispositif BioScreen qui permet d'établir les courbes de croissance des levures dans différents milieux et de les comparer. Ce test rapide (2 à 3 jours) a permis de confirmer le caractère nocif du condensat brut sur la croissance des levures, comparativement à un milieu témoin, et de mesurer l'effet positif de sa dilution. Cependant ce test basé uniquement sur le suivi de la croissance, et dans un milieu peu concentré en éthanol, est insuffisamment prédictif de la fermentescibilité dans les conditions industrielles.

Le second test consiste en une fermentation continue dans un ou plusieurs fermenteurs, stabilisés à une teneur donnée en éthanol. Ces tests permettent de suivre, en régime stabilisé, la croissance et l'état physiologique des levures, ainsi que leur productivité en éthanol. Le dispositif des trois fermenteurs en série a permis d'apporter beaucoup d'informations, selon le traitement appliqué et la concentration en composés inhibiteurs restants :

- Seul le procédé combiné OI+EI a mené à des résultats identiques au témoin, à un nombre de cellule et une productivité en éthanol maximaux et au taux de cellules stressées/mortes le plus faible.
- Le condensat traité par le procédé combiné EI+Ads, bien que présentant les mêmes teneurs résiduelles en composés inhibiteurs cibles, génère un stress plus important et une productivité légèrement inférieure, ce qui pourrait être dû à la présence d'autres composés neutres non retenus par la résine adsorbante.
- Le condensat traité par EI seul cause un stress modéré aux levures, mais fait fortement chuter leur productivité en éthanol.
- Inversement, le procédé d'OI, appliqué avec deux membranes différentes, conduit à un condensat épuré de composés neutres mais dont la teneur en acides provoque un fort taux de cellules stressées/mortes. Cependant, la productivité en éthanol n'est pas affectée par le perméat d'OI de la membrane BW30 (équivalent à un condensat traité par une unité d'OI à un  $Y$  de  $88\%$ ), alors que le perméat produit avec la membrane ESPA2,

contenant plus de composés inhibiteurs acides, provoque une importante baisse de cette productivité.

Compte-tenu de ces résultats, il semble que le procédé combiné osmose inverse et échange d'ions permette de produire le condensat provoquant le moins d'inhibition de la fermentation. Aussi, dans le chapitre suivant, nous envisagerons l'intégration de l'opération de traitement avec cette combinaison de procédés.



**CHAPITRE 7.  
INTEGRATION INDUSTRIELLE**

---

## Sommaire du chapitre 7

|   |            |
|---|------------|
| <b>7.1. PROPOSITIONS DE FILIERES DE TRAITEMENTS .....</b> | <b>167</b> |
| 7.1.1. DISPOSITIONS PREALABLES.....                       | 167        |
| 7.1.2. DIFFERENTS CAS DE FIGURES.....                     | 167        |
| <b>7.2. UNITE D'OSMOSE INVERSE.....</b>                   | <b>168</b> |
| 7.2.1. PARAMETRES OPERATOIRES.....                        | 168        |
| 7.2.2. DEMARCHE DE DIMENSIONNEMENT .....                  | 168        |
| 7.2.2.1. Design de l'unité d'OI.....                      | 168        |
| 7.2.2.2. Schéma général.....                              | 171        |
| 7.2.2.3. Durée de vie/amortissement.....                  | 171        |
| 7.2.3. PERFORMANCES DU PROCEDE D'OSMOSE INVERSE .....     | 172        |
| 7.2.4. GESTION DES EFFLUENTS D'OI.....                    | 172        |
| 7.2.4.1. Rétentat.....                                    | 172        |
| 7.2.4.2. Effluents de nettoyage.....                      | 173        |
| <b>7.3. UNITE D'ECHANGE D'IONS .....</b>                  | <b>174</b> |
| 7.3.1. PARAMETRES OPERATOIRES.....                        | 174        |
| 7.3.2. DEMARCHE DE DIMENSIONNEMENT .....                  | 174        |
| 7.3.2.1. Design de l'unité d'EI.....                      | 174        |
| 7.3.2.2. Bilan de fonctionnement.....                     | 175        |
| 7.3.2.3. Durée de vie/Amortissement.....                  | 176        |
| 7.3.2.4. Schéma général.....                              | 177        |
| 7.3.3. PERFORMANCES DU PROCEDE .....                      | 178        |
| 7.3.4. GESTION DES EFFLUENTS .....                        | 178        |
| <b>7.4. BILAN DES DIFFERENTES FILIERES PROPOSEES.....</b> | <b>179</b> |
| <b>7.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 7.....</b>                | <b>182</b> |

A partir des résultats expérimentaux obtenus sur les procédés, et en tenant compte des débits et des concentrations à traiter, nous nous proposons de réaliser un premier dimensionnement d'une installation de traitement des condensats et d'en évaluer l'efficacité.

## 7.1. Propositions de filières de traitements

### 7.1.1. Dispositions préalables

Les condensats sont trop chauds en sortie de l'étape d'évaporation (50 à plus de 90°C) pour directement alimenter l'unité d'osmose inverse à cause de la sensibilité des membranes à la température. Il faut donc prévoir d'abaisser leur température, jusqu'à 40°C au moins afin de ne pas dégrader le matériau composite des membranes.

La qualité des condensats est suffisante pour alimenter une unité d'osmose inverse (Cf. Mesure du SDI et de la turbidité en 2.1), mais on a pu constater des "accidents" (2 en 2 mois) se caractérisant par la dégradation de la qualité des condensats (entraînement de vinasses : présence de composés gras issus des anti-mousses). Il est donc nécessaire de prévoir un prétraitement permettant d'arrêter ces composés gras (micro ou ultrafiltration, adsorption sur charbon actif), accompagné d'une mesure de turbidité en ligne qui permet d'être informé sur l'évolution de la qualité du condensat.

### 7.1.2. Différents cas de figures

Le procédé de détoxification le plus efficace semble être la combinaison OI+EI car elle conduit d'après les tests de fermentation à des résultats similaires à ceux d'un milieu non inhibiteur.

Cependant, le procédé d'OI seul permet d'obtenir une productivité d'éthanol correcte, alors même que le perméat n'avait pas été produit dans les conditions les plus favorables (FRV 2, avec boucle de recirculation de rétentat, menant à 69% d'efficacité d'élimination de l'acide acétique) (Cf. 5.2.3.1).

On va donc étudier le procédé combiné OI+EI, en analysant de manière indépendante l'osmose inverse et l'échange d'ions. On pourra ainsi observer dans quelle mesure l'ajout de l'étape d'échange d'ions modifie la performance du procédé.

On se propose d'évaluer l'influence sur le bilan de fonctionnement, de l'augmentation du taux de conversion de l'osmose inverse  $Y$  : plus le taux de conversion est élevé, plus du perméat est produit et peut être recyclé dans l'étape de fermentation. Un taux de conversion élevé permet de réduire l'appoint d'eau de forage dans le milieu de fermentation, mais provoque aussi une augmentation de la concentration du perméat produit.

Le cas 1 correspond à  $Y = 75\%$ , ce qui signifie que 75% du débit de condensat d'alimentation est traité et peut donc être recyclé. 25% du débit d'alimentation se trouve sous forme de rétentat et doit être rejeté.

Le cas 2 correspond à  $Y = 87,5\%$ . Il est plus favorable puisqu'il permet de recycler 87,5% du débit d'alimentation de condensat et donc d'économiser encore plus d'eau de forage en apport pour la fermentation. Dans le cas seulement 12,5% du débit de condensat est rejeté sous forme de rétentat.

On se propose également d'évaluer les conséquences d'une diminution de capacité de la résine sur le fonctionnement de l'unité. En effet, lors des essais de combinaisons de procédés (Cf. 5.2.3.3), on a observé une diminution de 8% de la capacité utile de la résine ( $q_{\text{utile}}$  de 0,75 à 0,69

eq.L<sup>-1</sup>) lorsque le condensat était préalablement traité par OI et que sa concentration en acide acétique notamment, avait été divisée par 3.

On aboutit alors à six cas de figures, dont deux cas (Cas 1 et Cas 2) représentent une unité d'osmose inverse non combinée à une unité d'EI (Cf. Tableau 7-1).

**Tableau 7-1 : Différents cas de figures étudiés en fonction du taux de conversion de l'OI et de la capacité utile de l'EI.**

|   | Cas 1 | Cas 1A | Cas 1B | Cas 2 | Cas 2A | Cas 2B |
|---|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| <b>OI : Y (%)</b>                                 | 75    | 75     | 75     | 87,5  | 87,5   | 87,5   |
| <b>EI : q<sub>utile</sub> (eq.L<sup>-1</sup>)</b> | -     | 0,75   | 0,69   | -     | 0,75   | 0,69   |

L'étude du dimensionnement a été réalisée pour ces différents cas en collaboration avec la société Applexion-Novasep Process, à partir d'un débit de condensat à traiter Q<sub>0</sub> de 100 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, représentatif d'une distillerie moyenne, à une concentration en acide acétique C<sub>0</sub> de 25 meq.L<sup>-1</sup>, soit 1500 ppm.

On a choisi pour simplifier la démarche de dimensionnement de se limiter au suivi de la concentration en acide acétique. Il est d'une part le composé inhibiteur majoritaire (plus de 90% de la concentration en composés inhibiteurs cibles) et d'autre part le moins bien retenu par osmose inverse ; l'efficacité d'élimination des autres acides est toujours supérieure (taux de rétention de l'OI plus élevés).

## 7.2. Unité d'osmose inverse

### 7.2.1. Paramètres opératoires

On envisage une unité d'OI équipée avec la membrane BW30, dont le perméat sera traité ou non par EI.

**Tableau 7-2 : Paramètres opératoires appliqués pour l'unité d'OI selon les cas.**

|   | Cas 1 | Cas 2 |
|---|-------|-------|
| Q <sub>0</sub> (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ) | 100   | 100   |
| Taux de conversion Y                              | 75%   | 87,5% |

### 7.2.2. Démarche de dimensionnement

#### 7.2.2.1. Conception de l'unité d'OI

On procède à un premier dimensionnement en suivant la méthodologie fabricant (Anonyme 2005).

Tout d'abord, il faut choisir le type d'installation. Comme la fraction d'intérêt est le perméat, qui doit être le plus épuré possible, l'unité de traitement sera montée en sérierejet, sans recirculation, c'est-à-dire avec des modules placés en série, dont les tubes collecteurs perméats sont connectés, formant un circuit parfaitement hermétique. L'alimentation du module en aval est le rétentat du module précédent. Etant donné le taux de rétention modéré des composés inhibiteurs, on n'utilisera pas de boucle de recirculation interne du rétentat, car comme on l'a précédemment

montré, la qualité du perméat, et par conséquent l'efficacité du traitement, s'en trouvent diminuées (Cf. 5.2.3.2).

On procède ensuite à la sélection du type d'élément. Les membranes BW30 sont disponibles en modules de différents diamètres (8, 4 ou 2,5 pouces), correspondant à diverses surfaces membranaires (de 37 à 2,7 m<sup>2</sup>). Pour traiter un débit de 100 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, des modules spiralés de diamètre 8 pouces sont adaptés, développant une surface  $S_E$  de 37m<sup>2</sup>.

Le critère de base pour le dimensionnement est la densité de flux moyenne de perméat visée ( $J_P$  moyen). Les valeurs recommandées par le fabricant sont fonction de l'origine et de la qualité particulière des solutions et reposent principalement sur la mesure du SDI<sub>15</sub>. Le condensat présente une très haute qualité, étant issu d'une étape d'évaporation. On a enregistré sur site des valeurs de SDI<sub>15</sub> généralement inférieures à 2, sauf lors de pollutions accidentelles. Selon ce critère, les condensats pourraient être assimilés au groupe "perméat d'OI". Cependant, compte-tenu de leur concentration en composés organiques (DCO de l'ordre de 2 à 3 gO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>), il serait plus sage de les assimiler au groupe "eau de surface", pour lequel la densité de flux moyenne recommandée doit être comprise entre 20 et 29 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. De précédents entretiens avec les fournisseurs nous avaient poussés à choisir une densité de flux de 30 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, que nous avons désignée comme valeur maximale admissible. Aussi est-ce pourquoi nous avons choisi une densité de flux de perméat moyenne  $J_P$  moyen de 25 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> comme critère de dimensionnement.

A partir de ce  $J_P$  moyen et du débit de perméat que l'on souhaite produire, connaissant la surface de membrane de chaque module  $S_E$ , on a accès au nombre de module nécessaire  $N_M$ :

$$N_M = \frac{Y \cdot Q_0}{S_E \cdot J_{P \text{ moyen}}} \quad 7-1$$

On calcule ensuite le nombre de tubes de pression  $N_T$ . Les tubes de pression contiennent les modules placés en série. Ils peuvent contenir généralement de 6 à 8 modules. Afin de limiter les pertes de charges longitudinales, nous avons choisi une configuration à six modules par tube de pression ( $N_{MT} = 6$ ). Connaissant le nombre de modules  $N_M$ , on calcule le nombre de tubes de pression nécessaires  $N_T$ :

$$N_T = \frac{N_M}{N_{MT}} \quad 7-2$$

Le taux de conversion choisi joue sur le nombre d'étages. Les recommandations fabricant indiquent que, pour une installation du type eau saumâtre (cas des membranes BW30), 12 modules placés en série ( $N_{MS} = 12$ ) sont nécessaires pour atteindre un  $Y$  de 75%, et 18 modules ( $N_{MS} = 18$ ) pour un  $Y$  de 87,5%.

Le nombre d'étages de l'installation  $N_E$  est égal à :

$$N_E = \frac{N_{MS}}{N_{MT}} \quad 7-3$$

On définit ensuite le rapport d'étagement  $R_E$  entre le nombre de tubes de l'étage  $u$  et de l'étage  $u+1$ :

$$R_E = \frac{N_T(u)}{N_T(u+1)} \quad 7-4$$

Cet étagement vise à conserver une vitesse tangentielle suffisante sur tous les étages successifs. On pallie la perte du débit d'alimentation (converti en perméat) par une diminution du nombre de tubes de pression au fur et à mesure des étages selon le rapport d'étagement  $R_E$ . On aboutit alors à des installations "fuselées", encore appelées "sapin de Noël" (comme illustré en 1.5.5.2, Figure 1-13). Pour les installations du type eau saumâtre, ce rapport est généralement de 2/1. On le calcule en fonction du taux de conversion choisi  $Y$  et du nombre d'étages correspondant  $N_E$  par la formule :

$$R_E = \left( \frac{1}{1 - Y} \right)^{\frac{1}{N_E}} \quad 7-5$$

Il faut essayer dans la pratique de s'approcher le plus possible de ces valeurs de dimensionnement, ce qui n'est pas toujours facile car les nombres de modules, tubes et étages sont des nombres nécessairement entiers.

