

1 Détergence et formulation

1.1 Définition de la détergence

D'après le Larousse, la détergence est le « Phénomène permettant d'éliminer d'un milieu solide les salissures qui y adhèrent par leur mise en suspension ou en solution »

Une définition similaire est donnée pour le nettoyage dans « Nettoyage, désinfection et hygiène dans les bio-industries » : « Le nettoyage consiste à éliminer d'une surface donnée toute souillure visible ou invisible pouvant s'y trouver. Ceci est réalisé par la détergence, processus selon lequel, des salissures sont détachées de leur substrat et mises en solution ou en dispersion et qui est la résultante de plusieurs phénomènes physico-chimiques survenant aux interfaces de 3 phases : support/souillure/détergent ».

Le mécanisme de détergence se fait en 3 étapes :

1) Le mouillage Le détergent entre en contact avec la souillure et la force d'adhésion entre celle-ci et le détergent doit être plus grande que la force établie entre le support et la souillure. Le liquide doit mouiller le solide, soit la tension superficielle du liquide doit être inférieure à la tension superficielle critique du solide (c'est à dire angle de contact liquide – solide = 0°). Pour ceci, des agents tensioactifs sont présents dans la solution détergente pour diminuer la tension superficielle et permettre le mouillage.

2) Le déplacement de la souillure Après avoir mouillé la souillure, il faut l'écarter de la surface à nettoyer. Un/des composés de la solution détergente s'adsorbe sur le support, diminue l'attraction souillure/support et la souillure se détache du support.

3) L'anti-redéposition Plusieurs mécanismes interviennent pour empêcher la souillure de se redéposer sur la surface à nettoyer :

- Réactions chimiques : solubilisation des souillures ou émulsification avec action des tensioactifs contenus dans le détergent. L'ajout d'agent d'anti-redéposition peut être favorable à une émulsion stable

- Phénomènes physico-chimiques : ajout de dispersants qui évitent la formation d'agrégats/agglomérats et la sédimentation. Le dispersant s'adsorbe à la surface solide/liquide et réduit le niveau d'énergie nécessaire pour séparer les particules (exemple : acides polyacryliques ou polyacrylates de sodium, polyphosphates). Un effet électrostatique répulsif ou stérique (ou combinaison) évitera leur agglomération

L'efficacité du nettoyage dépend de la formulation du détergent ainsi que sa concentration, mais aussi des facteurs techniques du nettoyage comme le temps, la température, l'action mécanique.

Les ingrédients pour formuler un détergent peuvent se classer en deux catégories : ceux qui ont une action chimique (bases, acides, séquestrant...) et ceux qui ont une action physicochimique : les tensioactifs qui sont des ingrédients essentiels.

1.2 Les ingrédients d'un détergent

Selon la cible, différentes formulations détergentes pourront être établies. Elles sont fondées sur de grandes catégories de composés chimiques : acides, bases, chélatants et tensioactifs. Ces derniers sont souvent utilisés en mélange avec des alcalins. Leurs rôles ainsi que quelques ingrédients classiquement rencontrés dans les détergents formulés utilisés pour le nettoyage (NEP) des membranes sont présentés ci-dessous :

- Les acides
- Les bases
- Les chélatants
- Les tensioactifs

1.2.1 Les acides

Les acides (ex. phosphorique, nitrique, sulfurique, sulfamique, citrique) sont utilisés pour dissoudre les résidus minéraux.

L'acide chlorhydrique (HCl) est prohibé dans les installations industrielles en inox car il favorise la corrosion.

L'acide phosphorique (H₃PO₄) présente l'inconvénient majeur de générer des effluents chargés en phosphate que les stations d'épuration (STEP) ne savent pas éliminer et qui génèrent des boues.

L'acide nitrique (HNO₃) est le plus utilisé même s'il génère des nitrates dans les effluents. En laiterie, l'acide nitrique est utilisé pour éliminer la pierre de lait, la galalithe (« caséine durcie »), qui est un polymère thermodurcissable issu de la caséine. A concentration élevée, son pouvoir oxydant a tendance à détruire les agents tensioactifs.

Pour limiter les rejets en phosphore ou en azote, les acides organiques (et biodégradables) tels que l'acide acétique, lactique, citrique, succinique ou gluconique peuvent aussi être utilisés car ils ne sont pas dangereux/corrosifs et ont un pouvoir séquestrant supplémentaire (acide gluconique ou citrique). Les acides acétique, lactique, succinique et gluconique ne sont pas utilisés comme charge principale acide pour la détergence. En revanche, l'acide citrique, acides alkylsulfoniques, acide glycolique ou acide formique sont utilisés. Un des acides organiques les plus utilisés en alternative à l'acide phosphorique est un acide alkylsulfonique (acide méthanesulfonique). Pour l'application membrane, l'acide nitrique reste le plus utilisé. Le nettoyage acide n'est généralement pas efficace pour éliminer les souillures organiques s'il n'y a pas de minéraux dans la couche colmatante.

1.2.2 Les bases : soude & potasse

La soude (NaOH) aide à dissoudre les souillures organiques. Elle n'a pas d'action sur la tension superficielle d'une solution mais elle aide à dissoudre les souillures organiques par le jeu de différents mécanismes selon le pH, la température, et le temps de contact. Par exemple, l'augmentation du pH permet le gonflement des protéines quel que soit la température et l'hydrolyse des matières grasses est facile par saponification à température ambiante. Par contre, l'hydrolyse des protéines est facile à pH = 13, 50 °C en 1 heure alors qu'elle ne se produit pas à 50°C pH = 11.5 en 1 heure.

Enfin, NaOH a pour conséquence la précipitation des cations multivalents (Ca²⁺, Mg²⁺, etc).

L'hydroxyde de potassium (KOH) est aussi un agent beaucoup utilisé dans l'industrie des détergents mais il coûte plus cher que la soude et il faut une masse plus importante pour la même quantité d'OH⁻ demandée (rapport masse molaire NaOH/KOH : 40/56). Néanmoins, la potasse produit des savons plus solubles et elle se rince mieux que la soude. De plus, le chlore est légèrement plus stable en présence de potasse qu'en présence de soude.

En réalité, très peu de travaux ont fait état de la réelle différence entre NaOH et KOH. En général, les détergents sont un mélange de soude et de potasse. La raison principale du mélange NaOH/KOH est que la présence d'hydroxyde de potassium peut être utile pour stabiliser les formulations à froid, l'hydroxyde de potassium et les sels de potassium ayant des points de gel plus bas que l'hydroxyde de sodium et les sels de sodium.

1.2.3 Agents chélatants

Les agents chélatants (ou complexants) sont utilisés pour pallier aux dépôts dus à la précipitation des ions responsables de la dureté de l'eau (Ca²⁺ et Mg²⁺) utilisée pour rincer les équipements et préparer les solutions de nettoyage (NEP). Ce sont donc des agents indispensables dans la formulation de détergents.

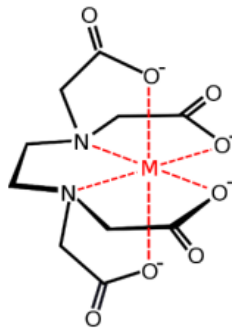
L'action des chélatants ne se limite pas aux ions de la dureté de l'eau. Ils servent également à solubiliser les dépôts cristallins provenant des souillures rencontrées tel que le carbonate de calcium, l'oxalate de calcium, le phosphate de calcium...

