



**Contribution au développement d'un procédé
de stabilisation d'une boisson à base d'eau et de
sirop d'érable par la technologie d'électro-
activation en solution**

Mémoire

Kouassi KOFFI

Maîtrise en génie agroalimentaire
Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Kouassi Koffi, 2013

Résumé

Le développement de nouveaux moyens pour traiter les denrées et produits agroalimentaires par l'utilisation des techniques électrochimiques a déjà joué un rôle important dans nombres de procédés. Parmi ces techniques électrochimiques, l'électro-activation, constitue à ce jour une voie nouvelle pour le traitement et l'amélioration de la qualité de produits et de solutions aqueuses en industrie agroalimentaire. L'électro-activation est dite «*reagentless technology*», c'est-à-dire une technologie qui exclut l'utilisation d'agents chimiques, pour auto-générer les conditions particulières pour le traitement chimique d'une solution alimentaire.

Ainsi l'objectif principal de cette étude était de développer une nouvelle approche technologique utilisant l'électro-activation comme méthode électrochimique pour la stabilisation physico-chimique de boissons issues de l'érable.

Le but du travail était d'évaluer l'évolution des paramètres électrochimiques que sont le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la transmittance et le degré Brix ainsi que la consommation d'énergie, au cours de l'électro-activation du produit. Afin d'atteindre cet objectif des expériences ont été réalisées en utilisant trois configurations distinctes du réacteur d'électro-activation qui se différencient par la position relative de chacune de la membrane échangeuse de d'anions (MEA) et de la membrane échangeuse de cations (MEC) par rapport aux électrodes et de la nature de l'électrolyte contenu dans la cellule centrale du réacteur : la configuration #1 (Anode | Produit |MEA| Na₂CO₃ |MEC| NaCl | Cathode), la configuration #2 (Anode | Produit |MEC| Na₂CO₃ |MEA| NaCl | Cathode) et la configuration #3 (Anode | Produit |MEC|NaCl|MEA| NaCl | Cathode).

Les résultats ont montré l'efficacité de l'électro-activation à diminuer le pH, à améliorer la valeur biologique du produit par l'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction. A la température ambiante, le pH minimal atteint était de 3,89 pour un potentiel d'oxydoréduction maximal de 417,33 mV. A température ambiante, c'est dans la configuration #3, qu'il est observé les taux d'acidification les plus élevées du

produit. La technique de l'électroactivation a permis d'obtenir un produit de pH minimal 3,78, pour un potentiel d'oxydoréduction de 329,67 mV, à la température 55°C, sous l'application d'un courant d'intensité 150 mA. La transmittance du produit a légèrement augmentée pendant l'électro-activation; par contre, elle n'a pas eu d'effet sur le degré Brix.

Comme pour tout procédé industriel, l'étude a porté également sur la détermination des conditions idéales de l'électroactivation grâce à l'utilisation de la méthode d'optimisation, basée sur la méthode des surfaces de réponse du logiciel Minitab®, selon le cas d'analyse comparative, pour déterminer les meilleures combinaisons de facteurs, permettant d'obtenir une acidité, un potentiel d'oxydo-réduction élevée et une résistance électrique globale minimale du réacteur.

L'optimisation relative à l'étude comparative des configurations #1, #2 et #3, sous l'application des courants d'intensité 50, 70 à 100 mA, à la température ambiante ($T = 23^{\circ}\text{C}$), indique que l'électroactivation réalisée avec la configuration #3, pendant 77,5 min, sous l'application d'une intensité de courant de 100 mA, constituent les conditions qui optimisent le procédé : pH 4,8; P.O.R : 343,3mV; R_G : 646,3 Ω . Pour l'étude comparative des configurations #1 et #3, sous l'application d'un courant d'intensité constant 150 mA, à des températures ($T > T_a$) les résultats indiquent une durée de traitement de 108 min, la configuration #3, la température 35 °C comme conditions opératoires, pour une réponse optimale : pH 4,2; P.O.R : 398,26 mV; R_G : 530,6 Ω . En ce qui concerne l'étude portant sur la configuration #3, sous 150 mA, à des températures ($T \geq T_a$), c'est la température 46,6 °C et un temps de traitement de 118 min, qui optimisent au mieux le procédé : pH 4,1; P.O.R : 343,2 mV, R_G : 410,4 Ω .

Abstract

Developing new methods to treat food and food products by the use of electrochemical techniques has played an important role in number of industrial processes. Among these electrochemical techniques, electro-activation is currently a new technology to treat and improve the quality of products and aqueous solutions in the food industry. Electro-activation is called "*reagentless technology*", which means a technology without the use of chemicals to auto-generate the conditions for chemical treatment of a food solution.

Thus the main objective of this study was to develop a new technological approach using electro-activation as an electrochemical method for physico-chemical stabilization drinks from maple.

The purpose of the study was to assess electrochemical parameters such as pH, redox potential (O.R.P), the transmittance and the Brix degree and energy consumption during electro-activation of the product.

To achieve this objective, experiments were conducted using three different configurations of the electro-activation reactor which differ each over by the position of the anions exchange membrane (AEM) and the cations exchange membrane (CEM) relative to the electrodes and the nature of the electrolyte (NaCl or Na₂CO₃) contained in the central cell of the reactor : configuration # 1 (Anode | Product | AEM | Na₂CO₃ | CEM | NaCl | Cathode), configuration #2 (Anode | Product | CEM | Na₂CO₃ | AEM | NaCl | Cathode) and configuration #3 (Anode | Product | CEM | NaCl | AEM | NaCl | Cathode).

The results showed the effectiveness of electro-activation to reduce pH, to improve the biological value of the product by increasing redox potential. At room temperature, the minimum pH reached was 3.89 for a maximum redox potential of 417.33 mV; configuration # 3, showed the highest acidification rate. Electro-activation technique yielded minimum pH of 3.78, to a redox potential of 329.67 mV, at 55 °C under application of a current of 150 mA. Product's transmittance increased slightly during electro-activation, but, no effect on the Brix degree was recorded.

As with any industrial process, the study also focused on the determination of ideal electro-activation conditions by using an optimization method based on the response surface method (MSR) of Minitab ® software, according comparative analysis, to determine the best factors combination allowing to obtain highest product acidity and redox potential combined with a minimum overall electric resistance (R_G) of the reactor.

Optimization related to the comparative study of configurations #1, #2 and #3, under the application of currents of intensity 50, 70 to 100 mA, at room temperature ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$) indicates that electro-activation performed with the configuration #3 for 77.5 min under a current of 100 mA, are conditions that optimize the process: pH 4.8; O.R.P: 343.3 mV; R_G : 646.3 Ω . For the comparative study of configurations # 1 and # 3, under the application of a constant current of 150 mA at temperatures ($T > T_a$) results indicate a treatment time of 108 min, configuration # 3, temperature 35 $^\circ\text{C}$ as operating conditions for optimal response : pH 4.2, O.R.P : 398.26 mV, R_G : 530.6 Ω . Regarding the study on setting configuration # 3, under 150 mA at temperatures ($T \geq T_a$) the best conditions are temperature 46.6 $^\circ\text{C}$ and a treatment time of 118 min, for an optimize response of : pH 4.1, O.R.P : 343.2 mV, R_G : 410.4 Ω .

Avant-Propos

Le présent travail a été réalisé dans le cadre de mon projet de mémoire. Ce projet portait sur l'électro-activation d'une boisson d'érable, dans le but d'identifier les conditions opératoires permettant d'améliorer sa stabilité physico-chimique et d'augmenter sa durée de conservation. L'objectif de cette étude est de démontrer la possibilité d'utiliser la technique de l'électro-activation pour stabiliser une boisson d'eau d'érable. Ainsi, l'étude de l'influence des paramètres de l'électro-activation sur les caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'érable a été évaluée en vue de leur optimisation.

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une thématique de recherche très actuelle, visant l'utilisation des méthodes électrochimiques dites «*reagentless technologies*» pour le traitement de solutions aqueuses alimentaires, c'est-à-dire une technique qui exclue l'usage de tout usage d'agents chimiques.

Le présent document comporte cinq (5) chapitres. Le chapitre 1, l'introduction, présente la problématique générale du mémoire. Au chapitre 2, la revue de littérature résume les connaissances actuelles sur l'eau d'érable, son intérêt technologique et sur le procédé d'électro-activation permettant de comprendre les principaux aspects théoriques abordés dans le mémoire, et qui ont un lien avec la problématique de recherche et les travaux réalisés dans le cadre de ce projet de mémoire. La revue de littérature est suivie des chapitres 3 qui présentent respectivement et brièvement, l'hypothèse et les objectifs du travail. Le chapitre 4 porte sur la présentation du matériel et des méthodes utilisées dans les expérimentations ainsi que les méthodes de mesures, de collecte et d'analyse statistique des données. Les principaux résultats et la discussion sont présentés au chapitre 5.

La conclusion et les perspectives présentées à la fin, résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce projet de mémoire et souligne la contribution de l'étude à

l'avancement des connaissances actuelles et son impact dans le secteur acéricole; des perspectives sont également suggérées pour des travaux futurs.

Afin d'atteindre les objectifs visés par cette étude, j'ai réalisé une revue de littérature et suggéré des protocoles expérimentaux. J'ai également réalisé l'ensemble des manipulations au laboratoire, traité les données expérimentales (analyse statique des données), interprété les résultats et rédigé des manuscrits. Le Professeur Mohammed Aider, mon directeur de recherche, était responsable de la supervision des travaux, de la discussion des résultats, de même que de la révision du manuscrit final. Le Professeur Mohamed Khelifi, mon codirecteur de recherche, a contribué à la planification des expériences et a donné des orientations concernant le traitement des données expérimentales ainsi que la révision du manuscrit final.

«Ce projet de maîtrise a été réalisé grâce à une aide financière du Programme de soutien à l'innovation en agroalimentaire (PSIA), un programme issu de l'accord du cadre ``Cultivons l'avenir`` conclu entre le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ) et Agriculture et Agroalimentaire Canada».

Remerciements

La réalisation de ce mémoire n'aurait pu être possible sans la contribution et l'appui de nombreuses personnes. J'aimerais exprimer ma gratitude aux personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon directeur de recherche, le Professeur Mohammed Aider, pour m'avoir accueilli comme étudiant, pour son aide pour les questions d'ordre social, ses encouragements et sa disponibilité tout au long de mon parcours. Ses critiques et ses conseils m'ont été précieux pour structurer et améliorer la qualité de mon travail. J'aimerais également remercier mon codirecteur, le Professeur Mohamed Khelifi pour ses avis et ses recommandations qu'il m'a apportées tout au long de mon cheminement.

Je voudrais aussi remercier mes collaborateurs du laboratoire, notamment Alexandre Génois, Dr. Amara Aït Aïssa, Viacheslav Liato et Alexey Kastyuchik, pour leur disponibilité et pour leur aide précieuse durant mes expérimentations, leur amitié et l'ambiance amicale qu'ils ont su créer au laboratoire. Je n'oublie pas le personnel administratif du secrétariat du département des sols et génie agroalimentaire pour leur excellent travail, facilitant grandement la vie quotidienne des étudiants et étudiantes.

Dédicaces

Je voudrais dédier cet œuvre :

A Dieu,

L'éternel tout puissant dont les préceptes sont une lumière à mes pieds...

A la mémoire de ma Mère,

Celle qui nous a quitté si tôt, sans bénéficier des fruits de sa souffrance et de ses sacrifices,

Que la terre te soit légère.

A toute ma famille et à mes Oncles

Et à mes professeurs, pour le savoir qu'ils m'ont transmis et pour leur disponibilité

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Avant-Propos.....	vii
Remerciements.....	ix
Dédicaces.....	xi
Liste des tableaux.....	xvii
Liste des figures.....	xix
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
2.1. Historique : Origine du sirop d'érable.....	5
2.2. Botanique de l'arbre d'érable.....	5
2.3. Récolte de la sève d'érable.....	6
2.3.1. Entaillage.....	6
2.3.2. Collecte de la sève de l'érable.....	6
2.3.3. Entreposage de l'eau d'érable.....	7
2.3.4. Équipements de récolte.....	7
2.4. Caractéristiques physico-chimiques de la sève d'érable.....	7
2.4.1. Composition chimique de la sève d'érable.....	7
2.4.1.5. Les composés polyphénoliques.....	11
2.4.2. Effet du facteur de saisonnalité sur la composition de l'eau d'érable.....	11
2.4.3. Réactions chimiques et variation du pH de l'eau d'érable.....	11
2.4.4. Biosynthèse de l'eau d'érable et phénomènes physiologiques.....	12
2.5. Microbiologie de l'eau d'érable.....	12
2.5.1. Les principaux contaminants microbiologiques de l'eau d'érable.....	13
2.5.2. Microorganismes et qualité de l'eau d'érable.....	15
2.6. Caractéristiques physico-chimiques et valeur nutritionnelle du sirop d'érable.....	15
2.6.1. Composition chimique du sirop d'érable.....	15
2.6.2. Valeur nutritive du sirop d'érable.....	16
2.7. Transformation de l'eau d'érable : production du sirop d'érable.....	17
2.7.1. Prétraitement de l'eau d'érable.....	17
2.7.2. Évaporation de l'eau d'érable.....	20
2.7.3. Filtration du sirop d'érable.....	21

2.7.4. Emballage du sirop d'érable	21
2.7.5. Produits de l'érable.....	21
2.8. Sirop d'érable et réaction chimiques	21
2.8.1. Réactions chimiques intervenant au cours de l'évaporation de l'eau d'érable ...	22
2.8.2. Ébullition et formation de la saveur et de la couleur du sirop d'érable	23
2.8.3. Réactions chimiques d'altération du sirop d'érable.....	29
2.9. Classification du sirop d'érable	30
2.9.1. Classification fédérale.....	30
2.9.2. Classification provinciale.....	31
2.10. Électro-activation. Principe et caractéristiques généraux de l'électro-activation....	31
2.10.1. Mécanismes gouvernant la synthèse l'eau électro-activée	32
2.10.2. Aspect thermodynamique de l'électro-activation de l'eau	33
2.10.3. Aspect chimique et électrochimique de l'électro-activation de l'eau	34
2.10.4. Aspects électrocinétiques d'un l'électrolyseur	36
2.11. Aspects techniques du procédé d'électro-activation des solutions aqueuses	41
2.11.1. Description et caractéristiques techniques des systèmes d'électro-activation..	41
2.11.2. Conception des réacteurs d'électro-activation	42
2.12. Les membranes échangeuses d'ions	44
2.12.1. Types de membranes échangeuses d'ions.....	46
2.12.2. Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions	48
2.12.3. Potentiel de membrane et polarisation des membranes échangeuses d'ion.....	53
2.12.4. Colmatage des membranes	54
2.13. Application de l'électro-activation en industrie agroalimentaire	57
2.13.1. Production d'eau de process et de breuvage en élevage	57
2.13.2. Valorisation de résidus alimentaires par la technique d'électro-activation	58
2.13.3. Utilisation de solutions aqueuses électro-activées pour l'amélioration de la qualité du pain de blé	58
2.13.4. Décontamination électrochimique des produits alimentaires	59
2.13.5. Activation d'enzymes antioxydantes d'origine animale.....	62
CHAPITRE 3 : HYPOTHESEET OBJECTIF	63

3.1. Hypothèse de recherche	63
3.2. Objectif principal	63
3.2.1. Objectifs spécifiques	63
CHAPITRE 4: MATERIELS ET METHODES.....	65
4.1. Matière première	65
4.2. Matériel	65
4.2.1. Appareillage électronique de l'électro-activation	65
4.3. Mesures et collecte des données et analyses	73
4.3.1. pH et potentiel d'oxydo-réduction.....	73
4.3.2. Transmittance et degré Brix	73
4.3.3. Résistance globale et puissance électrique consommée par l'électrolyseur.....	74
4.3.4. Modèle et analyse statistique et optimisation.....	74
CHAPITRE 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	75
5.1. Effet de l'intensité du courant électrique sur les paramètres de l'électro-activation à température ambiante	75
5.1.1. Évolution du pH	75
5.1.2. Évolution du potentiel d'oxydo-réduction.....	87
5.1.3. Évolution de la résistance électrique globale du réacteur	97
5.2. Effet de la température sur l'électro-activation.....	104
5.2.1. Évolution du pH	105
5.2.2. Évolution potentiel d'oxydo-réduction.....	108
5.2.3. Évolution de la résistance électrique globale du réacteur	111
5.3. Etude la configuration #3, sous 150 mA.....	115
5.4. Effet du traitement d'électro-activation sur la transmittance de lumière et le degré Brix.....	115
5.4.1 Évolution de la transmittance de lumière	116
5.4.2. Évolution du degré Brix pendant l'électro-activation	125
5.5. Optimisation par la méthode des surfaces de réponse des paramètres électrochimique ; pH, P.O.R et résistance électrique globale.....	131
5.5.1. Optimisation en 3D à température ambiante	132
5.5.2. Optimisation en 3D pour les configurations # 1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).....	139

5.5.3. Optimisation en 3D pour la configuration #3 à différents niveaux de température ($T > T_a$), sous 150 mA.....	145
5.5.4. Contours graphiques à la température ambiante ($T_a = 23^\circ\text{C}$)	146
5.5.5. Contours graphiques pour les configurations #1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).....	147
5.5.6. Contours graphiques des réponses pour la configuration #3, sous 150 mA à différents niveaux de température ($T \geq T_a$).....	156
5.5.7. Combinaisons optimales et réponses prévues.....	158
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	164
BIBLIOGRAPHIE	168

Liste des tableaux

TABLEAU 2.1 : LA COMPOSITION TYPIQUE DES SOLIDES DE L'EAU D'ERABLE (DUMONT ET AL.,1993)	9
TABLEAU 2.2 : TENEUR EN ACIDES AMINES LIBRES DE L'EAU D'ERABLE (DUMONT, 1994B).	10
TABLEAU 2.3 : CLASSIFICATION PROVINCIALE DU SIROP D'ERABLE.	31
TABLEAU 2.4 : PRINCIPAUX TYPES DES CHARGES FIXES UTILISES DANS LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS (STRATHMANN, 2004).	46
TABLEAU 4.1 : CARACTERISTIQUES DE LA MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS MK40 (WWW.N-AZOT.RU; LARISA, 2009).	69
TABLEAU 4.2 : DONNEES RELATIVES L'EXPERIENCE #1, A TEMPERATURE AMBIANTE, POUR LES TROIS CONFIGURATIONS.	72
TABLEAU 4.3 : DONNEES RELATIVES L'EXPERIENCE #2, POUR L'ETUDE COMPARATIVE DES CONFIGURATIONS #1 ET #3 @ T > TA.	72
TABLEAU 4.4: DONNEES RELATIVES L'EXPERIENCE #3, POUR L'ETUDE DE LA CONFIGURATION #3 SOUS 150 MA @ T ≥ TA.	73
TABLEAU 5.1 : DECOMPOSITION FACTORIELLE DE L'ANOVA POUR LE PH, A TEMPERATURE AMBIANTE.	75
TABLEAU 5.2 : DECOMPOSITION FACTORIELLE DE L'ANOVA POUR LE POTENTIEL D'OXYDO- REDUCTION A TEMPERATURE AMBIANTE.	77
TABLEAU 5.3 : DECOMPOSITION FACTORIELLE DE L'ANOVA POUR LA RESISTANCE.	98
TABLEAU 5.4 : DECOMPOSITION FACTORIELLE DE L'ANOVA POUR LE PH, CONFIGURATIONS #1 ET #3 AUX TEMPERATURES T > TA @ 150 MA.	105
TABLEAU 5.5 : DECOMPOSITION FACTORIELLE DE L'ANOVA POUR LE P.O.R.	108
TABLEAU 5.6: DECOMPOSITION FACTORIELLE DE L'ANOVA POUR LA RESISTANCE ELECTRIQUE, CONFIGURATIONS #1 ET #3, AUX TEMPERATURES T > TA @ 150 MA.	111
TABLEAU 5.7 : ANOVA, CONFIGURATION #3, AUX TEMPERATURES T ≥ TA @150 MA.	115
TABLEAU 5.8 : VALEURS DE PARAMETRES D'ENTREE DANS MINITAB ® A LA TEMPERATURE.	158
TABLEAU 5.9 : VALEURS DES PARAMETRES D'ENTREE DANS MINITAB ® CONFIGURATIONS #1 ET #3, A DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE (T > TA), SOUS 150 MA.	160
TABLEAU 5.10: DIAGRAMME D'OPTIMISATION AVEC MINITAB ® LA CONFIGURATION #3, SOUS 150 MA A DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE (T ≥ TA).	162

Liste des figures

FIGURE 2.1: REACTION ENZYMATIQUE DU SACCHAROSE EN HEXOSE.	23
FIGURE 2.2: MECANISME DE DEGRADATION ALCALINE DES HEXOSES (ALLARD, 1974).	23
FIGURE 2.3 : STRUCTURE MOLECULAIRE DU SACCHAROSE, DU GLUCOSE ET DU FRUCTOSE.....	25
FIGURE 2.4 : PRINCIPALES ETAPES DE LA REACTION DE MAILLARD (MACHIELS ET ISTASSE, 2002).	26
FIGURE 2.5 : MECANISME DE FORMATION DES PRODUITS D'AMADORI.....	28
FIGURE 2.6 : MECANISME DE FORMATION DES PRODUITS DE HEYNS.....	28
FIGURE 2.7 : STRUCTURE DE LA MOLECULE DE MALATE DE CALCIUM.	30
FIGURE 2.8 : COURBES INTENSITE-POTENTIEL POUR LES DEUX ELECTRODES D'UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE. (A) : DIFFERENCE DE POTENTIEL AUX BORNES (CHUTES OHMIQUES NEGLIGEEES). (B) : MISE EN EVIDENCE D'UN COURANT LIMITE PAR LE TRANSPORT DE MATIERE DANS UN ELECTROLYSEUR.....	36
FIGURE 2.9 : DIFFERENCE DE POTENTIEL AUX BORNES D'UN ELECTROLYSEUR, E_{EQ} : POTENTIEL D'EQUILIBRE (DEVILLIERS ET MAHE, 2003).....	37
FIGURE 2.10 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MODELE DE LA COUCHE DE NERNST : REGIME DE DIFFUSION CONVECTIVE STATIONNAIRE, DANS LE CAS D'UN COURANT D'OXYDATION (DEVILLIERS ET MAHE, 2003).	40
FIGURE 2.11 : SCHEMAS D'UNE MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS (BEREZINA ET AL., 2008).....	45
FIGURE 2.12 : (A) DISTRIBUTION DES IONS ENTRE LA SOLUTION ET LA MEMBRANE ECHANGEUSE DE CATIONS (B), PROFIL DE CONCENTRATION, (C) POTENTIEL DE DONNAN A L'INTERFACE MEMBRANE-SOLUTION (VOILLEAU, 1999).	51
FIGURE 2.13 : GRADIENT DE CONCENTRATION DANS LES COUCHES LIMITEES AUX INTERFACES MEMBRANE/SOLUTION EN PRESENCE D'UN COURANT ELECTRIQUE (SATA ET MIZUTANI, 1979).....	56
FIGURE 4.1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CELLULE D'ELECTRO- ACTIVATION DANS LA CONFIGURATION #1. MEA (MEMBRANE ECHANGEUSE D'ANION); MEC (MEMBRANE ECHANGE DE CATIONS). A^- (ANION). C^+ (CATION).....	66
FIGURE 4.2 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CELLULE D'ELECTRO- ACTIVATION DANS LA CONFIGURATION #2.	67
FIGURE 4.3 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CELLULE D'ELECTRO- ACTIVATION DANS LA CONFIGURATION #3.	68

FIGURE 5.1 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #1, A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT ELECTRIQUE, A TEMPERATURE AMBIANTE.....	78
FIGURE 5.2 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #2, A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT A TEMPERATURE AMBIANTE.	79
FIGURE 5.3 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #3, A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT A TEMPERATURE AMBIANTE.	80
FIGURE 5.4 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #3, A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT A TEMPERATURE AMBIANTE.	81
FIGURE 5.5 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT A 50 MA, 70 ET 100 MA POUR LES TROIS CONFIGURATIONS DU REACTEUR A LA TEMPERATURE AMBIANTE.	86
FIGURE 5.6 : ÉVOLUTION DU POTENTIEL REDOX EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #1, 2 ET #3, A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT ELECTRIQUE, A TEMPERATURE AMBIANTE.	88
FIGURE 5.7 : ÉVOLUTION DU POTENTIEL REDOX EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #1 ET #3, A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT ELECTRIQUE, A TEMPERATURE AMBIANTE.	89
FIGURE 5.8 : RELATION ENTRE LE PH ET LE POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION A 50, 70, 100, MA DANS LA CONFIGURATION # 1 A LA TEMPERATURE AMBIANTE.	92
FIGURE 5.9 : RELATION ENTRE LE PH ET LE POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION A 50, 70, 100, MA DANS LA CONFIGURATION # 1 A LA TEMPERATURE AMBIANTE.	93
FIGURE 5.10 : VARIATION DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION EN FONCTION DU TEMPS TRAITEMENT POUR LES DIFFERENTES CONFIGURATIONS DU REACTEUR SOUS UN COURANT D'INTENSITE 50, 70 MA, A LA TEMPERATURE AMBIANTE.....	94
FIGURE 5.11 : ÉVOLUTION DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION EN FONCTION DU TYPE DE CONFIGURATION DU REACTEUR D'ELECTRO-ACTIVATION POUR LES TROIS CONFIGURATIONS SOUS L'INTENSITE 50, 70, 100 MA, A LA TEMPERATURE AMBIANTE.....	96
FIGURE 5.12 : ÉVOLUTION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE GLOBALE DU REACTEUR D'ELECTRO-ACTIVATION EN FONCTION DE LA DUREE DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #1 #2 ET #3, A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT ELECTRIQUE, A LA TEMPERATURE AMBIANTE.	99
FIGURE 5.13 : ÉVOLUTION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE GLOBALE DU REACTEUR D'ELECTRO-ACTIVATION EN FONCTION DU TEMPS	

TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION#3, SOUS LES INTENSITES 100, 150 ET 175 MA, A TEMPERATURE AMBIANTE.....	100
FIGURE 5.14 : MECANISME DE PASSAGE ET DE REPULSION DES TRANSPORTEURS DE CHARGES LORS L'ELECTRO-ACTIVATION DANS LA CONFIGURATION #1, #2 ET #3 (A), LA CONFIGURATION #2 (B) ET LA CONFIGURATION #3 (C) DU REACTEUR.....	102
FIGURE 5.15 : VARIATION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE GLOBALE DU REACTEUR D'ELECTRO-ACTIVATION EN FONCTION TEMPS DE TRAITEMENT SOUS 50, 70, 100 MA, POUR TROIS CONFIGURATIONS DU REACTEUR, A LA TEMPERATURE AMBIANTE.....	103
FIGURE 5.16 : ÉVOLUTION DU PH EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT A DIFFERENTES TEMPERATURES, SOUS L'INTENSITE 150 MA (3,75 MA/CM ²) POUR LES CONFIGURATIONS #1 ET #3.....	107
FIGURE 5.17 : ÉVOLUTION DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT, SOUS 150 MA (3,75 MA/CM ²) A DIFFERENTS TEMPERATURES, POUR LES CONFIGURATIONS #1 ET #3. ...	109
FIGURE 5.18 : VARIATION DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT, A DIFFERENTS TEMPERATURES, SOUS 150 MA (3,75 MA/CM ²), DANS LA CONFIGURATION #1 ET #3.....	110
FIGURE 5.19 : VARIATION DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT, A DIFFERENTES TEMPERATURES SOUS 150 MA (3,75 MA/CM ²) DANS LA CONFIGURATION #1.....	113
FIGURE 5.20 : VARIATION DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE GLOBALE DU REACTEUR D'ELECTRO-ACTIVATION EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT, SOUS 150 MA DANS LA CONFIGURATION #3, A DIFFERENTES TEMPERATURES.....	113
FIGURE 5.21 : REPRESENTATION DE LA MOLECULE DE CARBONATE DE CALCIUM.....	114
FIGURE 5.22 : ÉVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT POUR LA CONFIGURATION #1, SOUS 50, 70 ET 100 MA A TEMPERATURE AMBIANTE.....	117
FIGURE 5.23 : ÉVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #2 A 50 MA ET TEMPERATURE AMBIANTE.....	118
FIGURE 5.24 : ÉVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE DE LA SOLUTION D'EAU D'ERABLE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #3, SOUS 70 MA (A), 100 (B), 150 (C), 175 MA (D), A LA TEMPERATURE AMBIANTE.....	119
FIGURE 5.25 : VARIATION DE LA TRANSMITTANCE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT D'ELECTRO-ACTIVATION DANS LES CONFIGURATIONS #1 ET #2,.....	120

FIGURE 5.26 : VARIATION DE LA TRANSMITTANCE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT D'ELECTRO-ACTIVATION DANS LES TROIS CONFIGURATIONS DU REACTEUR, SOUS 70, 100 MA, A TEMPERATURE AMBIANTE.	121
FIGURE 5.27 : ÉVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE DU PRODUIT EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #1 ET #3, SOUS 150 MA, A 35 °C.....	122
FIGURE 5.28 : ÉVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE DU PRODUIT EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #1 ET #3, SOUS 150 MA A 45° C.....	123
FIGURE 5.29 : ÉVOLUTION DE LA TRANSMITTANCE DU PRODUIT EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION # 1, SOUS 150 MA A 55°C.....	124
FIGURE 5.30 : VARIATION DE LA TRANSMITTANCE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT D'ELECTRO-ACTIVATION DANS LA CONFIGURATION #1 DU REACTEUR, SOUS 150 MA, A DIFFERENTES TEMPERATURES.....	124
FIGURE 5.31 : ÉVOLUTION DU °BRIX DE LA SOLUTION DU PRODUIT EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #1, SOUS 50, 70 ET 100 MA, A TEMPERATURE AMBIANTE.	126
FIGURE 5.32 : ÉVOLUTION DU °BRIX DE LA SOLUTION D'EAU D'ERABLE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #2, SOUS 50 , 70 ET 100MA A LA TEMPERATURE AMBIANTE.....	127
FIGURE 5.33 : ÉVOLUTION DU °BRIX DE LA SOLUTION D'EAU D'ERABLE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #3, SOUS 50, 70, 100, 175 MA A LA TEMPERATURE AMBIANTE.	128
FIGURE 5.34 : ÉVOLUTION DU °BRIX DE LA SOLUTION D'EAU D'ERABLE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #1 ET #3, SOUS 150 MA A 35 °C.....	129
FIGURE 5.35 : ÉVOLUTION DU °BRIX DE LA SOLUTION D'EAU D'ERABLE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #1 ET #3, SOUS 150 MA A 45 °C.....	130
FIGURE 5.36 : ÉVOLUTION DU °BRIX DE LA SOLUTION D'EAU D'ERABLE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT DANS LA CONFIGURATION #1, SOUS150 MA A 45°C.....	131
FIGURE 5.37 : SURFACE DE REPONSE (3D) DES PARAMETRES ELECTRO-CHIMIQUES PH EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES A TEMPERATURE AMBIANTE.	133
FIGURE 5.38 : GRAPHIQUES DES EFFETS PRINCIPAUX POUR PH A TEMPERATURE AMBIANTE	134
FIGURE 5.39 : SURFACE DE REPONSE (3D) DU P.O.R EN FONCTION DE L'INTENSITE ET DU TEMPS A TEMPERATURE AMBIANTE.....	135

FIGURE 5.40 : EFFETS PRINCIPAUX S'EXERÇANT SUR LE P.O.R A TEMPERATURE AMBIANTE.....	136
FIGURE 5.41 : SURFACE DE REPONSE (3D) DE R_G EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES CONFIGURATIONS #1 ET #3.....	137
FIGURE 5.42 : EFFETS PRINCIPAUX DES VARIABLES INDEPENDANTES SUR R_G CONFIGURATIONS #1 ET #3.....	138
FIGURE 5.43 : SURFACE DE REPONSE (3D) DU PH EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES CONFIGURATIONS # 1 ET #3, SOUS 150 MA AUX DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T > T_A$).	140
FIGURE 5.44 : EFFETS PRINCIPAUX DES VARIABLES INDEPENDANTES SUR PH POUR LES CONFIGURATIONS # 1 ET #3, SOUS 150 MA AUX DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T > T_A$).	141
FIGURE 5.45 : SURFACE DE REPONSE DU P.O.R EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES CONFIGURATIONS # 1 ET #3, SOUS 150 MA AUX DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T > T_A$).	142
FIGURE 5.46 : EFFETS PRINCIPAUX DES VARIABLES INDEPENDANTES SUR LE P.O.R. CONFIGURATIONS # 1 ET #3, SOUS 150 MA ($T > T_A$).	143
FIGURE 5.47 : SURFACE DE REPONSE (3D) DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES POUR LES CONFIGURATIONS # 1 ET #3, SOUS 150 MA AUX DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T > T_A$).	144
FIGURE 5.48 : EFFETS PRINCIPAUX DES VARIABLES INDEPENDANTES SUR R_G CONFIGURATIONS # 1 ET #3, SOUS 150 MA ($T > T_A$).	145
FIGURE 5.49 : SURFACE DE REPONSE DES PARAMETRES ELECTRO-CHIMIQUES EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES POUR LES CONFIGURATION #3 A DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T \geq T_A$), SOUS 150 MA.....	148
FIGURE 5.50 : EFFETS PRINCIPAUX DES VARIABLES INDEPENDANTES RESPECTIVEMENT LA RESISTANCE ELECTRIQUE R_G POUR LA CONFIGURATION #3 A DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T \geq T_A$), SOUS 150 MA.....	149
FIGURE 5.51 : CONTOURS DE PH EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES TROIS CONFIGURATIONS A TEMPERATURE AMBIANTE.	150
FIGURE 5.52 : CONTOURS DU P.O.R EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES POUR LES CONFIGURATIONS #1, #2 ET #3 A TEMPERATURE AMBIANTE.....	151
FIGURE 5.53 : CONTOURS DE R_G EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES POUR LES CONFIGURATIONS #1, #2 ET #3 A TEMPERATURE AMBIANTE.....	152

FIGURE 5.54 : CONTOURS DU PH EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES POUR LES CONFIGURATIONS #1 ET #3, SOUS 150 MA AUX DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T > T_A$).....	153
FIGURE 5.55 : CONTOURS DU P.O.R EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES POUR LES CONFIGURATIONS #1 ET #3, SOUS 150 MA AUX DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T > T_A$).....	154
FIGURE 5.56 : CONTOURS DE RG EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES POUR LES CONFIGURATIONS #1 ET #3, SOUS 150 MA AUX DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T > T_A$).....	155
FIGURE 5.57 : CONTOURS DES PARAMETRES ELECTRO-CHIMIQUES EN FONCTION DES VARIABLES INDEPENDANTES CONFIGURATION #3, SOUS 150 MA A DIFFERENTS NIVEAUX DE TEMPERATURE ($T \geq T_A$).	157
FIGURE 5.58 : DIAGRAMME D'OPTIMISATION OBTENU AVEC MINITAB®, A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SOUS DIFFERENTS NIVEAUX D'INTENSITE.	159
FIGURE 5.59 : DIAGRAMME D'OPTIMISATION OBTENU AVEC MINITAB® CONFIGURATIONS #1 ET #3.....	161
FIGURE 5.60 : DIAGRAMME D'OPTIMISATION OBTENU PAR MINITAB AVEC LA CONFIGURATION # 3 SOUS 150 MA.	163

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

L'industrie de l'érable est d'une grande importance au Canada, particulièrement au Québec. Bien que l'acériculture soit une composante culturelle de l'identité québécoise, sa contribution économique à l'échelle canadienne est sans contestation. Le Québec est le premier producteur de produits de l'érable au Canada et au monde. Il assure environ 80 % de la production mondiale de sirop d'érable (<http://www.siropderable.ca>).