Le Tableau 7-3 présente les résultats du dimensionnement global obtenus selon les deux cas considérés

**Tableau 7-3 : Conception de l'unité d'osmose inverse selon les cas**

|   | <b>Cas 1</b>        | <b>Cas 2</b>        |
|---|---------------------|---------------------|
| $Q_A$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )          | 100                 | 100                 |
| Taux de conversion $Y$                            | 75%                 | 87,5%               |
| $Q_P$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )          | 75                  | 87,5                |
| Surface d'un module $S_E$ (m <sup>2</sup> )       | 37                  | 37                  |
| $J_P$ moyen (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ) | 25                  | 25                  |
| Nombre de modules $N_M$                           | 84                  | 96                  |
| Nombre de modules par tube $N_{MT}$               | 6                   | 6                   |
| Nombre de tubes $N_T$                             | 14                  | 16                  |
| Nombre de modules en série $N_{MS}$               | 12                  | 18                  |
| Nombre d'étages $N_E$                             | 2                   | 3                   |
| Rapport d'étagement $R_E$                         | 2/1                 | 4/2/1               |
| Étagement en pratique                             | $N_T$ (étage 1) = 9 | $N_T$ (étage 1) = 9 |
|   | $N_T$ (étage 2) = 5 | $N_T$ (étage 2) = 5 |
|   |                     | $N_T$ (étage 3) = 2 |

L'augmentation du taux de conversion, qui influe sur le débit de perméat produit, va nécessiter un nombre de modules plus important pour un même  $J_P$  moyen choisi. Le nombre de modules en série augmente également selon le taux de conversion : 12 sont nécessaires pour atteindre un  $Y$  de 75%, et 18 pour  $Y = 87,5\%$ . Puisqu'il a été décidé d'utiliser des tubes de pression contenant 6 modules, cela correspond à l'ajout d'un étage pour passer de  $Y = 75$  à  $87,5\%$ . Le taux de conversion choisi a donc un impact direct sur la taille de l'installation et le nombre de modules utilisés. Le coût de l'installation en sera également modifié.

Cependant ces données sont indiquées par le fabricant dans une application eau saumâtre; il n'est pas improbable, dans le cadre du traitement des condensats peu minéralisés, si le taux de conversion de chaque module est plus élevé que dans une application eau saumâtre, que le

nombre de modules en série nécessaire soit inférieur pour atteindre un même taux de conversion global.

Enfin on peut voir que pour des rapports d'étagement théoriques de 2/1 et 4/2/1, l'étagement en pratique est légèrement différent afin de respecter le nombre de modules totaux. Cependant on essaie de se rapprocher au plus de ce rapport théorique.

### 7.2.2.2. Schéma général

Le schéma général de l'installation est présenté pour le Cas 2, qui comprend 3 étages (Cf. Figure 7-1). L'installation correspondant au Cas 1 ne comprendrait que les 2 premiers étages.

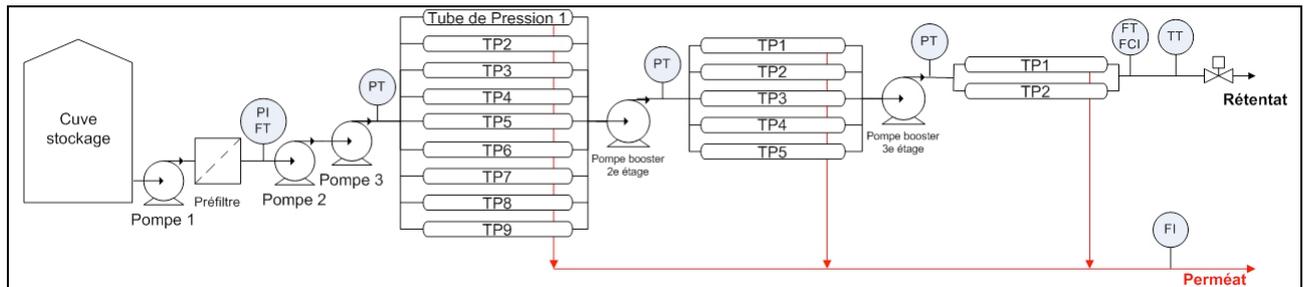


Figure 7-1 : Schéma de l'unité d'OI pour un taux de conversion Y de 87,5% (Cas 2)

Les condensats alimentent la cuve de stockage puis l'unité d'OI grâce à trois pompes en série permettant d'atteindre la P<sub>tm</sub> nécessaire en alimentation du 1<sup>er</sup> étage de l'installation. En sortie du 1<sup>er</sup> étage, le rétentat est repris par la pompe "booster" 2<sup>e</sup> étage, qui va pallier la perte de charge longitudinale du 1<sup>er</sup> étage. De même, une pompe placée en amont du 3<sup>e</sup> étage, va fournir au rétentat la perte de charge perdue dans le 2<sup>nd</sup> étage. A l'issue de chaque étage les perméats sont recueillis et collectés dans un circuit perméat commun. Une seule vanne placée en sortie du circuit rétentat régule le taux de conversion global, en fonction des valeurs de débit de perméat et de rétentat produits.

### 7.2.2.3. Durée de vie/amortissement

Indépendamment du nombre d'étages et de modules de l'unité, les membranes ont une durée de vie limitée à 2 ans. Plus le nombre de modules et la surface membranaire seront importants, plus la consommation journalière de membrane augmentera.

On calcule la surface de membrane consommée par jour  $S_{mb \text{ conso}}$  journalière (en  $m^2.j^{-1}$ ) en fonction du nombre de modules, de leur surface membranaire et de la durée de vie des membranes.

Tableau 7-4 : Durée de vie des membranes de l'unité d'osmose inverse selon les cas.

|   | Cas 1 | Cas 2 |
|---|-------|-------|
| Surface d'un module $S_E$ ( $m^2$ )                 | 37    | 37    |
| Nombre de modules $N_M$                             | 84    | 96    |
| $S_{mb \text{ totale}}$ ( $m^2$ )                   | 3108  | 3552  |
| $S_{mb \text{ conso}}$ journalière ( $m^2.j^{-1}$ ) | 4,26  | 4,87  |

L'augmentation du taux de conversion de 75 à 87,5 % entraîne une augmentation de la consommation de surface membranaire de près de 14%. Afin de diminuer les coûts de remplacement des modules, il serait donc plus intéressant de travailler avec un taux de conversion de 75%.

### 7.2.3. Performances du procédé d'osmose inverse

Les performances du procédé d'OI sont obtenues à partir du calcul prévisionnel de la concentration du perméat, réalisé selon la simulation en 3.2.

Le dimensionnement de l'unité nous a imposé une densité de flux moyenne,  $J_p$  moyen, pour l'installation. A cette valeur correspond une pression transmembranaire moyenne de l'installation et un taux de rétention  $Tr$ . Grâce aux précédents essais sur pilote (Cf. 3.1), on estime que la  $P_{tm}$  conduisant à un  $J_p$  moyen de  $25 \text{ L h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  est comprise entre 23 et 24 bar. A ces valeurs de  $P_{tm}$ , le taux de rétention de l'Aa est stable et de l'ordre de 85%. On a donc utilisé un  $Tr$  en Aa de 85% pour simuler la concentration en Aa du perméat.

Les calculs réalisés à partir d'un condensat initial à  $25 \text{ meq.L}^{-1}$  d'Aa mènent respectivement à une concentration du perméat de 6,2 et  $7,5 \text{ meq.L}^{-1}$  pour des taux de conversion de 75 et 87,5 %. De ce fait, l'efficacité du traitement par OI diminue de 75 à 70% lorsque le taux de conversion augmente.

On peut s'interroger sur l'intérêt d'augmenter le taux de conversion, puisqu'il provoque une dégradation du perméat produit, ce qui aura des conséquences sur la fermentation si l'on envisage uniquement l'OI comme seul procédé de traitement, ou même si l'on souhaite combiner le traitement à une étape d'échange d'ions.

Tableau 7-5 : Performances de l'unité d'osmose inverse selon les cas.

|  | Cas 1 (Y=75%) | Cas 2 (Y=87,5%) |
|--|---------------|-----------------|
| $Q_0 \text{ (m}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ | 100           | 100             |
| $C_0 \text{ (meq.L}^{-1}\text{)}$              | 25            | 25              |
| $Q_p \text{ (m}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ | 75            | 87,5            |
| $C_p \text{ (meq.L}^{-1}\text{)}$              | 6,19          | 7,53            |
| <b>Efficacité OI (%)</b>                       | <b>75,2 %</b> | <b>69,9 %</b>   |

### 7.2.4. Gestion des effluents d'OI

Les effluents de l'unité d'osmose inverse sont de deux types: le rétentat et les effluents de nettoyage.

#### 7.2.4.1. Rétentat

La quantité de rétentat produit est directement proportionnelle au taux de conversion Y appliqué : plus il est élevé, plus le débit de rétentat est faible. Il représente de  $12,5$  à  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  selon les cas, soit un huitième à un quart du débit du condensat traité. De plus, la concentration du rétentat varie selon le Y appliqué : la simulation prévoit dans le Cas 1, un débit de rétentat de  $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'une concentration en Aa de  $81 \text{ meq.L}^{-1}$ , soit près de  $4800 \text{ mg.L}^{-1}$  et dans le Cas 2, un débit de  $12,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  à une concentration de  $147 \text{ meq.L}^{-1}$  soit  $8800 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Selon les possibilités envisagées pour des rétentats, il sera plus intéressant de privilégier le premier ou second cas. On peut envisager de traiter le rétentat en lagunage, ce qui est actuellement le cas des condensats au sein des distilleries. On diminue alors de 75 à 87,5 % le débit habituellement traité par rapport au lagunage direct des condensats. On peut également envisager le rejet en station d'épuration, s'il elle existe, ou encore un traitement biologique. Les rétentats sont acides et contiennent une forte teneur en Aa, ils peuvent donc être méthanisés à condition que les acides formique et butanoïque restants n'inhibent pas le processus de méthanisation.

**Tableau 7-6 : Caractéristiques des rétentats selon les cas.**

|  | Cas 1 (Y=75%) | Cas 2 (Y=87,5%) |
|--|---------------|-----------------|
| $Q_0$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ) | 100           | 100             |
| $Q_R$ (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ) | 25            | 12,5            |
| $C_R$ (meq.L <sup>-1</sup> )             | 81,4          | 147,3           |

#### 7.2.4.2. Effluents de nettoyage

On estime la fréquence du nettoyage à un nettoyage hebdomadaire. Cette fréquence représente une valeur estimée, car faute d'essais à long terme, on n'a pu apprécier la perte de flux au cours du temps. La fréquence appliquée pourra donc être plus ou moins élevée, mais elle est présentée ici à une fréquence hebdomadaire pour les deux cas.

Le nettoyage standard appliqué pour les installations agro-alimentaires comprend un nettoyage acide, suivi d'un nettoyage basique, encadrés par des étapes de rinçage. Les solutions de nettoyage acide et basique sont préparées à partir de masses  $M_{\text{réactif ac}}$  et  $M_{\text{réactif bas}}$  de réactifs acide et basique dilués par de l'eau (eau de forage, eau déminéralisée). Le volume d'eau nécessaire pour cette préparation est fonction de la taille de l'installation et de son volume mort. On présentera les résultats obtenus avec cette procédure de nettoyage standardisée.

Le volume d'eau consommé ( $V_{\text{eau conso}}$ ) pour la préparation des solutions de nettoyage a été évalué à 56 m<sup>3</sup> pour le Cas 1 et à 70 m<sup>3</sup> pour le Cas 2. Cela représente la somme des effluents produits lors de la phase acide ( $V_{\text{effluent ac}}$ ) et basique ( $V_{\text{effluent bas}}$ ). Les consommations d'eau, de réactifs et le volume des effluents produits sont plus importants à Y élevé (Cf. Tableau 7-7).

**Tableau 7-7 : Caractéristiques des effluents de nettoyage de l'unité d'OI selon les cas.**

|   | Cas 1     | Cas 2 |
|---|-----------|-------|
| Fréquence                                   | 1/semaine |       |
| $V_{\text{eau conso}}$ (m <sup>3</sup> )    | 56        | 70    |
| $V_{\text{effluent ac}}$ (m <sup>3</sup> )  | 28        | 35    |
| $M_{\text{réactif ac}}$ (kg)                | 24,2      | 30,3  |
| $V_{\text{effluent bas}}$ (m <sup>3</sup> ) | 28        | 35    |
| $M_{\text{réactif bas}}$ (kg)               | 86,4      | 108,0 |

## 7.3. Unité d'échange d'ions

### 7.3.1. Paramètres opératoires

On envisage une unité d'échange d'ions utilisant la résine FPA51, en complément du traitement par OI. Selon le taux de conversion appliqué à l'OI (Cas 1 ou 2), l'unité d'EI traitera 75 ou 87,5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> (Cf. 4.1.2.3). On a observé que la capacité utile  $q_{\text{utile}}$  de la résine variait d'environ 8% selon la charge en entrée, diminuant de 0,75 à 0,69 eq.L<sup>-1</sup> lorsqu'on traitait des perméats d'OI (Cf. 5.2.3.3). Pour cette raison nous avons choisi d'étudier les conséquences de cette variation sur le dimensionnement de l'unité.

On étudiera donc quatre cas de figures (Cf. Tableau 7-8).

Tableau 7-8 : Paramètres opératoires appliqués pour l'unité d'EI selon les cas.

|   | Cas 1A | Cas 1B | Cas 2A | Cas 2B |
|---|--------|--------|--------|--------|
| OI : Y (%)                                    | 75     | 75     | 87,5   | 87,5   |
| EI : $q_{\text{utile}}$ (eq.L <sup>-1</sup> ) | 0,75   | 0,69   | 0,75   | 0,69   |

### 7.3.2. Démarche de dimensionnement

#### 7.3.2.1. Design de l'unité d'EI

On envisage l'unité d'EI sous forme d'un carrousel de 3 colonnes dont le principe est illustré en Figure 7-2, afin de passer d'un fonctionnement cyclique à un fonctionnement continu.

