



HAL
open science

Valorisation de composés phénoliques d'un effluent de brasserie : influence des matériaux membranaires et du pH sur les performances d'une chaîne de récupération par procédés membranaires

Paul-Loup Pasquet, Maud Villain-Gambier, Dominique Trebouet

► To cite this version:

Paul-Loup Pasquet, Maud Villain-Gambier, Dominique Trebouet. Valorisation de composés phénoliques d'un effluent de brasserie : influence des matériaux membranaires et du pH sur les performances d'une chaîne de récupération par procédés membranaires. CNRIUT 2023 Saint Pierre - La Réunion, IUT de Saint Pierre, Jun 2023, Saint Pierre (La Réunion), La Réunion. hal-04326706

HAL Id: hal-04326706

<https://hal.science/hal-04326706v1>

Submitted on 6 Dec 2023

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.

Valorisation de composés phénoliques d'un effluent de brasserie : influence des matériaux membranaires et du pH sur les performances d'une chaîne de récupération par procédés membranaires

Paul-Loup Pasquet

Maud Villain-Gambier

Dominique Trébouet

ppasquet@unistra.fr maud.villain@unistra.fr dominique.trebouet@unistra.fr

IUT Louis Pasteur, Université de Strasbourg
Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR 7178

Thèmes – Chimie - Environnement

Résumé – *L'industrie brassicole est responsable d'externalités environnementales et doit transiter vers un modèle de production circulaire. Un effluent de l'industrie brassicole a été identifié comme source de composés phénoliques qui pourrait remplacer des additifs antioxydants des industries agro-alimentaires, cosmétiques, etc. La récupération de ces composés biosourcés par procédés de filtration membranaire a été étudiée par : (1) la sélection de membrane pour la clarification de l'effluent en vue de la concentration des composés phénoliques, (2) l'étude de l'influence du pH sur la chaîne de clarification – concentration. Après comparaison des performances des membranes lors de la clarification de l'effluent, la membrane céramique UC15 a été retenue. Divers avantages et inconvénients ont été observés à pH acide et basique lors de la clarification de l'effluent à l'échelle semi-industrielle. La concentration des composés phénoliques pose deux limites majeures : une baisse de productivité lors de la filtration et la présence de sucres dans l'extrait concentré. Ces limites pourraient être dépassées par des procédés complémentaires comme l'électrodialyse et l'adsorption sur résine.*

Mots-Clés – Filtration membranaire, composés phénoliques, effluent brassicole, pH.

1 Introduction

Avec plus de 22 millions d'hectolitres de bières produites en France en 2021 [1], le secteur brassicole représente un secteur important de l'industrie agro-alimentaire. Comme d'autres filières de ce secteur, l'industrie brassicole est affectée par des problèmes environnementaux tels que l'émission de gaz à effet de serre, l'utilisation d'eau douce et d'énergie ou la production d'eaux usées [2], menaçant la sécurité alimentaire et la croissance économique. Une transition environnementale nécessite un changement de paradigme impératif vers une économie circulaire. Les eaux usées de brasseries contiennent diverses biomolécules issues de la bière, dont les composés phénoliques. Ces composés ont des propriétés antioxydantes et pourraient après extraction se substituer à d'autres molécules synthétiques dans d'autres industries : agro-alimentaires, cosmétiques, etc.

Parmi les différents procédés de récupération, les procédés membranaires permettent une séparation moléculaire sans modifier les structures chimiques, avec une consommation énergétique modérée et avec une facilité d'extrapolation à l'échelle industrielle. Cependant, la mise en œuvre de ces procédés représente souvent un défi dû à la complexité de l'eau usée à valoriser [4], ce qui induit à la fois colmatage des membranes et difficultés de fractionnement. La pertinence d'un procédé membranaire est liée à ses performances en termes de productivité (stabilité du flux de perméation, qui correspond au débit de perméat divisé par la surface membranaire), de sélectivité (rétention ou non des molécules d'intérêt) et de robustesse (inclinaison au colmatage, facilité de lavage).

La rentabilité des projets de récupération de composés phénoliques dépend donc de la capacité à maîtriser les procédés de séparation. De précédents travaux ont montrés que les performances des procédés membranaires, varient significativement en fonction du pH de l'eau usée agro-alimentaire étudiée [4].