Les agents chélatants permettent d'améliorer l'action des tensioactifs anioniques : une eau dure peut provoquer la précipitation des tensioactifs anioniques, qui perdent donc leur capacité détergente. La combinaison de tensioactifs et d'agents chélatants permet une bonne performance.

Le choix des molécules chélatantes doit se faire en recherchant l'efficacité mais en gardant à l'esprit qu'ils seront présents dans les effluents du NEP et qu'il y a toujours nécessité de développer des formulations plus biodégradables.

L'EDTA, Ethylène Diamine Tétra-Acétique (Figure 1), est un complexant organique et l'agent chélatant le plus efficace connu. Il forme des complexes très stables avec les cations multivalents.

Figure 1: Molécule d'EDTA à pH > 11.5, chélatant d'un cation M (ex Ca²⁺, Mg²⁺)



L'acide n'est pas soluble dans l'eau, c'est pourquoi on utilise des sels de sodium d'EDTA (EDTA 4Na).

L'EDTA possède 6 sites donneurs de doublets d'électrons : 2 sur les azotes et 4 sur les oxygènes des carboxylates.

Le pouvoir complexant de l'EDTA dépend du pH qui contrôle les formes acide/base des fonctions amines et acides carboxyliques. En effet, son pouvoir séquestrant est maximum au-delà de pH 10 (Figure 2), soit sous sa forme Y⁴⁻.

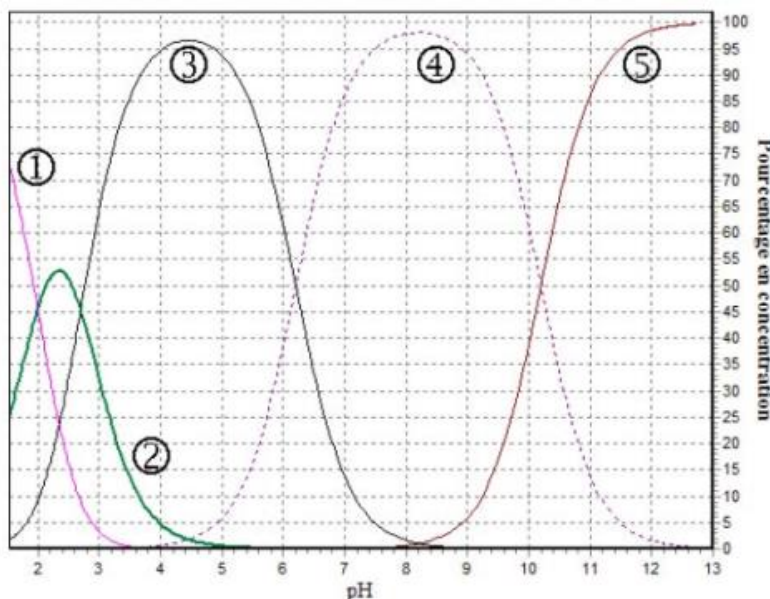


Figure 2 : Diagramme de distribution de l'EDTA (1 : H₄Y, 2 : H₃Y⁻, 3 : H₂Y²⁻, 4 : HY³⁻, 5 : Y⁴⁻) avec pKa1 (H₄Y/H₃Y⁻) = 2.0, pKa2 (H₃Y⁻/H₂Y²⁻) = 2.7, pKa3 (H₂Y²⁻/HY³⁻) = 6.2, pKa4 (HY³⁻/Y⁴⁻) = 10.3 Les pKa1 et pKa2 (< 2.7) concernent CO₂H alors que pKa3 et pKa4 concernent les azotes .

L'efficacité élevée de l'EDTA pour la complexation est due aux sites amines sous leurs formes basiques qui constituent des ligands « forts » de M. Les fonctions carboxylates sont connues pour être des ligands plus faibles et donc moins efficaces que N| mais ils participent à la stabilité globale du complexe soluble ainsi formé. L'efficacité de l'EDTA pour complexer Ca^{2+} est montrée Figures 7 et 8. C'est la référence en matière de complexant car l'efficacité est très proche des 100%.

Le problème de l'EDTA est sa nocivité connue et le fait qu'il soit non facilement biodégradable. Il est potentiellement toxique car lié à des métaux lourds en rejets dans l'environnement. Il tend de plus en plus à être retiré des formulations commerciales.

De plus, l'EDTA et NaOCl, utilisé pour la désinfection, sont incompatibles pour une utilisation en mélange car ils réagissent ensemble. L'EDTA consomme tout le chlore libre présent en solution.

→ NTA

NTA, ou nitrilotriacétique acid (Figure I-3), a été proposé pour se substituer à l'EDTA mais son efficacité est environ 50% celle de l'EDTA (Figures 7 et 8). De plus, il a récemment été soupçonné d'être cancérigène.

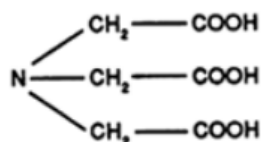


Figure I-3 : Molécule de NTA

→ Les alternatives plus « vertes » de l'EDTA : GLDA & MGDA

Dorota Kolodynska a travaillé sur les alternatives à l'EDTA dans le domaine du traitement des eaux usées. Plusieurs ingrédients pourraient aussi convenir à une utilisation pour les détergents.

Le Glutamic acid diacetic acid (GLDA, Figure I-5) appartient à la nouvelle génération «verte» des agents chélatants. Il dérive d'un composé naturel l'acide glutamique (Figure 4).

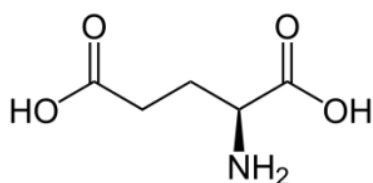


Figure I-4 : Molécule d'acide glutamique

L'avantage du GLDA est qu'il est facilement biodégradable et il a un très bon profil écologique et toxicologique. Il peut être utilisé comme une alternative à l'EDTA, NTA, et aux phosphates. Il a une très bonne solubilité sur une grande plage de pH. Le GLDA est commercialisé par AkzoNobel sous le nom de Dissolvine® GL.

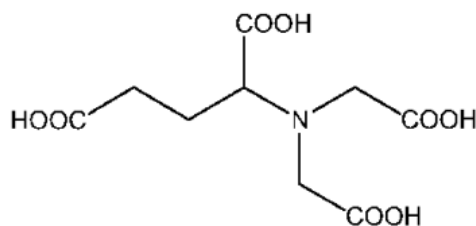


Figure I-5 : Molécule de GLDA

Le MGDA, Methylglycinediacetic acid (Figure6), ou Dissolvine® M-40, a aussi été développé par AkzoNobel. Il est biodégradable. Il réagit rapidement et est défini comme un séquestrant fort.