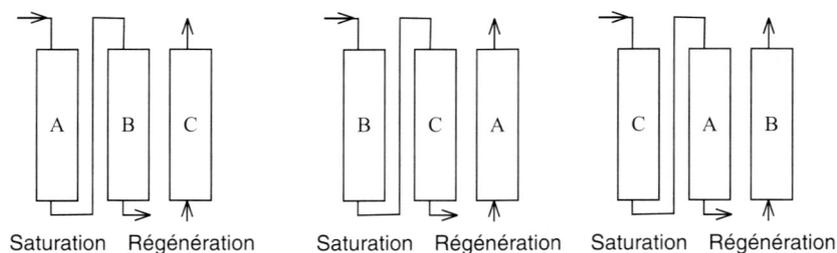


Figure 7-2 : Principe du fonctionnement d'un carrousel de 3 colonnes

Parmi les trois colonnes A, B et C, deux sont en phase de production (A en saturation, B en polissage) pendant que C est en régénération/rinçage. A la fin de la phase de saturation de la colonne A, elle passe en régénération, B en saturation et C en polissage. La durée du polissage et de la régénération sont imposées par durée de la phase de saturation.

Le volume de chaque colonne est imposé par le débit défini pour l'opération d'échange d'ions  $Q_{\text{EI}}$  égal à 10 BV.h<sup>-1</sup> et par le débit à traiter par EI, qui dans le cas de la combinaison de procédés correspond au débit de perméat  $Q_{\text{P}}$  de l'OI en amont. Le volume d'une colonne (en m<sup>3</sup>) est égal à :

$$V_{\text{R colonne}} = \frac{Q_{\text{P}}}{Q_{\text{EI}}} \quad 7-6$$

Le volume de résine total ( $V_{\text{R total}}$ ) est égal au nombre de colonnes multiplié par leur volume de résine ( $V_{\text{R colonne}}$ ).

Les résultats de cette étape de dimensionnement montrent un volume de résine plus important dans les cas 2A/2B à cause de l'augmentation du débit à traiter (Cf. Tableau 7-9).

**Tableau 7-9 : Design de l'unité d'EI selon les cas.**

|   | Cas 1A/1B | Cas 2A/2B |
|---|-----------|-----------|
| $Q_P$ ( $m^3 \cdot h^{-1}$ )              | 75        | 87,5      |
| $Q_{EI}$ ( $BV \cdot h^{-1}$ )            | 10        | 10        |
| $1BV = V_{R \text{ colonne}}$ ( $m_R^3$ ) | 7,5       | 8,75      |
| Nombre de colonnes                        | 3         | 3         |
| $V_{R \text{ totale}}$ ( $m_R^3$ )        | 22,5      | 26,25     |

### 7.3.2.2. Bilan de fonctionnement

On raisonne en établissant un bilan des différentes phases. Cette étape et la résine FPA51 ont surtout pour but de retenir les acides carboxyliques. L'acide acétique est le composé majoritaire des condensats, représentant près de 85% des composés acides cibles. Le profil des teneurs relatives en acides est modifié par l'OI. A cause du taux de rétention de l'Aa très inférieur à ceux des autres acides cibles, sa prédominance dans le perméat d'OI est encore plus marquée. C'est pourquoi on a effectué les calculs de dimensionnement de l'EI uniquement à partir de ce soluté, malgré la faible erreur que cela induit.

#### Phase de saturation

On commence par évaluer la charge horaire à traiter par EI (en  $eq \cdot h^{-1}$ ) : elle correspond dans ce cas au débit de perméat produit multiplié par sa concentration en acide acétique.

$$\text{Charge horaire} = Q_P C_P \quad 7-7$$

On calcule ensuite le volume de résine saturée à l'heure  $V_{R \text{ saturée horaire}}$  (en  $m_R^3 \cdot h^{-1}$ ), en fonction de la capacité utile de la résine  $q_{\text{utile}}$  :

$$V_{R \text{ saturée horaire}} = \frac{\text{Charge horaire}}{q_{\text{utile}}} \quad 7-8$$

On en déduit la durée de la phase de saturation  $t_{\text{sat}}$  (en h) :

$$t_{\text{sat}} = \frac{V_{R \text{ colonne}}}{V_{R \text{ saturée horaire}}} \quad 7-9$$

#### Phase de régénération

On calcule le niveau de régénération (Niveau Régé, en  $eq \cdot L_R^{-1}$ ) appliqué lors de la régénération effectuée après la phase de saturation, stoppée à la capacité utile, en fonction du taux de régénération choisi (Tx Régé, en %) :

$$\text{Niveau Régé} = \text{Tx Régé} \cdot q_{\text{utile}} \quad 7-10$$

Le taux de régénération optimisé était de 125% (Cf. 4.1.5.5).

On en déduit ensuite la quantité de régénérant horaire nécessaire (Qté Régé horaire, en eq.h<sup>1</sup>), en fonction du volume de résine saturé par heure et du niveau de régénération à appliquer:

$$\text{Qté Régé horaire} = V_{R \text{ saturée}} \text{ horaire} \cdot \text{Niveau Régé} \quad 7-11$$

Voici les résultats du bilan de fonctionnement selon les quatre cas considérés (Cf. Tableau 7-10).

**Tableau 7-10 : Paramètres de l'unité d'échange d'ions selon les cas.**

|                     |  | Cas 1A | Cas 1B | Cas 2A | Cas 2B |
|---------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| <b>Alimentation</b> | Q <sub>P</sub> (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )                              | 75     | 75     | 87,5   | 87,5   |
|                     | C <sub>P</sub> (meq.L <sup>-1</sup> )  | 6,19   | 6,19   | 7,53   | 7,53   |
| <b>Saturation</b>   | q <sub>utile</sub> (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> )                          | 0,75   | 0,69   | 0,75   | 0,69   |
|                     | Charge horaire (eq.h <sup>-1</sup> )   | 464,25 | 464,25 | 658,88 | 658,88 |
|                     | V <sub>R saturée</sub> horaire (m <sub>R</sub> <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ) | 0,619  | 0,673  | 0,879  | 0,955  |
|                     | Durée saturation (h)   | 12,12  | 11,15  | 9,96   | 9,16   |
| <b>Régénération</b> | Tx Régé  | 125%   | 125%   | 125%   | 125%   |
|                     | Niveau Régé (eq.L <sub>R</sub> <sup>-1</sup> )                                 | 0,9375 | 0,8625 | 0,9375 | 0,8625 |
|                     | Qté Régé horaire (eq.h <sup>-1</sup> )   | 580,31 | 580,31 | 823,59 | 823,59 |

La charge horaire étant proportionnelle au débit et à la concentration du perméat provenant de l'unité de l'OI, elle est bien plus faible dans les cas 1A et 1B. La quantité de régénérant horaire utilisé est directement liée à la charge horaire.

L'augmentation de volume de résine saturée est identique à la perte de capacité utile entre les cas A et B, soit 8%.

Aussi pour diminuer au maximum la quantité de résine saturée et de régénérant, il faudrait travailler à faible charge et avec une capacité utile élevée (soit Cas 1A). Cependant la capacité utile n'est pas un paramètre sur lequel on peut jouer puisqu'elle est fonction de la concentration d'alimentation de l'EI et de l'isotherme de la résine FPA51.

### 7.3.2.3. Durée de vie/Amortissement

La résine n'est garantie que pour un nombre maximal de cycles (N<sub>Cycle max</sub>), dans notre cas limité à 500, au-delà duquel elle doit être remplacée.

La durée d'un cycle t<sub>Cycle</sub> est égale au nombre de colonne multiplié par la durée de la phase de saturation (t<sub>sat</sub>, en h).

Le nombre de cycles journalier (N<sub>Cycle journalier</sub>, en j<sup>1</sup>) se calcule par :

$$N_{\text{Cycle journalier}} = \frac{24}{t_{\text{Cycle}}} \quad 7-12$$

Le nombre de jour de travail maximal pour les trois colonnes (N<sub>jour max</sub>) correspondant au nombre de cycles maximal est :

$$N_{\text{jour max}} = \frac{N_{\text{Cycle max}}}{N_{\text{Cycle journalier}}} \quad 7-13$$

On peut alors évaluer la consommation de résine journalière ( $V_{R \text{ conso}} \text{ journalière}$ , en  $\text{mR}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ ) :

$$V_{R \text{ conso}} \text{ journalière} = \frac{V_{R \text{ totale}}}{N_{\text{Cycle}} \text{ max}} \quad 7-14$$

Les résultats (Cf. Tableau 7-11) montrent que la durée du cycle diminue avec la capacité utile, ce qui provoque, pour une même charge horaire (passage des cas A à B), une diminution du nombre de jours de travail. L'augmentation de la charge horaire (passage des cas 1 à 2) mène aux mêmes conséquences. Plus le nombre de jours de travail est faible, plus la consommation de résine journalière augmente.

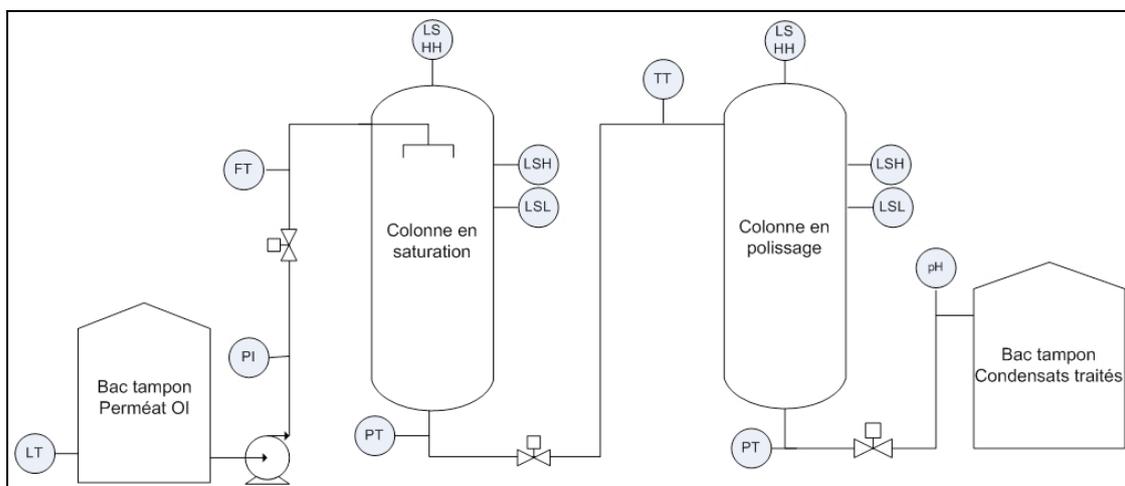
Aussi afin de diminuer la consommation de résine journalière et les coûts de remplacement, on a tout intérêt à travailler dans le cas 1A, c'est-à-dire, avec la plus faible charge en entrée et une capacité élevée.

**Tableau 7-11 : Durée de vie de la résine de l'unité d'échange d'ions selon les cas**

|  | Cas 1A | Cas 1B | Cas 1A | Cas 2B |
|--|--------|--------|--------|--------|
| $t_{\text{Cycle}} \text{ (h)}$   | 36,35  | 33,44  | 29,88  | 27,49  |
| $N_{\text{Cycle}} \text{ journalier (j}^{-1}\text{)}$                      | 0,66   | 0,72   | 0,80   | 0,87   |
| $N_{\text{jour}} \text{ max}$  | 757    | 697    | 623    | 573    |
| $V_{R \text{ totale}} \text{ (m}^3\text{)}$                                | 22,5   | 22,5   | 26,25  | 26,25  |
| $V_{R \text{ conso}} \text{ journalière (L}_R \cdot \text{j}^{-1}\text{)}$ | 29,7   | 32,3   | 42,2   | 45,8   |

### 7.3.2.4. Schéma général

Le schéma de l'installation en production est illustré en Figure 7-3. Le perméat d'osmose inverse est stocké dans un bac tampon, avec une sécurité niveau bas (LT), relié à une pompe centrifuge qui alimente les deux colonnes placées en série. Un débitmètre FT contrôle l'ouverture de la vanne en amont afin que les colonnes soient alimentées par le bon débit. Chaque colonne est équipée de sonde niveau bas (LSL), niveau haut (LSH) et niveau très haut (LSHH). Un pH-mètre en sortie des deux colonnes permet de suivre l'évolution de la saturation, avec un critère d'arrêt à pH 5. Les condensats traités sont recueillis dans un bac tampon, selon leur utilisation.



**Figure 7-3 : Schéma de l'unité d'échange d'ions - Travail en phase de production**

En phase de régénération (Cf. Figure 7-4), la colonne est régénérée à contre-courant avec une base. La résine régénérée est rincée à l'eau. Pour économiser l'eau, les dernières eaux de rinçage sont stockées pour préparer la solution de régénération suivante. Ces effluents ne constituent donc pas un rejet. Des arrivées d'air et de mise à l'atmosphère permettent de procéder à des soulèvements de résines si nécessaire.

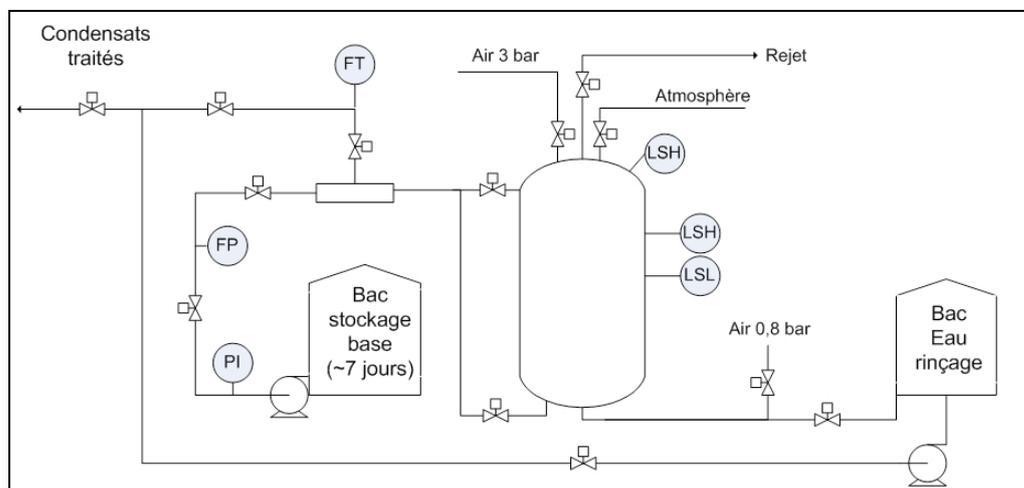


Figure 7-4 : Schéma de l'unité d'échange d'ions - Travail en phase de régénération

### 7.3.3. Performances du procédé

L'étape d'EI placée en série de l'OI permet une désacidification totale du condensat à traiter, si elle est stoppée au critère d'arrêt pH 5. On a déterminé précédemment que le procédé d'EI permet d'aboutir à une efficacité de rétention de l'Aa de 99,9 % et ceci dans tous les cas. Seul sera modifié le débit traité et la durée de vie de la résine, comme vu précédemment.