La production du sirop d'érable, en constante croissance, représente une activité économique vitale pour le Québec. En 2010, la production acéricole a généré 204 millions de dollars et a assuré 3 867 emplois. Cette même année, les recettes monétaires de la production acéricole se sont établies à 238,9 millions de dollars. Au cours de la période 2006-2010, les recettes monétaires de la production acéricole étaient de 237 millions de dollars correspondant à une croissance annuelle moyenne de 10,2% qui est une augmentation nettement supérieure à celle de l'ensemble du secteur agricole québécois qui était de 2,9% (Eco Ressources, 2010).

Une partie importante du sirop d'érable du Québec est vendue en vrac à des entreprises de conditionnement ou à des acheteurs qui le redistribuent en vrac ou préemballé. Une étude réalisée sur la période 2002-2006 (Régie des marchés agricoles et alimentaires du Québec, 2006) a révélé que 46% du sirop vendu en détail était non-conforme et que 65% des sirops vendus en vrac l'étaient également. Une autre étude sur l'impact des pratiques de transformation et la performance des emballages sur la conservation du sirop entreposé a mis en évidence la nécessité de prendre des mesures pour améliorer la conservation et la stabilité du sirop d'érable (Régie des marchés agricoles et alimentaires du Québec, 2006).

La capacité à entreposer le sirop d'érable peut avoir une incidence économique significative sur la demande et les prix sur le marché. Par exemple, la rétention des stocks de sirop dans les années 2005, 2006 et 2007 a provoqué une augmentation de la demande et contribué à soutenir les prix (Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, 2011).

Comme pour tout produit agroalimentaire, la qualité du sirop d'érable et de ses produits dérivés doit répondre à des spécifications édictées par des organismes accrédités afin de répondre aux normes sanitaires et aux exigences des consommateurs, notamment en ce qui concerne leurs caractéristiques sensorielles et microbiologiques.

Le traitement de l'eau d'érable avant son évaporation influe sur la qualité microbiologique et organoleptique des produits de l'érable. En effet, dans des conditions appropriées, le sirop d'érable peut se conserver à peu près une année du fait de sa concentration élevée en sucre (66 °Brix), qui inhibe la croissance des bactéries et empêche le développement des levures et des moisissures. Cependant, de mauvaises conditions de conservation et de manutention peuvent favoriser le développement de microorganismes osmophiles, l'activation de spores ou de formes sporulées de microorganismes thermorésistants ayant contaminé l'eau d'érable avant ou après son évaporation.

Les procédés de traitement de l'eau d'érable tels que le traitement par rayon ultraviolet (UV) et les techniques membranaires (ultra/microfiltration et osmose inverse) sont capables d'éliminer les contaminants de l'eau d'érable avec différents degrés d'efficacité, de facilité d'utilisation et de coût. Cependant, ces procédés n'arrivent pas très souvent à éliminer ou à retenir certains microorganismes et toxines (Rautenbach et Albrecht, 1989).

Même si les méthodes de purification susmentionnées permettent d'obtenir de bons résultats, elles présentent certains inconvénients. En effet, l'usage de la filtration membranaire reste difficile en raison de problèmes relatifs au colmatage des filtres et des conditions opératoires assez délicates. La filtration par osmose inverse a comme conséquence la déminéralisation de l'eau d'érable. Bien que l'efficacité des lampes à UV à détruire les microorganismes de l'eau d'érable ait été démontrée, son coût demeure élevé et nécessite une alimentation électrique en continu, ce qui a une incidence directe sur le coût du produit (Chapeskie, 2005).

L'évaporation, tout comme la pasteurisation, est un procédé thermique très utilisé en industrie agroalimentaire pour le traitement et l'amélioration de la qualité de nombreux produits alimentaires liquides. Cependant, elle a comme inconvénient de dénaturer des

protéines et d'altérer l'activité des groupements amines intervenant par exemple dans les réactions de brunissement non enzymatiques. Elle s'est révélée bien souvent inefficace vis-à-vis des spores, des métabolites et des toxines thermostables.

Le développement de nouvelles techniques pour traiter les denrées et produits agroalimentaires par l'utilisation des techniques de traitement électrochimique connaît un essor dans l'industrie agroalimentaire (Efendiev et Tchijikov, 1977; Granovskii et al, 1976, Aider et al., 2012b). Parmi ces techniques, l'électro-activation en solution constitue à ce jour une voie nouvelle et très prometteuse pour le traitement, la stabilisation et l'amélioration de la qualité de produits et solutions aqueuses en industrie alimentaire. La particularité que représente l'eau dans les aliments en tant que solvant unique est très importante pour l'application de l'électro-activation. En fait, l'eau est un constituant important des systèmes biologiques et joue un rôle majeur dans les propriétés physico-chimiques des molécules dans les solutions aqueuses. Toutes les réactions biologiques, biochimiques et physico-chimiques dans les produits alimentaires se produisent en milieux aqueux (Stewart, 2009). L'électro-activation s'est développée ces dernières années et a trouvé des applications dans le domaine du traitement et de la production d'eau de process (<http://www.ocene.fr>). L'eau activée est caractérisée par une activité physico-chimique et biologique élevée (Kim et Brackett, 2000). L'activation électrochimique des solutions aqueuses est basée sur le principe de l'électrolyse de l'eau. Elle permet de générer des conditions optimales à la stabilisation biologique des solutions aqueuses (Aider et al., 2012b).

Vu l'importance majeure de la préservation de l'innocuité et de la qualité des aliments dans l'industrie agroalimentaire, l'objectif principal de cette étude est de déterminer les conditions optimales opératoires pour l'électro-activation d'une boisson à base d'eau d'érable en vue de sa stabilisation physico-chimique et microbiologique. L'étude de l'influence de la densité du courant électrique, du temps d'activation, de la température sur les caractéristiques électrochimiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction) de l'eau d'érable traitée sera effectuée, de même que sur les caractéristiques physico-chimiques telles que la transmittance et la teneur en sucre du produit final. Un aspect de l'étude portera sur l'étude de la consommation énergétique du réacteur d'électro-activation à partir de l'étude de sa résistance électrique globale.

CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE

2.1. Historique : Origine du sirop d'érable

La coutume de recueillir l'eau d'érable et de la faire bouillir pour obtenir du sirop vient des Amérindiens (<http://www.siropderable.ca>). L'histoire rapporte que bien avant l'avènement des premiers Européens sur la terre d'Amérique, des peuples indigènes, notamment ceux habitant dans la vallée du fleuve Saint-Laurent produisaient du sucre d'érable qu'ils utilisaient comme monnaie de troc pour leur commerce avec les autres tribus (Allard, 1974). Ceux-ci pratiquaient une entaille dans le tronc de l'arbre d'érable avec leur tomahawk (hache), dans laquelle ils fixaient un copeau de bois qui acheminait l'eau d'érable vers un récipient d'écorce. Ils faisaient ensuite bouillir la sève ainsi recueillie dans des récipients en argile pour obtenir du sirop d'érable (<http://www.siropderable.ca>). Au début (1700), les premiers colons faisaient bouillir la sève en plein air dans des chaudrons en fonte installés au centre de l'érablière. Au cours des années, ils en vinrent à construire des abris rustiques auxquels on donna le nom de "cabane à sucre", pour se mettre à l'abri des intempéries (<http://www.erabliere-lac-beauport.qc.ca>). Le chalumeau de l'époque (1800) était fabriqué en bois de cèdre. On l'appelait «goudrelle» ou «goutterelle». Taillé en biseau, il était ensuite inséré dans l'entaille. Lorsqu'elle était d'une quantité suffisante, l'eau d'érable était acheminée vers la « cabane à sucre » où elle était bouillie (<http://www.siropderable.ca>). Dans les années 1950, les techniques de cueillette s'améliorent. On assiste à une modification des techniques de production et à l'utilisation de nouveaux types d'équipements. Le seau de bois est remplacé par une chaudière en aluminium. Du lourd chaudron de fer, les producteurs sont passés à l'évaporateur moderne qui intègre un thermomètre et un flotteur pour contrôler le processus de transformation (<http://www.siropderable.ca>).

2.2. Botanique de l'arbre d'érable

Parmi les nombreuses espèces d'érables, trois sont utilisées pour la production de sirop d'érable : l'érable noir (*Acer nigrum*), l'érable à sucre (*Acer saccharum*) et, dans une

moindre proportion, l'érable rouge (*Acer rubrum*). Le sirop d'érable est produit principalement à partir de la sève brute de l'espèce *Acer saccharum* (<http://www.canadamaplesyrup.ca>). L'érable à sucre peut vivre jusqu'à 300 ans, voire davantage (<http://www.siropperable.ca>).

2.3. Récolte de la sève d'érable

2.3.1. Entaillage

Pour faire une entaille, les acériculteurs percent un trou dans l'arbre d'environ 5cm de profondeur et 1 cm de diamètre à l'aide d'une mèche. Après avoir percé le trou, l'acériculteur insère un chalumeau qui permet à la sève de couler dans une chaudière (<http://www.citadelle-camp.coop>). Les conditions idéales pour une bonne récolte sont une période de dégel en journée et des températures qui tombent sous le point de congélation pendant la nuit. En règle générale, il faut attendre jusqu'à 45 ans après la plantation d'un érable avant de commencer à récolter sa sève (<http://www.siropperable.ca>).

2.3.2. Collecte de la sève de l'érable

L'eau d'érable est collectée essentiellement à la fin de l'hiver ou au début du printemps, suivant les régions, lorsque les nuits de gel sont suivies par des jours de dégel. De manière artisanale la récolte de l'eau d'érable se fait avec des seaux. Lorsque le métabolisme de l'arbre est relancé et que la sève commence à «monter», c'est la fin du temps des sucres. L'écoulement de la sève de goût amer marque la fin de la récolte de l'eau d'érable. Entre les premières vraies coulées et la montée de la sève, il s'écoule environ un mois (agriculture et agroalimentaire canada, www.agr.ca). Traditionnellement, les acériculteurs collectaient manuellement la sève tombée dans les chaudières en métal. Par la suite, ils acheminaient la récolte à l'aide de leur traîneau, tiré par un cheval jusqu'à la cabane à sucre. De nos jours, la sève d'érable est acheminée vers des réservoirs d'entreposage grâce à un réseau de tubulure en matière plastique. Un système de pompe à vide permet de pomper l'eau d'érable, directement de l'arbre vers les réservoirs d'entreposage (Allard, 1974).

2.3.3. Entreposage de l'eau d'érable

L'eau d'érable est stockée préférentiellement dans des réservoirs en aluminium ou en fibre de verre. Les réservoirs d'entreposage en tôles galvanisées sont déconseillés en raison de la migration d'ions vers le produit et des changements organoleptiques que la sève subit. En effet, le revêtement de ces tôles est fait d'alliage de zinc, de plomb et parfois de cadmium; or, la sève possède pour ces métaux, notamment pour le zinc, un puissant pouvoir réducteur. L'entreposage de l'eau d'érable dure au maximum deux jours (Allard, 1974).

2.3.4. Équipements de récolte

2.3.4.1. La tuyauterie

Des conduits de plastique permettent d'acheminer la sève vers la chaudière (<http://coeurdenfant.skynetblogs.be>). La tuyauterie est composée de tubulures et de tuyaux en plastique ou en aluminium. L'avènement de la tubulure, qui a remplacé les seaux, réduit les risques de contamination de l'eau d'érable par des corps étrangers grossiers. Les tuyaux en plastique, en plus de leur rôle susmentionné, ont l'avantage d'être flexibles, ce qui facilite le démontage des pièces lors du nettoyage. De plus, ils permettent le passage des rayons ultraviolets de la radiation solaire, ce qui produit un effet stérilisant sur l'eau d'érable (Allard, 1974).

2.4. Caractéristiques physico-chimiques de la sève d'érable

2.4.1. Composition chimique de la sève d'érable

La sève brute ou eau d'érable est un liquide transparent et légèrement sucré, composée essentiellement d'eau (97%), d'environ 2 à 3% de sucres représentés principalement par le saccharose (95 %) et le glucose (4%). Elle contient aussi du fructose. L'eau d'érable contient environ 1 % d'éléments minéraux (<http://www.erabliere-lac-beauport.qc.ca>). La sève contient également des acides aminés, des protéines, des acides

organiques, ainsi que des vitamines en quantités variables, dépendamment de la période de récolte et de la région (<http://www.canadamaplesyrup.ca>).

2.4.1.1. Les sucres

L'eau d'érable contient en moyenne 2% de solides solubles représentés principalement par le saccharose (Dumont, 1994b). Le saccharose compte pour la presque totalité des solides de la solution. Il représente à lui seul 96% des sucres contenus dans la sève d'érable fraîche (Allard, 1974). Les principaux monosaccharides de l'eau d'érable sont le glucose et le fructose qui proviennent de l'inversion du saccharose par l'action d'enzymes issues de l'activité microbienne (invertase). La teneur en fructose et en glucose augmente en fonction de la contamination microbienne de la sève (Dumont, 1994b), ce qui démontre la grande importance de bien stabiliser ce produit dès la collecte.

2.4.1.2. Les sels minéraux

Les minéraux ne représentent qu'un très faible pourcentage des solides totaux de la sève d'érable. Les principaux sels minéraux sont : le potassium (K), le calcium (Ca), les oxydes de silice et le manganèse (Mn) (Allard, 1974).

Les concentrations en sels minéraux se présentent comme suit : Ca (50 ppm), K (50 ppm), Mg (5 ppm), P (5 ppm), Mn (5 ppm), Fe (1 à 2 ppm) et Na (1 à 2 ppm).

Le **Tableau 2.1** montre des valeurs typiques des concentrations en sucres et en sels minéraux de l'eau d'érable (Willits et al., 1971). Il faudra noter que les concentrations en minéraux et autres constituants sont fonction des types de sols de l'érablière et par conséquent, peuvent varier entre de très larges limites.

2.4.1.3. Les acides organiques

Parmi les acides organiques non volatiles contenus dans la sève d'érable, on trouve principalement l'acide malique dont la concentration est de dix fois supérieure aux autres types d'acides organiques qui ont été identifiés, comme l'acide succinique, fumarique et dihydroxybutyrique (Allard, 1974). L'eau d'érable contient également d'importantes quantités de terpènes et, particulièrement, l'acide abscissique, une phytohormone

reconnue par la communauté scientifique pour ses bénéfices sur la santé. La teneur de l'acide abscissique représente environ 0,0001% (1ppm) des matières sèches de l'eau d'érable (Bertrand et al., 1994). La présence des acides organiques est liée aux réactions métaboliques et leur profil est modifié par l'activité microbologique (Dumont et al., 1993)

Tableau 2.1 : La composition typique des solides de l'eau d'érable (Dumont et al.,1993)

Composés	Littérature (% p/p)	Dumont et al.,1993 (% p/p)
Saccharose	98,00	96,00
Polysaccharides	0,50	-
Québrachitol	0,15	0
Sucre inconnu	-	0,67
Glucose	0,025	0,15
Fructose	0,025	0,10
Acide malique	0,15	1,60
Acide succinique	0,01	0,05
Acide fumarique	0,01	0,003
Composés azotés	0,05	0,10
Composés phénoliques	0,05	0,04
Ca	0,25	0,40
K	0,25	0,25
Mg	0,025	0,03
Mn	0,025	0
P	0,025	-
Na	0,01	-
Fe	0,01	-

2.4.1.4. Les composés organiques azotés

L'analyse du retentât de l'eau d'érable réalisée par Johanne Dumont (1974) révèle la présence de macromolécules azotées (protéines) qui correspondent à 0,025% des matières sèches de l'eau d'érable. 17% des matières azotées de l'eau d'érable sont des protéines (Pollard, 1954). Morselli et Whalen (1986) ont rapporté que les concentrations des acides aminés libres variaient de 0,24 à 125 nanomoles/mg de matière sèche de l'eau d'érable. Des composés organiques azotés, comme les cytokinines, ont également été détectés dans l'eau d'érable; leur concentration est de l'ordre de celle de l'acide abscissique (Bertrand et al., 1994). Le **Tableau 2.2** donne la teneur en acides aminés libres de l'eau d'érable.

Tableau 2.2 : Teneur en acides aminés libres de l'eau d'érable (Dumont, 1994b).

Acides aminés	Teneur en acides aminés libres (en nanomol/mg de matière sèche d'eau d'érable)					
	08-04	10-04	15-04	16-04	17-04	19-04
Date	08-04	10-04	15-04	16-04	17-04	19-04
Acide aspartique	0,13	n.d	0,11	0,13	n.d	n.d
Acide glutamique	0,03	n.d	0,05	0,05	n.d	n.d
Hydroxy-proline	n.d	0,08	0,06	0,05	0,05	0,05
Thréonine	0,16	n.d	0,09	n.d	n.d	0,11
Arginine	4,53	4,28	4,91	8,61	n.d	7,61
Amino-butyrique	0,55	0,55	1,8	1,5	1,45	1,15
Methionine	1,65	2,00	3,45	3,20	3,80	2,70
Total	7,05	6,91	10,47	13,55	5,30	11,62

2.4.1.5. Les composés polyphénoliques

Des études récentes rapportent que la sève d'érable contient des composés polyphénoliques comme les acides phénoliques et les flavonoïdes (<http://www.canadamaplesyrup.ca>). Ces dernières années, ces composés ont suscité un intérêt particulier auprès de la communauté scientifique. Toutefois, peu de données sont disponibles à ce jour et sont souvent contradictoires. Ceci est sans doute en raison de la grande variabilité de la sève d'érable.

2.4.2. Effet du facteur de saisonnalité sur la composition de l'eau d'érable

Lors de la dernière semaine de coulée, les solides de l'eau d'érable sont constitués majoritairement de saccharose (99%), de 0,25% de sucres réducteurs et de 0,025% de matières organiques azotées. A la fin de la saison, les solides totaux sont constitués de 97% de saccharose, de 2,5% de sucres réducteurs et de 0,25% de matières organiques azotées (Dumont, 1994a). Morselli et Whalen (1986) ont observé une tendance à la diversification des acides organiques et à une augmentation de leur concentration totale en fin de saison. L'augmentation du taux de composés azotés en fin de saison serait liée à l'augmentation de l'activité métabolique de l'arbre (Dumont, 1994a). Les taux de solides solubles tendent à diminuer vers la fin de la saison, alors que les taux de sucres réducteurs et des phénols tendent à augmenter (Dumont, 1994a).

2.4.3. Réactions chimiques et variation du pH de l'eau d'érable

À moins que la collecte se fasse de façon totalement aseptique (ce qui est impossible), immédiatement après que la sève soit prélevée de l'arbre, il se produit une fermentation inévitable due à la contamination microbologique. Au cours de cette fermentation, le saccharose subit une hydrolyse enzymatique qui génère deux sucres réducteurs, le glucose et le fructose (**Figure 2.1**), très réactifs, appartenant au groupe des hexoses (Allard, 1974). Les composés phénoliques comptent parmi les agents responsables de la saveur typique d'érable. Ils possèdent d'importantes propriétés antioxydantes et organoleptiques (<http://www.canadamaplesyrup.ca>). Ces composés sont sensibles à l'oxygène; ainsi, chaque étape de la production modifie leur profil, notamment lorsqu'il y

a incorporation d'air, modification du pH ou lors du chauffage de la sève pour une subséquente transformation (Dumont, 1994a).

2.4.4. Biosynthèse de l'eau d'érable et phénomènes physiologiques

À l'automne, l'arbre d'érable produit sa propre provision d'amidon. Avec la fonte de la neige, l'eau monte dans les racines et commence à circuler dans l'arbre en préparation de la saison de croissance. Au printemps, au moment du dégel, le xylème (bois) se dilate et la sève brute chargée en sels minéraux et en molécules organiques complexes, remonte sous l'écorce par les racines, à travers le xylème, dans la totalité de l'arbre afin de fournir l'énergie suffisante pour relancer son métabolisme. L'érable transforme ensuite l'amidon qui s'est constitué durant la croissance de l'arbre. L'alternance entre les nuits froides, où la température descend au-dessous de zéro, et les journées plus chaudes avec une température au-dessus de zéro, favorise les flux de la sève d'érable (<http://www.canadamaplesyrup.ca>).

2.5. Microbiologie de l'eau d'érable

Des études ont confirmé que l'eau d'érable est au départ stérile (exempte de microorganismes) lorsqu'elle circule dans les vaisseaux du xylème de l'érable. Une fois l'arbre entaillé, des microorganismes ont la possibilité de contaminer l'eau d'érable, surtout à cause de pratiques de récolte et d'entreposage non hygiéniques. Parmi les autres sources de contamination de l'eau d'érable, il y a les seaux, les réservoirs de récolte, la tubulure et les réservoirs de stockage mal entretenus (Chapeskie, 2005). La prolifération des microorganismes est généralement influencée par plusieurs facteurs comme la température et le temps. L'élévation des températures favorise une croissance rapide des microorganismes, car les microorganismes croissent rapidement quand la température de l'eau d'érable dépasse les 7-10 °C. Pour se diviser et se multiplier, les microorganismes utilisent les sucres présents dans l'eau d'érable comme source de carbone) (Chapeskie, 2005).

2.5.1. Les principaux contaminants microbiologiques de l'eau d'érable

De l'entaille à l'évaporateur, l'eau d'érable est sujette à la contamination des microorganismes. Les principaux contaminants microbiologiques de l'eau d'érable sont les bactéries, les levures et les moisissures.

2.5.1.1. Les bactéries

Les bactéries sont les principaux responsables de la contamination de l'eau d'érable (Chapeskie, 2005). Les bactéries sont des organismes unicellulaires microscopiques qui se reproduisent par division en cellules identiques. Sous des conditions qui leur sont favorables, elles se multiplient rapidement. Une cellule mère donnant deux cellules filles toutes les 20 à 30 minutes, ce qui se traduit par l'apparition de milliers de bactéries en l'espace de quelques heures. C'est la raison principale de l'altération rapide de l'eau d'érable. Certaines espèces de bactéries se déplacent dans l'eau d'érable tandis que d'autres fabriquent des spores. C'est notamment le cas des espèces du genre *Bacillus*. D'autres espèces forment des capsules gommeuses autour de la cellule, ce qui leur permet de s'agglutiner en filaments visqueux et former des biofilms qui deviennent des sources potentielles de contamination. La plupart des bactéries présentes dans l'eau d'érable appartiennent aux genres *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium* et *Bacillus*. Les basses températures ralentissent la croissance et la prolifération des bactéries. Cependant, certaines espèces continuent à se multiplier, quoique lentement, sous le point de congélation étant donné que la teneur en sucre de l'eau d'érable empêche celle-ci de geler quand les températures sont basses (effet cryoprotecteur des sucres). Certaines bactéries influencent le goût du sirop, alors que d'autres influencent sa couleur (Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires Rurales, Ontario, 2005, <http://www.omafra.gov.on.ca>).

La principale contamination microbienne de l'eau d'érable est de type *Pseudomonas* dont la contamination peut varier de 10^2 à 10^6 CFU/mL, et augmente à la fin de la saison. On retiendra qu'une eau d'érable de qualité a un taux de contamination de 10^3 à 10^4 CFU/mL (Dumont, 1994a).

Les *Pseudomonas* sont des bacilles Gram négatifs, fins droits, asporulés et très mobiles grâce à leur flagelle polaire : ciliature monotriche. Les *Pseudomonas* sont des bactéries oxydase + ; aérobies stricts et alcalinophiles. Elles présentent toutes des charges de surfaces négatives. Ce sont des germes peu exigeants : la majorité des espèces n'exigent aucun facteur de croissance et sont capables d'utiliser comme source de carbone et d'énergie un large spectre de substrats carbonés simples et variés. Ils peuvent dégrader le glucose par respiration aérobie par voie oxydative. Ils apparaissent la plupart du temps isolés ou en diplobacilles, mais peuvent vivre en colonies pigmentées. Plus de la moitié des isolats cliniques de bactéries *pseudomonas* produisent la pyocyanine, un pigment bleu-vert (<http://microbewiki.kenyon.edu>). Ils contaminent les denrées alimentaires, entraînant, parfois leur altération organoleptique. Bien qu'ayant une température optimale de croissance située entre 30 et 35 °C (mésophile) elles possèdent une grande tolérance dans les gammes de température ambiante; les *Pseudomonas* sont capables de se développer à des températures comprises entre 4 et 42 °C, en ralentissant leur métabolisme. En tant que bactéries psychrotropique, ces bactéries sont capables de croître et de se multiplier dans des conditions de réfrigération (<http://microbewiki.kenyon.edu>). Les *Pseudomonas* bactéries sont généralement aérobies obligatoires, cependant, certaines espèces sont capables d'extraire l'oxygène libéré par la réduction des nitrates en azote, et ainsi croître en anaérobiose, on parle alors de "respiration nitrate" (Baryshnikova et al. 2001).

2.5.1.2. Les levures

Les levures sont des organismes unicellulaires microscopiques. Elles se reproduisent par voie asexuée (bourgeonnement) ou par voie sexuée, par l'accouplement de deux cellules mères qui peut mener à la formation de spores. Les levures sont les agents clés de la fermentation dans la sève d'érable. Les levures prolifèrent avec ou sans oxygène. Les deux genres de levures le plus souvent identifiés dans l'eau d'érable sont *Rhodotorula* et *Trichosporon*. Certaines espèces de *Candida*, *Torulopsis* et *Cryptococcus* contaminent également les entailles (Chapeskie, 2005).

2.5.1.3. Les moisissures

Ce sont des organismes microscopiques complexes, unis ou pluricellulaires, qui prolifèrent au point de devenir visibles à l'œil nu. Les moisissures produisent des filaments qu'on appelle hyphes, qui se ramifient comme des racines. Les moisissures se reproduisent surtout en formant des spores qui sont transportées par l'air ou par l'eau. Elles apparaissent habituellement à la surface de l'eau d'érable où leurs colonies forment des taches veloutées facilement visibles. Elles produisent des acides à partir des sucres contenus dans l'eau d'érable et dégagent une odeur de moisi caractéristique. Les moisissures identifiées dans l'eau d'érable appartiennent à plusieurs genres, dont les principaux étant *Aspergillus* et *Penicillium*. Contrairement aux bactéries et à certaines levures, les moisissures ne voient pas leur nombre augmenter de manière drastique au cours de la saison (Chapeskie, 2005).

2.5.2. Microorganismes et qualité de l'eau d'érable

L'eau d'érable constitue un milieu de croissance idéal pour les microorganismes, car elle contient des sucres, des minéraux et des acides aminés qui favorisent leur prolifération. C'est aussi un milieu qui a une activité de l'eau très élevée, favorable à la croissance de ces microorganismes. La contamination microbienne a deux conséquences sur l'eau d'érable. D'une part, les enzymes sécrétées par les microorganismes décomposent le saccharose en glucose et en fructose. D'autre part ils peuvent conférer un mauvais goût au sirop et augmenter sa viscosité. Certaines espèces de bactéries et de levures produisent des pigments qui, une fois libérés dans l'eau d'érable, donnent à celle-ci une teinte verdâtre ou rougeâtre, selon les microorganismes en jeu (Chapeskie, 2005). L'activité des microorganismes influence ainsi la durée de conservation de l'eau d'érable.

2.6. Caractéristiques physico-chimiques et valeur nutritionnelle du sirop d'érable

2.6.1. Composition chimique du sirop d'érable

Le sirop d'érable contient principalement des glucides : 68 % de saccharose, 0,4 % de glucose et 0,3 % de fructose et 31 % d'eau. Il est riche en sels minéraux tels que le potassium (1300-3900 ppm), le calcium (400-2800 ppm), le magnésium (12-360 ppm), le

manganèse (2-220) et le phosphore (79-183 ppm). Il contient aussi des acides organiques tels que l'acide malique, et en moindre quantité, l'acide citrique, succinique et fumarique (Vaillancourt et al., 1932)

2.6.1.1. Sucres du sirop d'érable

Le degré Brix du sirop d'érable varie de 62,2 à 74 (Stuckel et Low 1995). La composition en saccharose du sirop d'érable varie de 51,7 à 75,6 %; celles du glucose et du fructose varient de 0 à 9,59 % et 0 à 3,95 % respectivement (Stuckel et Low, 1995).

2.6.1.2. Acides gras du sirop d'érable

Le principal acide gras du sirop d'érable est l'acide malique dont la teneur varie de 0,1 à 0,7% (Stuckel et Low, 1995). On trouve également des quantités infimes d'acide citrique, succinique et d'acide fumarique présents à des niveaux inférieurs à 0,06 ppm. Le pH du sirop d'érable varie de 5,6 à 7,9 (Stuckel et Low 1995).

2.6.2. Valeur nutritive du sirop d'érable

Selon les travaux du chercheur américain Navindra Seeram de l'Université de Rhode Island, le sirop d'érable renferme une vingtaine de composés antioxydants (Vaillancourt et al., 1932). La valeur ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) du sirop d'érable est comparable à celle de fruits et légumes comme le brocoli. Les récents résultats de recherches financées par la Fédération des producteurs acéricoles du Québec (FPAQ) et Agriculture et Agroalimentaire Canada ont montré qu'une portion de sirop d'érable de 60 mL possède une capacité antioxydante de 473 et 1 131 unités ORAC ($\mu\text{mol Trolox}$), comparable à celle du brocoli. Il fournit également un apport en manganèse, en riboflavine, en zinc, en magnésium, en calcium, en potassium, en fer et en composés vitaminiques comme la thiamine (<http://www.siropperable.ca>).

2.7. Transformation de l'eau d'érable : production du sirop d'érable

2.7.1. Prétraitement de l'eau d'érable

L'eau d'érable est préalablement traitée, avant l'évaporation, pour éliminer les impuretés et réduire sa charge microbienne. Le prétraitement de l'eau d'érable consiste aux opérations suivantes : la filtration, la stérilisation aux rayons UV, la centrifugation, l'osmose inverse. Cependant parmi ces procédés, la filtration est la plus couramment utilisée par les acériculteurs à cause de sa simplicité et son faible coût (Chapeskie, 2005; www.omafra.gov.on.ca).

2.7.1.1. La filtration de l'eau d'érable

Dans la pratique, l'eau d'érable est filtrée au moment de la transvider dans les réservoirs de stockage. La filtration consiste à faire passer l'eau d'érable soit par gravité, soit par pompage à travers un ou plusieurs filtres destinés à la débarrasser de la majorité de microorganismes et des matières en suspension. Ces matières en suspension sont généralement des particules d'écorce et de bois, de poussière, des insectes et autres débris qui peuvent tomber dans les seaux ou dans les réservoirs de stockage. La filtration n'élimine pas tous les microorganismes, mais elle limite la prolifération microbienne en débarrassant l'eau d'érable des débris. La filtration de l'eau d'érable permet de la débarrasser de certains microorganismes (Chapeskie, 2005). La filtration permet de réduire au maximum les populations microbiennes dans l'eau d'érable avant que celle-ci ne parvienne à l'évaporateur. La filtration de l'eau d'érable se fait au moyen de filtres.

2.7.1.2.1. Types de filtre à eau d'érable

Il existe deux principaux types de filtres : les filtres-presses (qui filtrent l'eau d'érable sous pression) et les filtres par gravité (qui filtrent l'eau d'érable sous l'effet de son poids (Chapeskie, 2005)). Les filtres par gravité sont communément utilisés dans les exploitations où l'eau d'érable est récoltée dans des seaux que l'on transvide dans des réservoirs de récolte ou dans des réservoirs de stockage. Les filtres-presses sont utilisés dans les exploitations dotées de tubulures sous- vide ainsi que dans des situations où l'eau

d'érable est pompée dans des réservoirs de stockage ou d'un réservoir à l'autre. Ils servent également de préfiltre dans les osmoseurs (Chapeskie, 2005).

2.7.1.2.1. Filtres par gravité

Parmi les filtres par gravité on distingue : les passoires, les filtres plats et les filtres à sac et les filtres à diatomées :

- Les passoires : les réservoirs de récolte métalliques destinés à la collecte de l'eau d'érable sont pourvus d'une passoire métallique qui retient la glace, les bris d'écorce, les feuilles, les éclats de bois et autres débris grossiers. Pour retirer les débris plus fins, certains producteurs utilisent des tamis en nylon, qu'ils placent dans un cadre, au-dessus de la passoire du réservoir de récolte. Les passoires des réservoirs de récolte jouent un rôle important, car, en débarrassant l'eau d'érable des débris, elles réduisent les sources de contamination.
- Les filtres à eau d'érable plats : les filtres plats sont en polyester et peuvent aussi être utilisés sur des cadres plats (Chapeskie, 2005).
- Les filtres à sac : ce sont des filtres en forme de sacs en polyester ou en polypropylène dotés d'un adaptateur en plastique qui permet d'y attacher des éléments de la tubulure de différents diamètres, au moyen de raccords réducteurs. Les filtres à sac servent à débarrasser l'eau d'érable des particules grossières avant l'entreposage. Ils filtrent des particules de 50 à 100 μm . Les filtres à sac peuvent être installés à la sortie du collecteur, sur le relâcheur extracteur ou sur un tuyau de la station de pompage.
- Les filtres à diatomées : les filtres à diatomées sont les derniers-nés des filtres servant à filtrer l'eau d'érable. Ils peuvent piéger des particules fines ainsi que certains microorganismes. Les filtres à diatomées éliminent les microorganismes ayant une taille de l'ordre de 1 à 3 μm , selon la qualité de la terre de diatomées utilisée. Le filtre éclaircit l'eau d'érable d'aspect laiteux ou trouble. Les filtres à diatomées sont classés comme étant régénératifs, c'est-à-dire, qu'obstrués ils peuvent être rétablis : le gâteau de filtration est retiré et les éléments filtrants sont réinstallés (Chapeskie, 2005).