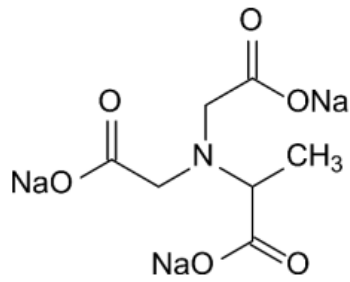


Figure I-6 : Molécule de MGDA sous forme de sel de sodium

Cependant, GLDA et MGDA sont de moins bons complexants que l’EDTA (Figures 7 et 8)

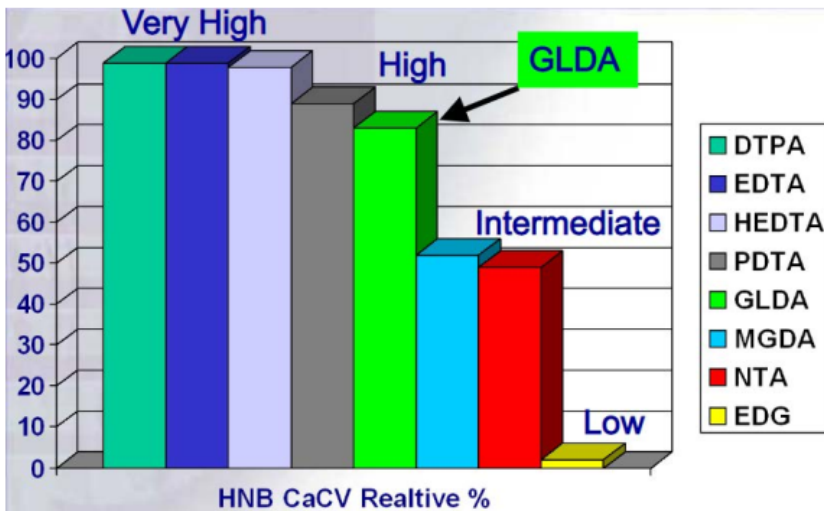


Figure I-7 : Calcium chelating power in functional tests at pH = 10 with chelating agents - DTPA : acide diéthylène triamine penta acétique, EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique, HEDTA : acide hydroxy-ethylethylene-diamine-triacétique, PDTA : acide diamino-propane-tétra-acétique, GLDA : Acide Diacétique acide glutamique, MGDA : Acide Methylglycinediacétique, NTA : acide nitrilo-triacétique, EDG : Ethyl DiGlycol [46]

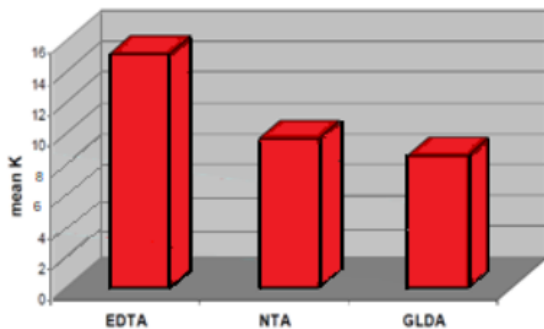


Figure I-8 : Chelating power of EDTA, NTA and GLDA (mean value stability constant for 7 metals : Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Ni, Zn) [46]

L’EDTA est le plus efficace pour chélater le calcium (pH = 10) avec une efficacité proche de 100%.

Le GLDA est proche de 80% alors que le MGDA et le NTA sont proches de 50% (Figure 8). 15

L’EDTA reste donc le séquestrant le plus efficace mais en raison de sa mauvaise biodégradabilité, son remplacement par le GLDA ou MGDA est de plus en plus effectif.

- Carboxylates et polycarboxylates

→ Gluconate (mono)

Le gluconate (Figure 9) est un complexant biodégradable de type carboxylate monofonctionnel à pH neutre. Il est un bon complexant des métaux de valence 3. Le gluconate de sodium est souvent utilisé comme antitartre puisqu'il complexe efficacement le calcium et le magnésium.

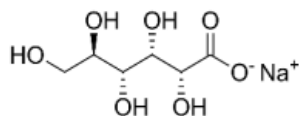


Figure I-9 : Molécule de gluconate de sodium

Le principal intérêt du gluconate de soude est la séquestration des métaux comme le fer, cuivre, nickel ou aluminium en milieu alcalin séquestrant. En effet, la stabilité des complexes formés apparaît surtout à des pH supérieurs à 12 ce qui signifie que les fonctions alcools sont déprotonées et participent probablement à la complexation. Ils sont donc souvent utilisés dans des détergents très alcalins. De plus, les complexes formés sont biodégradables.

→ Citrate (tri)

Le citrate (Figure 10) est un complexant d'origine naturelle et biodégradable.

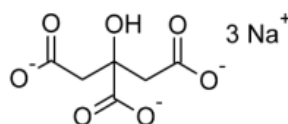


Figure I-10 : Molécule de citrate de sodium

Les trois fonctions carboxylates favorisent la création de complexes stables avec le calcium et le magnésium. Il contribue également à l'émulsification et à la dispersion des particules de saleté.

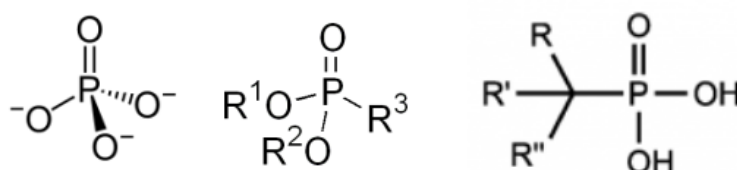
→ Autres polycarboxylates (poly)

La plupart des polycarboxylates sont des homopolymères d'acide acrylique (P-AA) & copolymères d'acide acrylique/maléique (P-AA/MA). Les polycarboxylates sont utilisés dans les détergents avec peu ou pas de phosphates afin d'éviter l'incrustation et la redéposition.

• Séquestrants organophosphorés

→ Phosphonates

Attention, il ne faut pas confondre les phosphates et les phosphonates (Figure 11) qui sont des composés organophosphorés.



Phosphates

Phosphonates

Acide phosphonique

Figure I-11 : Structures générales des phosphates et phosphonates

Les structures des acides phosphoniques les plus utilisées sur le marché sont décrites ci-dessous (Figure 12).