Tableau 7-12 : Performances de du procédé d'osmose inverse, seul ou combiné à l'échange d'ions, selon les cas.

|  |                                     | Cas 1A/1B         | Cas 2A/2B         |
|--|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Condensat initial</b>                               | $Q_0$ ( $m^3.h^{-1}$ )              | 100               | 100               |
|  | $C_0$ (meq.L <sup>-1</sup> )        | 25                | 25                |
| <b>Osmose Inverse</b>                                  | $Q_p$ ( $m^3.h^{-1}$ )              | 75                | 87,5              |
|  | $C_p$ (meq.L <sup>-1</sup> )        | 6,19              | 7,53              |
|  | Efficacité OI (%)                   | 75,2 %            | 69,9 %            |
| <b>Echange d'ions</b>                                  | $Q_{traité}$ ( $m^3.h^{-1}$ )       | 75                | 87,5              |
|  | $C_{traité}$ (meq.L <sup>-1</sup> ) | <0,03             | <0,03             |
|  | Efficacité EI (%)                   | >99,5 %           | >99,6 %           |
| <b>Efficacité globale du procédé combiné OI+EI (%)</b> |                                     | <b>&gt;99,9 %</b> | <b>&gt;99,9 %</b> |

### 7.3.4. Gestion des effluents

Les effluents du procédé d'EI vont être constitués des solutions de régénération basique et des solutions de rinçage (Cf. Tableau 7-13).

La régénération, si elle est appliquée selon les conditions opératoires optimales définies précédemment, conduit à un volume d'effluents de 2,67 BV (Cf. 4.1.5.3). On peut estimer sa concentration en sel d'acétate (carboxylate) dans l'effluent de régénération  $C_{Aa,Régé}$  (en  $\text{meq.L}^{-1}$ ), telle que :

$$C_{Aa,Régé} = \frac{q_{\text{utile}}}{V_{\text{Régé}}} \quad 7-15$$

Avec  $V_{\text{Régé}}$  : le volume d'effluent de régénération exprimé en BV.

De plus, par l'ajustement de la méthode de régénération, l'effluent de régénération a un pH proche de la neutralité.

Un volume équivalent à 1 BV d'eau est ensuite appliqué comme rinçage lent pour éluer le réactif basique de régénération restant, et qui de ce fait présente un pH de l'ordre de 13.

Enfin, un rinçage rapide d'un volume de 3 BV d'eau est appliqué. Afin de minimiser la consommation d'eau au minimum, on envisage de ne pas rejeter l'eau ayant servi au rinçage rapide. Elle sera stockée et servira à la préparation de la solution de régénération basique et de rinçage lent suivants, sous réserve d'un apport de 0,67 BV d'eau.

Ainsi, le volume consommé correspond à 3,67 BV et le volume rejeté également 3,67 BV.

**Tableau 7-13 : Effluents issus de l'unité d'échange d'ions**

| Solution             | Volume (BV) | Caractéristiques  |
|----------------------|-------------|---|
| Régénération basique | 2,67        | $\text{pH} \sim 7 - C_{Aa,Régé} : 260-280 \text{ meq.L}^{-1}$ |
| Rinçage lent         | 1           | $\text{pH} \sim 13$   |
| Rinçage rapide       | 3           | $\text{pH} 6-7$   |
| Apport               | 0,67        | -   |

Les volumes d'eau consommée, ainsi que d'effluents de nettoyage et de rinçage produits étant exprimés en BV, ils sont d'autant plus importants que le volume de résine mis en œuvre est grand, lui-même proportionnel au taux de conversion de l'unité d'OI précédente (passage des Cas 1 à 2, Cf. Tableau 7-14). De plus la fréquence de régénération étant plus élevée lorsque la capacité utile de la résine diminue, plus d'effluents seront produits et d'eau consommée dans les Cas B.

**Tableau 7-14 : Volume des effluents de régénération de l'unité d'échange d'ions selon les cas.**

|   | Cas 1A | Cas 1B | Cas 2A | Cas 2B |
|---|--------|--------|--------|--------|
| $V_{R \text{ saturée}} \text{ journalière } (\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1})$ | 14,9   | 16,2   | 21,1   | 22,9   |
| $V_{\text{eau}} \text{ consommé } (\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1})$           | 54,5   | 59,3   | 112,6  | 122,4  |
| $V_{\text{effluents}} (\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1})$                       | 54,5   | 59,3   | 112,6  | 122,4  |

On peut se poser la question du devenir de ces effluents (effluents de régénération et effluent de rinçage lent) et l'intérêt de les traiter différemment. En effet, l'effluent de régénération est proche de la neutralité et riche en sels de carboxylates, alors que l'effluent de rinçage lent est basique à cause de l'excès de réactif de régénération précédemment utilisé et contient très peu de sels de carboxylates.

On peut envisager un recyclage de ces effluents au sein de la distillerie, dans les vinasses légères avant concentration. Une étude a été menée à AgroParisTech pour étudier l'influence du pH des vinasses légères avant évaporation sur la teneur en composés acides des condensats produits (Content 2008). En effet, les vinasses légères, à 8% de matières sèches (MS) forment un milieu tampon à pH 4,2, conséquence du mélange d'acides carboxyliques (dont acides inhibiteurs) qu'elles contiennent. Après l'étape d'évaporation elles sont concentrées à 56 % de MS. On a vérifié l'influence du pH des vinasses légères avant évaporation sur la teneur en acides inhibiteurs des condensats produits. Les vinasses légères dont le pH avait été ajusté à pH 10 par ajout d'une base forte menaient, après évaporation, à des condensats dépourvus d'acides inhibiteurs. Cependant une telle opération nécessitait un ajout de base forte de 150 eq.L<sup>-1</sup> de vinasses légères avant évaporation, ce qui n'en faisait pas une solution viable à l'échelle industrielle.

Compte-tenu de ces résultats, on peut envisager d'utiliser le pouvoir tampon des vinasses légères pour y recycler des effluents de régénération basique ou de rinçage (Rodrigues de Jesus 2009). Cette étude a montré que l'effluent de régénération basique produit avec une régénération ajustée ne comporte pas assez de réactif basique en excès pour avoir une influence sur le pH de la vinasse légère lors du recyclage, et que de plus il entraînait une dégradation de la qualité des condensats issus de cette vinasse, enrichis en acides inhibiteurs. Par contre, l'effluent de rinçage basique, bien que ne modifiant pas le pH des vinasses légères avant évaporation, ne dégradait pas la qualité des condensats.

C'est pourquoi on peut envisager comme issue possible des effluents de rinçage lent, un recyclage dans la vinasse légère avant évaporation. Cependant on peut s'interroger sur la capacité de l'unité de concentration (déjà établie et dimensionnée pour évaporer un certain débit d'eau) à intégrer ces nouveaux effluents très dilués.

Une autre voie de valorisation des effluents de régénération basique pourrait être l'électrodialyse. Il est possible de produire une base pure (qui serait le réactif basique servant à la régénération) à partir des sels de carboxylates contenus dans les effluents de régénération grâce à une électrodialyse bipolaire à deux compartiments. L'unité d'échange d'ions produirait son réactif à partir de ses effluents, moyennant la consommation d'électricité. On s'affranchirait alors d'un inconvénient majeur du procédé d'échange d'ions.

## 7.4. Bilan des différentes filières proposées

Pour comparer les six cas de figures présentés ci-dessus, on exprime les résultats par rapport au volume de condensat traité, tel qu'issu de l'unité de traitement et destiné au recyclage.

### **OI - Influence du taux de conversion**

La principale différence de l'OI selon les cas considérés est le volume de rétentat produit. En effet dans le Cas 1 (Y 75%) 333 L de rétentat sont produits pour 1 m<sup>3</sup> de condensats traités, soit un tiers du volume de condensat traité. Or le rétentat forme la majeure partie du volume des effluents produits lors du procédé d'OI (337 L.m<sup>-3</sup>).

L'augmentation du taux de conversion à 87,5% (Cas 2) permet de réduire le volume d'effluents de 56% par rapport au Cas 1, avec 143 L de rétentat produit par m<sup>3</sup> de condensat traités, soit 1/8 du volume du condensat traité. Cependant la consommation de réactif de nettoyage et le volume d'effluents de nettoyage sont légèrement plus élevés dans le Cas 2 par rapport au Cas 1. De plus, l'efficacité diminue de 75 à 70% dans le Cas 2.

Tableau 7-15 : Bilan des consommations et des rejets d'OI et d'EI selon les cas.

|  | Cas 1         | Cas 1A            | Cas 1B            | Cas 2         | Cas 2A            | Cas 2B            |
|--|---------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| $Q_{\text{traité}} (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$   | 75            | 75                | 75                | 87,5          | 87,5              | 87,5              |
| $C_{\text{traité Aa}} (\text{meq} \cdot \text{L}^{-1})$  | 6,19          | <0,03             | <0,03             | 7,53          | <0,03             | <0,03             |
| <b>Efficacité globale (%)</b>  | <b>75,2 %</b> | <b>&gt;99,5 %</b> | <b>&gt;99,5 %</b> | <b>69,9 %</b> | <b>&gt;99,6 %</b> | <b>&gt;99,6 %</b> |
| <b>OI</b>  |               |                   |                   |               |                   |                   |
| $S_{\text{mb conso}} (\text{cm}^2 \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                        |               | 23,7              |                   |               | 20,3              |                   |
| $V_{\text{eau conso}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                          |               | 4,4               |                   |               | 4,8               |                   |
| $M_{\text{réactif ac}} (\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                         |               | 1,92              |                   |               | 2,06              |                   |
| $M_{\text{réactif bas}} (\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                        |               | 6,9               |                   |               | 7,3               |                   |
| $V_{\text{Rét}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                                |               | 333,3             |                   |               | 142,9             |                   |
| $V_{\text{effluent ac}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                        |               | 2,2               |                   |               | 2,4               |                   |
| $V_{\text{effluent bas}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                       |               | 2,2               |                   |               | 2,4               |                   |
| <b>EI</b>  |               |                   |                   |               |                   |                   |
| $V_{\text{R saturée}} (\text{L}_R \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                        | -             | 8,25              | 8,97              | -             | 10,04             | 10,91             |
| $V_{\text{R conso}} (\text{L}_R \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                          | -             | 0,017             | 0,018             | -             | 0,020             | 0,022             |
| $V_{\text{eau conso}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                          | -             | 30,3              | 32,9              | -             | 53,6              | 58,3              |
| Qté régé (eq. $\text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}}$ )  | -             | 7,74              | 7,74              | -             | 9,41              | 9,41              |
| $V_{\text{effluent}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})$                           | -             | 30,3              | 32,9              | -             | 53,6              | 58,3              |
| <b><math>V_{\text{eau conso totale}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})</math></b> | <b>4,4</b>    | <b>34,7</b>       | <b>37,4</b>       | <b>4,8</b>    | <b>58,4</b>       | <b>63,0</b>       |
| <b><math>V_{\text{effluent total}} (\text{L} \cdot \text{m}^{-3} \text{cond}_{\text{traité}})</math></b>   | <b>337,8</b>  | <b>368,1</b>      | <b>370,7</b>      | <b>147,7</b>  | <b>201,2</b>      | <b>205,9</b>      |

### EI-Diminution capacité utile

Les inconvénients de la diminution de  $q_{\text{utile}}$  (passage des cas A à B) qui provoque l'augmentation de la fréquence de régénération, sont multiples: augmentation des volumes de résine consommée ainsi que des volumes d'eau de rinçage et d'effluents de régénération, pour un même volume de condensat traité. Cependant la quantité de réactif consommée reste identique, malgré la perte de capacité utile.

### Intérêt de la combinaison OI-EI

Le paramètre influençant le plus la combinaison de l'EI à OI est la charge à traiter, liée à la concentration et au débit de perméat produit. De ce fait, lorsque l'OI est menée à un taux de conversion de 87,5%, toutes les consommations de l'EI augmentent.

Concernant la consommation d'eau globale, l'ajout de l'EI à l'OI provoque une hausse de 90% de la consommation. Cependant, du point de vue des effluents rejetés, l'ajout de l'étape d'EI ne mène qu'à une augmentation de 10 à 25% du volume produit par  $\text{m}^3$  de condensats traités. En effet, ce sont toujours les rétentats d'OI qui constituent la majeure partie des rejets (75-90% des effluents).

Si l'on se base sur l'efficacité du traitement, le gain d'un procédé combiné d'OI et d'EI est net puisqu'on atteint 99,9% d'efficacité d'élimination pour l'acide acétique, alors que l'OI seule permet une élimination de 70 à 75%.

Jusqu'ici, lors du dimensionnement de l'unité d'OI, ou de la combinaison avec l'EI, travailler avec un taux de conversion  $Y$  moins élevé (Cas 1) était la condition la plus favorable afin de minimiser les consommations et rejets ainsi que le coût des installations. Cependant, ramené au  $\text{m}^3$  de condensat traité, la consommation d'eau et de réactifs de nettoyage reste inférieure, mais

le volume d'effluents est bien plus important avec un taux de conversion de 75% (de 1,5 à 2 fois plus important).

Si l'on envisage l'OI comme seul procédé de traitement des condensats, le choix du taux de conversion devra se faire sur la base d'un compromis entre:

- La qualité du perméat produit (i.e. le condensat traité), représenté par l'efficacité d'élimination, qui est d'autant plus importante que le taux de conversion est faible. Cependant, une diminution du taux de conversion engendre aussi une diminution de la quantité de perméat produit, d'où un apport d'eau de forage pour la fermentation plus important.
- Le volume d'effluents produit (i.e. le rétentat) qui est d'autant plus faible que le taux de conversion est élevé.

Si l'on envisage le procédé combiné (menant au maximum d'efficacité d'élimination), deux cas de figures se présentent :

- Soit on travaille avec une unité d'OI à un taux de conversion élevé pour minimiser les volumes d'effluents (rétentat, effluents de nettoyage, de régénération et de rinçage) au maximum.
- Soit on travaille avec un taux de conversion plus faible pour minimiser la consommation de réactif de régénération et d'eau

### **Critères de choix d'une filière**

Le choix d'une filière doit se faire en fonction de la finalité du condensat traité : le recyclage en fermentation. Les conséquences sur la fermentation seront d'autant plus probables que l'efficacité d'élimination des composés inhibiteurs est faible (Cf. Chapitre Ferm). On a vu que seul les procédés combinés OI et EI produisent un effluent totalement débarrassé de composés inhibiteurs qui ne nuit pas à la fermentation. Il faut pouvoir évaluer les risques auxquels on s'expose si l'on envisage uniquement l'osmose inverse comme traitement des condensats.