2.7.1.2.2. Filtres-presses

Les filtres-presses s'installent dans la tubulure. Ils retiennent efficacement les contaminants, y compris certains microorganismes. Ils sont munis de manomètre et soupape de surpression. Ils sont aussi utilisés dans les osmoseurs pour préfiltrer l'eau d'érable en amont des membranes (Chapeskie, 2005).

2.7.1.3. Stérilisation aux rayons ultraviolets

L'eau d'érable peut être décontaminée par la stérilisation par un traitement aux rayons ultraviolets (UV). L'efficacité de la lampe à UV à détruire les microorganismes dans l'eau d'érable a été démontrée (Chapeskie, 2005). Cependant à cause de son coût élevé, cette technologie n'a pas connu de succès auprès des producteurs. L'eau d'érable contaminée par des microorganismes peut être entreposée, après irradiation aux UV, pendant plusieurs jours à des températures allant jusqu'à 4 °C sans que se poursuive de détérioration attribuable à la fermentation microbienne (Chapeskie, 2005). Les lampes UV peuvent être installées dans la tuyauterie pour stériliser l'eau d'érable avant et après sa concentration.

2.7.1.4. Concentration partielle de l'eau d'érable

2.7.1.4.1. Centrifugation

Certains évaporateurs très modernes utilisent la force centrifuge pour éliminer une partie importante de l'eau; ainsi le concentrât obtenu demande moins de quantité de chaleur pour l'évaporation. Ce procédé, bien que dispendieux, permet de réduire la quantité d'énergie requise pour la production du sirop, à cause de la faible quantité d'eau à évaporation (<http://www.erable.org>).

2.7.1.4.2. Osmose inversée

La technique de l'osmose inverse permet une première étape de concentration des éléments solubles de l'eau d'érable. Cette méthode permet d'augmenter le taux de sucre dans l'eau d'érable à environ 8% et de réaliser des économies d'énergie lors de l'ébullition, sans affecter les caractéristiques des produits d'érable (<http://www.erabliere-lac-beauport.qc.ca>). Cependant la filtration par osmose, a pour conséquence la déminéralisation de l'eau d'érable. Pour que l'osmoseur fonctionne efficacement l'eau d'érable doit être faiblement chargée en particules, d'où la nécessité de filtrer l'eau d'érable avant son entrée dans l'osmoseur. Pour ce faire des filtres à mailles fines sont installés dans le réseau en amont de l'osmoseur (Chapeskie, 2005).

2.7.2. Évaporation de l'eau d'érable

2.7.2.1. Principe de l'évaporation et son intérêt technologique

La production du sirop d'érable consiste à la concentration en sucre de l'eau d'érable initialement à 3 °Brix, en sirop de 65,5 à 66° Brix. Le processus consiste à la concentration des sucres, à l'évaporation et la cuisson de l'eau d'érable sous l'action de la chaleur grâce à un évaporateur (Boucher, 2003). Il est important d'atteindre la concentration de 65,5- 66 °Brix car, si le sirop est trop dense, il cristallisera; par contre, s'il est trop liquide, il y aura un risque de fermentation. La température d'ébullition de la sève se situe entre 100 et 104 °C selon sa concentration en solides. Cette température est idéalement de 103,5 °C à la pression atmosphérique. Il faut entre 30 et 40 litres d'eau d'érable pour obtenir un litre de sirop (<http://www.canadamaplesyrup.ca>). Lors de l'ébullition, la majorité des microorganismes présents dans l'eau d'érable après la filtration sont détruits. Toutefois, les spores et les toxines thermorésistantes peuvent résister au traitement.

2.7.2.2. Évaporateur

Les évaporateurs conventionnels sont en général faits d'un assemblage de pièces de tôle étamée. L'acier inoxydable et l'aluminium sont également utilisés. Les évaporateurs en aluminium possèdent de bonnes qualités techniques à cause de la conductivité thermique

élevée de l'aluminium et de son caractère inerte vis-à-vis des substances contenues dans la sève de l'érable (Allard, 1974).

2.7.3. Filtration du sirop d'érable

Avant d'emballer ou de le transformer en d'autres produits, le sirop d'érable est filtré afin de le débarrasser des impuretés (<http://www.citadelle-camp.coop/sirop-erable>).

2.7.4. Emballage du sirop d'érable

Le sirop d'érable produit est emballé soit dans de grands contenants (barils en métal ou en plastique) soit dans de petits contenants (emballages en verre, bouteilles, jarres ou pots). Les emballages sont remplis à chaud (température supérieure à 85 °C) ou à froid (20 à 25°C). Associé à une bonne pratique de fabrication, le sirop d'érable emballé peut être entreposé pendant plus d'un an (<http://douce-amere.com>).

2.7.5. Produits de l'érable

Les produits dérivés du sirop d'érable sont : la tire d'érable; le beurre d'érable et le sucre d'érable. Pour obtenir ces produits, le sirop d'érable est bouilli jusqu'à la concentration en sucre correspondant au type de produit désiré : il se forme d'abord la tire (83 à 86%), ensuite du beurre d'érable (86 à 87%) et enfin du sucre (88% et plus). La tire d'érable est constituée de sirop, chauffé jusqu'à avoir une consistance beaucoup plus ferme. Le beurre d'érable, sorte de fondant peut-être utilisé comme pâte à tartiner; il faut noter que le beurre d'érable ne contient pas de matières grasses. Le sucre mou est moulé en pains, coulé pour fabriquer des cornets des bonbons. Le sucre dur appelé sucre d'érable est également moulé en pains ou en bonbons (Vaillancourt et al., 1932).

2.8. Sirop d'érable et réaction chimiques

Lors de l'évaporation, la chaleur entraîne la perte d'eau et la réalisation d'une séquence de réactions chimiques favorisant l'élaboration du sirop d'érable (Boucher, 2003).

2.8.1. Réactions chimiques intervenant au cours de l'évaporation de l'eau d'érable

Durant le processus d'évaporation, la sève d'érable subit une série de réactions qui permettent le développement de la saveur caractéristique du sirop d'érable (Boucher, 2003). La sève en ébullition va subir une séquence complexe de réactions chimiques responsables du développement de la couleur et de la saveur du sirop d'érable.

Le mécanisme des réactions chimiques se déroulant lors de l'évaporation de la sève est illustré par les **Figures 2.1** et **2.2**. Lorsque la sève commence à bouillir, la formation de certains sels comme le malate de calcium tend à rendre la solution alcaline (pH 8 à 9); c'est alors que se produit la dégradation alcaline des hexoses (sucres réducteurs) en trioses I et trioses II, dont la formation doit être limitée afin d'obtenir un sirop répondant aux standards établis. Plus le taux de sucres réducteurs (issus de la dégradation du saccharose par les micro-organismes) est élevé, plus la sève a tendance à caraméliser et donc à favoriser la production d'un sirop foncé. Dans une sève fraîche (qui n'a pas fermenté), la formation de trioses est limitée à cause de la faible teneur en hexoses (Allard, 1974), ce qui permet d'obtenir plus facilement des sirops de qualité, contrairement à une eau d'érable ayant subi une contamination bactérienne.

En réalité le mécanisme des réactions chimiques se produisant lors de la transformation de la sève est plus complexe que celle illustrée par les **Figures 2.1** et **2.2** (Allard, 1974).

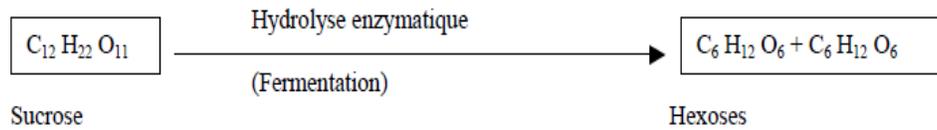


Figure 2.1: Réaction enzymatique du saccharose en hexose.

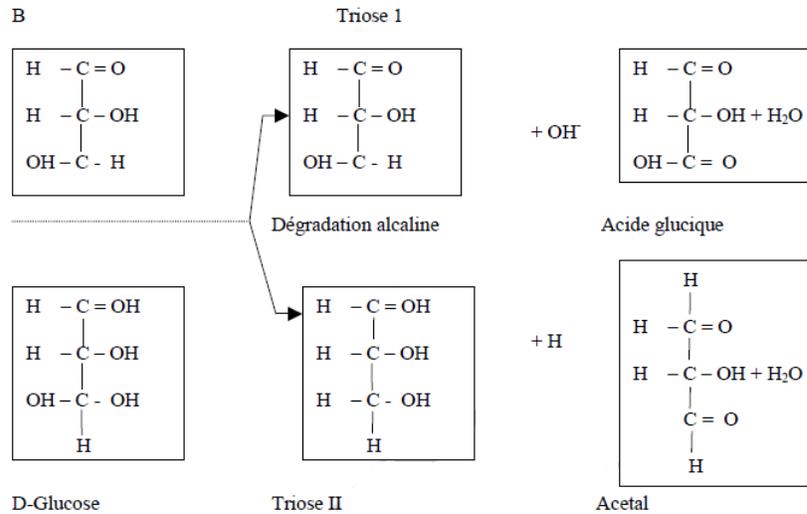


Figure 2.2: Mécanisme de dégradation alcaline des hexoses (Allard, 1974).

2.8.2. Ébullition et formation de la saveur et de la couleur du sirop d'érable

La vocation de l'évaporateur ne se limite pas seulement à concentrer l'eau d'érable. L'évaporateur est aussi un réacteur dans lequel va se développer la saveur «d'érable» grâce à des réactions chimiques entre sucres et acides aminés sous l'effet de la chaleur. On assiste, entre autres, à une caramélisation d'un certain nombre de sucres. En plus de la caramélisation, d'autres réactions chimiques comme, les réactions de Maillard et l'oxydation des composés phénoliques viennent enrichir l'arôme du sirop d'érable (Allard, 1974). La formation de la couleur et de la saveur est en grande partie consécutive à

l'avènement dans la solution des trioses I et II (Lentos et al., 1960). Les trioses sont des radicaux, donc des composés chimiques peu stables qui peuvent réagir entre eux pour former des composés responsables de la coloration ou encore réagir avec d'autres substances (acides organiques) pour générer des composés responsables de la saveur particulière du sirop d'érable. Les facteurs qui contrôlent la formation de la couleur et de la saveur sont : le pH, la concentration en sucres, le degré de fermentation de la sève, la température et la durée de l'ébullition.

2.8.2.1. Caramélisation

La cuisson des sucres, sous l'action de la chaleur, favorise l'apparition d'une coloration brunâtre due à la caramélisation des sucres. La caramélisation est une réaction de coloration impliquant les sucres et l'eau. Contrairement à la réaction de Maillard, elle ne fait intervenir que les sucres. La caramélisation se déroule lorsque le saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) est chauffé au-delà de son point de fusion ($186^{\circ}C$). La réaction de caramélisation est catalysée par l'acidité du milieu. La chaleur provoque l'hydrolyse du saccharose qui produit des sucres réducteurs, le fructose et le glucose, qui se recombinaient à haute température pour former des polydextroses et des oligosaccharides, des sucres très complexes. Ces sucres réducteurs se dégradent, se condensent, puis se recombinaient pour former des composés aromatiques. Cette réaction se traduit par un brunissement et par le dégagement de composés volatils ayant une odeur caractéristique du caramel. L'équation de la réaction de l'hydrolyse du saccharose se présente comme suit (Miller, 1998) :



saccharose glucose fructose

Ci-dessous sont représentées la structure moléculaire du saccharose, du glucose et du fructose :

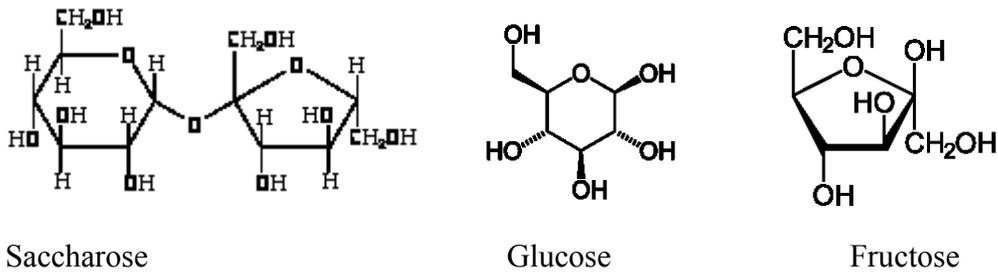


Figure 2.3 : Structure moléculaire du saccharose, du glucose et du fructose

Le taux de caramélisation est influencé par les types de sucres en présence (oligosaccharides ou monosaccharides), la température du fond de l'évaporateur et la durée de l'évaporation (Boucher, 2003). Plus les sucres ont été dégradés par l'action des micro-organismes, plus ils ont tendance à caraméliser et donc à favoriser la production d'un sirop foncé. Par ailleurs, l'hydrolyse chimique du saccharose en glucose et fructose n'est possible que dans des conditions d'acides. De façon générale, en présence d'une solution acide, même faiblement acide, l'hydrolyse du saccharose conduit à la formation de sucre inverti constitué d'un mélange de D-glucose et de D-fructose (<http://www.chimix.com>).

2.8.2.2. Réaction de Maillard

Lors de la réaction de Maillard, le groupement carbonyle (C=O) du sucre réagit avec le groupe amine de l'acide aminé, produisant des glycosylamines N-substituées et de l'eau. Les glycosylamines subissent ensuite un réarrangement d'Amadori pour former des cétosamines (Richard, 2003; Adrian et al. , 2000).

2.8.2.2.1. Mécanismes de la réaction de Maillard

La réaction de Maillard se produit dans les aliments traités thermiquement. Elle met en œuvre des composés contenant une fonction amine (acides aminés, protéines, peptides et même l'ammoniaque) et des sucres réducteurs (glucose, ribose, fructose, xylose,...). On peut subdiviser la réaction de Maillard en trois étapes principales (**Figure 2.4**).

La première étape bien connue et documentée consiste aux réactions carbonyles-amines conduisant à la production de 1-amino-1-désoxy-2-cétose à partir d'un aldose à travers le réarrangement d'Amadori et à la formation de 2-amino-2-désoxy-aldose à partir d'une cétose via le réarrangement de Heyns. La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns. Elle conduit, notamment, à la formation de composés hétérocycliques responsables des odeurs. Cette étape est moins connue à cause de la complexité et du nombre de combinaisons possibles entre les intermédiaires réactionnels. La troisième étape correspond à la polymérisation d'intermédiaires réactionnels produits lors de la deuxième étape. Elle conduit à la production de pigments appelés mélanoidines (Machiels et Istasse, 2002).

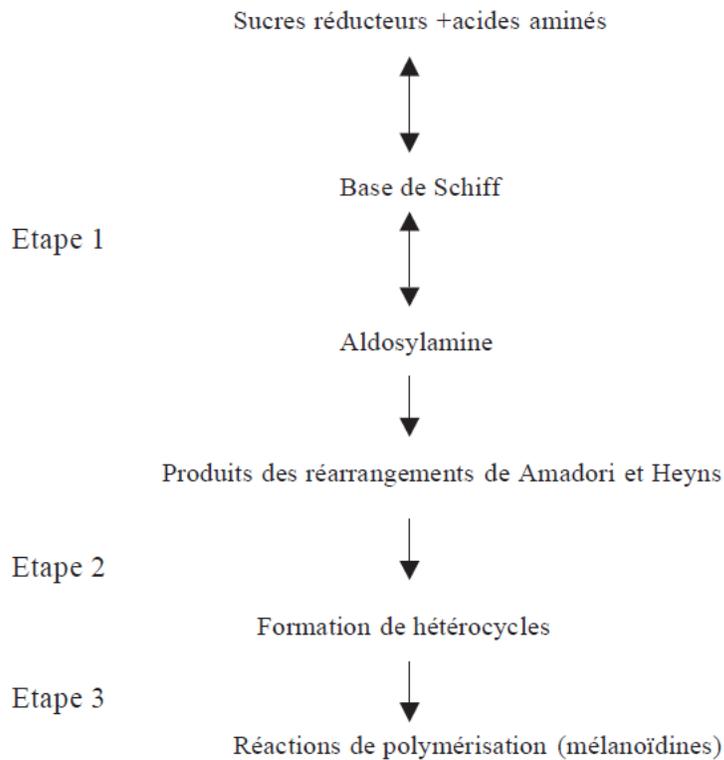


Figure 2.4 : Principales étapes de la réaction de Maillard (Machiels et Istasse, 2002).

La première étape de la réaction de Maillard fait partie d'un large spectre de réactions appelées réactions carbonyles-amines. La réaction est initiée par la condensation entre un sucre réducteur dans sa forme ouverte et le groupe amine d'un acide aminé. Les réactions entre carbonyles et amines sont favorisées dans des conditions faiblement acides.

Cette phase initiale étant autocatalysée par le groupement acide de l'acide aminé, la vitesse de formation des bases de Schiff est rapide. La phase suivante est, dans le cas des aldoses, le réarrangement d'Amadori (**Figure 2.5**), et dans le cas des cétooses, le réarrangement de Heyns (**Figure 2.6**). Les deux réarrangements sont catalysés par les acides. Il en résulte la formation de 1-amino-1-désoxy-2- cétoose ou de 2-amino-2-désoxy-1-aldose.

Première étape de la réaction de Maillard

La première étape de la réaction de Maillard produit globalement un aldose à partir d'une cétoose et vice-versa. Les produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns sont des composés relativement stables. Ces produits, bien que ne contribuant pas à la formation des pigments et de la saveur dans les aliments, réduisent la disponibilité d'acides aminés essentiels (Machiels et Istasse, 2002).

Seconde étape de la réaction de Maillard

Plusieurs mécanismes de formation ont été proposés pour la seconde étape de la réaction de Maillard. Certains chemins réactionnels commencent directement à partir des composés d'Amadori et de Heyns, tandis que d'autres impliquent des composés dicarbonylés dérivant indirectement des produits de la réaction initiale.

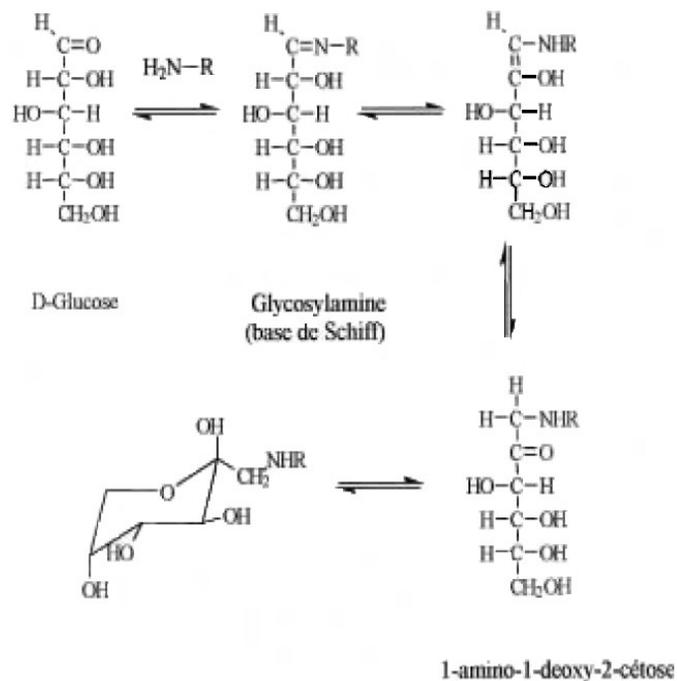


Figure 2.5 : Mécanisme de formation des produits d'Amadori

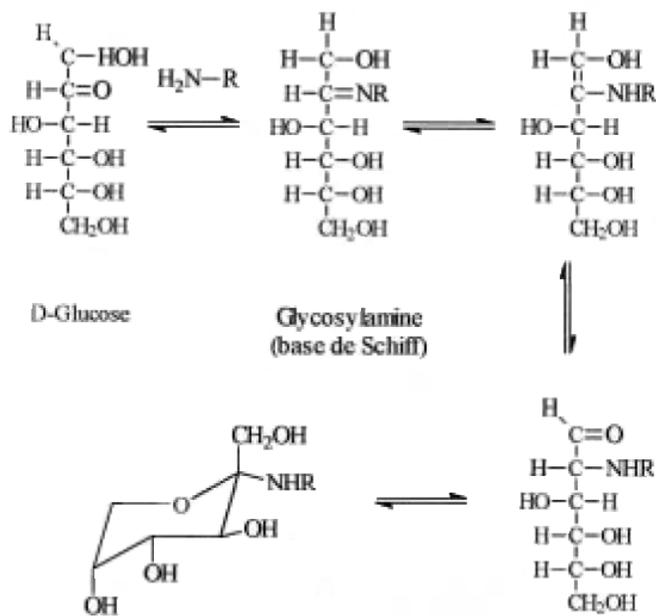


Figure 2.6 : Mécanisme de formation des produits de Heyns

Troisième étape de la réaction de Maillard

Les mélanoidines qui constituent les pigments bruns des aliments sont produites dans la troisième et dernière étape de la réaction de Maillard. Il s'agit de polymères bruns, de haut poids moléculaire qui contiennent des furanes et de l'azote et qui peuvent contenir des groupes carbonyle, carboxyle, amine, amide, pyrrole, indole, ester, anhydride, éther, méthyle et/ou hydroxyles (Ledl et Schleider, 1990). Leur formation est le résultat de la polymérisation de composés très réactifs, produits au cours de la deuxième étape et spécialement des composés carbonylés insaturés et le furfural. La polymérisation du furfural en présence d'amines donne des pigments bruns insolubles dans l'eau. Jusqu'à présent, la chimie de ces réactions est peu connue. D'un autre côté, des composés de bas poids moléculaires pouvant renfermé jusque quatre unités monomériques sont formées au cours de cette troisième étape. Leur importance n'a pas encore été élucidée; ils pourraient être des précurseurs des mélanoidines ou encore des produits finaux de la réaction (Ames, 1988). La température et le temps de réaction, le pH, la teneur en eau, la présence de métaux, d'oxygène et d'inhibiteurs, ainsi que la nature et la concentration des différents réactifs influencent la vitesse de la réaction de Maillard (Machiels et Istasse, 2002).

2.8.3. Réactions chimiques d'altération du sirop d'érable

2.8.3.1. Interaction chimique entre produits d'érable et les métaux

Les acides organiques et les sucres réducteurs qu'elle contient font de la sève d'érable un agent réducteur pour des métaux tels que le plomb (Pb), le zinc (Zn), cuivre (Cu), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb). Aux températures situées entre 100 et 104 °C, l'oxydation ou la réduction de ces métaux devient plus active. Les sels qui résultent de la réaction de l'eau de l'érable avec ces métaux peuvent être toxiques, s'ils sont en concentration suffisante et donner un arrière-goût désagréable, susceptible d'altérer la qualité des sirops produits (Allard, 1974).

2.8.3.2. Formation du malate de calcium

Pendant l'ébullition de la sève, le calcium réagit avec des radicaux formés à partir de l'acide malique pour donner un précipité de couleur brunâtre, le malate de calcium communément appelé « pierre de sucre » par les acériculteurs. Ce précipité a tendance à former des dépôts dans le fond et sur les parois des récipients d'évaporation (Allard, 1974). Cette accumulation de couche malate de calcium au fond de l'évaporateur réduit le transfert de chaleur et peut favoriser, si l'accumulation est importante, une sur-cuisson des sucres qui se trouveraient emprisonnés sous cette couche; les saveurs développées iront alors de « caramélisée » à « brûlée » (Boucher, 2003).

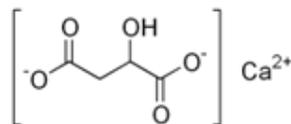


Figure 2.7 : Structure de la molécule de malate de calcium.

2.9. Classification du sirop d'érable

Le sirop d'érable est un produit dont l'innocuité, la salubrité et l'authenticité font l'objet d'une vérification. Le sirop d'érable est classé selon sa teinte : d'extra clair à foncé. Plus le sirop est clair, meilleure est sa classe, mais moins son goût est prononcé.

Il existe deux types de classification pour le sirop d'érable au Canada : la classification du Gouvernement fédéral, pour la vente au détail et la classification du Gouvernement provincial pour le sirop produit et mis en baril à la ferme sur le territoire du Québec (<http://www.canadamaplesyrup.ca>).

2.9.1. Classification fédérale

L'Agence Canadienne d'Inspection des Aliments (ACIA) est l'organisme responsable du contrôle de l'innocuité, de la qualité des produits de l'érable canadiens et de la classification du sirop d'érable. La réglementation fédérale reste en vigueur pour l'exportation des produits d'une province à l'autre et sur le marché international.

Cette classification se présente comme suit :

- Canada No.1 (extra clair, clair, médium)
- Canada No.2 (ambré)
- Canada No.3 (foncé)

2.9.2. Classification provinciale

Le Gouvernement du Québec a établi pour le sirop d'érable cinq classes de couleurs selon la densité et le goût caractéristique de l'érable. Cette classification est obtenue en déterminant le niveau de transmission de lumière du sirop d'érable par colorimétrie ou par spectrophotométrie. Le **Tableau 2.3** ci-dessous présente la classification provinciale du sirop d'érable :

Tableau 2.3 : Classification provinciale du sirop d'érable.

Classe	Transmission de lumière (%)
Extra Clair « AA »	+ 75,0
Clair « A »	60,5 à 74,9
Médium « B »	44% à 60,4
Ambre « C »	27,0 à 43,9
Foncé « D »	- 27,0

Les sirops de classe extra-clair, clair ou médium sont de couleur claire et légèrement sucrée. Alors que les sirops de classe ambré ou foncé ont un goût caramélisé (<http://www.canadamaplesyrup.ca>).

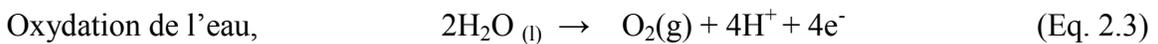
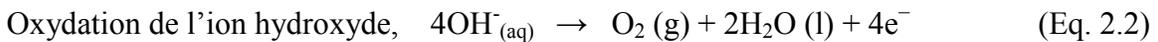
2.10. Électro-activation. Principe et caractéristiques généraux de l'électro-activation

L'électro-activation constitue à ce jour une technologie très prometteuse pour le secteur agroalimentaire, car en plus d'être une technologie propre, elle a démontré son efficacité dans la production d'eau de process et d'eau de breuvage en élevage et de traitement en milieu médical.

2.10.1. Mécanismes gouvernant la synthèse l'eau électro-activée

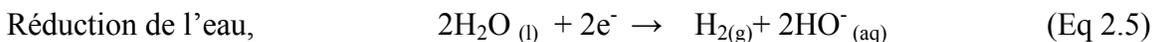
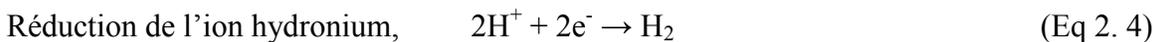
L'activation électrochimique d'une solution aqueuse est basée sur le principe de l'électrolyse de l'eau (Shaposhnik et Kesore, 1997). Le passage d'un courant électrique dans l'eau crée une décomposition chimique de la molécule d'eau; le courant électrique dissocie la molécule d'eau (H₂O) en ions hydroxyde (HO⁻) et ions hydronium (H₃O⁺/H⁺). Par ailleurs, sous l'effet du champ électrique créé par les deux électrodes, de charge opposée, les espèces chargées migrent vers l'électrode de charge opposée. A l'électrode chargée négativement, appelée cathode, les ions chargés positivement (cations) captent un ou des électrons (e⁻). A l'électrode chargée positivement, appelée anode, les ions chargés négativement cèdent leurs électrons. Ainsi, l'ion hydroxyde (OH⁻) chargé négativement migre vers l'anode et les ions hydronium (H⁺) chargés positivement migrent vers la cathode (Levie, 1999). A l'anode les ions hydroxyde (HO⁻) cèdent leurs électrons dans une réaction d'oxydation en formant du dioxygène gazeux (O₂) :

Réactions à l'anode :



A la cathode les protons ions hydronium (H⁺) captent des électrons dans une réaction de réduction en formant du dihydrogène gazeux (H₂) :

Réactions à la cathode :



L'équation bilan de l'électrolyse de l'eau est donc :



Au regard de cette équation, on en déduit que dans les mêmes conditions de température et de pression pour les deux gaz, le volume d'hydrogène gazeux produit est le double de celui de l'oxygène gazeux produit.

Les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent dans l'électrolyse de l'eau sont H^+/H_2 ($E^0 = 0$ V par convention) et O_2/H_2O ($E^0 = +1,23$ V) (Levie, 1999).

La tension minimale nécessaire pour effectuer l'électrolyse est égale à $E^0_{O_2/H_2O} - E^0_{H^+/H_2}$ soit 1,23V. Dans la pratique, à cause de la résistance R du système cette tension devient $U = 1,23 + R.I$

2.10.2. Aspect thermodynamique de l'électro-activation de l'eau

L'enthalpie de dissociation de l'eau est égale à $\Delta H = 285$ kJ/mol. La réaction d'électrolyse de l'eau est donc impossible sans apport d'énergie extérieure. Cette énergie peut être fournie par l'application champ électrique externe E.

L'équation de Nernst, donnant le potentiel thermodynamique (E_T), nécessaire à la décomposition de l'eau, dans un système constitué de plusieurs espèces ioniques, peut être exprimée par (Fidaleo et Moresi, 2006; Prentice, 1991) :

$$E_T = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\prod_i a_i^{s_i}) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

avec :

E_T^0 : Potentiel standard à 25 °C (en Volt);

a_i : Activité de l'espèce ionique i ;

s_i : Coefficient stoechiométrique correspondant l'espèce ionique i ($s_i > 0$ pour les produits et $s_i < 0$ pour les réactifs) ;

F : Constante de Faraday (96,486 C.mol⁻¹) ;

R : Constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

T : Température absolue (Kelvin);

n : Nombre total des électrons participant à la réaction.

Lorsque l'électrolyse est effectuée à température constante, la tension thermoneutre (E_{th}) correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur; elle s'exprime par (Damien, 1992) :

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{2F} = 1,48 \text{ V (à 280 K)} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

La tension thermoneutre ne dépend que faiblement de la température. Un accroissement de température entraîne par contre une diminution de la tension de décomposition. Cette diminution se répercute aux bornes de l'électrolyseur où l'on peut, en général, constater un gain de 2 à 5 mV/°C (Damien, 1992).

L'activation de l'eau est un processus qui consiste au passage de l'eau dans un état de non-équilibre thermodynamique, s'accompagnant d'une modification de la structure de l'eau. Les anomalies dans le potentiel d'oxydo-réduction et le pH de l'eau électroactivée résulteraient d'un état stable, de haute énergie de résonance, due à la co-vibration des dipôles de la molécule de l'eau et d'espèces chargées à proximité de l'interface des électrodes (Shironosov et Shironosov, 1999). Dans un état statique, il a été montré que de tels systèmes dipolaires sont instables en raison de l'effet de collision entre les atomes. Toutefois, dans un état dynamique, il y a un effet de stabilisation dû à l'effet de résonance généré par le champ alternatif créé par les dipôles co-vibrant en opposition de phase (Aider et al., 2012b).

2.10.3. Aspect chimique et électrochimique de l'électro-activation de l'eau

L'électrolyse de l'eau provoque des changements dans la structure électronique et l'état énergétique des composés chimiques de la solution aqueuse, en particulier dans la molécule et les atomes de l'eau. Cela entraîne une forte augmentation de leur l'activité ionique et de leur potentiel d'oxydation-réduction. Au cours de ce processus, il y a un changement dans la composition chimique de la solution, ainsi que la formation de composés oxydants, notamment les composés oxygénés, des radicaux libres à structure complexe, métastables et très oxydants. À l'anode, l'anolyte ayant des propriétés oxydantes est produit ; tandis qu'à l'interface de la cathode c'est une solution réductrice et alcalinisée qui est produite. Généralement, l'anolyte est caractérisé par un potentiel

d'oxydation élevé dans la plage de +400 à +1200 mV. Le pH de l'anolyte est acide et peut varier à des valeurs proches de 1,5 à 3.

L'eau traitée par électro-activation acquiert ainsi un fort pouvoir oxydant et antibactérien (bactéricide, fongicide) empêchant sa contamination spontanée par les microorganismes (<http://www.ocene.fr>). L'activation électrochimique anodique diminue également la tension superficielle de la solution aqueuse électroactivée et augmente la conductivité électrique du milieu (Aider et al., 2012b).

Le catholyte qui est la solution électro-activée à l'interface cathode/solution, par contre, est caractérisé par un potentiel Redox avec des valeurs comprises entre -80 et -900mV et un pH de 7 à 12 (Marais, 2000; Marais et Brozel, 1999; Marais et Williams, 2001; Rogers et al, 2006; Solovyeva et Dummer, 2000). Ces caractéristiques de l'eau ainsi électro-activée favorisent la décomposition des matières organiques et inorganiques. Elle contribue également à la coagulation et la floculation des matières organiques, dissoutes ou en suspension (www.activadordeaguas.com).