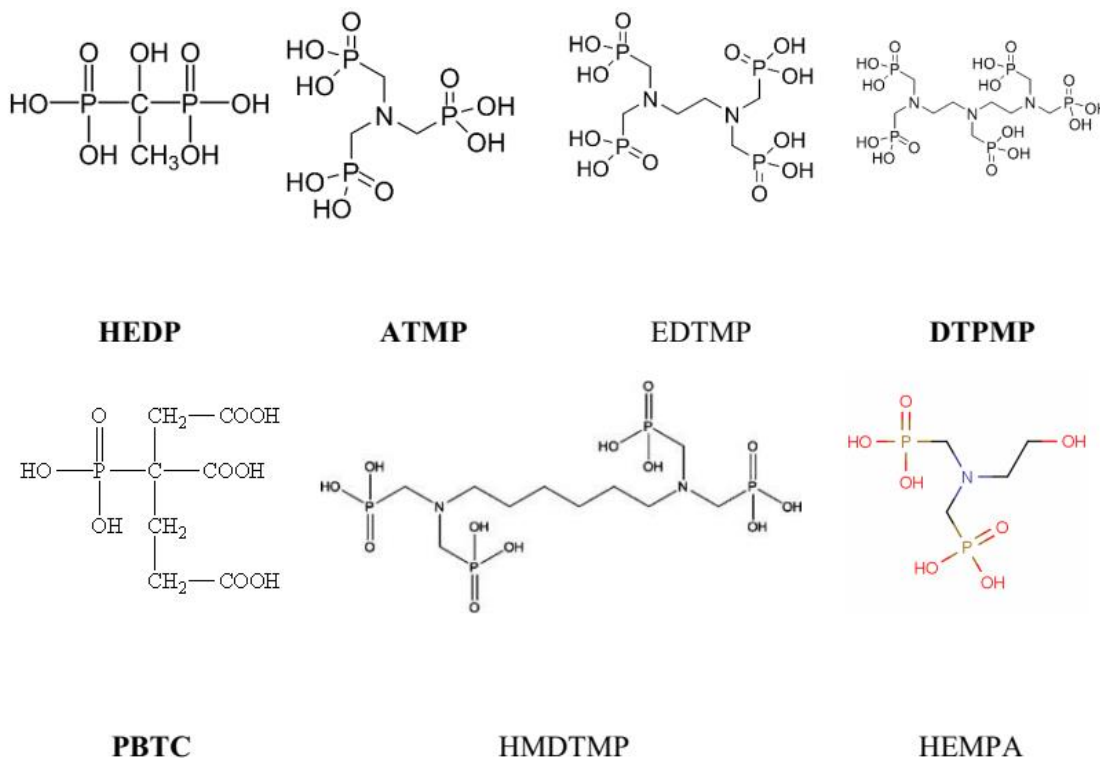


Figure I-12 : Structures des phosphonates les plus utilisés sur le marché

Les plus utilisés sont : ATMP, DTPMP, HEDP, PBTC.

Ils sont stables à hautes températures (clivage au-dessus de 150°C).

Outre la complexation des cations multivalents qui augmente avec le pH, les phosphonates présentent 3 autres propriétés intéressantes :

- Inhibition d'entartrage par effet de seuil : de très faibles quantités d'inhibiteur sont nécessaires (ex 1 mg/L) pour que cet effet ait lieu. Ils modifient la croissance cristalline et sont adsorbés sur la surface du cristal (ex sur les germes de carbonate de calcium formés) pour ralentir ou prévenir la croissance. Ils modifient la morphologie des cristaux qui ne s'incrustent donc plus sur les surfaces solides.
- Défloculation/dispersion : les phosphonates ont la capacité d'absorber les cristaux ou particules colloïdales et donc de donner une charge négative au complexe formé. Il se produit donc une répulsion des particules de même charge et donc une dispersion. Cela maintient les cristaux séparés, mais aussi les maintient loin de la surface de la membrane.
- Inhibition de corrosion : il y a formation de couches protectrices de phosphonates sur la surface des métaux (non applicable aux alliages du cuivre).

1.2.4 Les tensioactifs

Les tensioactifs (TA) sont des constituants indispensables des solutions détergentes. Ce sont des composés amphiphiles qui possèdent une tête polaire et une queue hydrophobe (lipophile) (Figure 13).

Le Tableau 1 montre une sélection de TA utilisés classiquement pour des solutions détergentes.

Les tensioactifs réduisent la tension superficielle d'une solution grâce à leur orientation aux interfaces et leurs propriétés amphiphiles. Les propriétés d'adsorption sont responsables des différentes propriétés : détergent, solubilisant, mouillant, émulsifiant, moussant, dispersant.

Les mécanismes d'action pour le nettoyage sont décrits en Figure 13.

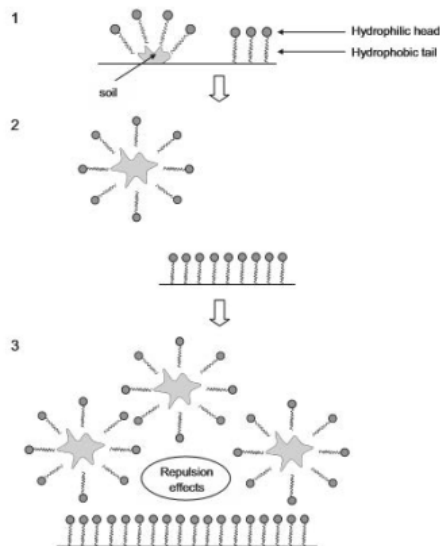


Figure I-13 : Mécanismes d'action des tensioactifs [51]. Les 3 étapes sont (1) l'adhésion / adsorption à la surface du matériau et de la souillure à éliminer, puis (2) séparation et (3) répulsion par formation de micelles.

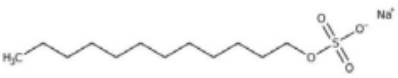
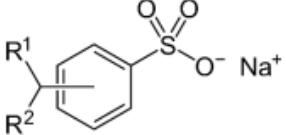
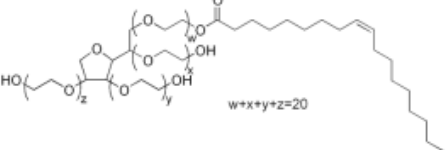
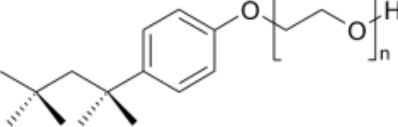
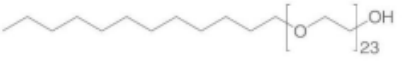
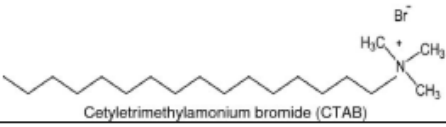

Il existe 4 catégories de tensioactifs (TA) : anioniques, non ioniques, cationiques et zwitterioniques selon la nature de la tête polaire.

1.2.5 Propriétés des tensioactifs en solution

Comme dit précédemment, les tensioactifs modifient la tension superficielle aux interfaces. En raison de leur caractère amphiphile, la partie hydrophile et polaire et la partie lipophile permettent la solubilisation de deux phases non miscibles. Outre leur formule chimique, les TA sont généralement caractérisés par 2 paramètres

- Leur balance hydrophile/lipophile (HLB)
- Leur concentration micellaire critique (CMC)

Tableau 1 : Sélection de TA

Nom	Formule	HLB	CMC (mmol.L ⁻¹) A 25 °C
TA anioniques			
SDS sodium dodécyl sulfate		40	8
SDBS dodécylbenzènesulfonate de sodium	 $R^1 + R^2 = C_{11}H_{24}$	11.7	1.2
TA non ionique			
Tween 80 - Polyoxyéthylène (80) sorbitan monooleate	 $w+x+y+z=20$	15	0.01
Triton X-100 Type d'octylphénoxy polyéthoxyéthanol		13.5	0.9
Brij-35 polyoxyéthylène glycol dodécyl éther		16.9	0.1
TA cationique			
CTAB Cetrimonium bromide	 Cetyltriméthylammonium bromide (CTAB)	10	0.9
TA amphotère			
CAPB cocamidopropylbetaine		11	0.07

1.3 Détergents formulés

Lors du développement d'un nouveau produit formulé, les objectifs du formulateur quel que soit le produit fini sont toujours les mêmes : réflexion sur la physico-chimie et les relations structure moléculaire / fonctions techniques, innovation (ex, nouvelles matières premières), performance du produit fini et respect du cahier des charges préétablies. Le cahier des charges est défini selon les attentes des clients potentiels mais aussi selon les produits concurrents existants.

Le formulateur doit également penser à la mise à la production industrielle du détergent qui a été conçu sur quelques litres et qui sera ensuite produit sur des milliers de litres : le procédé laboratoire initial et le procédé industriel ne seront pas forcément les mêmes.

Il a beaucoup de partenaires afin d'établir une (ou plusieurs) formule(s) à tester (Figure 14) : de la réglementation, au marketing, packaging, toxicologie, fournisseurs jusqu'à la production.