C'est l'impact sur la fermentation et les pertes sur la production d'alcool qui vont justifier le choix d'un procédé par rapport à l'autre.

Le second critère de choix de la filière de traitement est le coût d'investissement et de fonctionnement, qui peut être évalué ultérieurement sur la base de ce bilan.

## **7.5. Conclusions du chapitre 7**

Ce chapitre a permis de mettre en œuvre une démarche de dimensionnement de différentes filières de traitement pour leur intégration industrielle, à partir d'un débit de condensat de  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'une concentration de  $25 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide acétique.

On a étudié les conséquences du choix du taux de conversion d'une unité d'osmose inverse, couplée ou non à une unité d'échange d'ions dont la capacité utile peut varier, sur le dimensionnement de l'installation, l'efficacité des procédés, les effluents produits et les consommations d'eau et de réactifs engendrées.

Le choix d'une filière doit, non seulement tenir compte des consommations engendrées, des effluents produits et de leur devenir, mais également de l'efficacité d'élimination des composés inhibiteurs. En effet, seul un condensat traité avec l'efficacité de rétention la plus importante possible, pourra être recyclé en fermentation sans causer d'inhibition et compromettre le fonctionnement de la distillerie.

La sécurité maximale pour le recyclage correspond à l'efficacité la plus élevée.

Si on considère une installation d'OI seule, il faut travailler à un Y de 75% qui permet d'obtenir une efficacité de 75%. Cela représente un coût minimal au niveau de l'installation (unité d'OI à 2 étages), de réactifs et d'eau. Cependant on génère un volume d'effluent de près de 340 L par m<sup>3</sup> de condensat traité, soit plus d'un tiers du débit à traiter. Il faut garder à l'esprit que le condensat n'est épuré qu'à 75%, ce qui peut avoir des conséquences sur la fermentation.

Si l'on envisage une installation combinant l'OI à l'EI, on obtiendra quelles que soient les conditions opératoires une efficacité d'élimination de plus de 99%. Ajouter une unité d'EI à l'unité d'OI augmentera fortement les coûts des installations et la consommation de réactifs et d'eau, utiles pour la régénération des résines. Mais en travaillant avec un taux de conversion de 87,5%, on diminuera sensiblement le volume d'effluents à traiter (205 L par m<sup>3</sup> de condensats traités). De plus, les condensats traités seront parfaitement épurés et les risques d'inhiber la fermentation s'ils sont recyclés seront très faibles.

Ces considérations doivent être affinées à la lumière des calculs de coûts plus précis, intégrant les réactifs, l'énergie, le remplacement des membranes et des résines (tous les 1,5 - 2 ans) et la maintenance des installations.



## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

---



Sur la base de trois procédés préalablement sélectionnés, l'osmose inverse, l'échange d'ions et l'adsorption, ce travail avait pour objectif de proposer la filière industrielle de traitement la plus efficace pour le traitement de condensats de distillerie et leur recyclage en fermentation. A la suite de ceux de Morin Couallier (2004) et Sagne (2008), il permet la finalisation d'un projet pluridisciplinaire à l'interface du génie des procédés, de la chimie analytique et de la microbiologie.

La démarche appliquée a consisté à définir, pour les trois procédés étudiés séparément, les conditions opératoires menant à l'efficacité maximale d'élimination de composés inhibiteurs cibles, à envisager ensuite leur combinaison pour en augmenter l'efficacité, et enfin à évaluer l'impact des solutions proposées sur le caractère fermentescible des condensats. Toute l'étude a été menée sur des produits prélevés dans une distillerie partenaire du projet.

L'influence des paramètres opératoires de l'**osmose inverse** (Pression transmembranaire  $P_{tm}$ , pH des condensats et FRV) a été étudiée sur trois membranes "eau saumâtre" spiralées 2540 préalablement sélectionnées (CPA2, ESPA2 et BW30). Pour les condensats traités, la densité de flux de perméat limite fixée à  $30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  correspond à des  $P_{tm}$  et taux de rétention différents selon les membranes. Deux stratégies apparaissent alors:

- Un fonctionnement à basse pression, avec la membrane ESPA2 qui permet, grâce à sa perméabilité élevée, d'atteindre le  $J_p$  limite à une  $P_{tm}$  de 10 bar. Pour obtenir alors des taux de rétention élevés pour les composés acides (>99%), il est indispensable de neutraliser au préalable les condensats à pH 7. Avec ces taux de rétention quasi-totaux, il serait possible, même à des taux de conversion très élevés (95%), d'obtenir une efficacité d'élimination de 97% de l'acide acétique (Aa), composé inhibiteur majoritaire et le moins bien retenu par la membrane. Cependant, les performances de la membrane (taux de rétention et densité de flux de perméat) se dégradent à forts FRV (i.e. taux de conversion Y). De plus, le perméat produit, basique et plus minéralisé, pourrait influencer sur l'étape de fermentation s'il était recyclé (consommation de réactif pour l'acidification du milieu de fermentation, augmentation de la pression osmotique). Pour ces raisons, cette stratégie a été écartée.
- Un fonctionnement à haute pression avec la membrane BW30. En raison de sa moindre perméabilité, une plus forte  $P_{tm}$  (25 bar) est nécessaire pour atteindre le flux limite. A cette  $P_{tm}$  et sans modification du pH, le taux de rétention de l'Aa, composé le moins bien retenu, atteint 85%. A ce taux de rétention, la simulation indique une efficacité d'élimination de l'Aa inférieure au cas précédent, de 73,5 % pour un Y de 80%. Cependant la membrane BW30 présente un comportement plus stable lors des essais en mode concentration (taux de rétention constant et faible chute de la densité de flux de perméat).

Nous privilégions la stratégie haute pression, estimant que la surconsommation énergétique engendrée par l'augmentation de la  $P_{tm}$  de travail est préférable à la consommation de base.. Cependant, les résultats des essais de fermentation en continu ont montré qu'un condensat traité par OI avec cette stratégie haute pression, malgré une efficacité d'élimination de l'Aa de 69,4%, présentait encore un effet inhibiteur. Bien qu'il ne contienne plus de composés neutres, ce perméat, équivalent à celui qui aurait été produit à un Y de 88%, contient encore des acides et provoque de forts taux de stress et de mortalité des levures, même si leur productivité en éthanol n'est que peu affectée par rapport au témoin.

Pour augmenter l'efficacité de la stratégie haute pression et atteindre, à la densité de flux maximale, des taux de rétention supérieurs à 85% pour les acides acétique et formique en particulier, des membranes de type "eau de mer", présentant des perméabilités à l'eau et aux sels plus élevées que la BW30, doivent absolument être testées.

Les potentialités de l'**échange d'ions** ont également été étudiées. La recherche d'une résine aussi performante pour la rétention des composés carboxyliques inhibiteurs que celle sélectionnée lors des études antérieures, mais adaptée à l'utilisation alimentaire, a conduit à retenir la résine FPA51. L'étude a permis de définir le débit le plus adapté ( $10 \text{ BV.h}^{-1}$ ), dans un compromis entre la durée d'opération la plus rapide et le volume traité avant le point de percée des composés acides le plus important. On a vérifié que la capacité totale de la résine se stabilisait au cours des cycles autour d'une valeur de  $1,07 \text{ eq.L}_R^{-1}$ . Le point de percée des acides correspond à une capacité utile de la résine de  $0,75 \text{ eq.L}_R^{-1}$  et à un pH 5 en sortie de colonne comme critère d'arrêt de l'opération. Cette fraction traitée représente près de 40 BV pour une teneur en Aa dans le condensat de  $16 \text{ meq.L}^{-1}$ . L'efficacité du traitement est totale sur les composés acides, mais faible sur les composés neutres (23% pour le phényl-2-éthanol). Le condensat traité par EI a montré lors des essais de fermentation continue un stress modéré des levures et une forte diminution de leur productivité en éthanol (divisée par 2 par rapport au témoin). L'échange d'ions seul ne peut donc être retenu comme procédé de traitement des condensats : il nécessite d'être associé par exemple avec une étape d'adsorption afin d'éliminer les composés neutres responsables d'une diminution de la productivité.

L'étude du procédé d'**adsorption** a commencé par la sélection d'une résine de grade alimentaire présentant des propriétés de rétention des composés neutres similaires à celles de la résine XAD4 observées lors de travaux antérieurs. La résine SD2 a montré une rétention importante du Phényl-2-éthanol (toujours pas détecté après 300 BV de condensats traités) et également une rétention partielle des acides (capacité totale  $>0,45 \text{ eq.L}_R^{-1}$ ) grâce aux groupements échangeurs greffés sur sa matrice polystyrénique. Appliqué à la suite de l'EI, le procédé d'adsorption permet de compléter le traitement sur les composés neutres et d'atteindre une efficacité totale d'élimination du Phol. Cependant, bien que le condensat traité par EI puis Ads ne contienne plus de composés inhibiteurs cibles, neutres comme acides, il présente encore un caractère inhibiteur de la fermentation. On a observé un stress plus important et une productivité légèrement plus faible que le témoin lors de la fermentation en continu. Il semble que le procédé d'adsorption n'ait pas permis de retenir la totalité des composés neutres présents dans les condensats, qui ne se résument pas au seul Phol.

Pour améliorer la désacidification des perméats d'OI, on peut également envisager de coupler l'EI à l'OI. Traiter un condensat à  $25 \text{ meq.L}^{-1}$  d'Aa par OI avec la membrane BW30 à Ptm 25 bar et un Y équivalent à 88%, permet de diviser par 3 la concentration en acides et de multiplier par 3 le volume traité par EI (passant de 24 à 74 BV). L'EI permet de compléter l'élimination des composés acides encore présents dans le perméat et d'augmenter leur efficacité d'élimination à plus de 99%, tout comme les composés neutres. Cependant, alimentée par un perméat moins chargé en acides, la résine perd 8% de sa capacité utile. L'essai de fermentation continue n'a montré aucun effet inhibiteur, avec un nombre de cellules, une productivité en éthanol et un taux de cellules stressées et mortes identiques au témoin pour une teneur en éthanol de  $80 \text{ g.L}^{-1}$ .

La combinaison OI et EI semble donc le procédé de traitement le plus efficace pour détoxifier les condensats. Ceci confirme que le plus haut degré d'épuration est nécessaire pour recycler sans risque les condensats en fermentation.

Nous avons étudié le **dimensionnement** d'une telle installation pour une unité traitant  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de condensats à  $25 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide acétique.

Le taux de conversion choisi pour l'OI a une influence prépondérante sur le procédé d'EI en aval, les installations de traitement, la production d'effluents et les consommations de réactifs et d'eau. Un fort taux de conversion  $Y$  (et donc un fort taux de recyclage) se traduira par une moindre efficacité de l'OI: la concentration en acides et le débit de perméat seront plus importants. La charge envoyée à l'EI sera plus importante et la quantité de régénérant consommée plus élevée. En revanche, la quantité de rétentat produite est plus faible.

La conception de l'unité d'OI a été réalisée pour la membrane BW30 à partir d'une valeur de densité de flux de perméat moyenne de  $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  qui tient compte de la qualité des condensats à traiter. Le dimensionnement mène à des installations multi-étagées, de 84 modules de 8 pouces répartis sur 2 étages pour un  $Y$  de 75 %, et de 96 modules sur 3 étages pour un  $Y$  de 87,5 %. L'efficacité d'élimination de l'acide acétique est respectivement de 75 et 70%. L'unité d'EI en aval (résine FPA51) comportera 3 colonnes fonctionnant en carrousel, de 7,5 à 8,75  $\text{m}^3$  chacune pour des  $Y$  respectifs de 75 et 87,5 %. Elle permet d'atteindre une efficacité d'élimination globale supérieure à 99,9%. Les effluents produits par l'unité d'OI sont les effluents du nettoyage et le rétentat qui peut être traité par procédés biologiques. Les effluents produits par l'unité d'EI sont les effluents de régénération, à pH neutre mais riches en sels d'acétate, et les effluents de rinçage, basiques, qui pourraient être évacués dans les vinasses légères avant évaporation.

Le choix d'un procédé, OI combinée ou non, et le taux de conversion appliqué, seront conditionnés par le degré de traitement et de recyclage souhaité par l'industriel, ainsi que par l'étude des coûts de fonctionnement associés aux différentes solutions.

Nous disposons donc aujourd'hui d'une véritable méthodologie pour étudier le traitement de condensats issus d'autres distilleries, travaillant éventuellement à partir de matières premières différentes de la betterave (blé).

## Perspectives

La validation complète du procédé membranaire nécessite des essais d'OI sur site avec des modules membranaires plus représentatifs des modules industriels que ceux que nous avons utilisés dans ce travail. Il est souhaitable de disposer plusieurs modules 8 pouces en série, afin d'appréhender la perte de charge longitudinale et le taux de conversion atteint, et d'affiner ainsi la conception de l'installation. Ces essais devront se dérouler en continu sur une période assez longue afin d'observer l'évolution du flux, ainsi que la fréquence et le type de nettoyage à appliquer pour conserver les performances des membranes.

Le système multi-étagé mis en œuvre au laboratoire pour les essais de fermentescibilité permet de bien évaluer l'influence des condensats traités sur la croissance et la productivité des levures. Il serait intéressant d'en augmenter le nombre d'étages afin d'obtenir en sortie une teneur en éthanol comparable aux installations industrielles ( $>100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). De même, pour minimiser les

risques, le milieu de fermentation utilisé pourrait être encore plus proche de celui mis en oeuvre en distillerie, pouvant intégrer recyclage partiel de vinasses légères, eau de forage, résidus de distillation ou effluents sucrés de la sucrerie, en proportion et concentrations variables d'une année sur l'autre. Alors, une validation dans l'atelier de fermentation du site pourra être envisagée, par exemple en testant le condensat traité sur une des cuves-filles, afin de ne pas perturber toute la filière de fabrication d'alcool si le traitement se révélait inadapté.

D'autres questions mériteraient d'être réexaminées. Les composés inhibiteurs cibles choisis sont-ils suffisants pour caractériser l'effet inhibiteur du condensat? On a pu observer (chapitre 6) que le traitement par adsorption laissait probablement fuir des composés neutres non identifiés mais ayant un impact sur l'inhibition. Une analyse poussée (CPG-SM) du condensat traité permettrait sans doute d'identifier ces composés neutres résiduels. Une ou deux molécules pertinentes, de structure chimique différente du Phol, pourraient être ajoutées à la liste des composés cibles. Le choix de ces marqueurs supplémentaires pourrait se faire dans la perspective de l'étude de condensats provenant d'autres distilleries. On peut également envisager d'analyser les composés phénoliques d'une manière plus globale, comme cité dans la bibliographie de la détoxification, par exemple les méthodes spectrophotométriques avec le bleu de Prusse ou avec le réactif de Folin et Ciocalteu (Larsson et al. 1999, Villareal et al. 2006).