Une eau usée brassicole, peu étudiée dans la littérature, a été identifiée comme une source riche en composés phénoliques ($C = 1 \text{ à } 2 \text{ g.L}^{-1}$). Une chaîne de séparation membranaire adaptée à l'effluent a été élaborée. Celle-ci consiste en une étape d'ultrafiltration (UF) et d'une étape de nanofiltration (NF) ayant respectivement pour but la clarification de l'effluent et la concentration des composés phénoliques. Premièrement, une sélection de membrane d'UF adaptée a été réalisée à l'échelle laboratoire. Puis, l'ensemble du procédé de séparation a été mis en œuvre à différents pH afin de sélectionner les conditions optimales d'opération et pour étudier les phénomènes de colmatage. Cette étape a été réalisée à l'échelle semi-industrielle pour se rapprocher au mieux des conditions réelles.

2 Sélection d'une membrane d'UF

7 membranes commerciales avec différents matériaux et tailles de pore ont été évaluées à des fins de sélection. Après une optimisation des paramètres opératoires, des filtrations de 6 L d'une eau usée envoyée par un industriel brassicole ont été effectuées avec un pilote à l'échelle laboratoire à deux pH différents (4 et 10). Pour évaluer la performance de clarification des membranes, un suivi de 6 critères a été réalisé : productivité (rapport entre volume produit et temps de filtration), sélectivité (préservation des composés phénoliques, rétention des sucres et élimination de la turbidité, un paramètre représentant les matières en suspension susceptibles de colmater les membranes) et robustesse (inclinaison au colmatage, facilité de nettoyage). Les membranes avec des pores d'une taille supérieure ou égale à $0,1 \mu\text{m}$ ont fait preuve d'un colmatage irréversible dès les premières minutes de filtration et ont donc été écartées du processus de sélection. Les critères de performances mesurés pour les 4 autres membranes sont présentés sur la Figure 1.

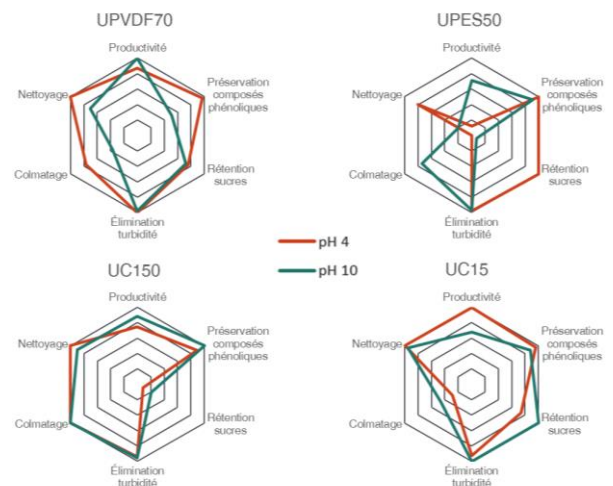


Figure 1 – Sélection de membranes pour la clarification des eaux usées de brasserie en fonction des critères retenus

Pour l'ensemble des critères retenus, les membranes céramiques UC15 et UC150 ont montré les meilleures performances globales. Les membrane UPES50 et UPVDF70, en matériau polymérique, sont moins adaptées au milieu industriel. La membrane UC150 retient peu les sucres. La récupération des composés phénoliques a plus de chances d'être réussie avec une chaîne de séparation avec un nombre limité d'étapes. La membrane UC15, plus avantageuse à cause de son préfractionnement des sucres, a donc été sélectionnée.

3 Étude de l'influence du pH

Une succession d'UF (clarification) puis de NF

(concentration) a été réalisée avec un effluent stabilisé à pH 4, 6,5 et 10. L'UF a été réalisée avec la membrane UC15 précédemment sélectionnée avec 100 L d'effluent en mode continu. La NF a été réalisée avec une membrane conçue pour retenir les composés de plus de 200 g.mol⁻¹ et donc adaptée pour retenir les composés phénoliques ayant une taille moléculaire d'environ 250 à 350 g.mol⁻¹. Cette deuxième filtration a été réalisée en mode concentration, c'est-à-dire en réduisant le volume dans la cuve, concentrant ainsi les composés phénoliques retenus.

3.1 Clarification de l'effluent – UF

L'évolution du flux de perméation relatif est tracée sur la Figure 2 pour les 3 pH étudiés.

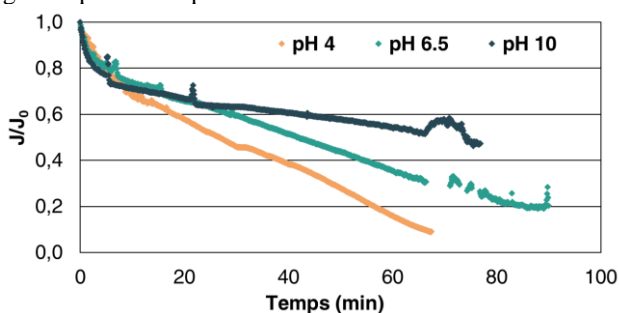


Figure 2 – Évolution du flux de perméation (J/J_0) relatif en fonction du temps pour les 3 valeurs de pH étudiées.