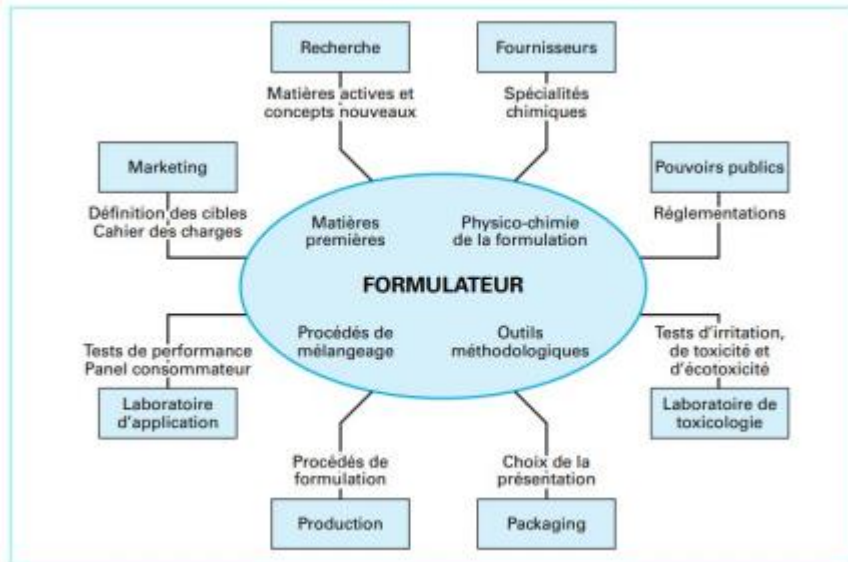


Figure 14 : Partenaires du formulateur

Sur la Figure 14, il manque également pour le développement de biocides, leur évaluation par le laboratoire microbiologique.

La formulation de détergents efficaces est une affaire de spécialistes. Le savoir-faire est essentiellement celui des fabricants de détergents, qui le garde secret comme est secrète la formulation exacte des détergents commerciaux. C’est un domaine empirique basé sur la méthode de « essai/erreur ».

Il y a aussi une part importante de la législation dans la démarche du formulateur pour le choix des matières premières.

La matière active est au cœur de la formulation, ici le/les tensioactifs responsables de l’action principale : la détergence. L’ordre d’incorporation des différents ingrédients doit être réfléchi et les matières solides ainsi que les tensioactifs bien solubilisés. Les détergents liquides formulés (ou prototypes) doivent ensuite rester stables (pas de déphasage, précipitation...). Les études de stabilités et objectifs sont les suivants : 2 ans à 20 °C, 4 mois à 30 °C, 4 mois à 4 °C et évaluation systématique du point de gel. Les stabilités servent à vérifier la stabilité du produit et à définir également la DLU (date limite d’utilisation) et les conditions de stockage.

La Tableau 2 présente les constituants connus de détergents alcalins formulés commerciaux.

Tableau 2 : Composition de détergents alcalins commerciaux

Formules	Forme du détergent	Ingrédients principaux	Concentration (% massique)	Référence
Ultrasil 10, Ecolab	Poudre	EDTA NaOH SDBS	10 – 30 % 10 – 30 % 1 – 5 %	Annexe 1
P3-Ultrasil 115, Ecolab	Liquide concentré	KOH NaOH EDTA Alcanes sulfonates secondaires	10 - 20 % 10 – 20 % 5 – 10 % 0.5-1%	Annexe 2
DEPTAL UF 117L, Kersia	Liquide concentré	EDTA Ethanolamine KOH Alcools éthoxylés Diéthanolamine	15-25% 10-25% 2-5% 1-5% <0.1%	Annexe 3
DEPTAL UF 120L, Kersia	Liquide concentré	EDTA NaOH	15 – 25% 5-15%	Annexe 4

Un détergent alcalin formulé doit posséder les propriétés suivantes :

- Avoir une réserve d'alcalinité suffisante en fonction de la souillure à éliminer. Le pH doit se maintenir malgré la saponification, la carbonatation, la neutralisation d'acide. Un bon effet tampon est nécessaire
- Permettre un bon gonflement afin de retirer plus facilement les souillures
- Être soluble et posséder une tension superficielle faible, un bon pouvoir mouillant, émulsionnant, dispersant (mise en suspension des résidus) et anti-redéposition
- Être stable (ni relargage, ni décomposition) et être résistant aux températures d'utilisation
- Être insensible à la dureté de l'eau (ajout d'agents complexants de sels alcalino-terreux pour éviter la précipitation des minéraux)
- Se rincer facilement après l'opération de nettoyage afin d'éliminer la souillure et le détergent
- Ne pas trop mousser
- Toxicité moindre
- Compatibilité du pH à la concentration d'usage avec les matériaux soumis (les tolérances pH des membranes entraînent une adaptation des concentrations d'utilisation)

2 Détergents enzymatiques

Les enzymes sont des protéines spécialisées. Elles sont utilisées afin d'améliorer l'efficacité du nettoyage. Les enzymes catalysent les réactions chimiques. Elles sont majoritairement d'origine biologique (vs d'origine végétale ou animale), produites par fermentation/purification à partir de microorganismes spécialisés, bactéries ou fungi.

Les détergents enzymatiques sont utilisés afin d'obtenir une meilleure efficacité.

L'avantage des enzymes est qu'elles sont efficaces à température et pH modérés (donc un détergent potentiellement moins agressif vis-à-vis des matériaux) et qu'elles sont biodégradables. L'inconvénient est le prix plus élevé que des détergents classiques.

2.1 Types d'enzymes et formulation

Les enzymes utilisées en détergence sont principalement des hydrolases. Ce type d'enzyme catalyse les réactions d'hydrolyse, c'est-à-dire dégrade la matière organique en cassant les liaisons (peptidiques dans le cas de protéines) des différents blocs constitutifs des macromolécules. Les macromolécules sont ensuite libérées dans le milieu.

Les hydrolases se divisent en 4 catégories : les protéases, lipases, amylases et cellulases. Les protéases cassent les liaisons peptidiques (protéines), les lipases cassent les chaînes esters (gras, huiles, graisse), les amylases et cellulases cassent les liaisons glycosidiques (amidon et cellulose respectivement). Les cellulases sont surtout utilisées dans les lessives car elles servent à adoucir et améliorer la couleur des surfaces textiles usées.

L'action des hydrolases est la dégradation de macromolécules en molécules plus petites, ce qui entraîne deux actions. La première est la solubilisation plus facile des produits de dégradation puisqu'ils sont plus petits que les macromolécules de départ. La seconde est la dégradation des structures complexes formées par la fragilisation et/ou déstructuration de l'hydrolyse. Les enzymes sont capables de nettoyer une surface colmatée mais aussi d'aller en profondeur dans les pores de la membrane (dépendant de son seuil de coupure), ce qui justifie également la performance des détergents enzymatiques.

Afin d'obtenir une efficacité encore plus élevée, il est possible de faire des cocktails enzymatiques, c'est-à-dire incorporer plusieurs enzymes dans la formule (mélanges protéases, lipases, amylases, cellulases). En effet, l'action d'une enzyme isolée est moins efficace que 2 actions, souvent complémentaires. La difficulté de ces cocktails enzymatiques est la stabilisation de la formule.

L'ajout de tensioactifs dans la formule enzymatique est aussi possible et permet un meilleur nettoyage, les tensioactifs permettant d'abaisser la tension interfaciale (comme expliqué dans la partie précédente), qui peut être une action complémentaire aidant le nettoyage (Tableau 3). Comme pour les cocktails enzymatiques, la difficulté est l'obtention d'une formule stable.