1.10.4. Aspects électrocinétiques d'un l'électrolyseur

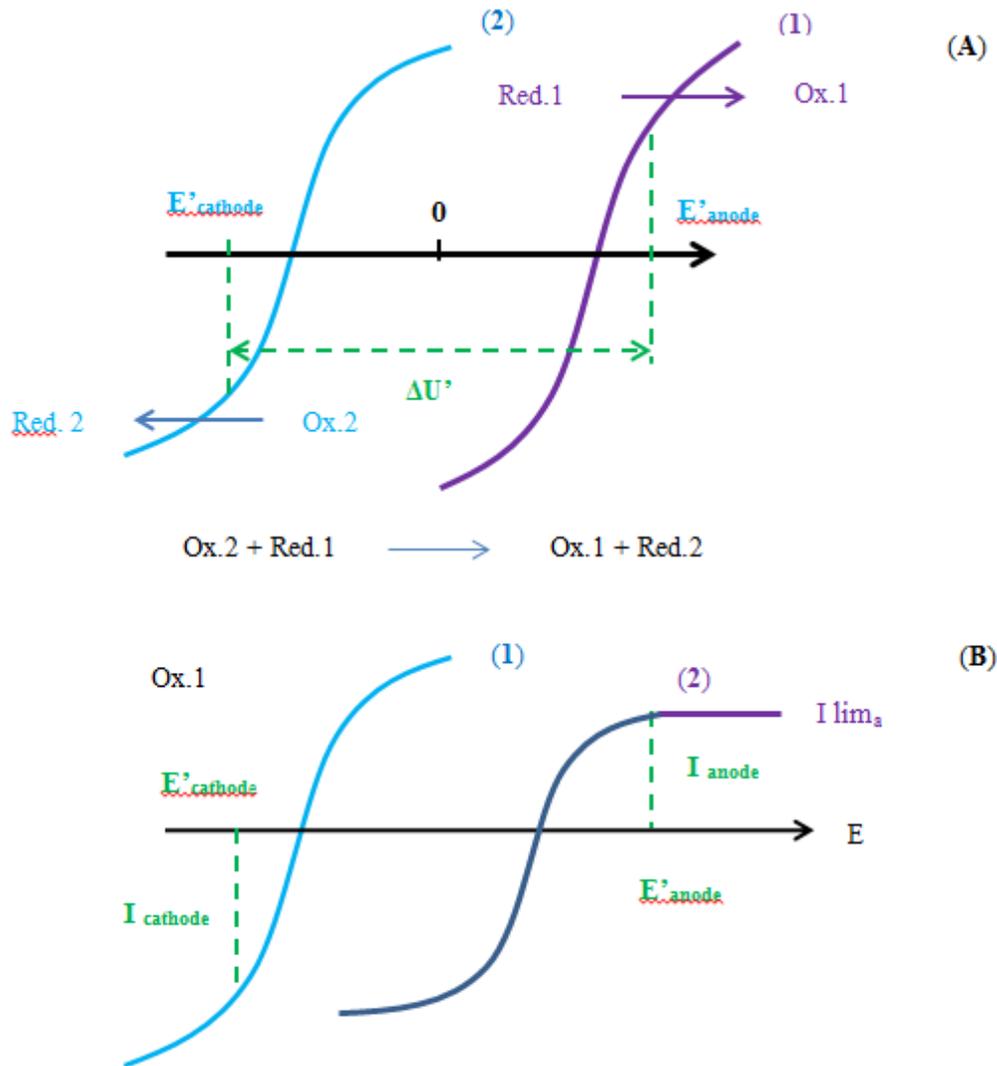


Figure 2.8 : Courbes intensité-potential pour les deux électrodes d'une cellule électrochimique. (A) : différence de potentiel aux bornes (chutes ohmiques négligées). (B) : Mise en évidence d'un courant limité par le transport de matière dans un électrolyseur.

La différence de potentiel $\Delta U'$ aux bornes de l'électrolyseur,, lorsqu'il s'écoule un courant I , est donnée par la relation:

$$\Delta U' = \Delta E_{th} + \eta_a + |\eta_c| + \Sigma R_i \cdot I \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Les termes cinétiques η_a et $|\eta_c|$ et les chutes ohmiques s'ajoutent à la tension thermodynamique ΔE_{th} de cellule (**Figure 2.9**). Le premier terme (ΔE_{th}) représente le potentiel thermodynamique de la cellule (différence de potentiel à courant nul), visible sur la **Figure 2.8 A** et sur la **Figure 2.9**, et qui se calcule grâce à la connaissance des potentiels d'équilibre des deux réactions aux électrodes. Les termes η_a et η_c sont les surtensions anodique et cathodique, respectivement. Enfin, le terme de chute ohmique inclut les pertes par effet Joule dans l'électrolyte, les électrodes et le séparateur éventuel (membrane). Les deux types de contributions (thermodynamique et cinétique) sont visibles dans la **Figure 2.8 A**, sur laquelle on a reporté les courbes intensité-potentiel correspondant à des réactions ayant lieu aux électrodes à l'anode (+) et à la cathode (-). Les chutes ohmiques ne sont pas visualisées sur cette figure. En pratique, dans un électrolyseur, le courant est limité à cause de la cinétique de transfert de matière. Cette situation est décrite sur la **Figure 2.8 B**, pour laquelle on a émis l'hypothèse qu'il existait un courant limite cathodique I_{lim_a} .

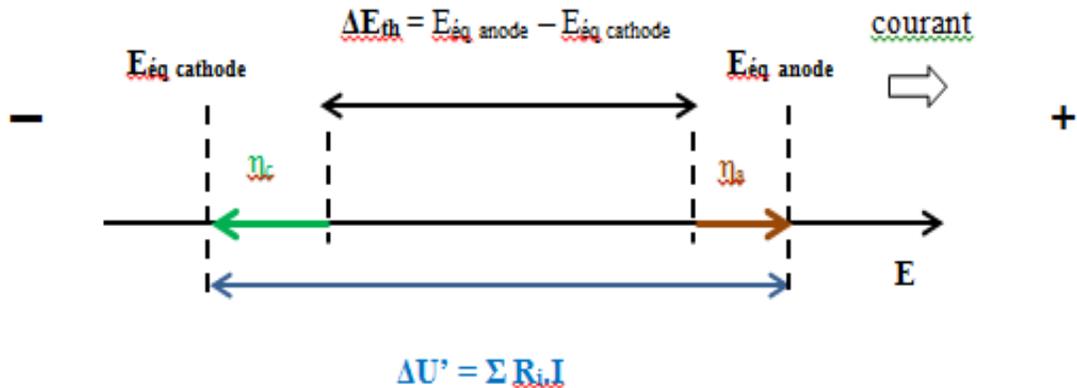


Figure 2.9 : Différence de potentiel aux bornes d'un électrolyseur, $E_{\text{ég}}$: potentiel d'équilibre (Devilliers et Mahé, 2003).

Un électrolyseur peut être caractérisé par deux grandeurs adimensionnelles : le rendement faradique, ϕ , qui est défini comme le rapport de la charge théorique nécessaire pour faire la réaction-bilan souhaitée et de la charge totale écoulée; le rendement en tension, γ , est tel que : $\gamma = \frac{\phi \Delta E_{th}}{\Delta U}$. Le rapport $\frac{\Delta E_{th}}{\Delta U}$ est le rapport de l'énergie électrique minimale théoriquement nécessaire à la réaction et de l'énergie électrique consommée. Le rendement faradique varie entre 0 et 1. Si le rendement faradique est très inférieur à 1, ceci signifie qu'il existe une ou des réactions concurrentes ayant lieu à une vitesse comparable à celle de la réaction souhaitée. La cellule ne peut plus être caractérisée par une valeur unique de ΔE_{th} . En résumé, bien que ΔE_{th} soit une grandeur thermodynamique, son utilisation pour décrire le système nécessite de connaître les réactions qui ont effectivement lieu (à une vitesse suffisante) et non simplement celles qui sont favorisées par la thermodynamique. Lorsque l'intensité du courant I augmente, les surtensions et les chutes ohmiques augmentent, donc ΔU augmente. La valeur maximale du courant est obtenue lorsque le potentiel de l'anode est égal au potentiel de la cathode.

2.10.4.1. Transport de matière

Dans un électrolyte, le courant est transporté par les ions. Les ions positifs s'écoulent selon le sens conventionnel du courant, les ions négatifs en sens inverse. La fraction du courant, I_i , transportée par l'ion « i » est appelée nombre de transport t_i de cet ion. C'est une grandeur adimensionnelle :

$$t_i = \frac{I_i}{I_{total}} = \frac{u_i \cdot C_i \cdot |z_i|}{\sum_k u_k \cdot C_k \cdot |z_k|} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

avec $\sum_k t_k = 1$

Dans cette formule, qui fait intervenir tous les ions « k » de la solution, u représente la mobilité, z la charge et C la concentration. Deux cas particuliers se présentent :

- en présence d'un électrolyte très concentré par rapport à l'ion électroactif « i », t_i tend vers 0, car le dénominateur est très grand par rapport au numérateur ;
- en présence d'un seul électrolyte, les deux nombres de transports pour le cation et l'anion s'écrivent respectivement t^+ et t^- et les relations (Eq. 2.10) se simplifient :

$$t^+ = \frac{u^+}{u^+ + u^-} \quad \text{et} \quad t^- = \frac{u^-}{u^+ + u^-} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

avec : $t^+ + t^- = 1$

S'il y a un séparateur dans la cellule, celui-ci sera traversé par des ions qui assurent le passage du courant. Ainsi, pour les membranes échangeuses de cations, perméables seulement aux cations ($t^+ \approx 1$ et $t^- \approx 0$). Les membranes échangeuses d'anions ne se laissent traverser que par les anions ($t^- \approx 1$ et $t^+ \approx 0$).

Les matières électro-actives (ions) se déplacent vers les électrodes respectives selon trois modes : migration, diffusion et convection. Le flux J_i d'une espèce « i », est une grandeur vectorielle qui s'exprime en fonction du gradient de potentiel électrochimique et de la vitesse d'écoulement du liquide, v :

$$\vec{J}_i = -\frac{C_i D_i}{RT} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + C_i \vec{v} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce, a_i son activité et C_i sa concentration. Considérons que $a_i = C_i$ (pour les solutions suffisamment diluées) et que le transport de matière vers l'électrode plane est unidirectionnel selon l'axe des x. Par convention, l'axe des x est orienté de la surface de l'électrode vers le cœur de la solution, de sorte qu'un flux se dirigeant vers l'électrode sera compté négativement. La relation (Eq. 2.12) devient:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Dans l'expression (Eq. 2.13), le premier terme est lié à la diffusion, le deuxième à la migration et le troisième à la convection. Pour des espèces électro-actives non chargées, le terme lié à la migration s'annule; de même, en présence d'un « électrolyte support » qui assure le transport du courant, la migration des espèces électro-actives est négligeable et on peut adopter le modèle de la couche de Nernst. On a alors un régime de diffusion convective stationnaire avec gradient linéaire de concentration de l'espèce électro-active dans une zone de l'espace, d'épaisseur δ , proche de l'électrode et appelée couche de diffusion (**Figure 2.10**). Cette couche d'électrolyte adjacente à la surface de l'électrode n'est pas affectée par la convection.

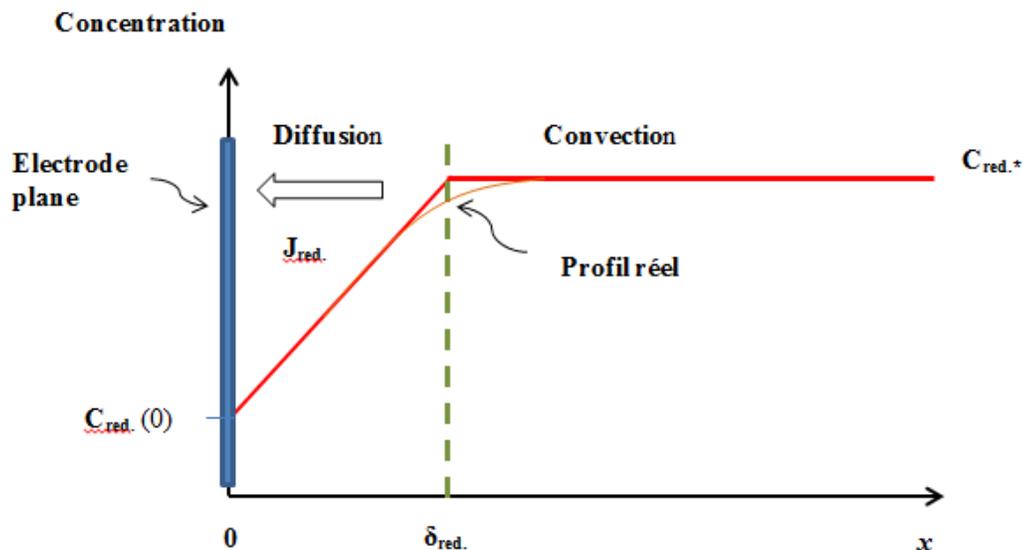


Figure 2.10 : Représentation schématique du modèle de la couche de Nernst : régime de diffusion convective stationnaire, dans le cas d'un courant d'oxydation (Devilliers et Mahé, 2003).

Dans le cas où une espèce oxydante (Oxy) (telle que H^+) est consommée à l'électrode (cathode), la concentration de cette espèce au cœur de la solution C^*_{Oxy} est supérieure à celle à l'interface $C_{Oxy}(0)$; le flux stationnaire de cette espèce au voisinage de l'électrode (en se limitant au phénomène de diffusion) est :

$$J_{oxy} = -D_{oxy} \cdot \text{grad}C_{oxy} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

$$\text{grad } C_{\text{oxy}} = \frac{C_{\text{oxy}}^* - C_{\text{oxy}}(O)}{\delta_{\text{oxy}}} \quad (\text{Eq. 1.15})$$

Le gradient de concentration est positif, J_{oxy} est donc négatif, ce qui montre que l'espèce consommée par la réaction est acheminée du cœur de la solution vers l'électrode. La valeur maximale du gradient de concentration est obtenue lorsque $C_{\text{red}}(O) = 0$. On atteint alors le courant limite anodique :

$$I_{\text{lim}_a} = n.F.S.D_{\text{oxy}} \cdot \frac{C_{\text{oxy}}^*}{\delta_{\text{oxy}}} \quad (\text{Eq. 1.16})$$

Le bilan de matière dans un électrolyseur ne comportant pas de séparateur (membrane), se fait en tenant compte seulement des réactions qui ont lieu aux électrodes. En revanche, en présence de séparateur, les bilans partiels dans le compartiment anodique et le compartiment cathodique sont intégrés au bilan global. On tient alors compte du processus de migration ionique à travers le séparateur; en général dans ce cas, la diffusion et la convection sont négligées (Devilliers et Mahé, 2003).

2.11. Aspects techniques du procédé d'électro-activation des solutions aqueuses

2.11.1. Description et caractéristiques techniques des systèmes d'électro-activation

De manière générale, les dispositifs utilisés et les exigences techniques des systèmes d'électro-activation se distinguent par le mode d'alimentation de la solution aqueuse à traiter. Il existe des systèmes d'alimentation périodiques et des systèmes d'alimentation en continu. Les installations en mode continu sont principalement utilisées dans le traitement de volumes industriels. Les appareils et dispositifs d'électro-activation en mode batch sont principalement utilisés dans les conditions de laboratoire en raison du grand nombre d'échantillons à analyser dans des conditions expérimentales particulières. Les systèmes d'électro-activation sont utilisés pour produire des solutions électro-activées avec des propriétés physico-chimiques et biologiques spécifiques. Le dispositif d'électro-activation peut être utilisé pour obtenir principalement une solution électro-activée avec des propriétés oxydantes (anolyte). Dans ce cas, la solution est traitée dans le compartiment anodique de l'appareil d'électro-activation. Alors qu'une solution électro-activée avec des propriétés réductrices est obtenue dans la section cathodique du dispositif d'électro-activation (catholyte). Dans de tels cas, la conception de base d'une

installation d'électro-activation comporte deux compartiments séparés par une membrane: la section anodique et la section cathodique (Aider et al., 2012b).

Les premiers systèmes d'électro-activation utilisaient des diaphragmes (membranes) avec une structure caractérisée par une perméabilité non sélective par rapport aux espèces chargées. Ces diaphragmes sont généralement faits en céramique tels que la porcelaine et la terre cuite (faïence), de toile, en nylon, en matériaux synthétiques tels que le polychlorure de vinyle et en tissu de polytétrafluoroéthylène. Plus tard, l'évolution de la science des matériaux et en particulier la découverte de la membrane sélective d'ions a permis d'améliorer nettement les performances des systèmes électro-activation et des appareils connexes. En effet, les membranes sélectives d'ions peuvent remplacer les membranes inertes afin de moduler les propriétés physico-chimiques et la composition des solutions électro-activées. Par exemple, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction de l'anolyte et du catholyte peuvent être modulés par le choix approprié d'une membrane échangeuse de cations ou d'une membrane échangeuse d'anions (Aider et al., 2012b).

2.11.2. Conception des réacteurs d'électro-activation

Les solutions aqueuses électro-activées sont produites à l'intérieur des réacteurs électrochimiques, à savoir les électrolyseurs. Les électrolyseurs sont très variables dans leur conception et le processus de production de solutions électro-activées. Les paramètres technologiques du procédé sont généralement la tension, la densité de courant électrique, la distance entre les électrodes, la composition, le débit de la solution à traiter et la durée du procédé.

Le traitement électrochimique de l'eau et des solutions aqueuses a été réalisé en utilisant des électrolyseurs en mode batch et des électrolyseurs à flux continu (Morita et al, 2000; Stoner et al, 1982). L'électro-activation de solutions statiques (immobiles) pendant une durée de temps déterminée, par exemple, 3 à 115min, peut être effectuée à l'intérieur des chambres de réacteurs e type discontinu ayant un volume de 1 à 15 litres (Aider et al., 2012b). Habituellement, les débits volumétriques à l'intérieur des électrolyseurs à flux continu varient de 0,5 à 1,9 litres/min. Les tensions utilisées pour l'électro-activation varient de 9 à 120V et les valeurs du courant traversant l'électrolyseur varient entre 0,7 et 20A (Aider et al., 2012b).

De très hautes tensions, allant jusqu'à 1100V ont été utilisées pour l'activation de l'eau distillée, mais l'intensité du courant électrique lors de l'électrolyse était d'environ quelques milliampères en raison de la très faible conductivité électrique du liquide traité (Yahagi et al, 2000). Très rarement, le courant alternatif généré par un signal de tension de basse fréquence d'environ 1 Hz ou moins, allant de 5 à 15V est utilisé dans des réacteurs d'électro-activation à flux continu ou de type batch. En général, les réacteurs de l'électro-activation diffèrent les uns des autres par la forme et la nature des matériaux de leurs composants, notamment les boîtiers, les électrodes et les diaphragmes (Aider et al. 2012b). Les électrolyseurs cylindriques coaxiaux à flux continu représentent les modèles les plus courants (Rossi-Fedele et al., 2011).

La stabilité chimique des électrodes est importante pour la qualité des solutions produites et de la longévité des réacteurs. Le platine, le platine en addition avec des oxydes d'iridium et de rhodium, le titane plaqué de platine, le titane revêtu d'une couche d'oxyde de ruthénium actif (RuO_2), le titane recouvert d'oxyde de fer, et le graphite sont utilisés pour la fabrication des anodes. Le titane, le platine ou le graphite sont utilisés comme cathodes (Lovtsevich et Sergunina, 1968). Une matrice en matériaux composites de graphite-époxy amorphe a été également utilisée pour fabriquer des électrodes (Aider et al., 2012b).

À cause de la double couche électrique trop mince dans les solutions faiblement concentrées et encore plus mince dans les solutions plus concentrées, le réacteur électro-activation doit être conçu pour assurer le traitement d'un maximum de micro-volume d'eau ou de solution aqueuse à proximité de l'interface électrode/solution (Aider et al., 2012b).

2.12. Les membranes échangeuses d'ions

Les diaphragmes utilisés dans des réacteurs d'électro-activation permettent la production de solutions électro-activées avec des propriétés fonctionnelles spécifiques, telles que les solutions acides (anolytes), alcalines (catholytes) ou quasi neutres. Les solutions neutres peuvent être obtenues par le mélange contrôlé d'anolytes et de catholytes. Pour assurer la production de solutions aqueuses électroactivées ayant des propriétés métastables, il est nécessaire de maintenir les espèces ciblées chargées dans une seule section. Dans ce cas, les sections de l'anode et de la cathode sont séparées par une membrane, qui peut être soit une membrane monopolaire soit une membrane neutre (Aider et al., 2012b).

Des diaphragmes de haute qualité en céramique poreuse sont été utilisés (Middleton et al., 2000). Un diaphragme électro-conducteur de cations Nafion-450 et des membranes à propriétés échangeuses d'ion sont été utilisés (Morita et al., 2000) de même que des diaphragmes en polyester et en polyéthylène de faible conductance (Tanaka et al., 1999).

Lorsque que la chambre cathodique est couplée à une membrane dite membrane échangeuse de cations, le système d'électro-activation permet l'exclusion sélective des anions tels que hydroxydes, ce qui a pour conséquence l'enrichissement du catholyte en ions OH^- , renforçant ainsi son pouvoir réducteur (oxydant). Inversement, lorsque la chambre anodique est délimitée à une membrane dite membrane échangeuse d'anions, le système d'électro-activation permet l'exclusion sélective des cations tels que hydronium, résulte ainsi en l'enrichissement de l'anolyte en ions H^+ , renforçant ainsi son pouvoir oxydant.

Une membrane échangeuse d'ions est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés ions fixes, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés contre-ions. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane; s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane.

L'électrolyte est donc constitué de contre-ions et de co-ions. La charge de l'ion qui migre, le contre-ion, dépend de la charge et de la dispersion des co-ions dans la membrane, car il s'agit d'un phénomène partiellement électrostatique. Ces groupements ioniques sont responsables en grande partie de la conductivité de la membrane, de sa sélectivité et des processus de transport. La structure générale d'une membrane échangeuse d'ions est représentée dans la **Figure 2.11**.

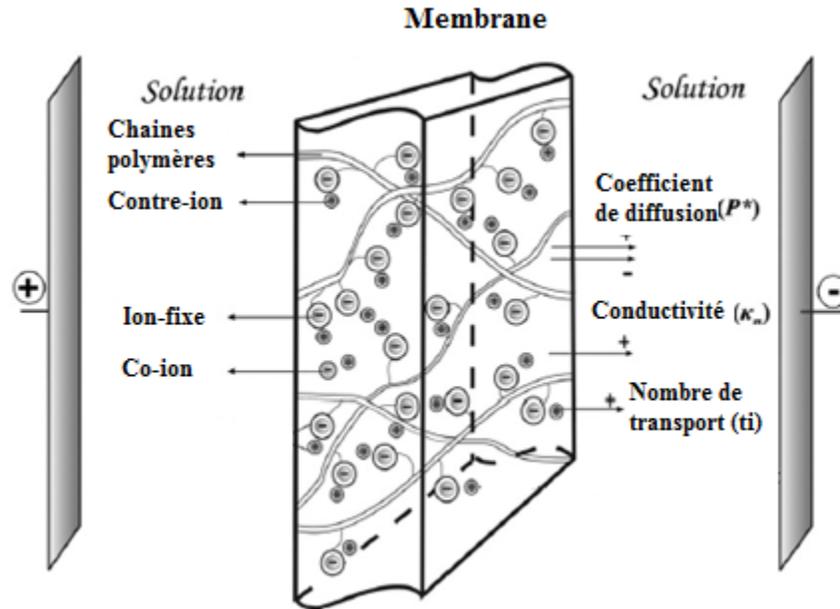


Figure 2.11 : Schémas d'une membrane échangeuse d'ions (Berezina et al., 2008).

Les groupes échangeurs les plus couramment utilisés dans les membranes échangeuses d'ions sont regroupés dans le **Tableau 2.4** ci-dessous :

Tableau 2.4 : Principaux types des charges fixes utilisés dans les membranes échangeuses d'ions (Strathmann, 2004).

Type de membrane	Nature du groupement ionique	
MEC	Sulfonique	– SO_3^-
	Phosphorique	– PO_3^{2-}
	Carboxylique	– COO^-
	Arsénique	– AsO_3^{2-}
MEA	Alkyl-ammonium	– NR^{3+} , – NHR^{2+} , – NH_2R^+
	Alkyl-Sulfonium	– SR^{2+}
	Alkyl-phosphonium	– PR^{3+}
	Vinyl-pyridinium	– $\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$

La membrane doit également posséder un ensemble de propriétés physico-chimiques telles que : une capacité d'échange suffisamment élevée , une bonne conductivité électrique : la perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible et la membrane doit avoir une conductivité élevée, une permselectivité ionique : la membrane doit être perméable aux contre-ions et aussi imperméable que possible aux co-ions et au solvant (eau), une bonne stabilité chimique et thermique : les membranes doivent fonctionner dans un vaste domaine de pH (1 à 14), en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques et biochimiques et à des températures élevées.

2.12.1. Types de membranes échangeuses d'ions

Suivant le type de sites échangeurs, on distingue deux principaux types de membranes échangeuses d'ions, les membranes monopolaires et les membranes bipolaires :

- les membranes monopolaires ne contiennent qu'un seul type de site échangeur d'ions. Parmi les membranes monopolaires on distingue les membranes d'échangeuses d'anions et les membranes échangeuses de cations;

- Les membranes bipolaires : elles sont composées d'une couche échangeuse de cations et d'une couche échangeuse d'anions juxtaposées.

Par ailleurs selon leur mode de fabrication, il est distingué deux grandes familles de membrane échangeuse d'ions monopolaires: les membranes homogènes et les membranes hétérogènes. Les membranes hétérogènes sont préparées à partir de grains de résines échangeuses d'ions dispersés dans un liant inerte pour former un gel qui est enduit sur une trame. Les membranes homogènes sont obtenues par la fixation d'un groupement fonctionnel sur un support inerte. Les sites ioniques sont répartis de façon uniforme sur toute la matrice polymère, et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film.

2.12.1.1. Membranes échangeuses d'anions

Les membranes échangeuses d'anions sont en général des polyionomères. Un ionomère est un copolymère thermoplastique ioniquement réticulé. Dans l'ionomère, une faible proportion (1 à 10 %) de motifs de répétition porte des groupements ioniques et/ou ionisables. Le pontage ionique entre les chaînes est formé par des cations bivalents tels que Zn^{++} , Ca^{++} et Mg^{++} . Le groupe ionisable situé le long des chaînes après copolymérisation est en général un carboxyle. Par exemple par un traitement avec un sel de zinc, un groupe carboxylate donne la liaison ionique : $-COO-(Zn^{++})-OOC^-$. Par ailleurs, les ammonium quaternaire ou un ammonium quaternaire sulfoné ou phosphorylé, notamment les alkylammonium ($-NR^{3+}$, $-NHR^{2+}$, $-NH_2R^+$), l'alkylsulfonium ($-SR^{2+}$) et l'alkylphosphonium ($-PR^{3+}$) (Christopher et al. 2010; Berezina et al., 2008) sont actuellement utilisés comme sites fixes pour la fabrication des membranes échangeuses d'anions plus efficaces.

2.12.1.2. Les membranes échangeuses de cations

Les membranes échangeuses de cations sont des membranes semi-perméables généralement fabriquées à partir d'ionomères et conçues pour conduire des cations (NASA Tech Briefs, 2003). Le premier ionomère le Surlyn® (Du Pont), apparu en 1964,

est un copolymère de l'éthylène avec un monomère de vinyle (acide méthacrylique) polaire (Eisenberg et Kim, 1998; Tant et al., 2012; Varcoe et Slade, 2005).

Les membranes échangeuses de cations peuvent être faites à partir de membranes polymères pures ou à partir de membranes composites dans lesquelles les autres matériaux sont intégrés dans une matrice polymère. Il existe cependant de nombreux autres motifs structuraux utilisés pour fabriquer les ionomères de membranes échangeuses de cations, comme les polymères aromatiques polycycliques et les polymères partiellement fluorés. Parmi les membranes échangeuses de cations, la plus connue est la Nafion®. C'est un produit de la compagnie DuPont (Townsend et al., 2008). Découvert en 1938 par Plunkett (Doyle et al., 1980), le Nafion® est constitué de polytétrafluoroéthylène (PTFE). La partie hydrophile de ce polymère, constituée de groupements sulfonates, est responsable de la perméabilité et de la conductivité ionique de la membrane (Ramya et al. 2003). La zone hydrophobe de la membrane formée par le squelette fluorocarboné, principalement responsable de ses propriétés mécaniques (Heitner-Wirguin, 1996). Dans le Nafion®, les co-ions, sont des anions SO_3^- .

2.12.2. Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions

Les principales exigences pour les membranes dans un procédé d'électro-activation sont le caractère hydrophobe et la faible résistance électrique. Une membrane échangeuse d'ion est caractérisée par son épaisseur (mm), sa résistance électrique (Ω), son coefficient d'échange ionique, sa conductivité électrique (mS.cm^{-1}), son coefficient d'exclusion ionique (k^{-1}) et sa capacité d'échange d'ions (mol.L^{-1}). L'efficacité du procédé d'électro-activation dépend des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés d'électro-transport de membranes échangeuses d'ions (Strathmann H., 2004; Grebenyuk, 1976; Technika, 1976).

- La capacité d'échange : La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres

sont par exemple le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés.

- La résistance électrique : Pour une utilisation dans les procédés électro-membranaires, la résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui transportent le courant, mais aussi de la nature du matériau polymère, de sa teneur en eau et de son degré de réticulation et de la concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée.
- Le gonflement des membranes : Les membranes échangeuses d'ions sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement. Ce phénomène de gonflement des échangeurs d'ions s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater. En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont : un faible taux de réticulation, un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion, une forte capacité d'échange, une solvation importante, une faible valence des contre-ions et une faible concentration de la solution externe. La teneur en eau (le taux de gonflement) peut être exprimée en nombre de molécules d'eau par site ionique ou en masse d'eau par gramme de membrane sèche (Gupta et al, 1994).
- L'exclusion ionique et le potentiel de Donnan : La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui le premier a analysé ce comportement spécifique des membranes échangeuses d'ions. La **Figure 2.12 B** présente les profils de concentration des ions fixes et mobiles ainsi que le gradient de potentiel, entre une MEC et la solution. La concentration des contre-ions dans la membrane est plus

élevée que celle dans la solution. Par contre, la concentration des co-ions est plus élevée en solution. Ces gradients de concentration agissent comme forces motrices d'un transport par diffusion des espèces ioniques. D'autre part, cette diffusion des charges dans des sens opposés conduit à la création des charges spatiales qui compensent l'effet du gradient de concentration et établissent un équilibre entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel (d.d.p) de l'autre (**Figure 2.12 C**). Cette d.d.p électrique est appelée potentiel de Donnan.

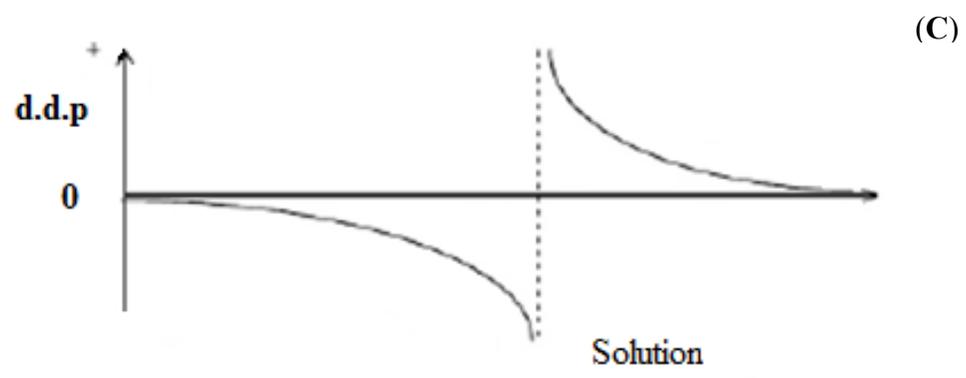
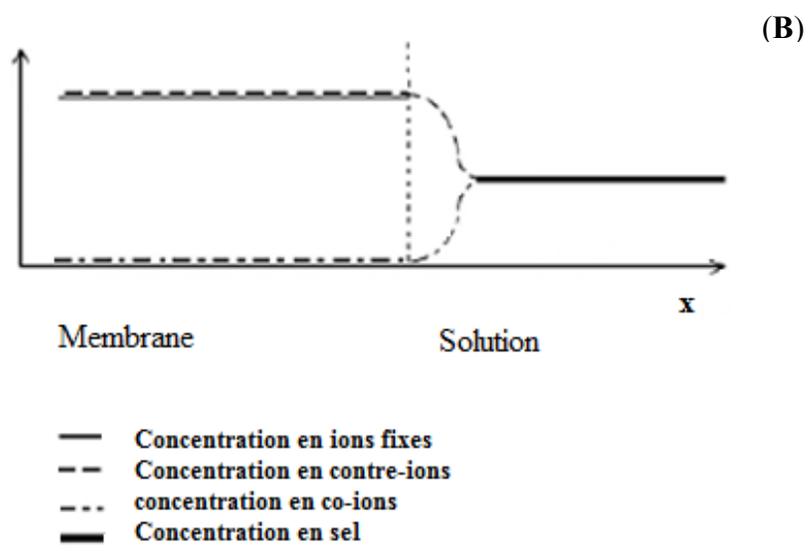
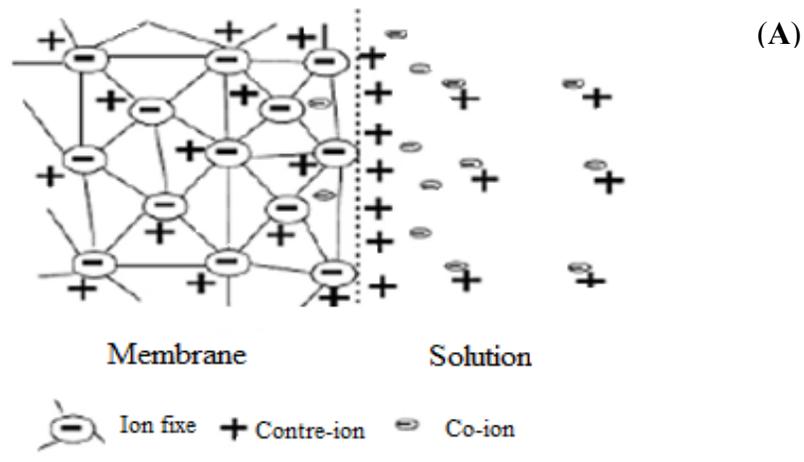


Figure 2.12 : (A) Distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations (B), Profil de concentration, (C) Potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution (Voilleau, 1999).

Les potentiels électrochimiques d'un ion i de valence z_i dans la membrane $\mu_m(i)$ et dans la solution $\mu_s(i)$ s'écrivent respectivement :

$$\mu(i) = \mu_m^0(i) + RT \ln a_m(i) + Fz_i\Phi_m \quad (\text{Eq. 2.17})$$

$$\mu(i) = \mu_s^0(i) + RT \ln a_s(i) + Fz_i\Phi_s \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Où $\mu_m^0(i)$ et $\mu_s^0(i)$ représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion i dans la membrane et dans la solution. Les activités de l'ion i dans la membrane et en solution sont notées respectivement $a_m(i)$ et $a_s(i)$. Φ_m et Φ_s sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution. R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue (K) et F est la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A l'équilibre, les potentiels électrochimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration, l'expression du potentiel de Donnan ($\Phi_m - \Phi_s$) s'écrit :

$$\Phi_m - \Phi_s = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_s^i}{c_m^i} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Où c_m^i et c_s^i sont respectivement la concentration de l'ion i dans la membrane et dans la solution. En valeur absolue, le potentiel de Donnan augmente lorsque la différence de concentration entre la solution et la membrane augmente.