D'après les résultats obtenus, plus le pH est acide, plus le flux de perméation diminue lors de la filtration. D'après les analyses réalisées, il a été mis en évidence que le pH acide favorisait les interactions molécules-molécules et molécules-membranes. Malgré un flux plus stable à pH 10, une dégradation des composés phénoliques a eu lieu à cause d'un phénomène d'oxydation, dû aux conditions basiques. Pour le pH de 6,5, la rétention des composés phénoliques et de la turbidité ont respectivement été de moins de 8 % et de plus de 80 %. Ce pH représente un compromis sélectivité/productivité pertinent.

3.2 Concentration des composés phénoliques - NF

À l'issue de l'UF, le perméat clarifié a été récupéré pour alimenter la NF de 70 L. La stabilité du flux pour les 3 pH étudiés est représentée par la Figure 3. L'évolution de la productivité est inversement proportionnelle à l'évolution de la conductivité du retentât. Ce paramètre est une mesure des espèces ioniques présentes dans l'effluent. Ces ions exercent une force de "contre-pression osmotique" s'opposant à la force motrice de pression du système de filtration. Lors de la NF, une partie des ions est retenue et leur concentration, et donc le phénomène de contre-pression osmotique, augmentent. Ceci explique la rapide baisse de productivité quel que soit le pH de filtration.

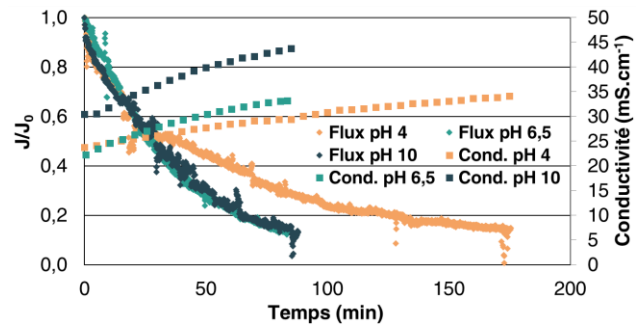


Figure 3 – Évolution du flux de perméation (J/J_0) relatif et de la conductivité en fonction du temps à pH 4, 6,5 et 10.

Pour l'ensemble des pH, les composés phénoliques sont retenus à plus de 80 %, et sont alors concentrés. Les sucres sont également retenus à plus de 95 %, ce qui pose une problématique de fractionnement entre les molécules d'intérêt (composés phénoliques) et indésirables (sucres). La présence de ces sucres pourrait limiter les voies de valorisation des extraits produits par filière membranaire.

4 Conclusions et perspectives

La récupération des composés phénoliques de l'effluent brassicole a été étudiée par la mise en œuvre de filtrations de clarification et concentration à différents pH : 4, 6,5 et 10. L'étape de clarification est maîtrisée et le pH le plus pertinent est 6,5. L'étape de concentration des composés phénoliques présente deux contraintes : un flux limité par la concentration en ions et un fractionnement pauvre entre sucres et composés phénoliques.

Afin d'améliorer la performance de la récupération, d'autres procédés ont été mis en œuvre. L'électrodialyse a également été étudiée pour déminéraliser l'effluent et limiter la contre-pression osmotique, ainsi que les résines adsorbantes pour séparer sucres et composés phénoliques et améliorer leur fractionnement.

Références

- [1] Barth Haas Group, *Hops 2021/2022 Report*, Jul. 2022.
- [2] Abass Abiola Olajire, *The brewing industry and environmental challenges*, Journal of Cleaner Production, vol. 256, p. 102817, May 2020.
- [3] Alfredo Cassano, Carmela Conidi, René Ruby-Figueroa, et Rorberto Castro-Muñoz, *Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food By-Products*, IJMS, vol. 19, no. 2, p. 351, Jan. 2018
- [4] Matthieu Courbalay, Maud Villain-Gambier, Armand Klem, Isabelle Ziegler-Devin, Stéphane Dumarcay, et Dominique Trébouet, *Influence of pH and fouling characterization during membrane process for lignin recovery from the process water of thermomechanical pulping*, Separation and Purification Technology, vol. 275, p. 119162, Nov. 2021