Cette étape de détoxification dans le cadre des distilleries doit être intégrée à une véritable stratégie d'amélioration de la qualité des condensats et de la fermentation. Elle est complémentaire de travaux menés en amont sur l'étape de concentration pour minimiser la pollution des condensats obtenus, ainsi que sur l'étape de fermentation, de loin la plus limitante de toutes : la fermentation de milieux plus purs, la sélection de souches mieux adaptées sont autant de voies d'amélioration possibles pour des industries de fermentation plus propres et plus sobres.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- Al-Wazzan Y., Safar M., Mesri A. (2003). *Reverse osmosis brine staging treatment of subsurface water*. *Desalination* 155: 141-151.
- Albalà-Hurtado S., Veciana-Nogués M., Izquierdo-Pulido M., Vidal-Carou M.C. (1997). *Determination of free and total furfural compounds in infant milk formulas by high performance liquid chromatography*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 (6): 2128-2133.
- Albert D.B., Martens C.S. (1997). *Determination of low-molecular-weight organic acid concentrations in seawater and pore-water samples via HPLC*. *Marine Chemistry* 56 (1-2): 27-37.
- Alexandratos S.D. (2009). *Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (1): 388-398.
- Allègre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F. (2004). *Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents*. *Desalination* 162: 13-22.
- Almeida J.R.M., Bertilsson M., Gorwa-Grauslund M.F., Gorsich S., Liden G. (2009). *Metabolic effects of furfuraldehydes and impacts on biotechnological processes*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 82 (4): 625-638.
- Almeida J.R.M., Modig T., Petersson A., Hahn-Hagerdal B., Liden G., Gorwa-Grauslund M.F. (2007). *Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (4): 340-349.
- Anonyme (1989). *Echange d'ions*. In *Memento technique de l'eau*. Degremont. Paris, Lavoisier.
- Anonyme. (2005). *Filmtec reverse osmosis membrane - Technical manual*. Dow Chemical Company. Retrieved 15-03-2007, from <http://www.dow.com/liquidseps/lit/techman.htm>
- Anonyme. (2007). *How to Design an Ion Exchange System - Step7: Number of lines*. Dow Chemical Company. Retrieved 01.02.10, from [http://www.dow.com/liquidseps/design/ixdesign\\_lines.htm](http://www.dow.com/liquidseps/design/ixdesign_lines.htm).
- Anonyme. (2009). *Sucre et autres débouchés - Mémo statistique juillet 2009*. Paris, Centre d'études et de documentation du sucre. Retrieved 01-03-2010, from <http://www.lesucre.com/uploads/doc/memo2009.pdf>
- Bailly M., Tondeur D. (1981). *Two-way chromatography: Flow reversal in non-linear preparative chromatography*. *Chemical Engineering Science* 36 (2): 455-469.
- Banerjee N., Bhatnagar R., Viswanathan L. (1981). *Inhibition of Glycolysis by Furfural in *Saccharomyces-Cerevisiae**. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology* 11 (4): 226-228.
- Bauer B.E., Rossington D., Mollapour M., Mamnun Y., Kuchler K., Piper P.W. (2003). *Weak organic acid stress inhibits aromatic amino acid uptake by yeast, causing a strong influence of amino acid auxotrophies on the phenotypes of membrane transporter mutants*. *European Journal of Biochemistry* 270 (15): 3189-3195.

- Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. (2004). *Food chemistry*. New York, Spinger Berlin Heidelberg.
- Bellona C., Drewes J.E. (2005). *The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*. Journal of Membrane Science 249: 227-234.
- Berg P., Hagemeyer G., Gimbel R. (1997). *Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration*. Desalination 113: 205-208.
- Bilstad T. (1995). *Nitrogen separation from domestic wastewater by reverse osmosis*. Journal of Membrane Science 102: 93-102.
- Bodalo-Santoyo A., Gomez-Carrasco J.L., Gomez-Gomez E., Maximo-Martin F., Hidalgo-Montesinos A.M. (2004). *Spiral-wound membrane reverse osmosis and the treatment of industrial effluents*. Desalination 160: 151-158.
- Boussahel R., Montiel A., Baudu M. (2002). *Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration*. Desalination 145: 109-114.
- Brandberg T., Franzen C.J., Gustafsson L. (2004). *The fermentation performance of nine strains of Saccharomyces cerevisiae in batch and fed-batch cultures in dilute-acid wood hydrolysate*. Journal of Bioscience and Bioengineering 98 (2): 122-125.
- Brown M.H., Booth I.R. (1991). *Food Preservatives*. Glasgow/Londres, Blackie and son.
- Buchert J., Puls J., Poutanen K. (1989). *The Use of Steamed Hemicellulose as Substrate in Microbial Conversions*. Applied Biochemistry and Biotechnology 20-1: 309-318.
- Chaufer B., Mereilles-Masbernat M., Aimar P. (1998). *Présentation des membranes*. In Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Daufin G., René F., Aimar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc.
- Clark T.A., Mackie K.L. (1984). *Fermentation Inhibitors in Wood Hydrolysates Derived from the Softwood Pinus-Radiata*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology B-Biotechnology 34 (2): 101-110.
- Content J. (2008). *Etude de l'influence du pH lors de l'évaporation de viansses légères sur la composition des condensats produits*. Massy, AgroParisTech.
- Cornelissen E.R., Sijbers P., van den Berkmortel H., Koning J., De Wit A., De Nil F., Van Impe J.F. (2001). *Reuse of leachate waste-water using MEMBIOR technology and reverse osmosis*. Membrane Technology 2001 (136): 6-9.
- de Mancelha I.M., Karim M.N. (2003). *Evaluation of ion exchange resins for removal of inhibitory compounds from corn stover hydrolyzate for xylitol fermentation*. Biotechnology Progress 19 (6): 1837-1841.
- De Miniac M. (1984). *Fermentation alcoolique des sous-produits de sucrerie*. Industries Alimentaires et Agricoles 101 (3): 123-135.
- De Miniac M. (1988). *Conduite des ateliers de fermentation alcoolique de produits sucriers (mélasse et égouts)*. Industries Alimentaires et Agricoles 105 (7-8): 675-688.
- Decloux M. (2002). *Procédés de transformation en sucrerie. Partie 1. Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire F2 (F6150)*.
- Decloux M., Bories A. (2001). *Traitement et valorisation des vinasses : problématique et synthèse des voies de valorisation étudiées et envisagées*. Industries Alimentaires et Agricoles 118 (7): 61-73.

- Destandau E., Vial J., Jardy A., Hennion M.-C., Bonnet D., Lancelin P. (2005). *Development and validation of a reversed-phase liquid chromatography method for the quantitative determination of carboxylic acids in industrial mixtures*. Journal of Chromatography A 1088: 49-56.
- Engasser J.M. (1993). *Modélisation des procédés de fermentation*. In Biotechnologie. Scriban R. Paris, Lavoisier.
- Fernandez-Bolanos J., Felizon B., Brenes M., Guillen R., Heredia A. (1998). *Hydroxytyrosol and tyrosol as the main compounds found in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones*. Journal of the American Oil Chemists' Society 75 (11): 1643-1649.
- Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T. (2007). *State-of-the-art of reverse osmosis desalination*. Desalination 216 (1-3): 1-76.
- Galambos I., Molina J.M., Jaray P., Vatai G., Bekassy-Molnar E. (2004). *High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration*. Desalination 162: 117-120.
- Girard B., Fukumoto L.R. (2000). *Membrane processing of fruit juices and beverages: a review*. Critical Reviews in Biotechnology 20: 109-175.
- Gorsich S.W., Dien B.S., Nichols N.N., Slininger P.J., Liu Z.L., Skory C.D. (2006). *Tolerance to furfural-induced stress is associated with pentose phosphate pathway genes ZWF1, GND1, RPE1, and TKL1 in Saccharomyces cerevisiae*. Applied Microbiology and Biotechnology 71 (3): 339-349.
- Grzenia D.L., Schell D.J., Wickramasinghe S.R. (2008). *Membrane extraction for removal of acetic acid from biomass hydrolysates*. Journal of Membrane Science 322 (1): 189-195.
- Heer D., Sauer U. (2008). *Identification of furfural as a key toxin in lignocellulosic hydrolysates and evolution of a tolerant yeast strain*. 1: 497-506.
- Heipieper H.J., Weber F.J., Sikkema J., Keweloh H., Debont J.A.M. (1994). *Mechanisms of Resistance of Whole Cells to Toxic Organic-Solvents*. Trends in Biotechnology 12 (10): 409-415.
- Helfferich F. (1995). *5 Equilibria*. In Ion exchange. Helfferich F. New York, Dover Publications, Inc.
- Horvath I.S., Sjode A., Nilvebrant N.O., Zagorodni A., Jonsson L.J. (2004). *Selection of anion exchangers for detoxification of dilute-acid hydrolysates from spruce*. Applied Biochemistry and Biotechnology 114 (1/3): 525-538.
- Huang H.J., Ramaswamy S., Tschirner U.W., Ramarao B.V. (2008). *A review of separation technologies in current and future biorefineries*. Separation and Purification Technology 62 (1): 1-21.
- Huang R.T., Chen T.L., Weng H.S. (1995). *Binary Adsorption in a Fixed-Bed Column Packed with an Ion-Exchange Resin*. Separation Science and Technology 30 (13): 2731-2746.
- Inglede W.M. (1999). *Alcohol production by Saccharomyces cerevisiae: a yeast primer*. In The alcohol textbook - 3th edition. Jacques K.A., Lyons T.P., Kelsall D.R., Nottingham University Press.
- Jung Y.J., Kiso Y., Park H.J., Nishioka K., Min K.S. (2007). *Rejection properties of NF membranes for alkylphenols*. Desalination 202: 278-285.

- Kim T.H., Park C., Kim S. (2005). *Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration*. Journal of Cleaner Production 13 (8): 779-786.
- Klein H., Leubolt R. (1993). *Ion-exchange high-performance liquid chromatography in the brewing industry*. Journal of Chromatography 640 (1-2): 259-270.
- Klinke H.B., Thomsen A.B., Ahring B.K. (2004). *Inhibition of Ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products during pre-treatment of biomass*. Applied Microbiology and Biotechnology 66 (1): 10-26.
- Kosutic K., Kastelan-Kunst L., Kunst B. (2000). *Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes*. Journal of Membrane Science 168 (1-2): 101-108.
- Kunin R. (1976). *The use of macroporous polymeric adsorbents for the treatment of waste effluents*. Pure and Applied Chemistry 46 (2-4): 205-211.
- Kunin R. (1980). *Amber-*hi*-lites: Porous Polymers as Adsorbents-A Review of Current Practice*. Rohm and Haas Technical Bulletin 163: 1-7.
- Lafon-Lafourcade S., Geneix C., Ribéreau-Gayon P. (1984). *Inhibition of alcoholic fermentation of grape must by fatty acids produced by yeasts and their elimination by yeast ghosts*. Applied and Environmental Microbiology 47 (6): 1246-1249.
- Larsson S., Quintana-Sainz A., Reimann A., Nilvebrant N.O., Jonsson L.J. (2000). *Influence of lignocellulose-derived aromatic compounds on oxygen-limited growth and ethanolic fermentation by Saccharomyces cerevisiae*. Applied Biochemistry and Biotechnology 84-6: 617-632.
- Larsson S., Reimann A., Nilvebrant N.O., Jönsson L.J. (1999). *Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolyzates of Spruce*. Applied biochemistry and biotechnology 77-79: 91-103.
- Leveau J.Y., Bouix M. (1993a). *Cinétiques microbiennes*. In Biotechnologie. Scriban R., Lavoisier, Tech & Doc.
- Leveau J.Y., Bouix M. (1993b). *Les levures*. In Microbiologie industrielle, les micro-organismes d'intérêt industriel. Leveau J.Y., Bouix M. Paris, Lavoisier, Tech & Doc.
- Liew M.K.H., Tanaka S., Morita M. (1995). *Separation and purification of lactic acid: fundamental studies on the reverse osmosis down-stream process*. Desalination 101: 269-277.
- Lin S.H., Yang C.R. (2004). *Chemical and physical pretreatment of chemical mechanical polishing wastewater from semiconductor fabrication*. Journal of Hazardous Materials B108: 103-109.
- Liou J.K. (1998). *Géométrie des modules*. In Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Daufin G., René F., Aïmar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc.
- Lipp P., Gimbel R., Frimmel F.H. (1994). *Parameters influencing the rejection properties of FT30 membranes*. Journal of Membrane Science 95: 185-197.
- Londsdale H., Merten U., Riley R. (1965). *Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes*. Journal of Applied Polymer Science 9: 1341, cité par Williams et al. 1999.
- Marcé R.M., Calull M., Olucha C., Borrull F., Rius F.X. (1991). *Optimized isocratic separation of major carboxylic acids in wine*. Journal of Chromatography 542: 277-293.
- Maurel A. (1998). *Osmose inverse*. In Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Daufin G., René F., Aïmar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc.