Tableau 3 : Ingrédients présents dans des détergents enzymatiques formulés

Formules	Ingrédients	Concentration (% massique)	Référence
Ultrasil 53 (Ecolab)	EDTA SDBS Enzyme (pas d'information)	30-50 5-10 ?	Annexe 5
DEPTA UF 305L (Kersia)	Propane-1,2-diol Bétaines Subtilisine (protéase) Acide formylphénylboronique	15 – 30 % 1 – 16 % < 1% < 1%	Annexe 6

2.2 Stratégies de nettoyage

Trois stratégies de nettoyage sont possibles :

- Utiliser deux détergents : (1) une solution alcaline et/ou mouillante (2) une solution enzymatique ; soit l'une après l'autre soit ensemble successivement (1 puis rajouter 2). Cela permet une meilleure sélection des ingrédients pour chacune des formules et une bonne stabilité dans le temps

Exemple : Cocktail enzymatique commercialisé par la société Realco (Belgique) qui est un liquide formulé. Le protocole inclut un pré-lavage avec le mouillant (A1) préparé à des concentrations de 0.03 wt%, pH 11, à 50 °C pendant 20 min. Ce pré-lavage est suivi d'une étape de lavage avec l'enzyme (Z2) à 0.03 wt%. Cette solution de Z2 est ajoutée à la première solution de A1 préparée à 0.03 wt%. Le pH final de cette solution doit être compris entre 9 et 10 et le lavage est conduit pendant 30 min à 50 °C. Une étape de désinfection à l'hypochlorite sodium (NaOCl) 200 ppm en chlore total est réalisée après rinçage préalable à l'eau, pendant 20 min.

- Utiliser un seul détergent qui contient les enzymes et les tensioactifs mais utiliser une solution tampon à rajouter au moment de l'utiliser afin d'atteindre le pH optimum

Exemple : Kersia préconise d'utiliser le DEPTA UF 305L (solution enzymatique) avec le DEPTA UF 912L (tampon alcalin). Idem pour Ecolab, ils préconisent l'utilisation de l'Ultrasil 67 (solution enzymatique) avec l'Ultrasil 69 (tampon).

- Utiliser un seul détergent qui contient la base détergente, les tensioactifs et les enzymes. La stabilité est aisée pour les détergents en poudre, elle est plus difficile à atteindre pour les détergents liquides

Exemple : Ultrasil 53 (Ecolab) sous forme de poudre

2.3 Propriétés d'une enzyme : activité, pH optimum

L'activité d'une enzyme est liée à sa structure 3D, ce qui permet à l'enzyme d'être spécifique. A l'inverse, lorsqu'elle perd sa structure 3D sous l'effet de la modification du milieu (température ou pH) il se produit le phénomène de dénaturation, elle perd son activité. Ce phénomène est généralement irréversible.

Chaque enzyme a un pH optimum pour lequel l'activité enzymatique est maximale. Ainsi, chaque solution détergente enzymatique est à utiliser généralement avec une solution tamponnée, qui permet d'atteindre le pH optimum. Au-delà de certaines valeurs de pH et température, elles se dénaturent.

La température optimale est en général entre 30 et 50 °C.

2.4 Etape de désactivation

Une activité enzymatique résiduelle dans les installations pourrait avoir un impact sur la qualité des produits filtrés, c'est pourquoi une étape de désactivation est réalisée après un nettoyage enzymatique.

Comme expliqué ci-dessus, les enzymes ont des limites de température et de pH à ne pas dépasser.

Un passage alcalin ou acide entrainera donc la perte d'activité de l'enzyme, c'est ce qui est appelé l'étape de désactivation.

Par exemple, Ecolab recommande à ses clients après utilisation de l'Ultrasil 53 de réaliser une étape de désactivation avec de l'acide nitrique à pH 2.6. Kersia quant à eux recommandent une étape alcaline après passage avec DEPTA UF 305 L. Les deux types de désactivation (acide et alcaline) sont possibles et effectuées en industrie.

3 Désinfection

Après une ou plusieurs étapes de nettoyage des installations vient une étape de désinfection. Cette étape permet d'éviter la prolifération de micro-organismes vivants, surtout quand il est question de colmatage organique, qui constitue une source d'alimentation pour eux. Si le nettoyage et la désinfection sont souvent deux étapes séparées, ils peuvent parfois être combinés en une seule opération, par exemple avec un détergent alcalin chloré ou un détergent acide désinfectant, ce qui constitue un gain de temps. Ces choix ne sont cependant pas les plus fréquents pour la désinfection des membranes qui se fait en général après le nettoyage chimique.

Les désinfectants font partie des produits biocides. En effet, les biocides se divisent en 4 classes :

1. Les désinfectants
2. Produits de protection : stockage, bois & autres matériaux, construction
3. Produits de lutte contre les espèces nuisibles
4. Autres produits biocides : antisalissure, embaumement/taxidermie

Les mécanismes d'action des désinfectants sont peu connus et peuvent être à deux niveaux : destruction irréversible des micro-organismes et/ou blocage de la reproduction.

Dans la suite de ce mémoire, nous abordons principalement les désinfectants d'usage courant dans les industries agroalimentaires (IAA) et utilisés pour les applications membranes, à savoir l'hypochlorite de sodium et les désinfectants oxygénés.

3.1.1 Hypochlorite de sodium

De nos jours, l'hypochlorite de sodium (NaOCl ou eau de Javel) est la source d'oxydant chloré la plus utilisée en désinfection en raison de son fort pouvoir oxydant, son faible coût et sa facilité d'emploi.

Dans le domaine des membranes en IAA, la désinfection est généralement conduite en milieu alcalin pour éviter la formation de Cl₂ toxique (Figure 15). Cependant, le pH doit être choisi avec soin car les composés chlorés sont aussi connus pour leur pouvoir corrosif (et irritant) qui peut dégrader les installations, d'autant plus que la concentration, le temps et la température sont élevés.

Ainsi à pH = 9, l'action désinfectante est plus forte qu'à pH = 11.5 mais simultanément à pH 9 la solution est plus corrosive vis-à-vis des installations. Ainsi, des pH > 10.5-11.0 sont généralement utilisés. Les dérivés chlorés sont incompatibles avec de nombreux autres composés : acides, TA cationiques, sels d'ammonium, et autres produits libérant de l'oxygène actif.

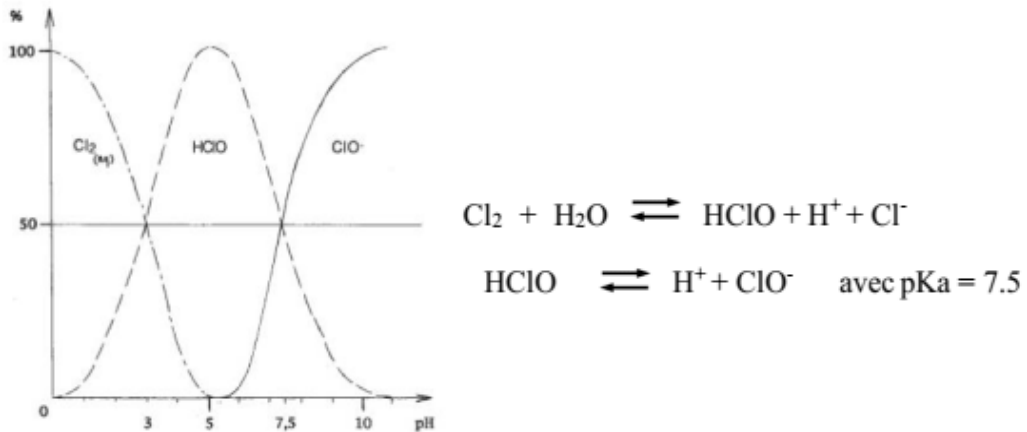


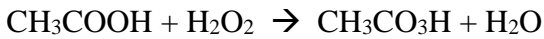
Figure 15 : Rôle du pH sur la répartition des espèces présentes dans l'eau de javel (20°C)

L'hypochlorite de sodium a été largement étudié pour ces propriétés nettoyantes et désinfectantes mais aussi pour son impact sur la dégradation des membranes.