La permselectivité : une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite permselective si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration des co-ions. La permselectivité d'une membrane n'est pas constante, mais dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. La permselectivité φ d'une membrane à un ion donné est quantifiée par le nombre de transport défini comme étant la fraction de courant transportée par cet ion. Elle est donnée par l'expression suivante (Huang et Kanitz, 1969):

$$\varphi = \frac{\bar{t}_s}{1 - s_s} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

où \bar{t} et t_s sont les nombres de transport de l'ion considéré respectivement dans la membrane et la solution. Le nombre de transport d'un ion mesure la fraction de courant transporté par cet ion. L'expression du nombre de transport est la suivante :

$$\bar{t} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i_{\text{tot}}} \quad (\text{Eq. 1.21})$$

Où i_i est la densité de courant (exprimée en A.m^{-2}) transportée par l'ion i et i_{tot} la densité de courant transporté par l'ensemble des ions en solution. La somme des nombres de transport de contre-ions et de co-ions est toujours égale à l'unité.

$$\bar{t}_+ + \bar{t}_- = 1$$

La densité de courant i_i est reliée au flux d'ion correspondant, J_i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) par l'expression :

$$i_i = z_i \cdot F \cdot J_i \quad (\text{Eq. 2.23})$$

L'expression du nombre de transport d'un ion i dans la membrane parmi j ions est donnée par :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i J_i}{\sum_j (z_j J_j)} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Dans une membrane parfaitement sélective, en application du principe de Donnan, le co-ion ne pénètre pas dans la membrane. Le courant est alors entièrement transporté par les contre-ions et ϕ vaut donc 1.

2.12.3. Potentiel de membrane et polarisation des membranes échangeuses d'ion

Lorsqu'une membrane échangeuse d'ions sépare deux solutions électrolytiques de concentrations différentes, le potentiel de membrane est défini comme étant la différence de potentiel à courant nul entre les deux solutions. D'après la théorie de Teorell, Meyer et Sievers (Hietala et al. 1999), cette différence de potentiel peut être décomposée en une somme de différences de potentiels :

$$\Delta\Phi_m = \Delta\Phi_2^S - \Delta\Phi_1^S = \Delta\Phi_{\text{diff}} + \Delta\Phi_{\text{Don2}} - \Delta\Phi_{\text{Don1}} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

Avec $\Delta\Phi_m$, Φ_{diff} et Φ_{Don} respectivement le potentiel de membrane, le potentiel de diffusion et le potentiel de Donnan. Φ^S est le potentiel à la surface et les indices 1 et 2 désignent les deux différentes faces de la membrane.

Dès lors :

$$\Delta\Phi_m = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{(c_m^i)^1 \cdot (c_s^i)^2}{(c_s^i)^1 \cdot (c_{sm}^i)^2} + \Delta\Phi_{diff} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

Pour un électrolyte monovalent, la valeur potentielle de membrane est égale à :

$$\Delta\Phi_m = -\frac{RT}{F} (\bar{t}_i - \bar{t}_j) \ln \frac{c_{s1}}{c_{s2}} \quad (\text{Eq. 2.27})$$

où les indices i et j correspondent respectivement au contre-ion et co-ion. Donc on trouve à partir de l'équation Eq. 2.22 et Eq. 1.27:

$$\Delta\Phi_m = -\frac{RT}{F} (2\bar{t}_i - 1) \ln \frac{c_{s1}}{c_{s2}} \quad (\text{Eq. 2.28})$$

Pour une membrane idéale, $t_i = 1$, $t_j = 0$ la différence de potentiel entre deux solutions à courant nul correspond à :

$$(\Delta\Phi_m)_{\text{éq}} = E_2 - E_1 = -RT \ln \frac{c_{s1}}{c_{s2}} \quad (\text{Eq. 2.29})$$

2.12.4. Colmatage des membranes

L'un des problèmes majeurs qui limitent le procédé d'électro-activation est le colmatage des membranes. Le colmatage est une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane. Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classer en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par des protéines et matière colloïdale et empoisonnement par des agents tensioactifs (Bribiesca, 2005). Audinos, R. (1989) a montré que le colmatage des membranes échangeuses d'ions lors du traitement du jus et du moût de raisin par électrodialyse, une technique apparentée à l'électro-activation, réduisait leur efficacité. Il

a également montré que les substances polyphénoliques des jus et moût de raisin étaient les principales responsables de ce colmatage.

Les principaux paramètres physiques qui influencent l'efficacité d'un procédé électromembranaire et la formation d'un colmatage minéral des membranes sont la charge, l'hydrophobicité, la taille moléculaire et la solubilité des espèces présentes. La précipitation des espèces ioniques dépend de leur solubilité et leur adsorption est liée essentiellement aux interactions électrostatiques avec la membrane.

De façon générale, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt colmatées par des espèces minérales. Le dépôt forme une couche qui fait augmenter la résistance électrique du système, causée par la passivation des membranes. Lorsqu'un colmatage se forme, trois effets ont lieu et s'intensifient de façon autocatalytique entre eux. Le premier est l'augmentation de la résistance électrique de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant. Le deuxième est une perte de perméabilité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane. Finalement, le troisième effet est une altération, de la membrane, de façon réversible ou irréversible (Zabolotsky et Nikonenko, 1993). Ce dernier effet est le facteur le plus important, car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l'arrêt de l'installation et le démontage de l'empilement membranaire et le remplacement des membranes endommagées.

Le colmatage perturbe le fonctionnement normal des membranes échangeuses d'ions puisqu'il réduit la quantité de porteurs de charges traversant la membrane, ce qui a une incidence sur l'intensité du courant électrique qui traverse le réacteur.

2.12.2.3. Polarisation des membranes

Au cours de l'électro-activation, il s'établit un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes, dû au passage du courant. Cela se traduit, à l'interface membrane-solution, par des gradients de concentration au voisinage des interfaces membrane-solution (Chapotot et al., 1995). Par exemple dans le

cas d'une membrane échangeuse d'anions, d'un côté de la membrane il se crée un appauvrissement en anions et un enrichissement en cation de l'autre côté; ce qui crée une différence de potentiels de part et d'autre de la membrane. D'un côté (diluât), il est observé une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu de l'autre côté de la membrane (concentrât) : c'est la polarisation de concentration (**Figure 2.13**).

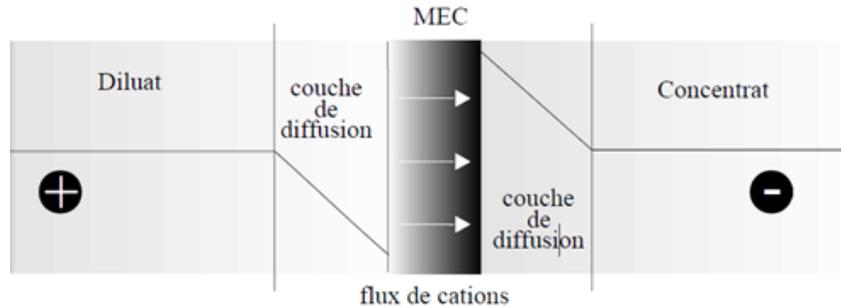


Figure 2.13 : Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique (Sata et Mizutani, 1979).

La polarisation de la concentration a été largement étudiée (Chapotot et al., 1995; Nagarale et al. 2004). Ces études ont démontré l'importance des paramètres susceptibles d'influencer ce phénomène à savoir, la nature des contre-ions et co-ions, la nature de la membrane, la concentration de la solution et les conditions hydrodynamiques.

Si l'on augmente la tension, la densité de courant croît et les gradients dans les couches limites également. Lorsque le gradient est maximum, la concentration de l'ion s'annule à l'interface membrane-diluât. La résistance de la couche limite du diluât augmente alors fortement et la densité de courant plafonne à une valeur maximale, appelé densité de courant limite et notée i_{lim} .

$$i_{lim} = \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_s^i}{\delta(\bar{t}_i - t_i)} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

avec

δ : l'épaisseur de la couche limite de diffusion,

z_i : la valence de l'ion i ,

\bar{t}_i : le nombre de transport de l'ion i dans la membrane,
 t_i : le nombre de transport de l'ion i dans la solution,
 D_i : le coefficient de diffusion de l'ion i en solution,
 c_s^i : la concentration de l'ion dans la solution.

La densité de courant limite (DCL) est proportionnelle à la concentration d'ions dans la solution et au coefficient de diffusion (Hanae, 2008). L'augmentation trop importante de la résistance électrique du milieu (réacteur) entraîne le dépassement de DCL. Il a été montré que les groupes sulfoniques exercent un effet semblable lorsque des molécules ionisables, comme les acides aminés, sont présentes à l'intérieur de la membrane (Hietala et al. 1999).

Lorsque la valeur de DCL est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. La polarisation de la membrane provoque une élévation de la tension requise pour réaliser l'hydrolyse (Polymerchemie Altmeier PCA-GmbH, <http://www.pca-gmbh.com>). Le colmatage et la polarisation des membranes échangeuses d'ions perturbent le fonctionnement du réacteur d'électro-activation en augmentant la résistance électrique globale du système tout en augmentant sa consommation d'énergie (Aider et al., 2010).

2.13. Application de l'électro-activation en industrie agroalimentaire

2.13.1. Production d'eau de process et de breuvage en élevage

À cause des maladies telles que les diarrhées, les problèmes rénaux, les mammites, la qualité de l'eau consommée par les animaux d'élevage est devenue une préoccupation majeure pour les éleveurs. Dans l'amélioration des performances zootechniques, la société Ocene (www.ocene.fr) produit un anolyte neutre à partir d'un mélange d'eau et de sel par une technique d'électrolyse à membrane grâce à des unités appelées Envorolyte®. Cette solution possède un très fort pouvoir bactéricide, virucide, fongicide et algicide.

2.13.2. Valorisation de résidus alimentaires par la technique d'électro-activation

2.13.2.1. Production du lactulose à partir du lactose du lactosérum

L'électro-activation peut être utilisée avec succès comme technologie sans usage d'agents chimiques (*reagentless technology*), pour auto-générer une forte alcalinité du milieu réactionnel permettant l'isomérisation du lactose en lactulose (Aider, Gimenez-Vidal, 2012a). Aider et Gimenez-Vidal (2012) ont en effet réalisé l'isomérisation du lactose par électro-activation pour synthétiser du lactulose. Les résultats obtenus par cette technologie ont montré une grande efficacité (25% de rendement).

2.13.2.2. Extraction de protéines et fibres alimentaires des tourteaux de canola

Une étude portant sur la valorisation des tourteaux de canola par la technique de l'électro-activation, a récemment été étudiée par Aider (Aider et al., 2012c). La technique a permis l'extraction sélective de protéines et de fibres tout en minimisant les pertes en fibres.

2.13.3. Utilisation de solutions aqueuses électro-activées pour l'amélioration de la qualité du pain de blé

Nabok et Plutahin (2009) ont étudié la possibilité de faire du pain de blé avec de l'eau électro-activée. Ils ont étudié l'influence de l'eau électro-activée sur l'activité (activation ou inhibition) de la levure boulangère dans le cadre de la préparation de la pâte fermentée. Les solutions électro-activées obtenues ont été utilisées (anolyte, catholyte) pour activer la levure utilisée dans la fabrication de la pâte de blé. La levure activée avec la solution de catholyte a montré une plus grande activité. Par ailleurs les protéines du pain produit grâce à ce procédé ont présenté une forte valeur biologique et le volume des pains produits était plus important que ceux obtenus à partir du procédé de fabrication classique.

2.13.3.1. Stabilisation du vin et des produits de la vigne

Guillou et El Murr (2002) ont reporté une méthode concernant l'utilisation de champs électriques de faible intensité pour l'inactivation microbienne (levures) (Guillou et El Murr, 2002); Guillou et al, 2003) et pour la stabilisation des vins blancs mi-doux.

L'électro-activation a également été utilisée comme substitut à l'ajout de SO_2 dans la stabilisation du vin (Godet et al., 1999).

2.13.4. Décontamination électrochimique des produits alimentaires

2.13.4.1. Mode d'action de l'eau électro-activée dans l'inactivation des microorganismes

L'électro-activation de solutions aqueuses est un processus qui implique différentes réactions électrochimiques aux interfaces électrode/solution. L'effet antimicrobien de ces solutions résulte de l'action de divers oxydants chimiques générés lorsqu'un champ électrique est appliqué à une solution aqueuse. Liu et Elliot, (1997) ont montré que dans les suspensions microbiologiquement contaminées, les électrodes immergées induisent l'électrolyse au niveau des électrodes tout en générant une variété d'oxydants qui ont un effet antimicrobien.

En raison d'un manque de connaissance sur les effets antibactériens des solutions électro-activées, la plupart des recherches actuelles dans ce domaine soutiennent l'hypothèse que les agents antimicrobiens et le courant électrique agissent de manière synergique pour inactiver les bactéries (Costerton et al., 1994; Khoury et al., 1992). La membrane de la cellule bactérienne constitue pour elle une barrière osmotique et elle catalyse le transport actif des substances dans la cellule. Des modifications irréversibles du potentiel transmembranaire dues à l'action de donneur/accepteur d'électrons peuvent être associées à de puissants processus électroosmotiques accompagnés de la diffusion de l'eau contre les gradients d'oxydo-réduction, ce qui entraîne la rupture des membranes, et une sortie du contenu de la cellule bactérienne. De plus, la membrane cellulaire bactérienne est considérée comme étant électriquement chargée (Wilson et al., 2001). Ainsi, l'excès d'anions présents dans l'anolyte peut réagir avec la membrane cellulaire et modifier le transport ou la disponibilité de solutions (solutés); ce phénomène peut perturber les fonctions vitales de la cellule bactérienne (Mozes et al., 1987).

Par ailleurs, le transport de solutés est largement tributaire des interactions électrostatiques et de petites molécules chargées qui sont transportées à travers la

membrane cellulaire par l'intermédiaire d'un gradient électrochimique (Veld et Konings, 1993). Ainsi, toute modification significative du potentiel d'oxydo-réduction du milieu immédiat de la cellule bactérienne peut entraîner des conséquences létales pour la cellule.

L'électro-activation des solutions aqueuses chlorées génère de l'acide hypochloreux, qui est plus actif que l'hypochlorite de sodium produit par dissolution de ce sel dans l'eau.

L'effet de l'eau électro-activée sur les microorganismes est complexe. Cependant, quelques explications peuvent être avancées sur la base des espèces actives, telles que des ions hydroxyle, hypochlorite, peroxyde d'hydrogène et l'ozone. D'autres explications sont basées sur le fait que l'électro-activation est un procédé électrochimique basée sur l'électrolyse, impliquant l'excitation des électrons à une faible intensité de courant et à leur destruction à de hautes intensités de courant. L'efficacité de l'eau l'électro-activée contre les microorganismes est également basée sur son pouvoir oxydant, qui permet à l'eau l'électro-activée à agir comme un accepteur d'électrons à la suite d'un fort déficit d'électrons dans les molécules cellulaires (Aider et al., 2012b)

2.13.4.2. Inactivation électrochimique des bactéries des toxines

L'inactivation des bactéries par voie électrochimique a été rapportée dans plusieurs études (Bari et al., 2003; Gaskova et al., 1996; Grahl et Markl, 1996; Tokuda et Nakanishi, 1995; Velizarov, 1999). Les champs électriques ont été présentés comme des agents efficaces pour la désinfection de l'eau potable et des légumes (Beuchat et al., 2001). Drees et al., (2003) a rapporté l'utilisation de l'électro-activation-activation pour inactiver les bactéries (Drees et Maier, 2003). L'effet désinfectant était causé par les oxydants générés par voie électrochimique.

2.13.4.2.1. Inactivation de *Salmonella typhimurium* dans l'industrie de volaille

L'efficacité antibactérienne de solutions aqueuses électrochimiquement activées a été étudiée, en se focalisant sur la volaille pulvérisée et refroidie (Yang et Slavik, 1999). L'efficacité antibactérienne de solutions électrochimiquement activées contre *Salmonella typhimurium* sur les carcasses de poulet à 20 °C a été examinée (Thomson et Bailey, 1976). Il a été observé qu'une solution électroactivée avec 50 ppm d'oxydants exprimée en chlore libre pouvait réduire Salmonelle la sur les carcasses de volaille jusqu'à $1,39 \log_{10}$ CFU/carcasse. Il a été également observé qu'après sept jours de stockage,

l'acide acétique et l'eau électro-activée acide réduisent *Salmonella typhimurium* de 2,31 et 1,06 log₁₀, respectivement.

2.13.4.2.2. Inactivation de l'enterotoxine staphylococcique A

Un problème lié aux toxines impliquées dans les intoxications alimentaires est leur résistance à la chaleur; par conséquent, ces toxines peuvent être facilement éliminées par la cuisson. L'entérotoxine staphylococcique A est une toxine thermo, acido et alcalino résistante produite par *Staphylococcus aureus*. Suzuki et al. (2002) a utilisé une solution aqueuse électro-activée pour inactiver l'entérotoxine staphylococcique A. L'analyse électrophorétique dite «native PAGE» a permis de montrer que l'anolyte est capable de fragmenter l'entérotoxine staphylococcique A. De plus, l'analyse des acides aminés indique des pertes d'acides aminés dans la structure de l'entérotoxine staphylococcique A. Il a été aussi observé que l'entérotoxine staphylococcique A excrétée dans les milieux de cultures est inactivée par l'addition d'un excès de solution électro-activée à potentiel d'oxydo-réduction positif.

2.13.3.4.3. Inactivation des biofilms de *Listeria monocytogenes*

L'effet combiné de l'eau électro-activée alcaline et acide pour l'inactivation des biofilms de *Listeria monocytogenes* sur des surfaces en acier inoxydable a été étudié par Ayebah et al. (Ayebah et al, 2005; Ayebah et al, 2006). L'auteur a montré que le traitement de biofilms avec de l'eau électro-activée acide pendant 30 à 120 secondes réduit le nombre des bactéries viables dans les biofilms de 4,3 à 5,2 log CFU par coupon. Les auteurs (Ayebah et Frank, 2005; Ayebah, Hung et Frank, 2006) ont également montré que l'eau électro-activée alcaline et acide pouvait être utilisées conjointement pour parvenir à une meilleure inactivation des biofilms en comparaison à une application séparée.

2.13.3.4.4 Inactivation des endospore en formation spores de bactéries

Dans l'industrie agroalimentaire, en particulier dans la fabrication des aliments en conserve, l'inactivation des spores bactériennes est importante pour assurer l'innocuité des produits alimentaires. Des produits de longue durée de conservation sont stérilisés pour assurer leur stabilité. Traditionnellement, les décontaminants aqueux et gazeux et les stérilisants sont utilisés contre les endospores en formation. Cependant, il est bien établi que la plupart de ces décontaminants sont coûteux. Compte tenu de ce fait, des outils et les technologies alternatives pour l'inactivation des endospores des bactéries sont été explorés. L'inactivation des spores de *Bacillus anthracis* à l'aide d'une solution électrochimiquement activée a été rapportée par Rogers et al., (2006).

2.13.5. Activation d'enzymes antioxydantes d'origine animale

Podkolzin et al., (2001) a utilisé les érythrocytes du sang de lapins Chinchilla sains pour montrer que les systèmes électrochimiquement activés pouvaient normaliser l'activité des enzymes antioxydantes telles que la catalase, la peroxydase, le superoxyde de dismutase d'origine animale. Le procédé a permis de faire varier le potentiel d'oxydo-réduction de ces solutions de +200 à -70mV.

CHAPITRE 3 : HYPOTHESE ET OBJECTIF

3.1. Hypothèse de recherche

Compte tenu, d'une part, que l'électro-activation d'une solution aqueuse à l'interface anode/solution permet de créer des conditions acidification, et que d'autre part, celle-ci permet également d'obtenir des solutions électro-activées avec un potentiel redox très élevé et ayant un pouvoir oxydant défavorable au développement des bactéries et à l'altération de liquides alimentaires, le traitement d'une boisson à base d'eau et de sirop d'érable par électro-activation dans la cellule anodique d'un réacteur adéquatement configuré par la disposition des membranes échangeuses d'ions (MEA/MEC) permet d'obtenir un produit acidifié et ayant un caractère oxydant, dans le but d'améliorer sa stabilité et sa qualité durant l'entreposage.

3.2. Objectif principal

L'objectif principal de cette étude est de déterminer les conditions opératoires optimales pour l'électro-activation de l'eau d'érable en vue de diminuer son pH et augmenter son potentiel redox à des niveaux lui assurant une stabilisation adéquate durant l'entreposage.

3.2.1. Objectifs spécifiques

- Étudier l'effet de l'électro-activation de l'eau d'érable sur l'évolution de ses paramètres physico-chimiques de base (pH, potentiel d'oxydo-réduction (P.O.R), transmittance de la lumière, degré Brix) ;
- Étudier l'évolution de la résistance globale du réacteur pendant l'électro-activation;
- Déterminer par optimisation statistique les valeurs des paramètres électrochimiques optimales permettant d'obtenir une boisson et d'acidité, P.O.R et de transmittance les plus élevés et identifier la configuration du réacteur permettant d'obtenir ces valeurs optimales.

CHAPITRE 4: MATERIELS ET METHODES

4.1. Matière première

L'eau d'érable a été prélevée dans une collection de sève d'érable récoltée dans une érablière expérimentale de la province du Québec. La sève est recueillie dans des pots de 2 litres en plastique opaque (à la lumière). Les pots d'eau d'érable sont immédiatement transférés au laboratoire où ils seront réfrigérés à - 4 °C en attente de son utilisation ultérieure.

4.2. Matériel

4.2.1. Appareillage électronique de l'électro-activation

4.2.1.1. Le réacteur d'électro-activation

Le réacteur d'électro-activation est un module parallélépipédique, constitué de trois compartiments: un compartiment anodique, un compartiment central et un compartiment cathodique. Le compartiment anodique est relié à la borne positive du générateur de courant électrique continu, tandis que le compartiment cathodique est connecté à la borne négative.

Ces deux compartiments sont séparés les uns des autres par le compartiment central qui constitue le pont salin. La constante de cellule k , rapport de la distance entre les électrodes et la surface de chaque électrode est ajustée à $k = 1 \text{ cm}^{-1}$.

Le compartiment anodique et cathodique sont connectés à des membranes échangeuses d'ions selon deux configurations distinctes : une membrane échangeuse d'anions MA-40 de marque Shekina (Shekina-azot, Shekina, Russie), placée du côté de la l'anode et une membrane échangeuse de cations MC-40 de la même marque disposée du côté de cathode, pour la configuration #1. Une membrane échangeuse d'anions MA-40 placée du côté de la cathode et une membrane échangeuse de cations MC-40 disposée du côté de l'anode, pour la configuration 2. Les configurations du réacteur utilisées pour les expériences électro-activation sont présentées dans les **Figures 4.1, 4.2 et 4.3.**

Dans la configuration #1, le compartiment anodique est rempli avec de l'eau d'érable reconstituée et le compartiment cathodique est rempli avec une solution de NaCl à 0,25M, tandis que le compartiment central sera rempli avec une solution de Na₂CO₃ à 0,5M (Aider et al., 2012b). Alors que dans la configuration #2, le compartiment cathodique est rempli avec de l'eau d'érable reconstituée et le compartiment anodique est rempli avec une solution de NaCl à 0,25M, tandis que le compartiment central sera rempli avec une solution de Na₂CO₃ à 0,5M.

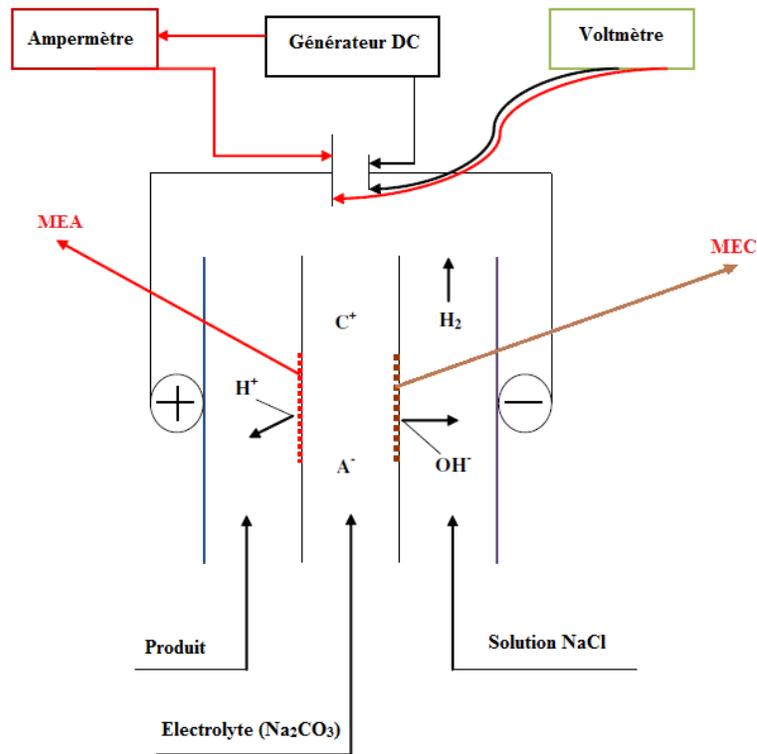


Figure 4.1 : Représentation schématique de la cellule d'électro-activation dans la configuration #1. MEA (Membrane échangeuse d'anion); MEC (Membrane échange de cations). A⁻ (anion). C⁺ (cation).

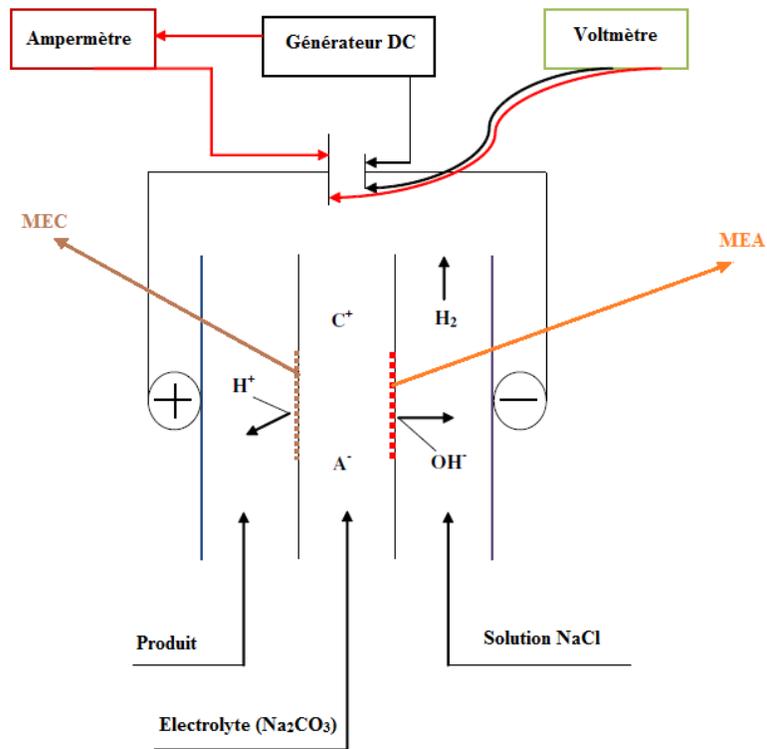


Figure 4.2 : Représentation schématique de la cellule d'électro-activation dans la configuration #2.

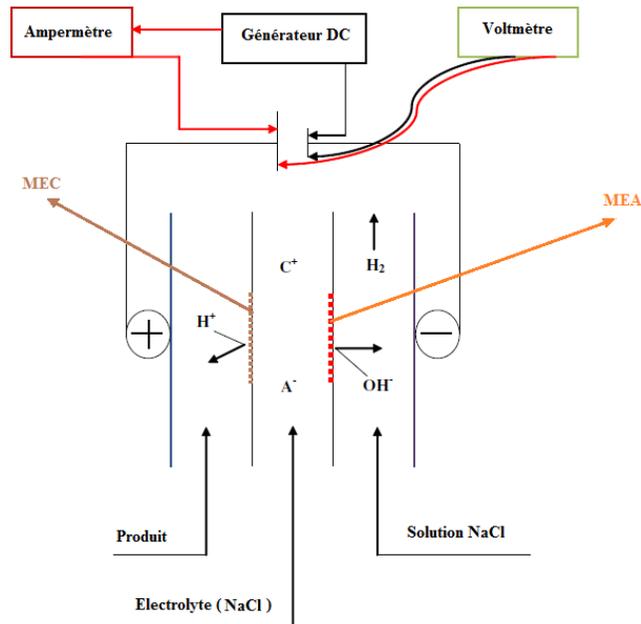


Figure 4.3 : Représentation schématique de la cellule d'électro-activation dans la configuration #3.

Fabriquée par Schekinazot (Russie), la membrane MK-40 est une membrane composite formée à partir de résine échangeuse de cations KU-2 comme matrice de polystyrène réticulé avec du divinylbenzène et des groupes fonctionnels polyéthylène et nylon (groupes-fixes $-\text{SO}_3^-$) (Niitekchim, 1977).

Tableau 4.1 : Caractéristiques de la membrane échangeuse d'ions MK40 (www.n-azot.ru; Larisa, 2009).

Groupements fonctionnels	
Membrane échangeuses d'anions (MEA)	Alkyl-ammonium ($-NR^{3+}$, $-NHR^{2+}$ et $-NH_2 R^+$)
Membrane échangeuses de cations (MEC)	Vinylpyridinium : ($-C_5H_4NH^+$) Sulfonate $-SO_3^-$ ion sulfonate $R-SO_3^-$ Acides sulfoniques $R-SO_3H$
Changement de taille pendant le gonflement (%)	30 ± 5
Capacité totale d'échange (mmol/g) dans 0,1 N. HCl (ou NaOH)	$2,6 \pm 0,3$
Résistance électrique surfacique dans NaCl 0,6 N ($\Omega.cm^2$)	<12
Nombre de transport dans NaCl 0,01-0,2 N	$> 0,98$
Densité (g/cm³)	
– sec	1,25
– humide	1,16
Teneur en eau (%)	
– sec	5,6
– humide	29,3
Epaisseur (mm)	$0,3 \pm 0,5$
Conductivité (mS/m)	
– dans NaCl 0,1 N	$3,9.10^{-2}$ mS/m
– dans KCl 0,1 N	$5,5.10^{-2}$
– dans NaOH 0,1 N	$4,1.10^{-2}$
Matériaux de renforcement	Caprone
Fabricant	Shchekinoazot, Russie

Les expérimentations seront réalisées en considérant trois configurations différentes du réacteur d'électro-activation. Ces configurations diffèrent suivant la position des membranes (anionique et cationique) par rapport aux électrodes (anode et cathode) et la nature de l'électrolyte utilisé dans la cellule centrale (pont salin). Ces configurations se présentent comme suit :

Configuration 1 :

Anode | Solution (eau d'érable) | MEA | NaHCO₃ 0,5M | MEC | NaCl 0,25M | Cathode

Configuration 2 :

Anode | Solution (eau d'érable) | MEC | NaHCO₃ 0,5M | MEA | NaCl 0,25M | Cathode

Configuration 3 :

Anode | Solution (eau d'érable) | MEC | NaCl 0,5M | MEA | NaCl 0,25M | Cathode

L'expérience est réalisée en introduisant 200 mL d'une boisson faite d'un mélange composé de 1/3 de sirop (66°Brix) et 2/3 d'eau d'érable (soit 400 mL d'eau d'érable et 200 mL de sirop d'érable, dans la cellule anodique du réacteur d'électro-activation. L'alimentation se fait en continu grâce à une pompe de recirculation ayant un débit de 240 mL/min.

La première partie des expérimentations a porté sur les trois configurations #1, #2 et #3, soumis à l'application de trois niveaux d'intensités de courant différents 50 mA (1,25 mA/cm²), 70 mA (1,75mA/cm²) et 100 mA (2,5 mA/cm²), pendant une durée de 120, à température ambiante.

La deuxième partie des expérimentations a porté sur les configurations #1 et #3, et a consisté à appliquer à un courant électrique d'intensité constante de 150 mA (3,75mA/cm²), appliqué pendant une durée totale de 120 min, aux températures 35, 45, et 55°C. Des échantillons de 50 mL de solution traitée (électro-activée) ont été prélevés à intervalles de temps successifs et égaux de 20 minutes dans de la cellule anodique. Chaque traitement est effectué, en trois exemplaires. Les échantillons prélevés sont analysés pour leur pH et leur potentiel d'oxydo-réduction, la transmittance et le degré Brix de la solution. Parallèlement, la tension aux bornes du réacteur est révélée à chaque prélèvement d'échantillon. Les paramètres contrôlés sont donc : l'intensité du champ électrique appliqué, le temps de traitement, le débit d'alimentation et la température.

4.2.1.1. Protocole de l'électro-activation de l'eau d'érable

Les traitements par électro-activation de l'eau d'érable sont réalisés selon la procédure suivante : 200 mL d'eau d'érable sont respectivement introduits dans le compartiment anodique du réacteur d'électro-activation. A chaque nouvelle expérience, les compartiments anodiques, et cathodiques sont remplis de façon similaire. La solution de Na_2CO_3 du compartiment central sera également renouvelée. L'alimentation de la solution est réalisée en mode continu avec un débit volumétrique du flux est fixé à 240 mL/min. L'alimentation est assurée par une pompe à tubes à affichage numérique (Masterflex L/S couplée à un de système de pompage Digital Head Easy-Load II, 600 RPM, 115/230 VAC Cole-Parmer, USA). Les deux électrodes en titane revêtu d'iridium de qualité alimentaire sont reliées à une source d'alimentation en courant électrique (Lambda, GR.260, Electronics Corp Melville, LI, New York, USA). Les valeurs de la tension appliquée et l'intensité du courant électrique sont mesurées à l'aide d'un multimètre numérique (Circuit-Test, DNR-1000, Chine), relié à la source d'alimentation. Basé sur les travaux de Aider et al. 2012 (Aider et al., 2012b), les **Tableaux 4.2 4.3 et 4.4** indiquent les densités de courant électrique et les températures qui ont été utilisées pour les expériences d'électro-activation.

Tableau 4.2 : Données relatives l'expérience #1, à température ambiante, pour les trois configurations.