- Maurel A. (2006). *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres*. Paris, Lavoisier, Tec & Doc.
- McGinnis R.A. (1982). *Chemistry of the beet and processing materials*. In Beet-sugar technology. McGinnis R.A. Denver, Beet Sugar Development Foundation.
- Modig T., Liden G., Taherzadeh M.J. (2002). *Inhibition effects of furfural on alcohol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase and pyruvate dehydrogenase*. *Biochemical Journal* 363: 769-776.
- Morin Couallier E. (2004). *Etude du recyclage en fermentation alcoolique des condensats d'évaporation de vinasses de distillerie*. Thèse ENSIA. Massy, France.
- Morin Couallier E., Payot T., Pastore Bertin A., Lameloise M.L. (2006). *Recycling of distillery effluents in alcoholic fermentation*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 133: 217-237.
- Morin Couallier E., Fargues C., Lewandowski R., Decloux M., Lameloise M.L. (2008). *Reducing water consumption in beet distilleries by recycling the condensates to the fermentation phase*. *Journal of Cleaner Production* 16 (5): 655-663.
- Nagodawithana T.W., Whitt J.T., Cutaia A.J. (1977). *Study of the feedback effect of ethanol on selected enzymes of the glycolytic pathway*. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 35 (4): 179-183.
- Nilvebrant N.O., Reimann A., Larsson S., Jonsson L.J. (2001). *Detoxification of lignocellulose hydrolysates with ion-exchange resins*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 91-3: 35-49.
- Norberg D., Hong S., Taylor J., Zhao Y. (2007). *Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes*. *Desalination* 202: 45-52.
- Ozaki H., Li H. (2002). *Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane*. *Water Research* 36: 123-130.
- Padilla A.P., Tavani E.L. (1999). *Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis*. *Desalination* 126: 219-226.
- Palmqvist E., Grage H., Meinander N.Q., Hahn-Hagerdal B. (1999). *Main and interaction effects of acetic acid, furfural, and p-hydroxybenzoic acid on growth and ethanol productivity of yeasts*. *Biotechnology and Bioengineering* 63 (1): 46-55.
- Rault A., Beal C., Ghorbal S., Ogier J.C., Bouix M. (2007). *Multiparametric flow cytometry allows rapid assessment and comparison of lactic acid bacteria viability after freezing and during frozen storage*. *Cryobiology* 55 (1): 35-43.
- Révy R. (2005). *Levures biologiques et poudres levantes*. Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire F3 (F4600).
- Rodrigues De Jesus J. (2009). *Impact du recyclage d'éluats de régénération basique sur la qualité de condensats d'évaporation de vinasses de distillerie*. Massy, AgroParisTech.
- Russell J.B. (1992). *Another Explanation for the Toxicity of Fermentation Acids at Low Ph - Anion Accumulation Versus Uncoupling*. *Journal of Applied Bacteriology* 73 (5): 363-370.
- Sablani S.S., Goosen M.F.A., Al-Belushi R., Wilf M. (2001). *Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review*. *Desalination* 141: 269-289.
- Sagne C. (2008). *Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Application au recyclage des condensats issus de la concentration de vinasses de distillerie*. Thèse AgroParisTech. Massy, France.

- Sagne C., Fargues C., Lewandowski R., Lameloise M.-L., Decloux M. (2008). *Screening of reverse osmosis membranes for the treatment and reuse of distillery condensates into alcoholic fermentation*. *Desalination* 219: 335-347.
- Siedel-Morgenstern (2004). *Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms*. *Journal of chromatography A* 1037 (1-2): 255-272.
- Sourirajan S. (1970). *Reverse Osmosis*. London, Logos Press limited.
- Sridhar S., Kale A., Khan A.A. (2002). *Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent*. *Journal of Membrane Science* 205: 83-90.
- Tang C.Y., Fu Q.S., Robertson A.P., Criddle C.S., Leckie J.O. (2006). *Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater*. *Environmental Science and Technology* 40 (23): 7343-7349.
- Tondeur D. (1977). *Nature et propriétés physico-chimiques des échangeurs d'ions*. In *L'échange d'ions dans l'industrie alimentaire*. J.J. B. Paris - FRA, Sepaic
- Tondeur D. (1981). *General principles of percolation processes and chromatographic applications*. In *Percolation processes, theory and application*. Rodrigues A.E., Tondeur D. Netherlands, Sijthoff & Noodhoff.
- Van der Bruggen B., Vandecasteele C. (2002). *Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration*. *Water Research* 36: 1360-1368.
- Verduyn C., Postma E., Scheffers W.A., Vandijken J.P. (1992). *Effect of Benzoic-Acid on Metabolic Fluxes in Yeasts - a Continuous-Culture Study on the Regulation of Respiration and Alcoholic Fermentation*. *Yeast* 8 (7): 501-517.
- Villarreal M.L.M., Prata A.M.R., Felipe M.G.A., Almeida E Silva J.B. (2006). *Detoxification procedures of eucalyptus hemicellulose hydrolysate for xylitol production by Candida guilliermondii*. *Enzyme and Microbial Technology* 40 (1): 17-24.
- Weil J.R., Dien B., Bothast R., Hendrickson R., Mosier N.S., Ladisch M.R. (2002). *Removal of Fermentation Inhibitors Formed during Pretreatment Biomass by Polymeric Adsorbents*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41: 6132-6138.
- Weng Y.H., Wei H.J., Tsai T.Y., Chen W.H., Wei T.Y., Hwang W.S., Wang C.P., Huang C.P. (2009). *Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration*. *Separation and Purification Technology* 67 (1): 95-102.
- Wickramasinghe S.R., Grzenia D.L. (2008). *Adsorptive membranes and resins for acetic acid removal from biomass hydrolysates*. *Desalination* 234 (1-3): 144-151.
- Wilf M. (2005). *Intensive course : RO, NF and membrane filtration technology for potable water applications*, EDS, University of L'Aquila.
- Womersley C., Drinkwater L., Crowe J.H. (1985). *Separation of tricarboxylic acid cycle acids and other related organic acids in insect haemolymph by high-performance liquid chromatography*. *Journal of Chromatography* 318: 112-116.
- Yoon Y., Lueptow R.M. (2005). *Removal of organic contaminants by RO and NF membranes*. *Journal of Membrane Science* 261: 76-86.

---

## ANNEXES

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>ANNEXE I. CRITERES D'EVALUATION DES METHODES CHROMATOGRAPHIQUES</b><br>.....                          | <b>198</b> |
| <b>ANNEXE II. DETERMINATION DE LA POROSITE DE LA RESINE ET DU VOLUME<br/>MORT DE L'INSTALLATION.....</b> | <b>200</b> |
| <b>ANNEXE III. COURBES DE PERCEE APRES LES DIFFERENTES CONDITIONS DE<br/>REGENERATION.....</b>           | <b>203</b> |
| <b>ANNEXE IV. PRINCIPE DE LA CYTOMETRIE EN FLUX.....</b>   | <b>204</b> |

## Annexe I. Critères d'évaluation des méthodes chromatographiques

L'efficacité d'une méthode analytique chromatographiques s'évalue à partir des paramètres:

- Résolution et sélectivité entre les pics, qui doivent être correctes.
- Limites de détection et de quantification, qui doivent être déterminées et les plus basses possibles.

Il est également nécessaire d'obtenir une droite d'étalonnage pour chaque composé permettant de relier l'aire sous le pic à la concentration dans la solution injectée. Cet étalonnage doit ensuite être validé. Il faut également vérifier la répétabilité et la précision de la méthode.

### Sélectivité et résolution

La méthode chromatographique doit assurer la bonne séparation entre les pics. Elle est estimée par la sélectivité  $s$  mesure l'aptitude de la colonne à séparer deux composés. La sélectivité doit être supérieure à 1.

$$s = \frac{tr_2 - tr_0}{tr_1 - tr_0}$$

$tr_1, tr_2$  : temps de rétention des pics 1 et 2 respectivement (min)

$tr_0$  : temps que met un composé non retenu à parcourir la colonne, correspondant au volume mort de la colonne (min)

La résolution  $R_s$  permet d'évaluer l'efficacité de la séparation des pics. Pour des pics gaussiens, elle doit être supérieure ou égale à 1,5.

$$R_s = 2 \frac{tr_2 - tr_1}{w_2 + w_1}$$

$w_1, w_2$  : largeur des pics (min)

### Limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) permettent d'estimer la sensibilité de la méthode pour les différents composés. Elles sont définies comme étant les concentrations auxquelles les hauteurs de pics sont égales à respectivement 3 et 10 fois la hauteur du bruit de fond. Cette dernière est mesurée sur l'ensemble d'un chromatogramme pendant la même durée qu'une analyse après injection du solvant seul.

### Etalonnage

L'étalonnage s'effectue à partir de  $n$  injections d'étalons de niveaux de concentration différents sur la gamme de concentrations à étudier.

Pour la HPLC, une droite d'étalonnage s'exprime de la manière suivante :

$$C_i = aA_i + b$$

$C_i$  : concentration du composé étudié, mol.m<sup>3</sup>

$A_i$  : aire du pic du composé étudié

a, b : pente et ordonnée à l'origine de la droite

### **Validation et précision**

L'étalonnage est ensuite validé en injectant n fois une solution de validation de concentration connue  $C_{réelle}$  préparée indépendamment des solutions d'étalonnage. Sa concentration mesurée est ensuite obtenue à partir des droites d'étalonnage établies précédemment. Cela permet à la fois de vérifier l'étalonnage en cours et d'évaluer la précision de la méthode. Ainsi, l'écart entre la concentration réelle et la concentration mesurée est calculée sous forme de pourcentage d'erreur, il doit être inférieur à 5% :

$$\% \text{ erreur} = 100 \cdot \frac{C_{réelle} - C_{mesurée}}{C_{réelle}}$$

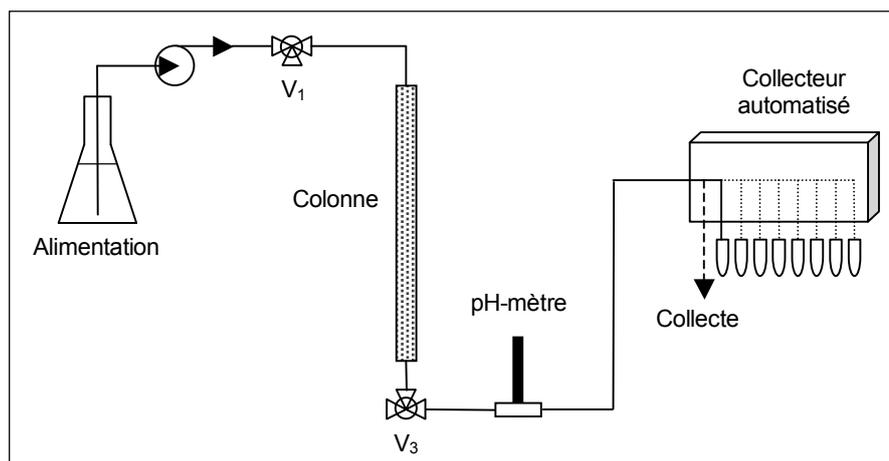
### **Répétabilité**

La répétabilité est évaluée par le coefficient de variation (CV) obtenu à partir des n injections des étalons. On calcule la moyenne et l'écart-type des aires ou des rapports d'aires obtenus. Le coefficient de variation (CV) doit alors être inférieur à 5% :

$$CV = 100 \cdot \frac{\text{Ecart - type}}{\text{Moyenne}}$$

## Annexe II. Détermination de la porosité de la résine et du volume mort de l'installation

Il est nécessaire de procéder à des traçages afin d'évaluer les volumes morts du dispositif expérimental utilisé pour les essais en colonne, ainsi que la porosité de la colonne.



*Dispositif expérimental de traitement en colonne*

### Détermination du volume mort de la colonne et flexibles

Le volume mort de la colonne et des flexibles est évalué entre la vanne  $V_1$  et le point de collecte du collecteur automatisé, sans le pH mètre en ligne (remplacé par un connecteur reliant les flexibles bout à bout). Il comprend :

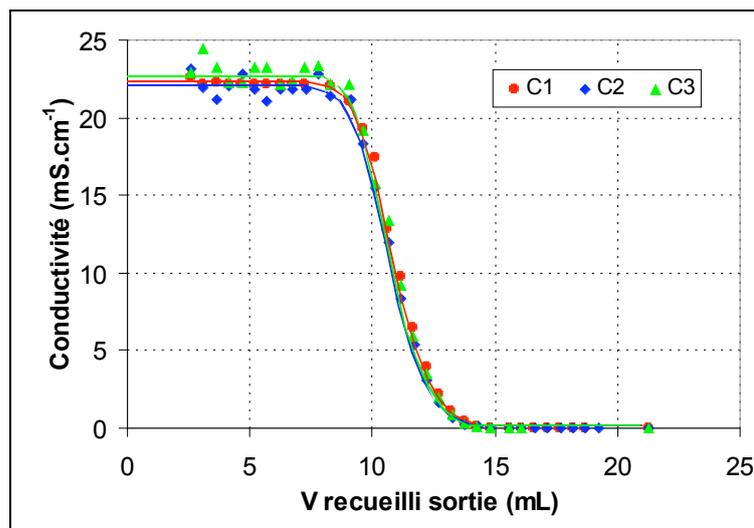
- le flexible entre la vanne  $V_1$  et la colonne
- la colonne de verre : piston d'alimentation + lit de résine FPA 51 sous forme base libre ( $V_R = 14,92 \text{ mL}_R = 1 \text{ BV}$ ) + piston de sortie
- le flexible entre la colonne et la vanne  $V_3$
- le flexible en amont du pH mètre
- le flexible en aval du pH-mètre, relié au collecteur.

Le montage est alimenté par de la potasse (KOH, 1N) jusqu'à être totalement rempli.

Le montage est ensuite alimenté par de l'eau ultra pure (EUP) à un débit de 1 mL/min.

En sortie du montage sont recueillies des fractions de 0,5 mL dont la conductivité est mesurée.

En traçant l'évolution de la conductivité en sortie en fonction du volume recueilli, on peut calculer le volume total du dispositif par intégration de cette courbe.



*Traçage conductimétrique du volume mort du dispositif expérimental de traitement en colonne*

Le volume mort du dispositif représente le volume moyen de sortie de cette courbe

Le traçage est répété 3 fois.

Le volume mort de la colonne et des flexibles est égal à  $V_{m1} = 10,963$  mL.

### Détermination du volume mort des flexibles

Le volume mort des flexibles est évalué entre la vanne  $V_1$  et le point de collecte du collecteur automatisé, sans la colonne (remplacée par un connecteur reliant les pistons de la colonne bout à bout), ni le pH mètre en ligne (remplacé par un connecteur reliant les flexibles bout à bout). Il comprend :

- le flexible entre la vanne  $V_1$  et la colonne
- les pistons de la colonne
- le flexible entre la colonne et la vanne  $V_3$
- le flexible en amont du pH mètre
- le flexible en aval du pH-mètre, relié au collecteur

De même que précédemment, on suit l'évolution de la conductivité en sortie du dispositif, lors du remplissage du montage préalablement rempli par KOH 1N puis alimenté par de l'EUP et on en déduit le volume mort.

Le volume mort des flexibles est égal à  $V_{m2} = 0,877$  mL.

### Calcul de la porosité de la résine

On déduit le volume mort de la résine  $V_{m_{résine}}$  par la différence entre  $V_{m1}$  et  $V_{m2}$ , soit  $V_{m_{résine}} = 10,086$  mL.

La porosité de la résine  $\epsilon_{résine}$  correspond au rapport entre le volume mort de la résine  $V_{m_{résine}}$  et le volume apparent mis en colonne  $V_R = 14,92$  mL<sub>R</sub> (soit 1BV).

Pour la résine FPA 51, la porosité est égale à  $\epsilon_{résine} = 0,676$ .