3.1.2 Acide peracétique/H₂O₂

L'acide peracétique CH₃CO₃H est également utilisé en désinfection. Pour le stabiliser, il est utilisé en général en mélange avec le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Les solutions d'acide peracétique / peroxyde d'hydrogène sont en réalité des mélanges contenant également de l'acide acétique (CH₃CO₂H), les 3 molécules étant impliquées dans l'équilibre suivant :



L'acide peracétique est un oxydant efficace, même à faible concentration.

Son impact sur la dégradation des membranes polymères a été peu étudié.

3.1.3 Autres désinfectants

D'autres composés ont aussi des actions désinfectantes tels que les alcools, certains phénols, des acides organiques (carboxyliques, acétiques α-halogénés, sorbique), certains aldéhydes (formaldéhyde / glutaraldéhyde), des acides minéraux forts ou bases fortes (action du pH), des ammoniums quaternaires, chlorhexidine, l'iode et les dérivés iodés... Ces composés sont utilisés dans les IAA car étant autorisés pour le traitement des surfaces pouvant entrer en contact avec les produits alimentaires mais ils ne sont pas tous utilisables pour le domaine membranaire (surface poreuse, multicouche, chargée...).

Compte tenu des dégradations des membranes polymères par les désinfectants oxydants, il y a à l'heure actuelle une demande de solutions alternatives qui seraient des « biocides non oxydants ».

Des acides carboxyliques à chaîne plus ou moins grasse et ramifiés pourraient présenter un intérêt dans le développement de tels composés.

4 Filtration membranaire

La filtration par membrane est un procédé de séparation en phase liquide. Son but est de concentrer, purifier ou fractionner des composés en suspension et/ou des molécules dissoutes dans un liquide.

Une membrane permet de séparer un fluide initial en deux fractions (Figure 16):

- le rétentat : retenu par la membrane
- le perméat : traverse la membrane

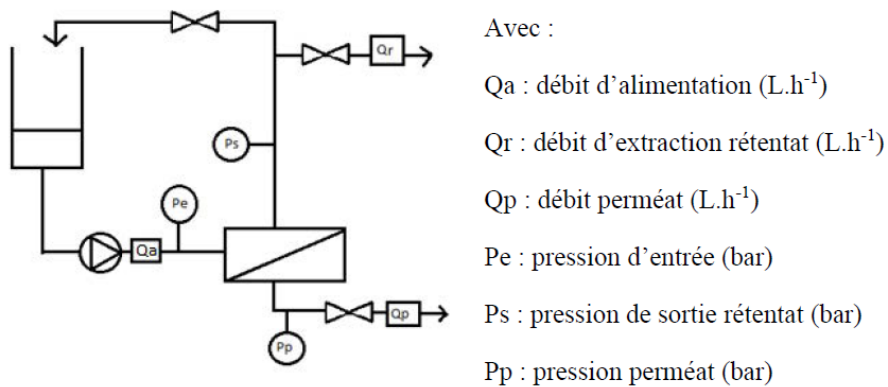


Figure 16 : Schéma filtration membranaire

La filtration membranaire est majoritairement utilisée dans le domaine du traitement de l'eau à potabiliser et des effluents à rejeter ou à réutiliser après filtration. Le second secteur est celui des industries agro-alimentaires (IAA). La plupart des applications membranaires dans les IAA sont dans le secteur laitier (40% du marché), suivies de l'industrie des boissons (clarification, stérilisation et concentration de matière sèche), jus de fruits (clarification, séparation pulpe-sérum). Les autres secteurs d'application concernent les biotechnologies, les applications médicales et plus particulièrement la dialyse, la culture cellulaire. La filtration concerne aussi l'industrie des ovoproduits car l'oeuf est une source importante de protéines, industrie du sucre (jus de canne, raffinage du sucre de canne, sirop de glucose), industrie des polysaccharides (concentration).

L'utilisation des membranes sans le secteur de la chimie est en pleine évolution avec désormais la possibilité de filtrer des milieux non-aqueux grâce à la mise sur le marché de membranes organiques sélectives et résistantes aux solvants organiques.

Les membranes commerciales sont à 80% des membranes polymères, les autres sont des membranes minérales/céramiques.