Expérience #1	
Configurations	Densité de courant
#1	100 mA (2,5 mA/cm ²) @ 23 °C
	150 mA (3,75mA/cm ²) @23 °C
	175 mA (4,37mA/cm ²) @23 °C
#2	100 mA (2,5 mA/cm ²) @ 23 °C
	150 mA (3,75mA/cm ²) @23 °C
	175 mA (4,37mA/cm ²)@ 23 C
#3	100 mA 2,5 mA/cm ² @2 3 °C
	150 mA (3,75mA/cm ²) @23 °C
	150 mA (4,37mA/cm ²) @175 mA

Tableau 4.3 : Données relatives l'expérience #2, pour l'étude comparative des configurations #1 et #3 @ T > Ta.

Expérience #2	
Configurations	Densité de courant et température
#1	150 mA @ 35 °C
	150 mA @ 45 °C
	150 mA @ 55 °C
#3	150 mA @ 35 °C
	150 mA @ 45 °C
	150 mA @ 55 °C

Tableau 4.4: Données relatives l'expérience #3, pour l'étude de la configuration #3 sous 150 mA @ $T \geq T_a$.

Expérience #3	
Configuration	Densité de courant et température
#3	150 mA @ 23 °C
	150 mA @ 35 °C
	150 mA @ 45 °C
	150 mA @ 55 °C

4.3. Mesures et collecte des données et analyses

4.3.1. pH et potentiel d'oxydo-réduction

Après chaque traitement d'électro-activation, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction de l'eau d'érable traitée à l'anode seront mesurés à chaque temps à l'aide d'un pH-mètre (modèle SB 90 M5 SympHony Rion, VWR Scientific, USA) muni d'une électrode (modèle SR 601 C SympHony, VWR Scientific, USA) et le potentiel redox est mesuré avec un redox-mètre (Eco Sense, ORP 15 A, USA).

4.3.2. Transmittance et degré Brix

Le degré Brix de l'eau d'érable est mesuré avec un réfractomètre de Fischer, dont la plage de mesure se situe entre 10 et 45 °Brix.

La transmittance est mesurée avec un spectrophotomètre de la marque HP 8453, Maryland, USA muni d'une cuvette en plastique transparent jetable (pour le visible). Les mesures de la transmittance sont réalisées à $\lambda = 580$ nm; l'eau distillée est utilisée comme liquide de référence zéro.

4.3.3. Résistance globale et puissance électrique consommée par l'électrolyseur

La résistance globale du système électro-activation R (Ω) a été calculée à partir des valeurs de l'intensité du courant I (A) et la tension appliquée U (V) selon la loi d'Ohm : $R=U/ I$. Les valeurs de la tension et de l'intensité sont ainsi utilisées pour estimer la quantité d'énergie consommée par le système d'électro-activation.

4.3.4. Modèle et analyse statistique et optimisation

L'analyse statique a été réalisée selon un plan factoriel totalement aléatoire avec mesures répétées. Les facteurs considérés sont : l'intensité du courant électrique, la température, le temps de traitement et le type de configuration du réacteur d'électro-activation. Les variables dépendantes sont : le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la transmittance et le degré Brix de la solution traitée ainsi que la résistance globale du réacteur d'électro-activation. Chaque traitement est effectué, en trois exemplaires. L'analyse statistique (ANOVA) des données est réalisée grâce au logiciel SAS (V9.3, SAS Institute Inc, Cary, NC).

L'optimisation a été réalisée avec le logiciel Minitab[®] 16.1.0 (Minitab, Inc., PA, USA), selon le plan d'expérience dit surface de réponse (MRS), afin de déterminer les niveaux d'acidité et le potentiel d'oxydo-réduction du produit les plus élevés, de même que la résistance électrique globale qui minimise la consommation électrique du réacteur. Minitab[®] calcule ainsi une solution numérique optimale et trace un diagramme de réponse, présentant la combinaison de paramètres (facteurs) qui optimisent au mieux le procédé.

CHAPITRE 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Effet de l'intensité du courant électrique sur les paramètres de l'électro-activation à température ambiante

5.1.1. Évolution du pH

L'analyse de l'expérience factorielle pour la variable pH réalisée avec la procédure *mixed* de SAS (*Statistical Analysis System*) indique un effet significatif du type de configuration du réacteur, de l'intensité du courant électrique et du temps de traitement sur le pH du produit traité (**Tableau 5.1**).

Tableau 5.1 : Décomposition factorielle de l'ANOVA pour le pH, à température ambiante.

Effets	pH		
	<i>D.L</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Configuration	2	478,70	< 0,0001
Intensité	2	186,78	< 0,0001
Configuration × Intensité	4	6,43	< 0,0001
Temps	6	809,03	< 0,0001
Configuration × Temps	12	6,03	< 0,0001
Intensité × Temps	12	3,0	0,001
Configuration × Intensité × Temps	24	0,7	0,8436

Le **Tableau 5.1** indique que l'interaction «configuration x intensité x temps» n'est pas significative ($F= 0,70$; $P = 0,8436 > 0,05$); cependant l'interaction «intensité x temps» et «configuration x temps» et «configuration x intensité» sont significatives ($F= 3,00$, $P = 0,001 > 0,05$; $6,03$, $P < 0,0001$ et $F = 6,43$; $P = 0,0001$ respectivement), ce voudrait dire qu'il y a une interaction entre l'intensité du courant électrique et le temps de traitement, entre la configuration et le temps de traitement et entre configuration et l'intensité du courant électrique. L'effet de la configuration ($F = 478,7$; $P < 0,0001$), de l'intensité ($F=186,78$, $P < 0,0001$) et temps de traitement ($F = 809,03$, $P < 0,0001$) sont significatifs, ce qui voudrait dire que le pH varie non seulement selon le type de configuration, mais également en fonction de l'intensité de courant électrique et du temps de traitement. L'effet de la configuration étant très significatif, l'évolution du pH diffère donc selon que le produit soit traité avec le réacteur dans la configuration #1, #2 ou #3. L'effet de l'intensité du courant sur le pH n'est pas le même pour chaque configuration du réacteur d'électro-activation puis que l'interaction «configuration × intensité» est très significatif ($F = 6,43$; $P < 0,0001$).

L'évolution du pH dans la configuration #1 (**Figure 5.1**), sous l'excitation de différentes intensités de courant (50, 70 et 100 mA), montre que non seulement pH augmente avec le temps de traitement, mais également avec l'intensité du courant, ainsi plus l'intensité du courant électrique augmente plus le pH diminue rapidement. Cette observation est valable pour les autres configurations #2 et #3 (**Figures 5.2 et 5.3 A**).

La valeur moyenne du pH au temps zéro, de la boisson d'érable est de $5,35 \pm 0,58$. L'acidité maximale (pH 4,49) est observée dans la configuration #3, sous l'influence d'un courant d'intensité 100 mA. Toutefois, cependant lorsque l'intensité passe de 100 à 150 et 175 respectivement, dans la même configuration (#3), le pH final s'établit respectivement à 4,16 et 3,89, confirmant ainsi l'influence de l'intensité sur l'efficacité de l'acidification (**Figure 5.3 A et 5.3 B et 5.4**). La différence de pH observée entre les types de configurations du réacteur, est attribuable à la différence de conductibilité entre les électrolytes utilisés dans la cellule centrale du réacteur et au phénomène de colmatage de la membrane échangeuse d'ions du côté anodique. Ainsi, l'acidité de la solution est plus élevée dans la configuration #3 comparée aux configurations #1 et #2 (**Figures 5.5 A, 5.5 B et 5.5 C**). L'intensité influence la vitesse de mobilité des transporteurs de

charges électriques au cours de l'électro-activation et la formation de dépôt à la surface de la membrane échangeuse d'ions. En définitive, à température ambiante, l'électro-activation conduite dans la configuration #3, sous l'excitation d'un courant d'intensité de 100 mA, est le traitement qui permet d'obtenir l'acidité la plus élevée (meilleur traitement). On en déduit donc que l'intensité du courant électrique influence la cinétique d'acidification de du produit d'érable.

Tableau 5.2 : Décomposition factorielle de l'ANOVA pour le potentiel d'oxydo-réduction à température ambiante.

Configuration	P.O.R		
	<i>D.L</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Intensité	2	107,22	< 0,0001
Temps	2	68,70	< 0,0001
Configuration × Intensité	4	29,14	< 0,0001
Configuration × Temps	6	47,63	< 0,0001
Intensité × Temps	12	0,22	0,9973
Configuration × Intensité × Temps	12	0,44	0,9456
Configuration	24	0,09	1,0

Le **Tableau 5.2** indique que l'interaction «configuration × intensité × temps» n'est pas significative ($F= 0,09$; $P = 1 > 0,05$); de même que les interactions «Intensité x Temps» et «configuration x temps» ($F= 0,44$; $P = 0,9456$; $F = 0,22$; $P = 0,9973$ respectivement). Cependant l'effet de la configuration ($F = 107,22$; $P < 0,0001$), de l'intensité ($F = 68,70$; $P < 0,0001$) et temps de traitement ($F = 29,14$; $P < 0,0001$) sont significatifs, ce qui voudrait dire que le pH varie non seulement selon le type de configuration, mais également en fonction de l'intensité de courant électrique et du temps de traitement. L'effet de la configuration étant très significatif, l'évolution du P.O.R diffère donc selon que le produit soit traité avec le réacteur dans la configuration #1, #2 ou #3. L'effet de l'intensité du courant sur le pH n'est pas le même pour chaque configuration du réacteur d'électro-activation puis que l'interaction «configuration × intensité» est très significatif ($F= 47,63$; $P < 0,0001$). Cependant l'effet du temps de traitement sur le P.O.R est presque

similaire pour chaque configuration et chaque intensité puis que les interactions «Configuration × Temps» ($F= 0,22$; $P = 0,9973$) et «Intensité × Temps» ($F= 0,44$; $P = 0,9456$) ne sont pas significatifs.

Ainsi l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction de la solution diffère significativement d'une configuration du réacteur à l'autre, cependant c'est effet est influencé par l'intensité.

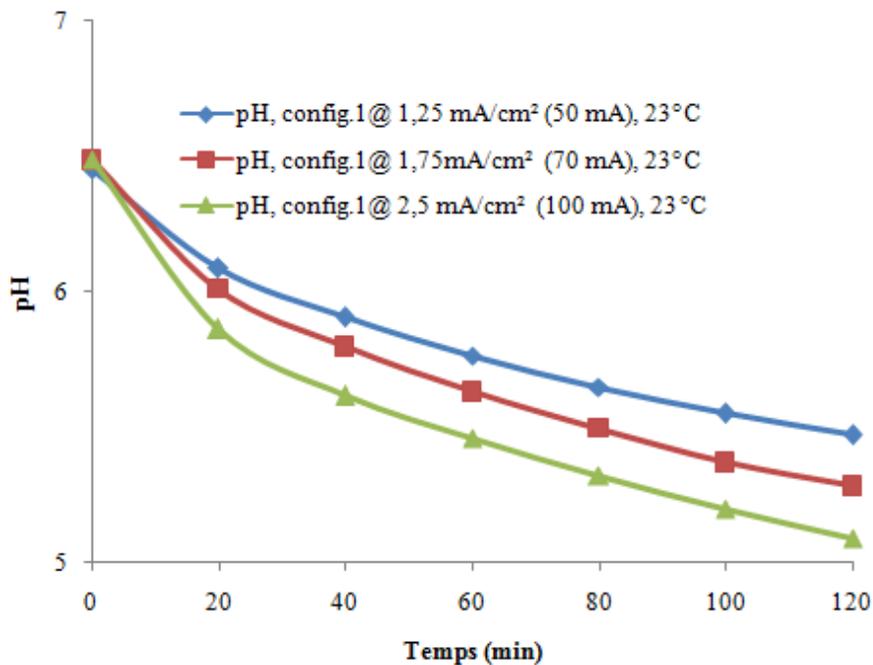


Figure 5.1 : Évolution du pH en fonction de la durée de traitement pour la configuration #1, à différentes densités de courant électrique, à température ambiante.

Dans la configuration #1, sous l'influence des trois intensités de courant électrique 50, 70 et 100 mA, deux zones de pH différentes se distinguent. Dans la première zone, correspondant à l'intervalle de temps compris entre le temps zéro et 20min, le pH décroît rapidement et quasi instantanément. Dans la seconde zone comprise entre 40 et 120 min, le pH continue de décroître lentement, de façon uniforme jusqu'à la fin du traitement (**Figure 5.1**). Dans la configuration #1, sous un courant de 50 mA, le pH diminue lentement de $6,45 \pm 0,067$ à $5,47 \pm 0,08$; sous 70 mA, le pH diminue de $6,48 \pm 0,09$ à $5,28 \pm 0,118$ et de $6,49 \pm 0,028$ à $5,09 \pm 0,04$ sous 100 mA pendant toute la durée du traitement; sous 100mA, le pH décroît de $6,49 \pm 0,028$ à $5,86 \pm 0,081$ dans la première

zone, alors que dans la seconde zone, il décroît de $5,86 \pm 0,081$ à $5,09 \pm 0,04$ (**Figure 5.1**).

Dans les configurations #2 et #3, sous les trois intensités de courant 50, 70 et 100mA, la tendance générale n'est pas similaire celle observée dans configuration #1. Pour ces deux configurations (#2 et #3), la diminution du pH se fait de manière uniforme pendant toute la durée de l'électro-activation (**Figures 5.2 et 5.3**).

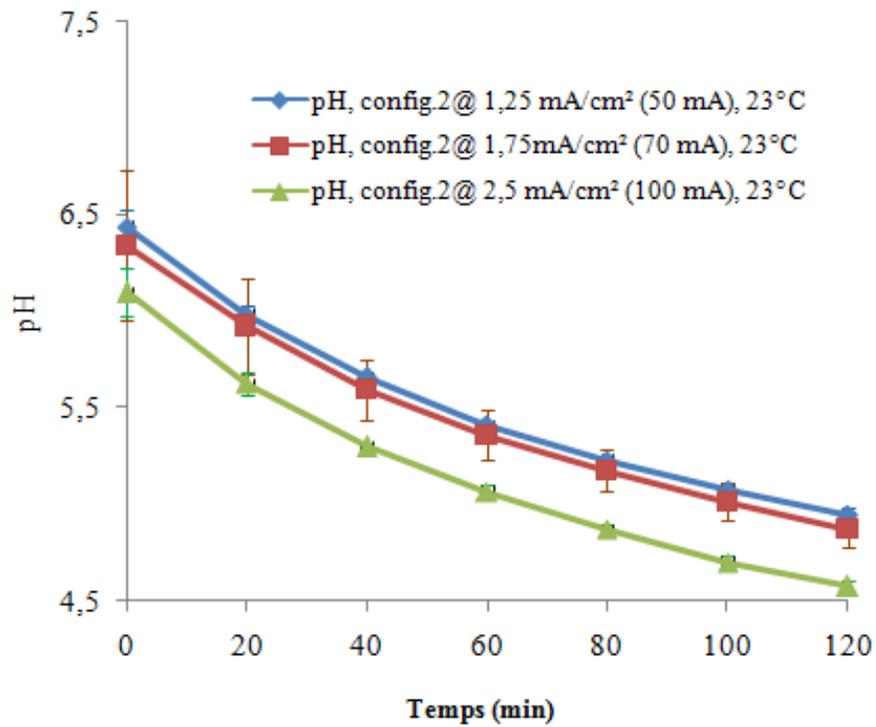


Figure 5.2 : Évolution du pH en fonction de la durée de traitement pour la configuration #2, à différentes densités de courant à température ambiante.

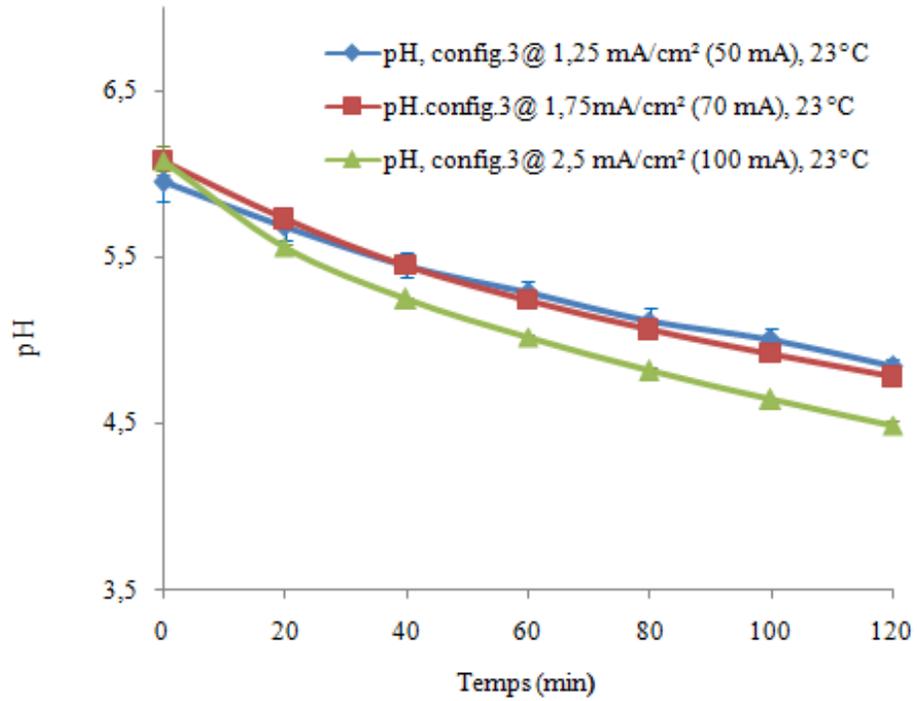


Figure 5.3 : Évolution du pH en fonction de la durée de traitement pour la configuration #3, à différentes densités de courant à température ambiante.

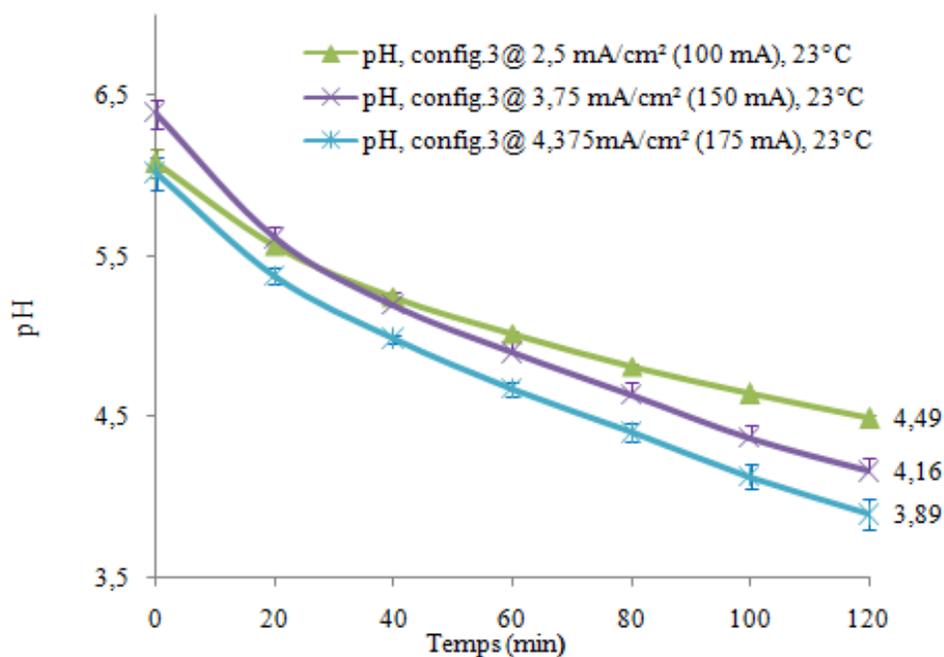


Figure 5.4 : Évolution du pH en fonction de la durée de traitement pour la configuration #3, à différentes densités de courant à température ambiante.

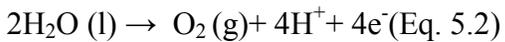
Dans les trois configurations, le réacteur d'électro-activation assure une augmentation de l'acidité de la solution dans la cellule anodique (**Figures 5.1, 5.2 et 5.3**). Pour toutes les configurations du réacteur, l'acidité de la solution est contrôlée principalement par les ions hydronium (H_3O^+/H^+) formés pendant l'électrolyse à l'anode du réacteur (Lu, Yi, et Luo, 2008).

En effet, lorsque le courant électrique est appliqué au réacteur, il se produit une dissociation de l'eau à l'interface des électrodes avec une production simultanée de protons (H^+) du côté anodique et des ions hydroxydes (OH^-) du côté cathodique (Hung et Chen, 2012). Du côté cathodique du réacteur d'électro-activation, une réaction de réduction électrochimique se produit conduisant à la formation d'ions hydroxydes (OH^-)

accompagnée d'un dégagement de dihydrogène gazeux, comme indiqué par l'équation suivante:



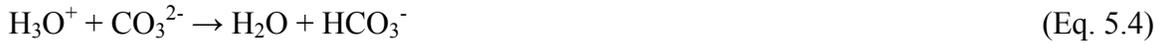
Alors que du côté anodique du réacteur d'électro-activation, celui qui contient la solution d'eau d'érable, une réaction d'oxydation électrochimique se produit, conduisant à la formation d'ions hydronium (H_3O^+) associée un dégagement de dioxygène gazeux, selon l'équation :



À cause de la charge positive des ions hydronium, ils migrent vers la cathode chargée négativement. Dans la configuration #1, lors de leur transit les ions hydroniums (H_3O^+) sont arrêtés par la membrane échangeuse d'anions, qui les empêche de quitter la cellule anodique du réacteur pour rejoindre les autres parties du réacteur dans la configuration #1. La configuration #1 du réacteur permet ainsi la rétention des ions hydroniums transportés par le courant électrique grâce à la membrane échangeuse d'anions, qui est chargée positivement. Ainsi, une accumulation des ions hydronium (H^+) dans la solution du côté anodique assure une augmentation de l'acidité.

Dans la configuration #1, l'utilisation de la solution du bicarbonate de sodium (NaCO_3) dans la cellule centrale (pont salin) du réacteur d'électro-activation, dans la configuration #1, contribue également à la diminution du pH de la solution dans la cellule anodique. En plus des ions ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$), le pH est contrôlé par l'acide carbonique (H_2CO_3) et les ions par bicarbonate (HCO_3^-).

En effet, les ions carbonate (CO_3^{2-}) provenant de la dissolution du carbonate de sodium (Na_2CO_3), la selon la réaction (Eq. 6.3), sous l'effet du champ électrique vont migrer vers l'anode, chargée positivement, en traversant la membrane échangeuse d'anion dans la configuration #1. Dans la cellule anodique, qui contient la solution d'eau d'érable, ils sont oxydés par les ions hydroniums (H_3O^+) issus de l'hydrolyse de l'eau à l'anode pour former les ions bicarbonates (HCO_3^-) selon la réaction (Eq.5.4).



Les ions bicarbonates (HCO_3^-) à leur tour réagissent avec les ions hydroniums pour former l'acide carbonique (H_2CO_3), selon la réaction :



La formation de l'acide carbonique (H_2CO_3), qui est un diacide contribue ainsi à l'acidification de la solution d'eau d'érable pendant l'électro-activation. Par ailleurs à cause de l'instabilité de l'acide carbonique et à la faible dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) en solution aqueuse, il se produit un dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) du côté anodique:



Du fait de son acidité, la solution traitée par électro-activation acquiert un fort pouvoir bactéricide et bactériostatique, empêchant sa contamination spontanée par les bactéries, notamment ceux du genre *Pseudomonas* qui sont les contaminants microbiologiques les plus dominants de l'eau d'érable (à la récolte). En effet les *Pseudomonas* sont des bactéries basophiles, ainsi le pH acide de l'eau d'érable électro-activée inhibe leur développement et leur croissance.

Dans les configurations #2 et #3, le réacteur d'électro-activation assure également une diminution du pH de la solution de l'eau d'érable dans la cellule anodique (**Figures 5.2 et 5.3**). Le réacteur dans les configurations #2 et #3, permet le passage des ions hydroniums transportés par le courant électrique à travers la membrane échangeuse de cations (MEC). La différence de vitesse entre la formation des ions H_3O^+ celle de leur passage à travers la membrane génère une certaine accumulation des ions hydronium (H^+) dans la solution du côté anodique; ce qui assure une légère augmentation du pH de dans cellule anodique. Dans la configuration #2, l'utilisation de la solution du bicarbonate de sodium (Na_2CO_3) dans la cellule centrale (pont salin) du réacteur d'électro-activation ne contribue pas à la diminution du pH de la solution dans la cellule anodique, car les ions carbonate (CO_3^{2-})

issus du carbonate de sodium sont arrêtés par la membrane cationique placée du côté anodique.

Dans la configuration #3, les ions Cl^- n'arrivent pas à passer de la cellule centrale du réacteur à la cellule anodique à cause de la répulsion exercée par la membrane échangeuse de cations placée du côté anodique. Ainsi, l'absence du Cl^- dans la cellule anodique permet de préserver la qualité du produit électro-activé.

Bien que les pH des solutions pour chaque niveau d'intensité soient différents au temps zéro, les courbes décrivant l'évolution du pH en fonction du temps de traitement d'électro-activation dans la configuration #2, sous les trois niveaux d'intensité 50, 70 et 100 mA sont parallèles entre elles (**Figure 5.2**). La cinétique d'acidification sous les d'intensités 150 et 175 mA est plus accentuée comparée aux intensités 50, 70 et 100 mA. Ce qui veut dire que la vitesse d'acidification augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant électrique (**Figures 5.3 et 5.4**). L'allure de l'évolution du pH en fonction du temps d'électro-activation dans la configuration #3, sous l'excitation des intensités de courant 50 et 70 mA sont similaires (**Figure 5.3**). Cela qui révèle que le réacteur dans la configuration #3 a pratiquement le même comportement vis-à-vis du pH sous 50 et 70 mA. La même similarité est observée aux niveaux d'intensité 150 et 175 mA. En effet, est bien connu qu'à proximité de l'interface de l'anode, la solution est dans son état métastable le plus élevé et l'état énergétique de cette solution diminue de façon quasi exponentielle à mesure qu'on s'éloigne de l'interface de l'anode. Ainsi, l'application d'une densité de courant de plus élevé donne un état métastable plus élevé. Comme résultat, plus l'état métastable est élevé plus le processus d'acidification de la solution est important parce que le temps nécessaire pour la réaction d'hydrolyse de l'eau sera plus suffisant lorsque qu'une densité de courant plus important est appliquée. La raison est que les principales transformations structurelles des molécules d'eau se produisent à la surface de l'électrode, où la tension électrique est de quelques ordres de grandeur plus élevée (Gnatko et al, 2011; Sprinchan et al., 2011).

Le pH décroît respectivement 3; 3,2 et 4,1 fois plus rapidement pendant les 20 premières minutes par rapport au pH dans la seconde phase (entre 20 et 120 min) sous l'excitation respective des courants 50 mA, 70 mA et 100 mA (**Figures 5.1**).

Sous l'application d'un courant de 100 mA, le réacteur dans les configurations #2 et #3 a la même allure concernant l'évolution du pH de la solution d'eau d'érable; la cinétique d'acidification est plus accentuée pour ces deux configurations comparées à la configuration #1; mais le pH dans la configuration #3 demeure le plus faible (**Figure 5.5 C**).

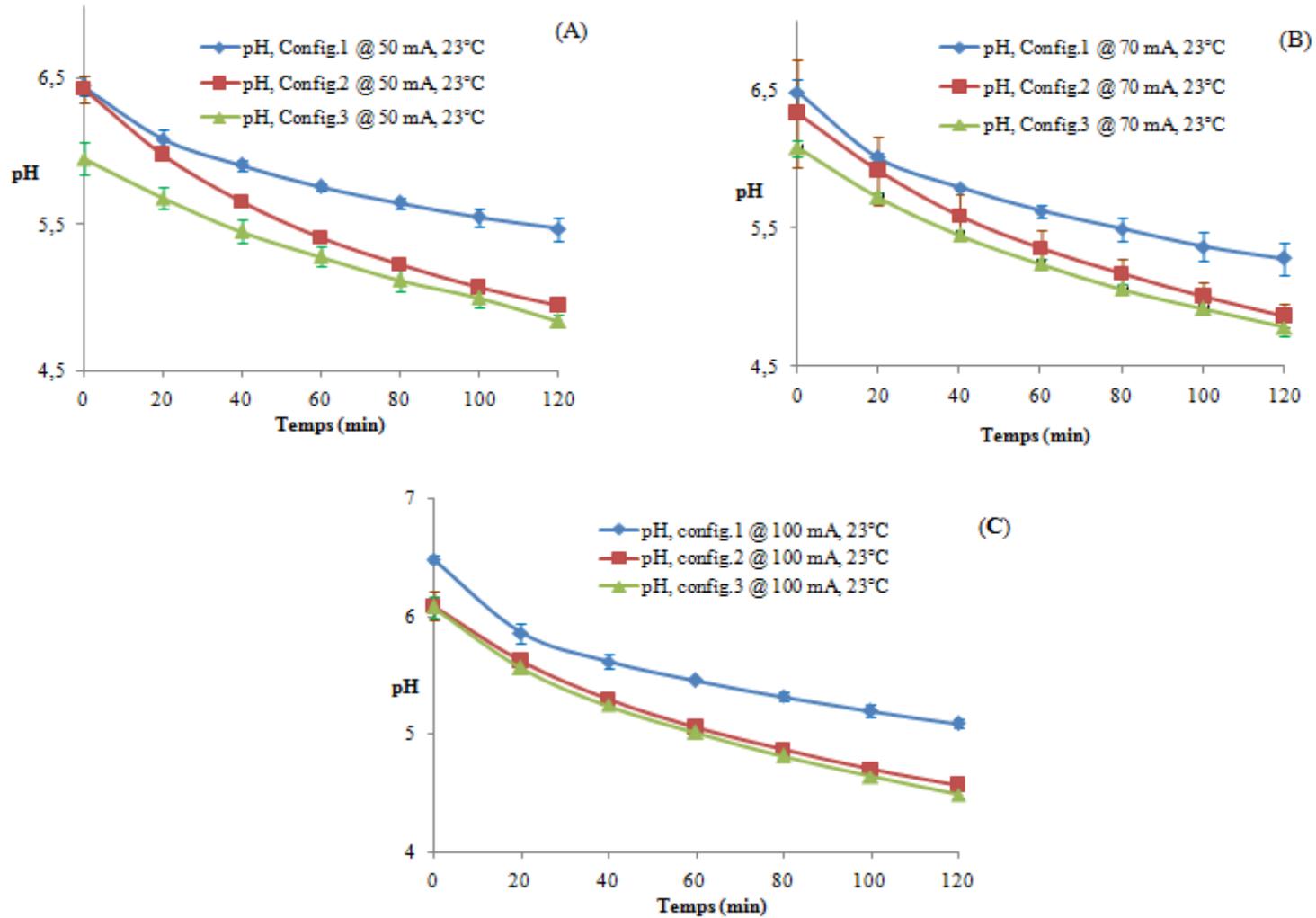


Figure 5.5 : Évolution du pH en fonction de la durée de traitement à 50 mA, 70 et 100 mA pour les trois configurations du réacteur à la température ambiante.

5.1.2. Évolution du potentiel d'oxydo-réduction

Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction au temps zéro du produit sont toutes positives (**Figures 5.6 A, 5.6 B et 5.6 C**), ce qui veut dire qu'à l'instar de la plupart des solutions biologiques, du produit d'érable possède à l'origine des propriétés oxydantes. Cependant le potentiel d'oxydo-réduction de la solution au temps zéro présente une très forte variabilité (moyenne : $266,33 \pm 74,40$; CV = 27,93%). Cette variabilité des valeurs du potentiel d'oxydo-réduction serait dûe aux conditions de récolte et d'entreposage différentes, d'une opération à l'autre, des matières premières (eau et sirop d'érable) utilisées pour la confection de la boisson, ainsi que de l'effet non homogène des manipulations (transvasement, barbotage et agitation,...) du produit lors des expérimentations qui induisent différents degrés de dissolution du dioxygène (O_2) dans le produit.

Pour toutes les configurations, le potentiel d'oxydo-réduction globale du réacteur augmente pendant le traitement d'électro-activation (**Figures 5.6 A, 5.6 B et 5.6 C**); ce qui veut dire que l'eau d'érable traitée par électro-activation acquiert un pouvoir oxydant plus important.

Les valeurs positives du potentiel d'oxydo-réduction contribuent à limiter la contamination microbiologique en inhibant la croissance et le développement des bactéries contenues dans l'eau d'érable, en particulier les *Pseudomonas* qui sont les contaminants majoritaires de l'eau d'érable et qui présentent des charges de surfaces négatives (Wiedmann et al. , 2000).

L'augmentation du potentiel redox s'explique par l'accumulation des cations dans la solution, en particulier les ions H^+ , qui sont des accepteurs d'électrons (oxydant) et des molécules oxydantes telles que l'ozone (O_3) et les peroxydes (H_2O_2) formés lors de l'électrolyse (Aider et al., 2012b). Pour la configuration #1, bien que les potentiels d'oxydo-réduction des solutions soient très différents au temps zéro, l'allure générale de l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps présente la même tendance générale, sous l'excitation des trois niveaux d'intensité 50, 70 et 100 mA (**Figure 5.6 A**).