### Détermination du volume mort des flexibles et du pH-mètre

Le volume mort des flexibles et du pH-mètre est évalué entre la vanne  $V_1$  et le point de collecte du collecteur automatisé, sans la colonne (remplacée par un connecteur reliant les pistons de la colonne bout à bout). Il comprend :

- le flexible entre la vanne  $V_1$  et la colonne
- les pistons de la colonne
- le flexible entre la colonne et la vanne  $V_3$
- le flexible en amont du pH mètre
- le pH-mètre
- le flexible en aval du pH-mètre, relié au collecteur

De même que précédemment, on suit l'évolution de la conductivité en sortie du dispositif, lors du remplissage du montage préalablement rempli par KOH 1N puis alimenté par de l'EUP et on en déduit le volume mort.

Le volume mort des flexibles et du pH-mètre est égal à  $V_{m_3} = 3,040$  mL.

### **Calcul du volume mort total du dispositif complet**

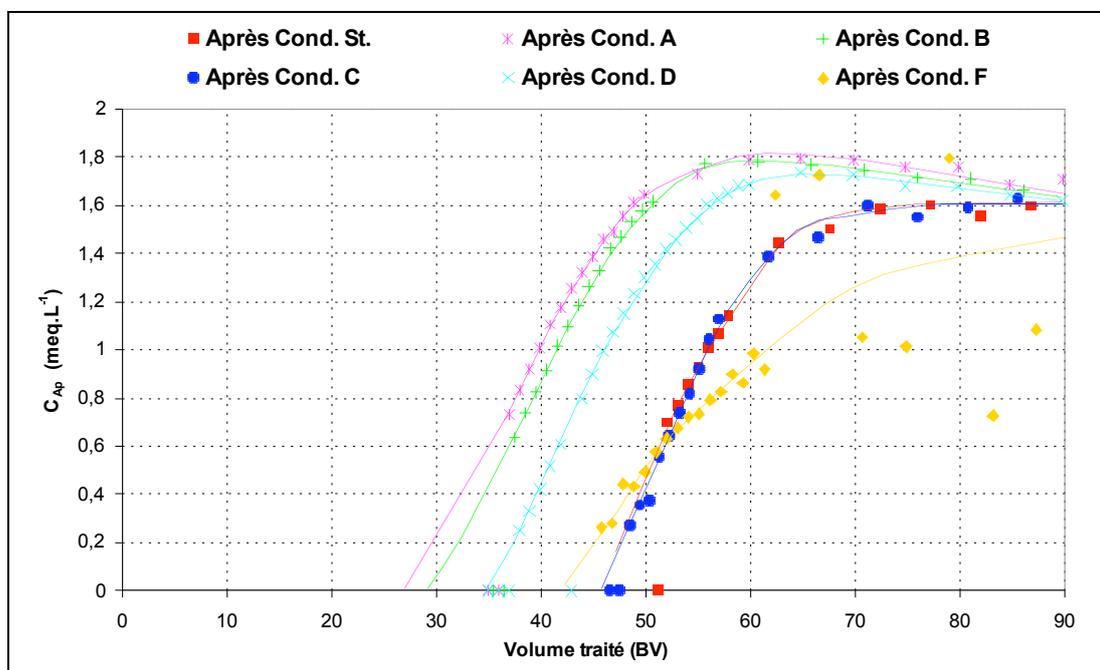
Le dispositif complet comprend :

- le flexible entre la vanne  $V_1$  et la colonne
- la colonne de verre : piston d'alimentation + lit de résine FPA 51 sous forme base libre (d'un volume  $V_R$ ) + piston de sortie
- le flexible entre la colonne et la vanne  $V_3$
- le flexible en amont du pH mètre
- le pH-mètre
- le flexible en aval du pH-mètre, relié au collecteur.

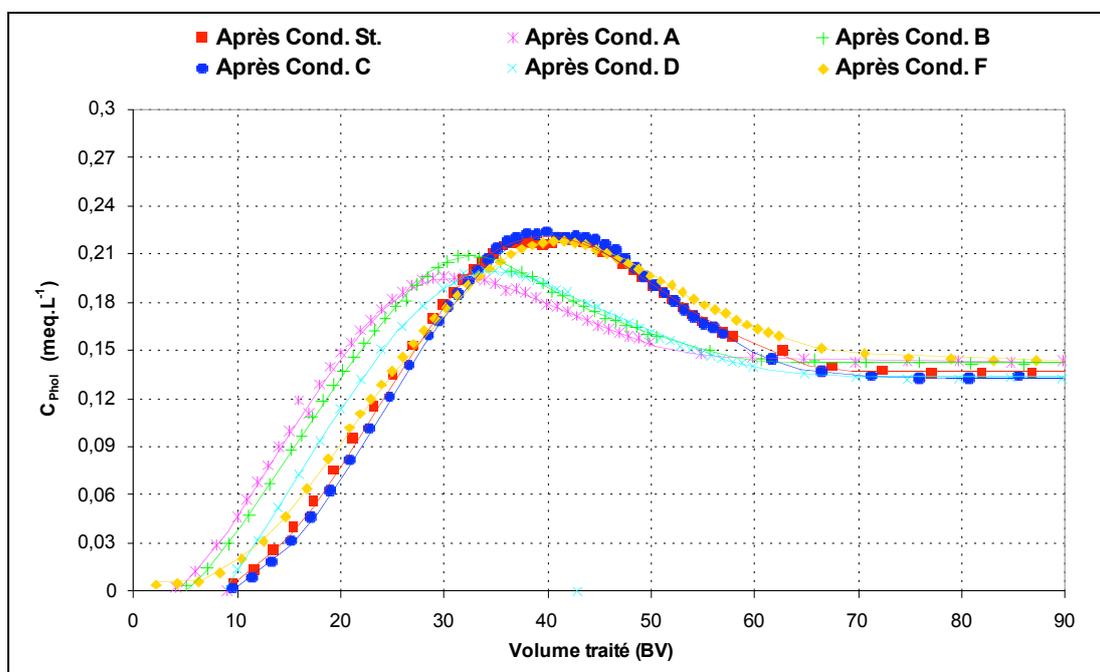
Le volume mort du dispositif complet  $V_{m_{total}}$  est égal à la somme du volume mort des flexibles et du pH mètre ( $V_{m_3}$ , en mL) et du volume mort d'un certain volume de résine  $V_R$  (en mL<sub>R</sub>) mis en œuvre :

$$V_{m_{total}} = V_{m_3} + \rho_{Résine} V_R$$

### Annexe III. Détermination de la porosité de la résine et du volume mort Courbes de percée après les différentes conditions de régénération



*Courbes de percée de l'acide propanoïque obtenues lors des phases de saturation réalisées après chaque condition de régénération*



*Courbes de percée de l'acide propanoïque obtenues lors des phases de saturation réalisées après chaque condition de régénération*

## Annexe IV. Principe de la cytométrie en flux

La cytométrie en flux permet de dénombrer le nombre de cellules et d'analyser la fluorescence de chaque cellule individuellement. C'est une technologie qui permet la mesure simultanée de plusieurs caractéristiques physiques d'une cellule isolée. Le schéma de principe d'un cytomètre est illustré ci-dessous :

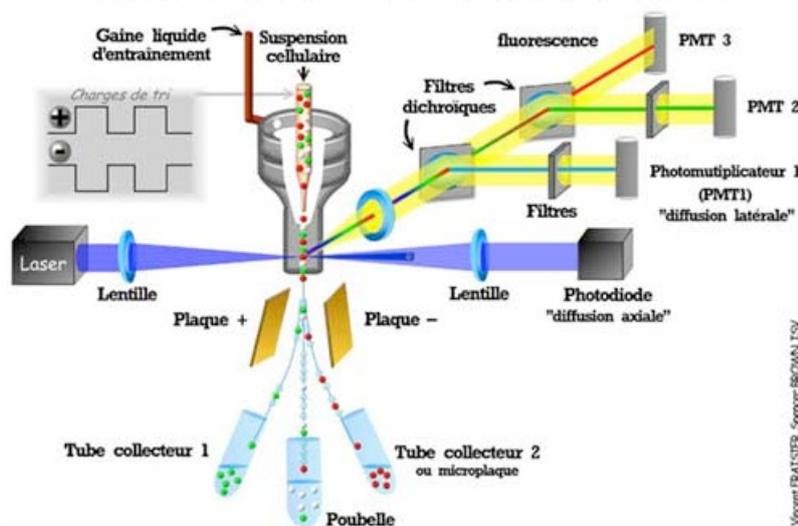


Schéma de principe d'un cytomètre en flux

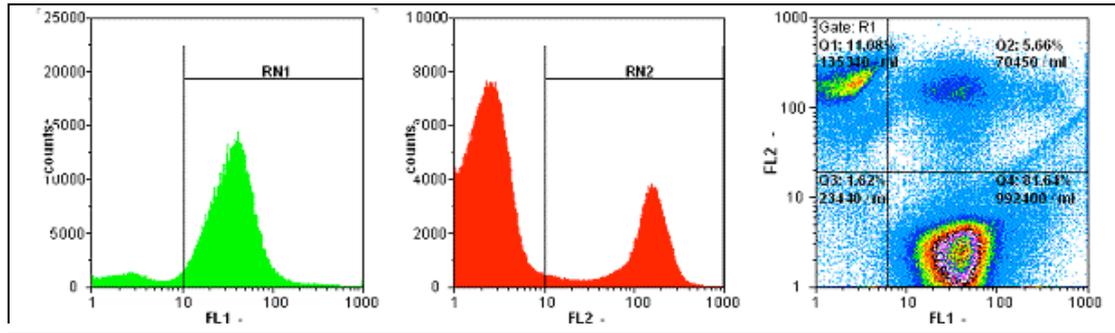
Dans le cytomètre en flux PARTEC, les cellules sont entraînées dans une veine liquide en flux laminaire et alignées les unes derrière les autres. Puis chacune d'elle est excitée par un faisceau laser bleu refroidi par air. La lumière et la fluorescence émises par la cellule sont alors filtrées et sélectionnées par un banc optique (filtres, miroirs dichroïdes) et analysées par une cellule photoélectrique.

Quatre paramètres sont mesurés simultanément à l'aide de différents filtres dans le cytomètre .

- FSC (forward-angle light scatter) : Lumière diffractée aux petits angles ( $0-10^\circ$ ), proportionnelle à la taille de la cellule et détectée dans l'axe de la lumière incidente du laser.
- SSC (side-angle light scatter) : Lumière diffractée aux grands angles ( $90^\circ$ ), proportionnelle à la granulosité de la cellule et à sa complexité, détectée à  $90^\circ$  par rapport à la lumière incidente du laser.
- FL1 : détecte la fluorescence émise dans la gamme 520-560 nm (fluorescence verte).
- FL2 : détecte la fluorescence émise dans la gamme  $> 630$  nm (fluorescence rouge).

Les signaux détectés par le système optique sont amplifiés, convertis en signaux électroniques puis en valeurs numériques. Un microprocesseur compte le nombre de particules qui traversent le faisceau laser.

Les résultats de l'acquisition (Figure suivante) présentent soit des histogrammes (nombre de cellules en fonction de l'intensité du signal d'un paramètre optique) soit des cytogrammes, nuage de points biparamétrique (intensité d'un signal en fonction d'un second signal).



Exemple d'histogrammes (FL1 : fluorescence dans le vert, FL2 : fluorescence dans le rouge) et cytogramme (Fluorescence rouge en fonction de la fluorescence verte, laissant apparaître trois populations viable, morte et stressée) obtenus par cytométrie en flux et par la technique du double marquage cFDA-IP.

## RÉSUMÉ

### Détoxification de condensats de distillerie par osmose inverse, échange d'ions et leur combinaison. Application au recyclage en fermentation alcoolique.

Le recyclage des condensats d'évaporation dans l'étape de fermentation permettrait aux distilleries de diminuer leur consommation d'eau de forage et leur production d'effluents. Actuellement, les condensats sont traités par lagunage avant épandage et pourraient être recyclés comme eau de dilution pour la fermentation si les composés inhibiteurs qu'ils contiennent étaient éliminés: il s'agit de composés phénoliques, acides carboxyliques et dérivés du furane.

L'étude du traitement a porté sur les procédés physico-chimiques présentant les meilleures capacités de rétention des composés inhibiteurs cibles: l'osmose inverse, l'échange d'ions et l'adsorption. L'étude des paramètres opératoires de ces procédés et de leurs combinaisons a permis d'optimiser leurs conditions d'application pour améliorer leur efficacité de rétention et de proposer leur mise en œuvre industrielle.

L'impact des condensats diversement traités sur l'activité fermentaire des levures a été étudié lors de fermentations en continu. Le caractère fermentescible des condensats traités a été corrélé à l'efficacité de rétention du procédé. L'osmose inverse combinée à l'échange d'ions, permettant l'élimination de 99% des composés inhibiteurs cibles, est le seul procédé qui ne perturbe ni la croissance des levures ni leur production d'éthanol.

A partir de cette combinaison on a dimensionné une unité traitant  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de condensats. Selon les paramètres opératoires appliqués, on présente le bilan d'effluents produits et de réactifs consommés, ainsi que les installations correspondantes.

**Mots clés :** Condensats, distillerie, effluents, traitement de l'eau, recyclage, fermentation alcoolique, inhibition, détoxification, osmose inverse, échange d'ions, adsorption.

---

## ABSTRACT

### Detoxification of distillery condensates by reverse osmosis, ion exchange and combined processes. Application to recycling in alcoholic fermentation.

In beet distillery, recycling condensates stillage to the fermentation step would be an effective way to decrease wastewater production and water consumption. This wastewater, currently discarded in ponds, could be reused as fermentation dilution water provided the fermentation inhibitory compounds (carboxylic acids, phenolics and furans) were removed.

Investigations were focused on physico-chemical processes with best ability for target compounds removal: reverse osmosis, ion exchange and adsorption. Best operating conditions and possible combinations were determined with selected membranes and convenient resins in order to propose possible treatments adapted to industrial cases.

Impact of RO, IE and combined treatments on the growth kinetics and physiological state of *Saccharomyces cerevisiae* was investigated in continuous fermentation process to help the choice of an adequate detoxification process. Fermentable effect of treated condensates was linked to the process removal efficiency. RO completed by a subsequent ion-exchange step is the only process to produce a treated condensate that does not hinder yeast growth nor yeast productivity.

This recommended scheme was designed for an industrial application with a  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  flow rate. According to operatory parameters, flow sheet of produced effluents and required reagents as well as the corresponding utilities were presented.

**Keywords:** Condensates, distillery, wastewater, water treatment, recycling, alcoholic fermentation, inhibition, detoxification, reverse osmosis, ion exchange, adsorption.