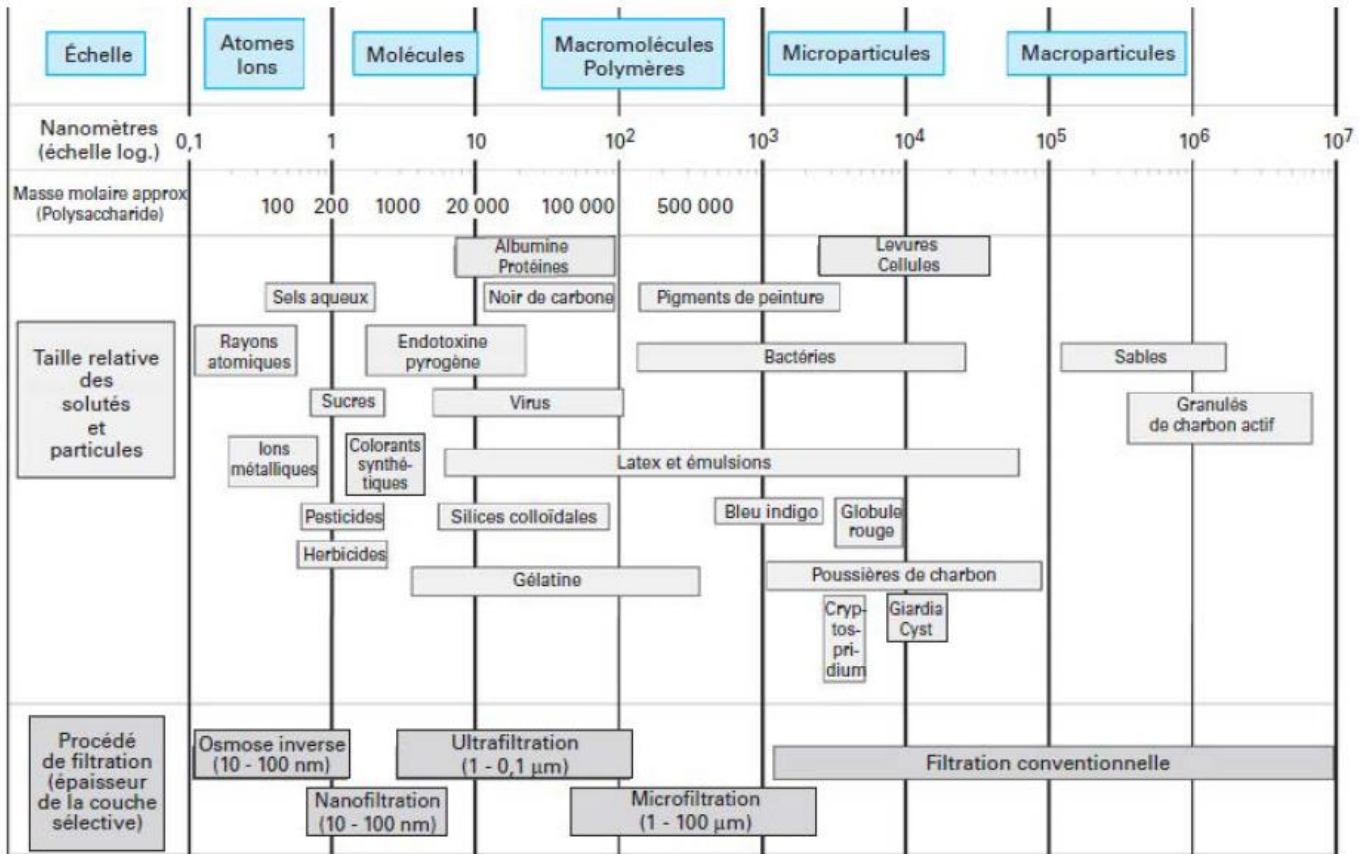


Figure 17: Différents types de procédés

5 Nettoyage appliqué à la filtration membranaire

Comme expliqué précédemment, les procédés membranaires sont utilisés dans de nombreux processus de séparation et de concentration. Dans tous les cas d'utilisation, les membranes doivent être nettoyées régulièrement pour retirer toute souillure, organique et inorganique, déposée en surface ou dans la membrane. Cette étape de nettoyage est inévitable pour maintenir les propriétés de la membrane : perméance, sélectivité, productivité. Cependant les réponses sont au cas par cas et l'empirisme est encore trop fréquent d'où un besoin de rationalisation de la démarche et en général un seul détergent ou processus physique est insuffisant pour venir à bout du colmatage généré par un milieu complexe.

L'efficacité d'un nettoyage doit être optimale mais il faut aussi ne pas dégrader la membrane. En effet, la durée de vie des membranes est aussi très importante.

Il existe plusieurs méthodes conventionnelles pour éliminer le colmatage dans le domaine de la filtration membranaire : le décolmatage physique, le nettoyage chimique ou enzymatique

6 Evaluation de l'efficacité d'un nettoyage

6.1 Définition de la propreté

Il existe plusieurs définitions de la propreté d'une membrane : propreté hydraulique, microbiologique et chimique.

La propreté hydraulique est atteinte si la récupération du flux à l'eau initial de la membrane neuve est de 90% (la précision des mesures est de 10% à l'échelle industrielle). Cependant il est bien connu que la première utilisation de la membrane conduit à des performances qui peuvent être différentes des utilisations suivantes. Le problème est donc de définir quel flux à l'eau sera utilisé comme référence : le premier flux à l'eau réalisé ou le premier flux réalisé après colmatage et/ou nettoyage ?

Dans la pratique, à l'échelle industrielle, c'est la seconde proposition qui a le plus de sens car il est communément admis qu'on ne récupère pas toujours le flux à l'eau de la membrane neuve et la gestion d'une production peut être tout à fait satisfaisante si on revient toujours au même flux à l'eau de référence d'un cycle de production à l'autre. C'est une mesure en ligne facile à obtenir, ce qui est un avantage. Là encore, à l'échelle industrielle la mesure systématique du flux à l'eau post-NEP n'est pas toujours exploitée (même si les automates réalisent les mesures en ligne).

La propreté microbiologique signifie qu'il ne reste aucun microorganisme vivant dans l'installation.

Cependant, l'inactivation des microorganismes n'est pas synonyme d'élimination. Classiquement la propreté microbiologique est déterminée en ligne via le suivi de la consommation du désinfectant oxydant utilisé, comme par exemple le chlore en UF. On considère alors que la propreté microbiologique est atteinte quand la consommation du désinfectant est nulle. Néanmoins, ce mode de détermination ne permet pas de garantir qu'il n'y a aucun microorganisme vivant résiduel, en particulier s'il existe des zones mortes dans l'installation qui ne sont jamais balayées par les solutions détergentes.

La propreté chimique correspond à l'absence de résidus issus du fluide filtré mais aussi des solutions de nettoyage ou désinfection. Bégoïn et al ont réalisé des autopsies de membranes d'UF ayant filtré du lait écrémé et du lactosérum acide. Ils ont prouvé que le degré de colmatage protéique accumulé après 8000 h de filtration industrielle après NEP était sensiblement le même que celui obtenu sur une membrane nettoyée après un seul cycle de colmatage/nettoyage à l'échelle laboratoire.

Ceci pousse à se poser les questions suivantes : es ce qu'il est possible d'atteindre la propreté chimique d'une membrane ? Cet objectif est-il raisonnable ? N'est-il pas plus logique d'accepter un niveau minimum de colmatage si ce dernier ne présente pas de risque sanitaire ? Qu'en est-il des constituants des produits de NEP adsorbés sur la membrane ? Ces questions sont aujourd'hui encore en suspens.

Finalement, au-delà des définitions se posent les questions des mesures à réaliser/réalisable. Par la suite, nous n'aborderons que les mesures en lien avec la détermination de la propreté hydraulique et de la propreté chimique. Il existe deux types de mesures pour déterminer l'efficacité d'un nettoyage : des mesures en ligne réalisables dans un atelier de production et des mesures « hors ligne » réalisables après démontage de la membrane dans un laboratoire par des techniques d'analyses plus poussées.

6.2 Mesures en ligne pour déterminer la propreté hydraulique d'une membrane

La technique principale en ligne est la mesure des flux à différentes étapes du procédé. Le paramètre le plus facile à utiliser pour caractériser l'efficacité du nettoyage est la récupération du flux à l'eau (FR, flux recovery).

$$FR = \frac{J_{p,post\ NEP}}{J_{p,référence}}$$

Avec :

$J_{p,post\ NEP}$: flux à l'eau de la membrane après NEP ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

$J_{p,référence}$: flux à l'eau de référence dont nous avons déjà discuté de la difficulté éventuelle de choix entre flux à l'eau membrane neuve ($J_{p,neuve}$) et flux à l'eau post 1ère production ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

Cependant cette mesure est peu fiable. En effet, elle ne relate pas des interactions physico-chimiques entre le fluide filtré, la membrane et le détergent.

Analyse des souillures relarguées

Méthodes colorimétriques

Les colmatants auxquels nous aurons à faire face au cours de cette thèse sont des protéines. Aussi, seules les techniques d'analyse de protéines sont rapportées dans ce paragraphe.

Il existe plusieurs méthodes colorimétriques afin de détecter la présence de protéines.

- La méthode BCA
- La méthode de Lowry
- La méthode de Bradford

Chromatographie

Les techniques chromatographiques sont adaptées aux dosages de nombreux constituants. Pour les résidus de NEP, l'obstacle principal est :

- La faible quantité à désorber qui conduit à de faibles concentrations
- Dans le cas des protéines, le mode de désorption peut engendrer en outre de la dénaturation et dans ce cas les techniques classiques peuvent poser des difficultés pour l'identification des protéines concernées