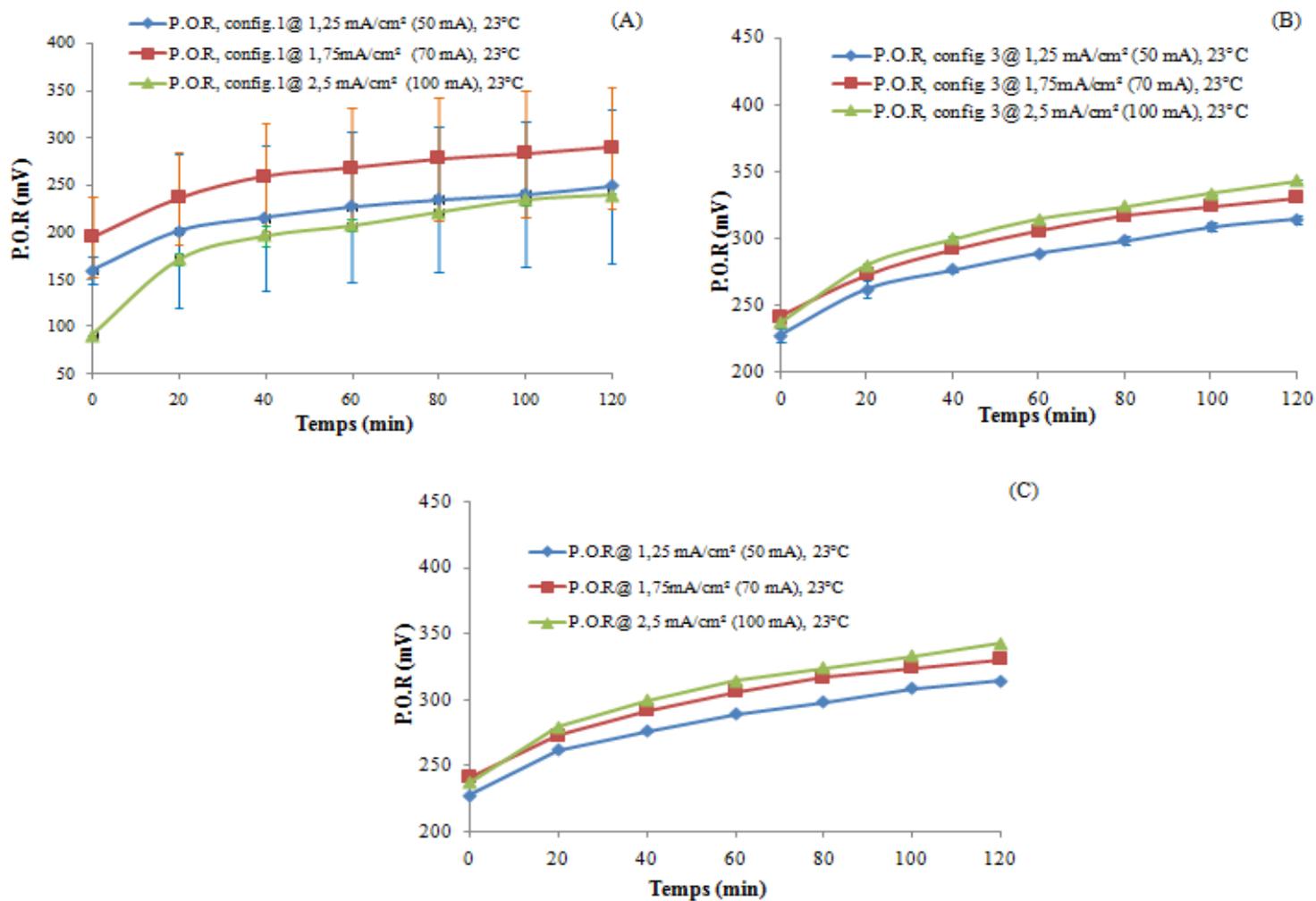


Figure 5.6 : Evolution du potentiel redox en fonction de la durée de traitement pour la configuration #1, 2 et #3, à différentes densités de courant électrique, à température ambiante.

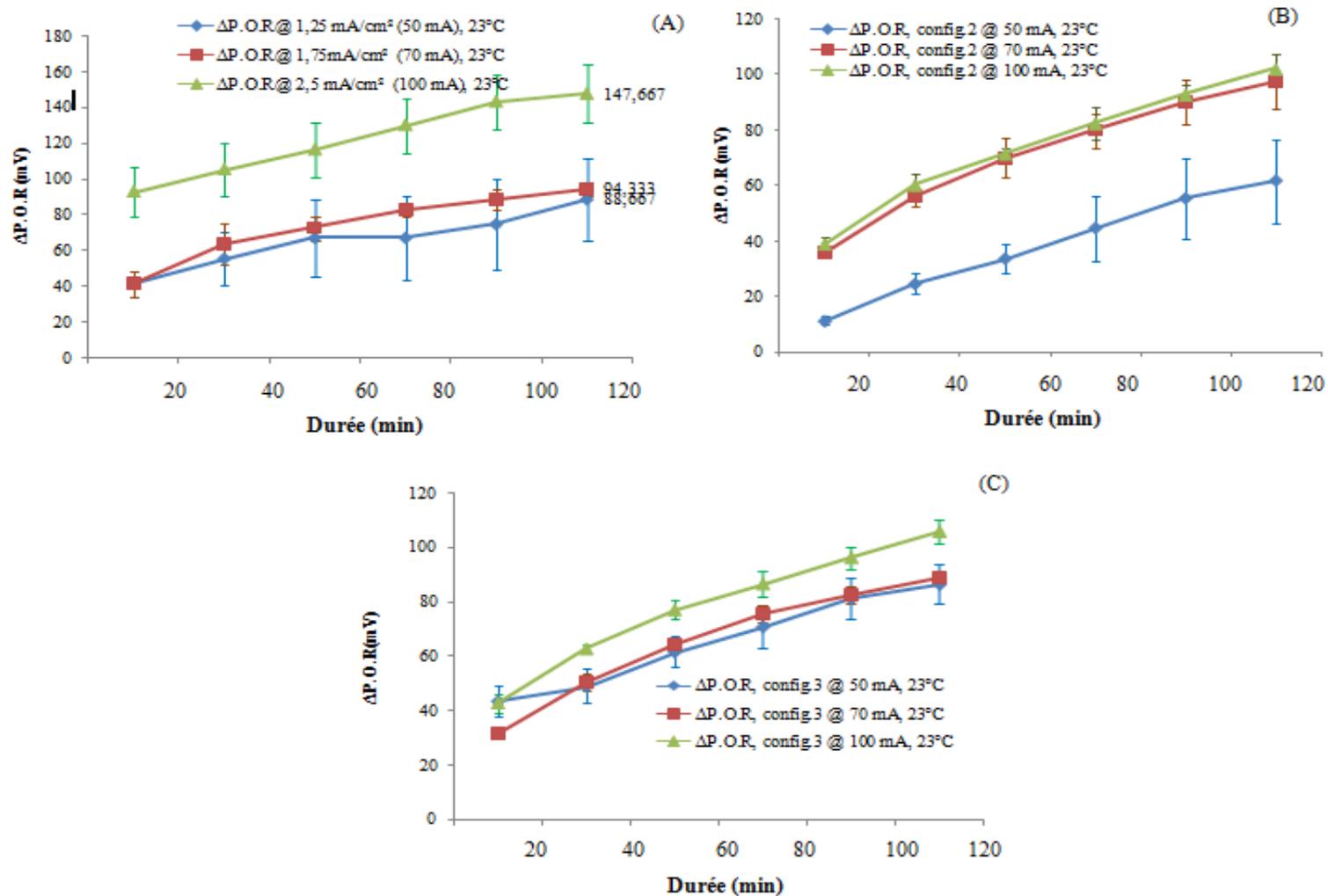


Figure 5.7 : Évolution du potentiel redox en fonction de la durée de traitement pour la configuration #1 et #3, à différentes densités de courant électrique, à température ambiante.

La **Figure 5.7 A** indique que dans la configuration #1, la variation du potentiel d'oxydo-réduction est plus importante ($\Delta P.O.R=148,17$ mV) lorsqu'un courant de 100 mA est appliqué et plus faible ($\Delta P.O.R = 88,67$ mV) pour un courant de 50 mA. Conformément aux résultats d'analyse statistique, cela signifie que le degré d'oxydation de la solution d'eau d'érable augmente avec l'intensité appliquée.

Le potentiel d'oxydo-réduction et le pH du produit électro-activé dans la configuration #1 évoluent en sens inverse (**Figures 5.8 A, 5.8 B et 5.8 C**) : lorsque le pH diminue, le potentiel d'oxydo-réduction augmente.

Dans la configuration #1, sous 50 mA, le potentiel d'oxydo-réduction (**Figure 5.6 A**) présente deux zones distinctes, une zone d'évolution rapide pendant les 20 premières minutes d'électro-activation et une zone d'évolution lente et régulière à partir de 20 min jusqu'à la fin du traitement.

Dans la configuration #1, sous les courants de 50 et 70 mA, le potentiel d'oxydo-réduction augmente rapidement pendant les 20 premières minutes d'électro-activation, passant respectivement des valeurs moyennes $160 \pm 41,87$ mV et 195 ± 1 mV à respectivement $201,33 \pm 48,99$ mV et $236 \pm 6,66$ mV, soit un taux de variation respectif de 2,065 mV/min, de 2,05 mV/min. Alors, dans la même configuration, sous 50 mA, il faut attendre environ 80 minutes pour obtenir une augmentation similaire d'environ 40 mV (de $201,33 \pm 48,99$ mV à $240,333 \pm 64,79$ mV), soit un taux d'accroissement de 0,33 mV/min; dans la seconde zone elle subit une variation de 47,34 mV (de $201,33 \pm 48,99$ mV à $248,67 \pm 64,78$ mV), soit un taux d'accroissement est de 0,47 mV/min.

D'autre part pendant l'électro-activation le potentiel d'oxydo-réduction subit une variation totale (augmentation) de $88,667 \pm 23,12$ mV; $94,33 \pm 4,16$ mV et $147,67 \pm 81,84$ mV respectivement pour les intensités 50, 70 et 100 mA dans la configuration #1 durant tout le traitement (**Figure 5.7 A**).

Sous une intensité de courant de 50 mA, le potentiel d'oxydo-réduction augmente moins rapidement dans la seconde zone : elle subit une variation de 47,34 mV (de $201,33 \pm 48,99$ mV à $248,67 \pm 64,78$ mV), soit un taux d'accroissement est de 0,47 mV/min.

Il a été montré précédemment que pour les trois niveaux d'intensité 50, 70 et 100 mA, lorsque le pH diminue le potentiel d'oxydo-réduction augmente (**Figures 5.8 A, 5.8 B et 5.8 C**). De plus il existe une relation linéaire entre le pH et le potentiel d'oxydo-réduction. En effet, dans la configuration #1, le potentiel d'oxydo-réduction diminue de façon linéaire lorsque le pH augmente, sous les trois niveaux d'intensité 50, 70 et 100 mA (R^2 respectivement égale à 0,9871, 0,9883 et 0,9879 sous les intensités 50, 70 à 100 mA (**Figures 5.9 A, 5.9 B et 5.9 C**).

Lorsque le niveau d'intensité passe de 50, 70 à 100 mA, la pente des droites de régression passe en valeur absolue de 87,3; 78,5 à 106,55mV/unité de pH.

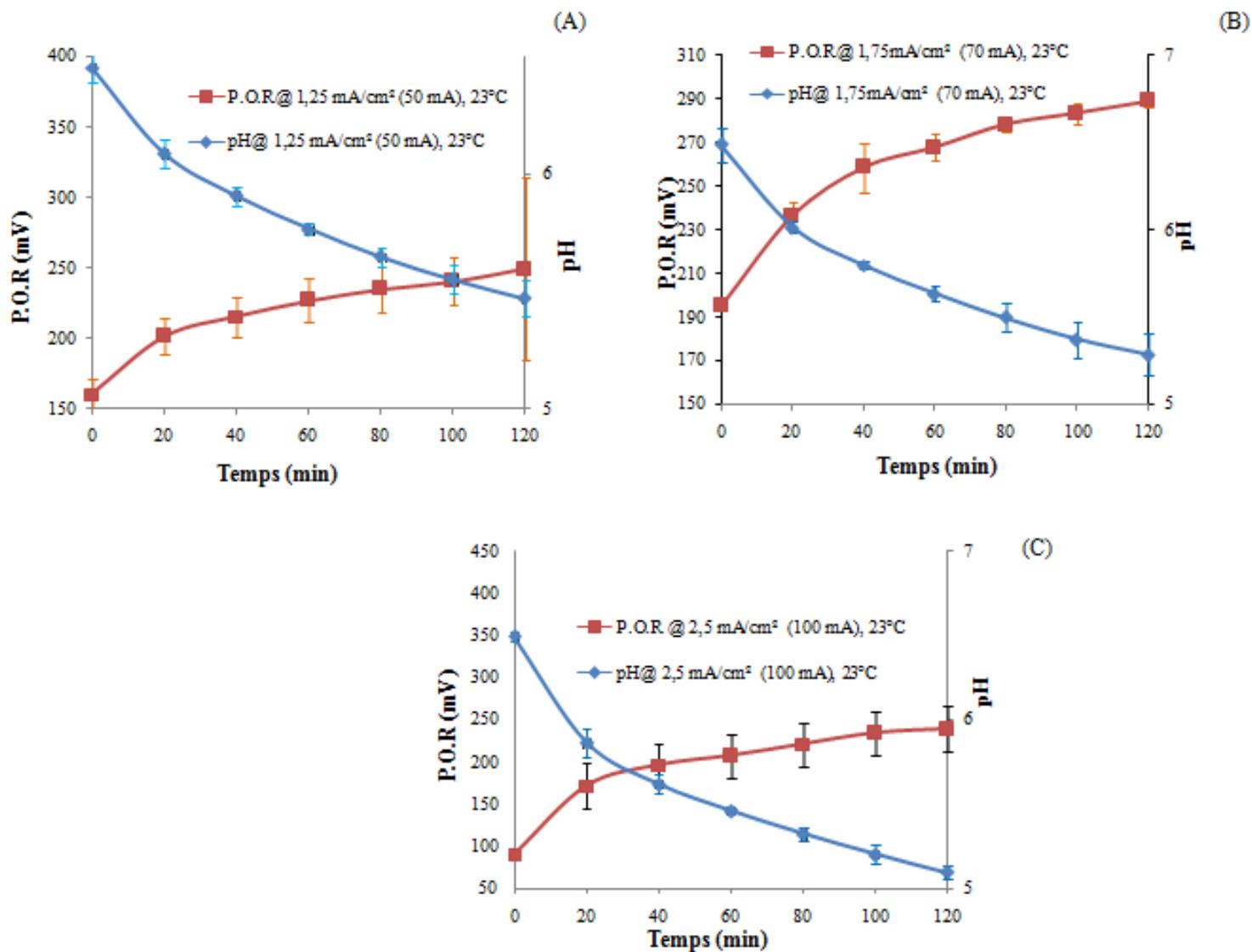


Figure 5.8 : Relation entre le pH et le potentiel d'oxydo-réduction à 50, 70, 100, mA dans la configuration # 1 à la température ambiante.

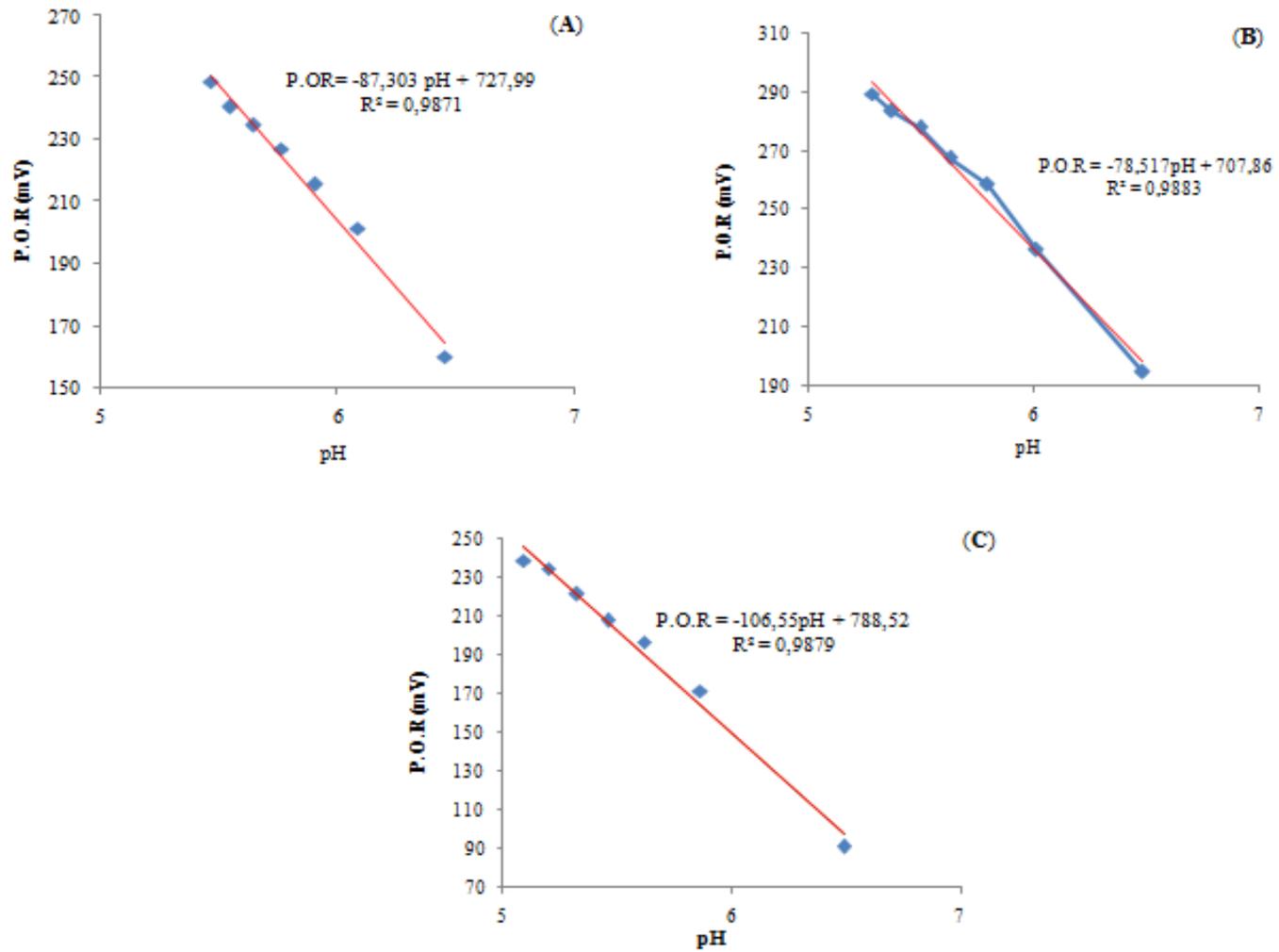


Figure 5.9 : Relation entre le pH et le potentiel d'oxydo-réduction à 50, 70, 100, mA dans la configuration # 1 à la température ambiante.

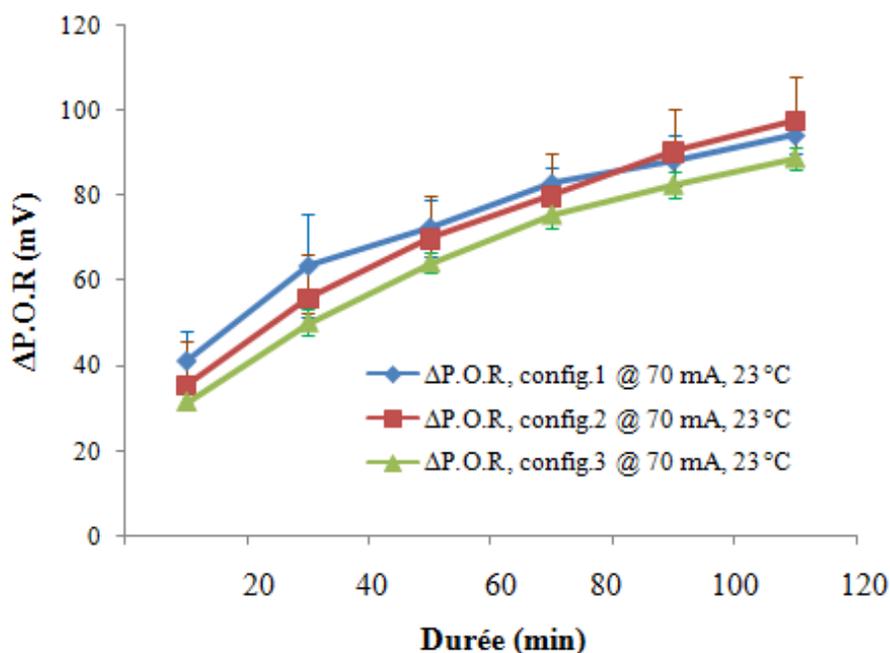


Figure 5.10 : Variation du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps traitement pour les différentes configurations du réacteur sous un courant d'intensité 50, 70 mA, à la température ambiante.

Sous l'excitation d'un courant d'intensité 50 mA, l'allure de la variation du potentiel d'oxydo-réduction pour le réacteur dans les trois configurations présente la même allure (**Figure 5.10 A**); c'est dans la configuration #1 que l'on observe les variations les plus élevées du potentiel d'oxydo-réduction alors que les variations les plus faibles du potentiel d'oxydo-réduction sont enregistrées avec la configuration #3, cela est mettre en lien avec l'effet de l'intensité et du colmatage sur pH expliqué précédemment.

Sous l'influence d'un courant d'intensité 70 mA, bien que les variations du potentiel d'oxydo-réduction pour les trois configurations soient différentes, l'allure des variations pour ces trois configurations présente la même tendance générale (**Figure 5.10 B**); les variations les plus élevées sont observées avec la configuration #1, alors que les variations les plus faibles sont obtenues avec la configuration #3.

Dans la configuration #2, les allures de la variation du potentiel d'oxydo-réduction sont similaires sous les trois niveaux d'intensités 50, 70 et 100 mA (**Figure 5.7 B**); cependant les variations les plus importantes du potentiel sont également enregistrées sous les

intensités 70 et 100 mA et les variations les faibles du potentiel d'oxydo-réduction sont enregistrées à 50 mA.

Dans la configuration #3, sous les intensités 70 et 100 mA les allures du potentiel d'oxydo-réduction sont similaires; alors que sous l'intensité 50 mA, il est observé une phase de croissance lente pendant les 20 premières minutes et une phase de croissance légèrement accentuée; les variations les plus importantes du potentiel d'oxydo-réduction sont observées sous 100 mA (**Figure 5.7 C**).

Les variations les plus importantes du potentiel d'oxydo-réduction (147 mV) sont obtenues dans la configuration #1, sous l'application d'un courant d'intensité 100 mA et les faibles variations (88,67mV) sont enregistrées sous un courant d'intensité 50 mA (**Figures 5.7 A**).

Sous l'application respective des courants d'intensité 50, 70 et 100 mA, bien que les potentiels d'oxydo-réduction au temps zéro pour les trois configurations soient différents, les potentiels d'oxydo-réduction présentent globalement la même allure. Toutefois pour les configurations #2 et #3 les allures sont quasi-similaires, sous les trois intensités (**Figures 5.12 A, 5.12 C et 5.12 B**).

Les courbes présentant la variation du potentiel d'oxydo-réduction sous les intensités 50 et 100 mA, présentent toutes deux phases, une phase de croissance rapide pendant les 20 premières minutes et une phase de croissance relativement lente et régulière après 20 min jusqu'à la fin du traitement (**Figures 5.12 A et 5.12 C**). Sous l'intensité 50 mA, les configurations # 1 et #3 présentent la même allure concernant l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction (**Figure 5.12 A**). Alors que pour dans la configuration #2, sous la même intensité, le potentiel d'oxydo-réduction augmente presque de façon linéairement en fonction du temps de traitement (**Figure 5.12 A**), selon une pente assez faible d'environ 0,51 mV/min. Sous l'excitation d'un courant d'intensité 100 mA, les potentiels d'oxydo-réduction les plus faibles sont donc obtenus avec le réacteur dans la configuration #1; alors que sous la même intensité les potentiels d'oxydo-réduction les plus élevés sont obtenus avec le réacteur de configuration #3 (**Figure 5.12 C**).

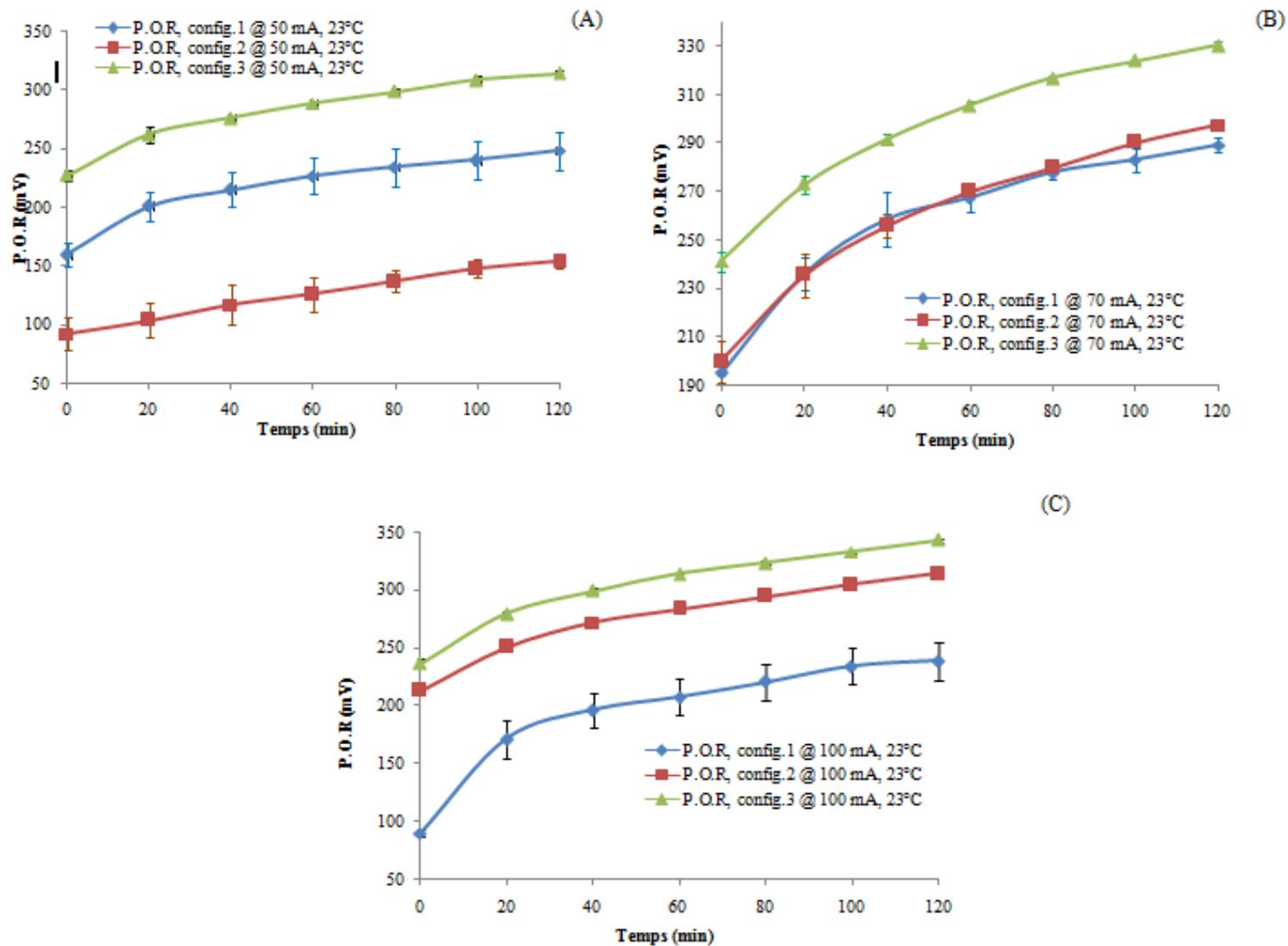


Figure 5.11 : Évolution du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du type de configuration du réacteur d'électro-activation pour les trois configurations sous l'intensité 50, 70, 100 mA, à la température ambiante.

5.1.3. Évolution de la résistance électrique globale du réacteur

L'estimation des coûts de traitement par électro-activation est directement liée à l'énergie nécessaire pour assurer l'exploitation du procédé (Kozempel et al., 1997). La stabilisation de l'eau d'érable par électro-activation nécessite une consommation d'énergie électrique. Ainsi, il est nécessaire d'évaluer (d'estimer) si le processus d'électro-activation est énergétiquement efficace afin de concevoir un réacteur d'électro-activation qui est en mesure d'assurer une stabilisation économique du produit.

La résistance électrique globale du système dépend de la conductivité des solutions contenues dans chacune des cellules du réacteur d'électro-activation. La conductivité est elle-même influencée par la concentration de matières solides dissoutes, du nombre d'espèces ioniques, de la quantité de charges électriques portées par chaque ion, de la mobilité de ces ions (activité chimique), et de la température (Deas et Orlob, 1999).

Dans la configuration #1, la valeur moyenne de la résistance électrique globale du réacteur au temps zéro est de $564,67 \pm 87,32 \ \Omega$, $493,33 \pm 55,43 \ \Omega$ et $463,67 \pm 56,15 \ \Omega$ respectivement, sous 50 mA, 70 mA et 100 mA. Dans la configuration #2, la valeur moyenne de résistance électrique globale du réacteur au temps zéro est de $614 \pm 53,03 \ \Omega$, $528,57 \pm 24,74 \ \Omega$ et $506,67 \pm 11,55 \ \Omega$, respectivement sous 50 mA, 70 mA et 100 mA. Dans la configuration #3, la valeur moyenne de la résistance électrique globale du réacteur au temps zéro est de $549,33 \pm 24,44 \ \Omega$; $485,71 \pm 0 \ \Omega$ et $490 \pm 36,06 \ \Omega$ respectivement, sous 50 mA, 70 mA et 100 mA.

Tableau 5.3 : Décomposition factorielle de l'ANOVA pour la résistance.

Effets	R_G		
	<i>D.L</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Configuration	2	653,93	< 0,0001
Intensité	2	29,88	< 0,0001
Temps	6	128,63	< 0,0001
Config. × Intensité	4	7,37	< 0,0001
Config. × Temps	12	36,67	< 0,0001
Intensité × Temps	12	2,42	0,0074
Config. × Intensité × Temps	24	2,18	0,003

Le **Tableau 5.3** de la décomposition factorielle de l'ANOVA indique que les interactions «*Configuration × Intensité × Temps*» ($F = 2,18; P = 0,003$) ; «*Intensité × Temps*» ($F = 2,42; P = 0,0074$), «*Configuration × Temps*» et ($F = 36,67, P < 0,0001$ et «*Configuration × Intensité*» ($F = 7,37; P < 0,0001$) sont tous significatifs. L'effet des facteurs principaux : «*Configuration*» ($F = 653,93; P < 0,0001$), «*Intensité*» ($F = 29,88, P < 0,0001$) et «*Temps*» de traitement ($F = 128,63; P < 0,0001$) sont tous très significatifs; ce qui voudrait dire que la résistance électrique globale du réacteur varie significativement non seulement selon le type de configuration, mais également en fonction de l'intensité de courant électrique et du temps de traitement. L'effet de l'intensité du courant sur la résistance électrique n'est pas le même pour chaque configuration du réacteur d'électro-activation puis que l'interaction «*Configuration × Intensité*» est très significatif ($F = 7,37; P < 0,0001$).

En concordance avec les résultats de l'analyse statistique, à la température ambiante, la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation dans toutes les configurations augmente avec le temps de traitement d'électro-activation (**Figures 5.13 A, 5.13 B et 5.13 C**).

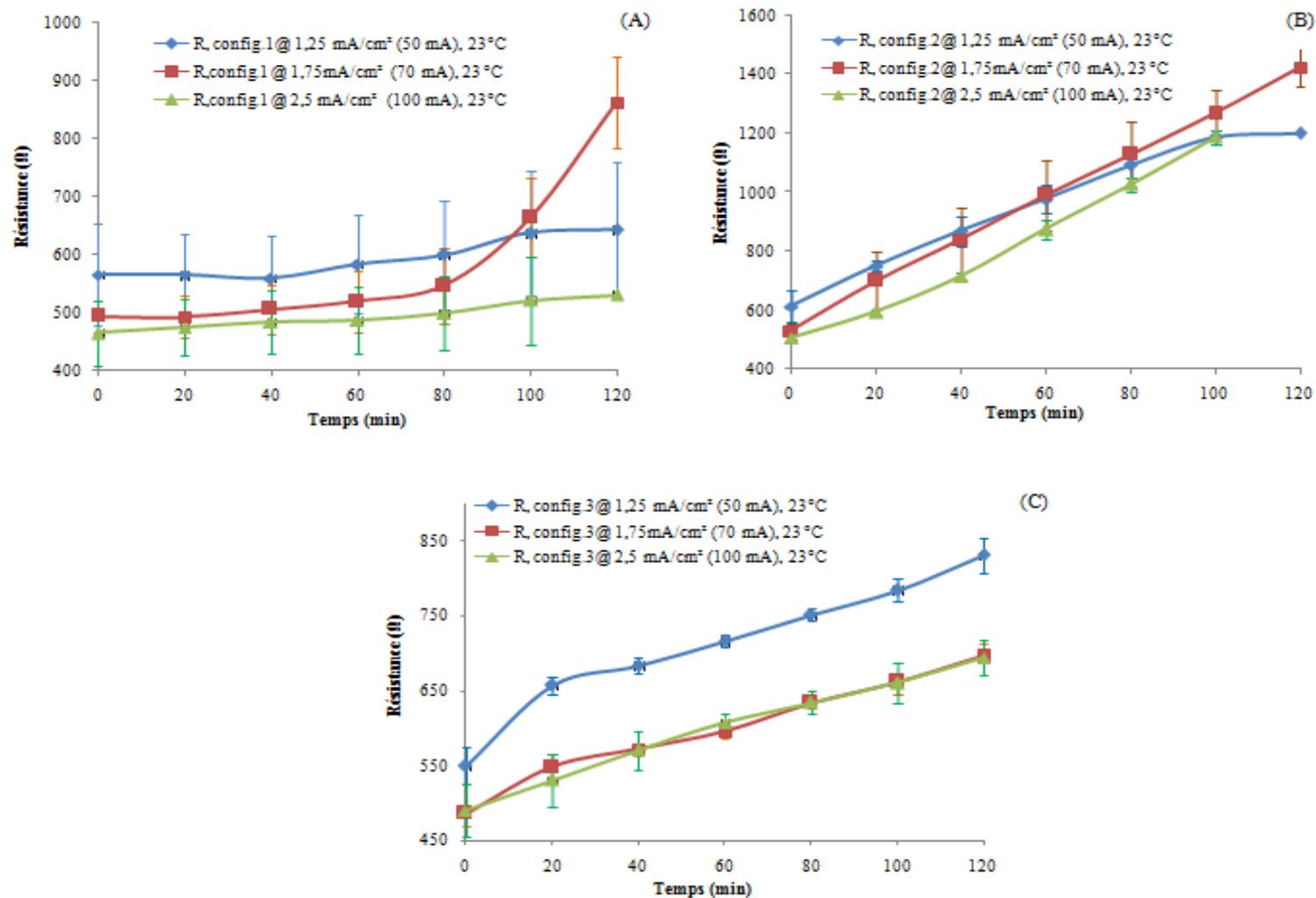


Figure 5.12 : Évolution de la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation en fonction de la durée de traitement pour la configuration #1 #2 et #3, à différentes densités de courant électrique, à la température ambiante.

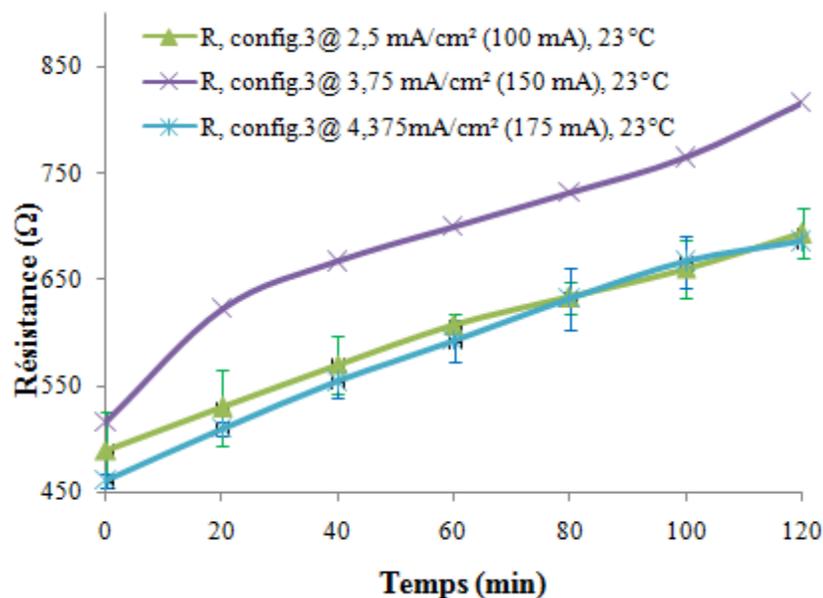


Figure 5.13 : Évolution de la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation en fonction du temps traitement dans la configuration#3, sous les intensités 100, 150 et 175 mA, à température ambiante.

Dans la configuration #2, sous l'intensité 50 mA, il est observé une augmentation quasi linéaire de la résistance électrique globale (pente estimée à 5,73 Ω/min) pendant les 100 premières minutes d'électro-activation, suivi stabilisation à partir de 100 min de traitement. Sous 70 mA, la résistance augmente de façon linéaire pendant toute la durée du traitement d'électro-activation, selon une pente estimée à 7,460 Ω/min (**Figure 5.12 B**). Sous 100 mA, entre zéro et 20 min la résistance croît de manière non linéaire, mais à partir de 40 min, elle augmente de façon linéaire avec une pente estimée à 4,73 Ω/min (**Figure 5.12 B**).

De façon générale, aux différentes intensités appliquées, la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation augmente plus rapidement dans la configuration #2 comparée aux configurations #1 et #3 (**Figure 5.12 A, 5.12 B et 5.12 C**). La différence entre les résistances électriques est due au mode de fonctionnement du pont salin (électrolyte de la cellule centrale) suivant la configuration et à l'effet de la température sur la formation de dépôt à surface de la membrane échangeuse d'ions.

En effet, dans la configuration #1, les ions du pont salin ne se sont pas arrêtés dans leur transit normal, dicté par le champ électrostatique au niveau de la cellule centrale. La MEA placée du côté anodique et la MEC placée du côté cathodique laissent respectivement passer les ions CO_3^{2-} (de la cellule centrale) et les ions Na^+ (de la cellule cathodique) (**Figure 5.14 A**). Dans les configurations #2 et #3, toutes les espèces ioniques (cations et anions) ne peuvent pas franchir les barrières se trouvant sur leur transit, établi par le champ électrostatique. Dans la configuration #2, la MEC repousse les ions CO_3^{2-} et la MEA quant à elle repousse les cations, notamment H^+ et Na^+ . Dans la configuration #3, du côté anodique, la MEC repousse les ions Cl^- et les ions OH^- , alors que du côté cathodique la MEA repousse les ions Na^+ , H^+ et autres cations (**Figure 5.14 B**). D'autre part, bien que les cations, notamment H^+ et les ions HO^- puissent accéder la cellule centrale, en traversant respectivement les membranes MEC et MEA, elles ne peuvent pas en sortir à cause de la répulsion exercée sur elles par la seconde membrane qu'elles rencontrent sur leur transit édicté par le champ électrostatique. Ainsi dans la configuration #2, par exemple les ions H^+ et les cations pourront traverser la MEC, et avoir accès à cellule centrale, sous l'effet du champ électrostatique; puis toujours attiré par la borne négative (cathode), ils vont continuer à migrer. Mais seront bloqués par la MEA située entre la cellule centrale et la cellule cathodique (**Figure 5.14 B**). Il en est de même pour les ions OH^- issus de la cathode dont la migration se fait dans le sens inverse de celui des ions H^+ . La résistance plus faible dans la configuration #1 par rapport à la configuration #3 s'explique par le fonctionnement normal du pont salin dans la configuration #1 (pas barrière au passage des charges électriques), alors dans la configuration #3, il y a dysfonctionnement à long terme de pont salin (**Figures 5.14 A, 5.14 B et 5.14 C**); de plus la conductibilité électrique du CO_3^{2-} ($13,86 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) et supérieure à celle de Cl^- ($7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$). Même si les configurations #2 et #3 du réacteur limitent le transfert des porteurs de charges électriques, donc du courant électrique, la nature ionique des membranes échangeuses d'ions contribue toutefois au passage du courant électrique. Par conséquent, bien que les configurations #2 et #3 induisent un dysfonctionnement à long terme du pont salin, la résistance électrique plus élevée dans la configuration #2 s'explique par sa tendance au colmatage de la membrane du côté anodique comparé à la configuration #3.

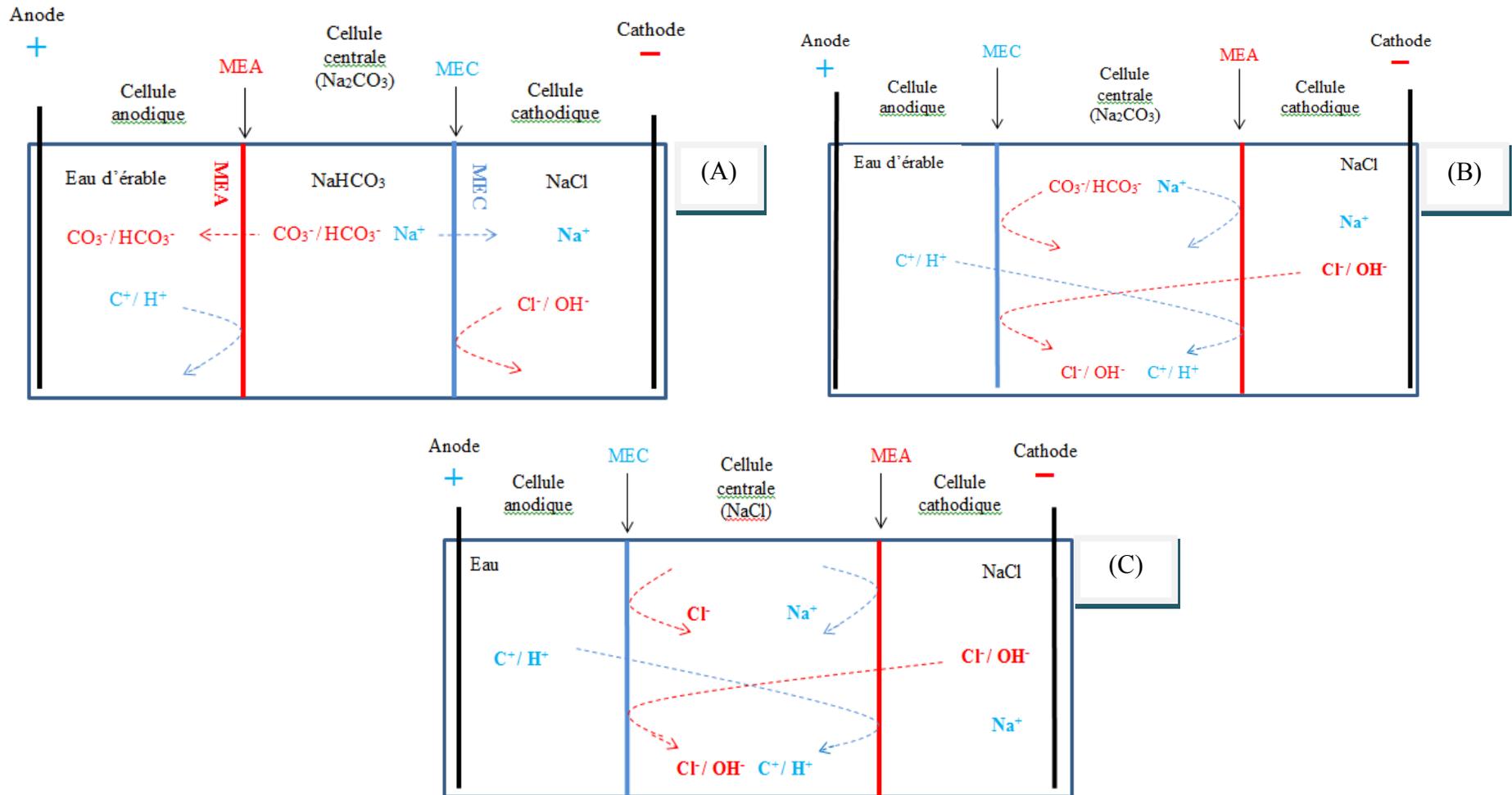


Figure 5.14 : Mécanisme de passage et de répulsion des transporteurs de charges lors l'électro-activation dans la configuration #1, #2 et #3 (A), la configuration #2 (B) et la configuration #3 (C) du réacteur.

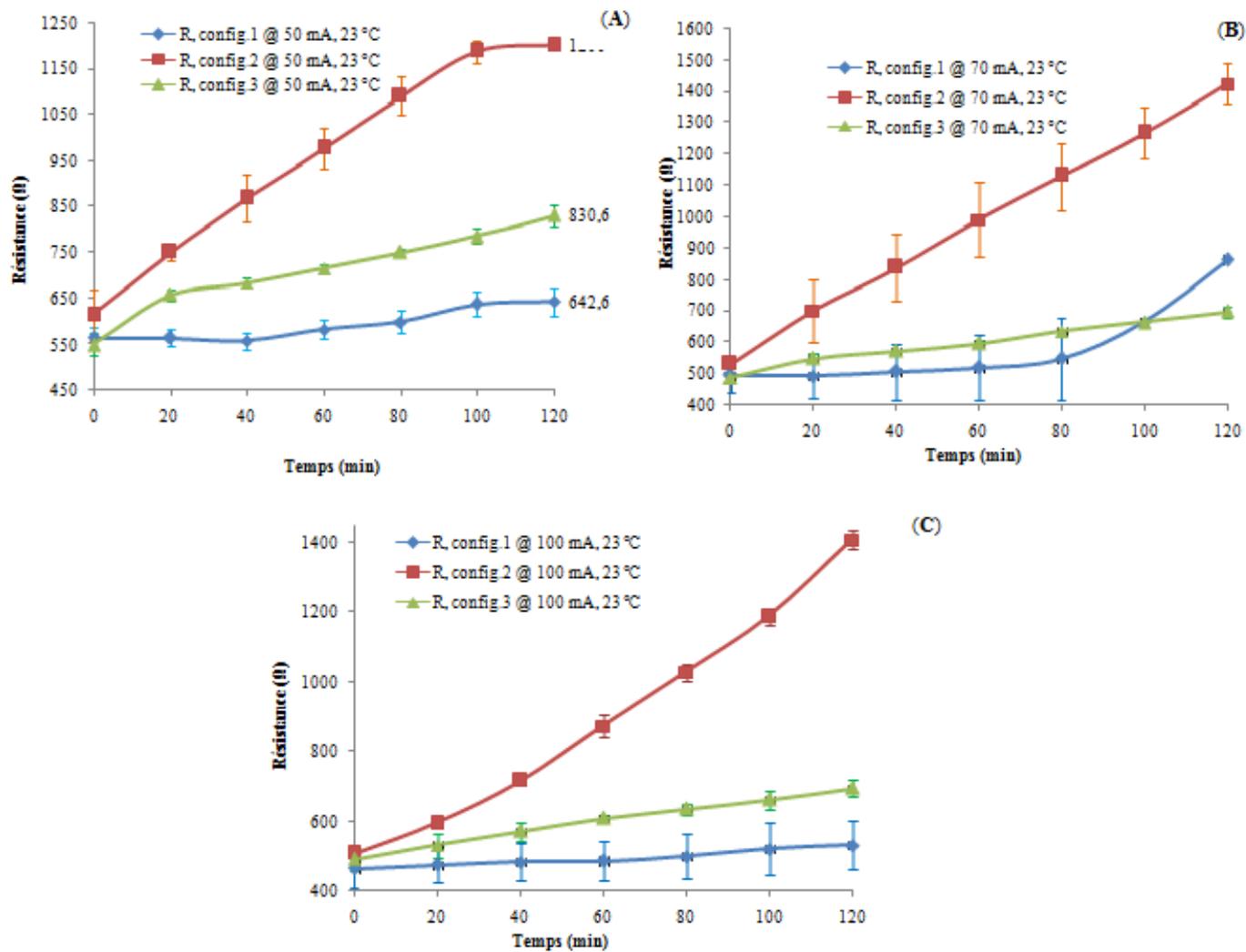


Figure 5.15 : Variation de la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation en fonction temps de traitement sous 50, 70, 100 mA, pour trois configurations du réacteur, à la température ambiante.

À température ambiante, sous un courant de 70 mA, la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation augmente de façon quasi linéaire en fonction du temps de traitement pour toutes les configurations #2 et #3 (**Figure 5.15 B**).

De manière générale, la configuration #2 présente une croissance plus accentuée (pente égale à 7,46 Ω /min) par rapport aux autres configurations #1 et #3.

Sous l'intensité 70 mA, la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation dans configuration #2, croît fortement, de façon linéaire jusqu'à la fin du traitement (pente égale à 7,46 Ω /min). Sous 50 mA, cette résistance augmente de manière linéaire pendant les 100 premières minutes, puis se stabilise à partir de 100 min.

Dans les configurations #1 et #3, la résistance électrique augmente lentement avec le temps de traitement, avec une résistance en général plus faible pour la configuration #1 (**Figure 5.15 A, 5.15 B et 5.15 C**).

Dans la configuration #3, la résistance électrique augmente lentement de manière quasi linéaire avec le temps de traitement, notamment après 20 min de traitement (pentes égales à 1,74 Ω /min, 1,47 Ω /min et 1,69 Ω /min respectivement à 50, 70 et 100 mA) (**Figures 5.15 A, 5.15 B et 5.15 C**). Sous l'influence d'un courant d'intensité 100 mA, la résistance électrique globale du réacteur évolue très faiblement (presque constante) dans la configuration #1 (**Figure 5.15 C**).

5.2. Effet de la température sur l'électro-activation

Vu l'efficacité de la configuration #1 à réduire le pH par rapport à la configuration #2, qui diffère entre elles seulement par la position des membranes échangeuses d'ions (MEA/MEC), l'étude comparative portera sur les configurations #1 et #3 du réacteur; puisque cette dernière (configuration #3) comporte du NaCl comme électrolyte dans la cellule centrale. Dans cette partie, le réacteur d'électro-activation est excité par un courant électrique d'intensité constante 150 mA, sous différentes températures 35, 45 et 45°C.

5.2.1. Évolution du pH

Tableau 5.4 : Décomposition factorielle de l'ANOVA pour le pH, configurations #1 et #3 aux températures $T > T_a$ @ 150 mA.

Effets	pH		
	<i>D.L</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Configuration	1	389,91	< 0,0001
Température	2	375,73	< 0,0001
Temps	2	189,70	< 0,0001
Config. × T(°C)	6	1866,12	< 0,0001
Config. × Temps	6	21,40	< 0,0001
T(°C) × Temps	12	8,92	< 0,0001
Config. × T(°C) × Temps	12	7,99	< 0,0001

Le **Tableau 5.4** de l'ANOVA indique que les interactions «*Configuration x Température × Temps*» ($F= 7,99$; $P < 0,0001$) ; «*Température × Temps*» ($F= 8,92$; $<0,0001$), «*Configuration × Temps*» ($F= 21,40$; $P < 0,0001$) et «*Configuration × Température*» ($F = 1866,12$; $P < 0,0001$) sont tous significatifs. L'effet des facteurs principaux : «*Configuration*» ($F = 389,91$; $P < 0,0001$), «*Température*» ($F = 375,73$; $P < 0,0001$) et «*Temps*» de traitement ($F = 189,7$; $P < 0,0001$) sont tous très significatifs ; ce qui voudrait dire que le pH du produit varie significativement non seulement selon le type de configuration, mais également en fonction de l'intensité de courant électrique et du temps de traitement. L'effet de la «*Température*» et du «*Temps*» de traitement sur le pH n'est pas le même pour chaque configuration du réacteur d'électro-activation puisque les interactions «*Configuration × Température*» et «*Configuration × Temps*» sont très significatives.

Comme cela était prévisible, aux trois niveaux de température 35 et 45 et 55°C, le pH de la solution d'eau d'érable diminue pendant d'électro-activation (**Figure 5.16**). Aux températures 35, 45 et 55°C, la tendance générale de l'évolution pH pour la configuration

#1 est similaire à celle observée à température ambiante (**Figure 5.16 A, 5.16 B et 5.16 C vs 5.1 et 5.4**); l'allure de l'évolution du pH présente également deux zones : une zone de croissance rapide du pH, pendant les 20 premières minutes d'électro-activation et une zone de croissance moins rapide, régulière et uniforme après les 20 minutes d'électro-activation jusqu'à la fin du traitement (**Figure 5.16**).

Dans la première zone, de zéro à 20 minutes, le pH diminue assez rapidement et dans la deuxième zone, le pH décroît moins rapidement de manière uniforme.

Dans la configuration #1, l'allure de l'évolution du pH aux températures 35 et 45°C, sont presque confondus (**Figure 5.16 A**); à la température 55 °C, les valeurs du pH diminuent un peu plus rapidement comparées aux températures 35 et 45°C (**Figure 5.16 A**).

Dans la configuration #3, les allures de l'évolution du pH en fonction du temps de traitement d'électro-activation, aux températures 35, 45 et 55°C sont toutes superposées (**Figure 5.16 B**); ce qui signifie que dans la configuration#3, la température n'influence pas la cinétique d'acidification de la solution.

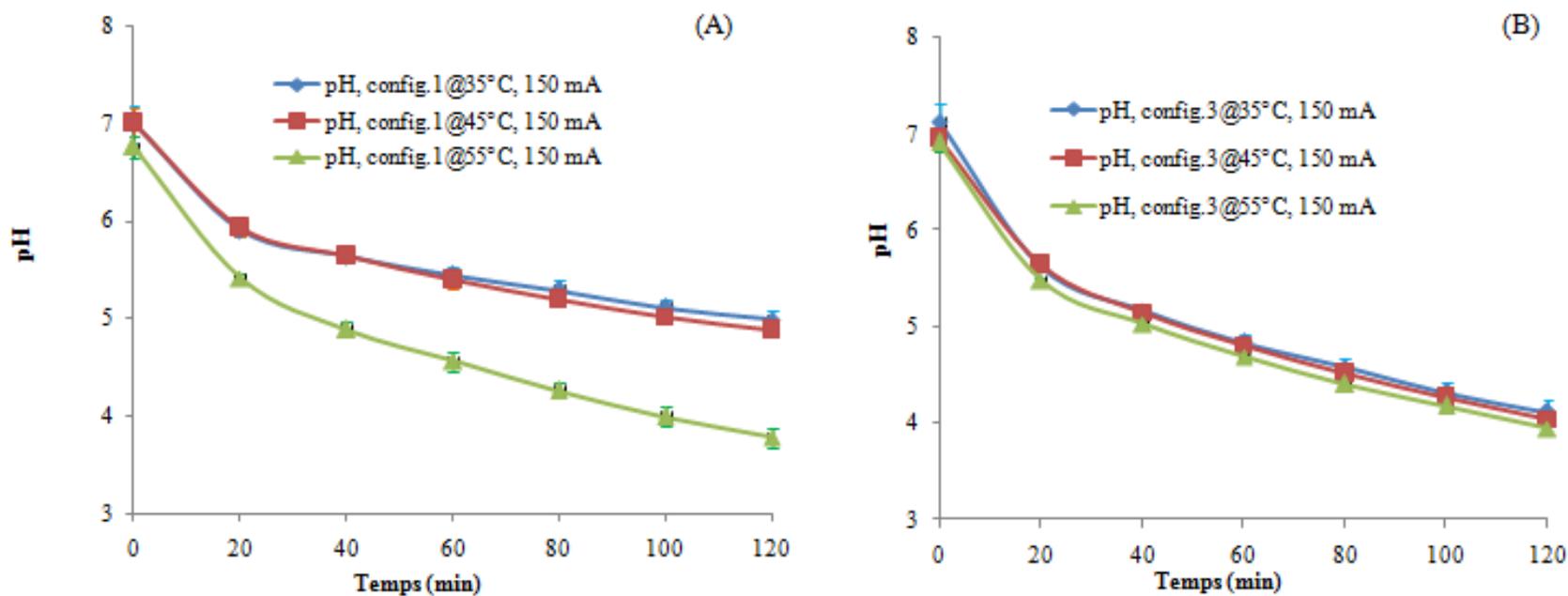


Figure 5.16 : Évolution du pH en fonction du temps de traitement à différentes températures, sous l'intensité 150 mA (3,75 mA/cm²) pour les configurations #1 et #3.

5.2.2. Évolution potentiel d'oxydo-réduction

Tableau 5.5 : Décomposition factorielle de l'ANOVA pour le P.O.R.

Effets	<i>P.O.R</i>		
	<i>D.L</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Configuration	1	34,81	< 0,0001
Température	2	182,41	< 0,0001
Temps	2	123,03	< 0,0001
Config. × T(°C)	6	71,54	< 0,0001
Config. × Temps	6	3,04	0,0097
T(°C) × Temps	12	0,85	0,6024
Config. × T (°C) × Temps	12	0,56	0,8711

Le **Tableau 5.5** de l'ANOVA pour le potentiel d'oxydo-réduction indique que les interactions «*Configuration* × *Température* × *Temps*» ($F = 0,56$; $0,8711$; $P < 0,0001$) et «*Configuration* × *Température*» ($F = 0,85$; $P = 0,6024$) ne sont pas significatifs; alors que les interactions «*configuration* × *Temps*» ($F = 3,04$; $P = 0,0097$) et «*Configuration* × *Température*» ($F = 71,54$; $P < 0,0001$) sont très significatifs. De même, les effets des facteurs principaux : «*Configuration*» ($F = 34,81$; $P < 0,0001$), «*Température*» ($F = 182,41$, $P < 0,0001$) et «*Temps*» de traitement ($F = 123,03$; $P < 0,0001$) sont tous très significatifs. L'effet de la «*Température*» et du «*Temps*» de traitement sur le pH n'est pas le même pour chaque configuration du réacteur d'électro-activation puisque les interactions «*Configuration* × *Température*» et «*Configuration* × *Temps*» sont très significatifs.

Les variations finales du potentiel d'oxydo-réduction, c'est-à-dire celles observées après 120 min d'électro-activation, les plus élevées sont obtenues avec la configuration #3 (**Figure 5.18 A** versus **5.18 B**). La variation de potentiel d'oxydo-réduction la plus élevée est de 186 mV, elle est obtenue avec la configuration #3, à la température de 45°C. Alors que la variation la plus faible du potentiel d'oxydoréduction est de 80,67 mV, obtenue avec la configuration#1, à la température de 55°C.

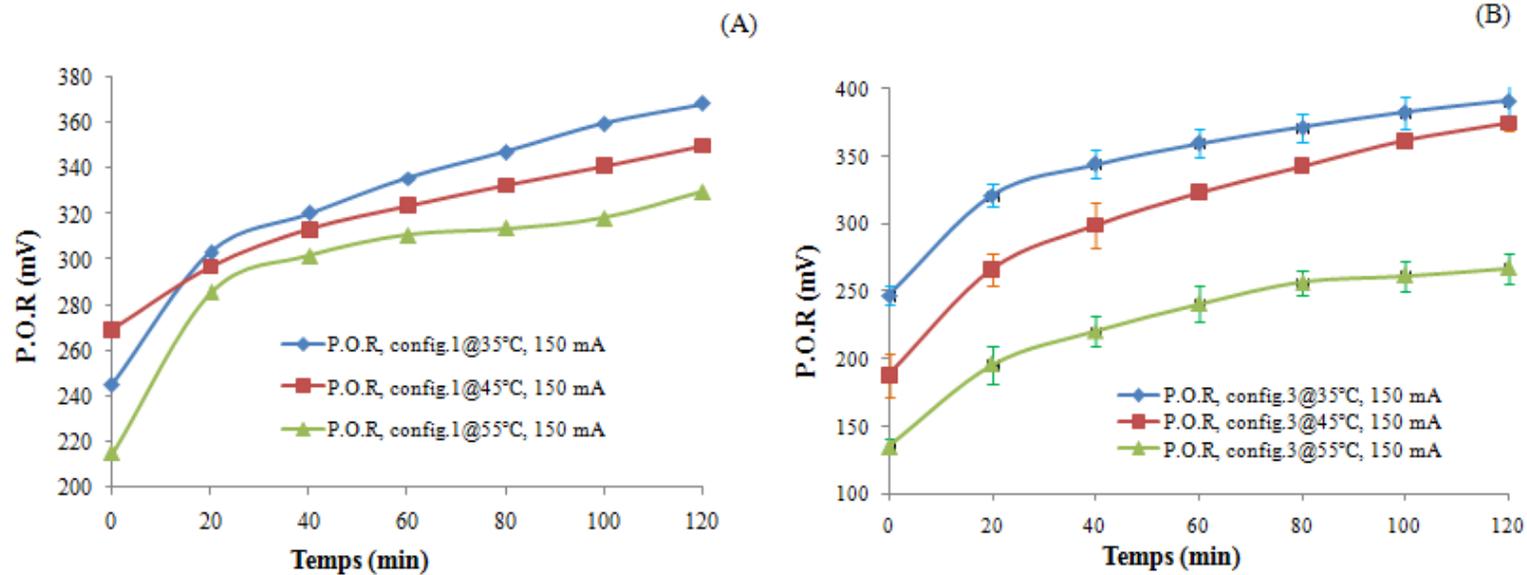


Figure 5.17 : Évolution du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps de traitement, sous 150 mA (3,75 mA/cm²) à différentes températures, pour les configurations #1 et #3.

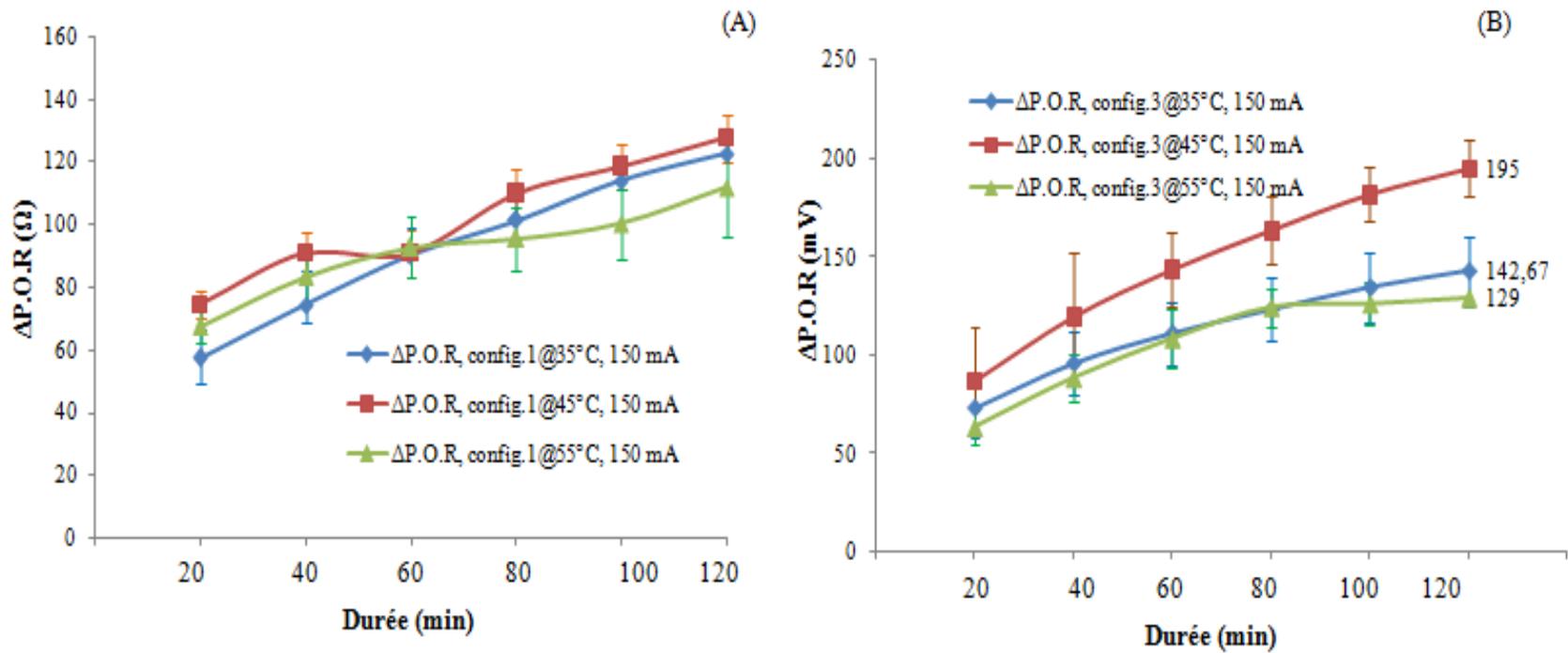


Figure 5.18 : Variation du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps de traitement, à différentes températures, sous 150 mA (3,75 mA/cm²), dans la configuration #1 et #3.

Dans la configuration #1, après les 60 premières minutes d'électro-activation, les variations du potentiel d'oxydo-réduction à 55°C sont presque égales pour les trois niveaux températures (**Figure 5.18 A**) et les variations de potentiel d'oxydo-réduction les plus importantes sont enregistrées à 45°C. Dans la configuration #3, les variations de potentiel d'oxydo-réduction les plus élevées sont observées à 35°C (**Figure 5.18 B**).

5.2.3. Évolution de la résistance électrique globale du réacteur

Tableau 5.6 : Décomposition factorielle de l'ANOVA pour la résistance électrique, configurations #1 et #3, aux températures $T > T_a$ @ 150 mA.

Effets	R_G		
	<i>D.L</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Configuration	1	12,08	0,0008
Température	2	15,99	< 0,0001
Temps	2	81,51	< 0,0001
Config. × T(°C)	6	338,13	< 0,0001
Config. × Temps	6	21,42	< 0,0001
T(°C) × Temps	12	9,74	< 0,0001
Config. × T (°C) × Temps	12	30,12	< 0,0001

En comparant les **Tableaux 5.2** et **5.3**, les conclusions de l'analyse statistique tirées pour le pH sont similaires à celles de la résistance électrique globale (R_G). L'interaction «*Configuration × Température × Temps*» ($F = 30,12$; $P < 0,0001$) est significatif; de même que les interactions «*Température × Temps*» ($F = 9,74$; $P < 0,0001$), «*Configuration x Temps*» ($F = 21,42$, $P < 0,0001$) et «*Configuration × Température*» ($F = 338,13$; $P < 0,0001$).

Dans la configuration #1, lorsque la solution d'érable est excitée avec un courant de densité 150 mA ($3,75 \text{ mA/cm}^2$) à la température 45°C , la résistance électrique globale du réacteur augmente de façon exponentielle avec le temps de traitement (**Figure 5.19 A**). Cette différence observée dans la variation de la résistance électrique globale du réacteur entre ces deux configurations s'explique par la différence entre les conductibilités électriques des électrolytes utilisés dans la cellule centrale et l'effet de la température sur la mobilité des transporteurs des charges électriques. En effet la conductibilité électrique du CO_3^{2-} ($13,86 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) est plus élevée que celle de Cl^- ($7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) (<http://www.ilephysique.net/>).

Dans la configuration #1, aux températures 35 et 55°C , une phase de croissance quasi-linéaire de la résistance électrique globale est observée après 40 minutes d'électroactivation (**Figure 5.19 A**).

Dans la configuration #3, à la température de 35°C , la résistance électrique globale du réacteur augmente de façon quasi-linéaire pendant l'électro-activation (**Figure 5.20**). Par contre, à la température 45°C , la résistance varie peu et subit même une légère diminution. Cela serait dû à la résultante de l'effet de la diminution de la tension minimale de décomposition de l'eau et du phénomène de colmatage favorisé par l'augmentation de la température. En effet selon la loi de Nernst un accroissement de la température entraîne une diminution de la tension minimale nécessaire à la décomposition de l'eau (Damien, 1992). Cependant cette augmentation de la température accélère le processus de colmatage de la membrane échangeuse d'ions du fait de la mobilité accrue des transporteurs de charges, notamment ceux responsables du colmatage. Ainsi une diminution de la résistance globale, serait due à l'effet de la baisse de la tension minimale de décomposition, qui l'emporterait sur l'effet du colmatage.

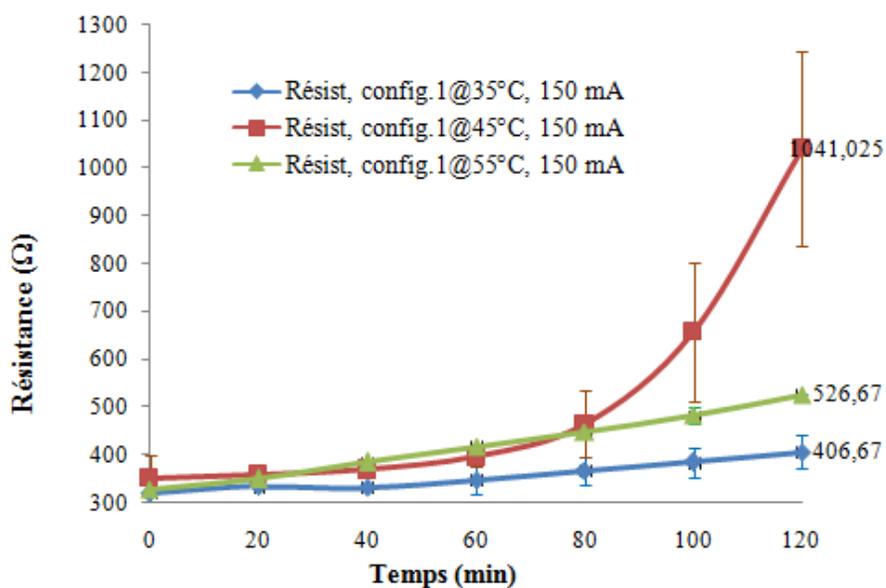


Figure 5.19 : Variation du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du temps de traitement, à différentes températures sous 150 mA (3,75 mA/cm²) dans la configuration #1.

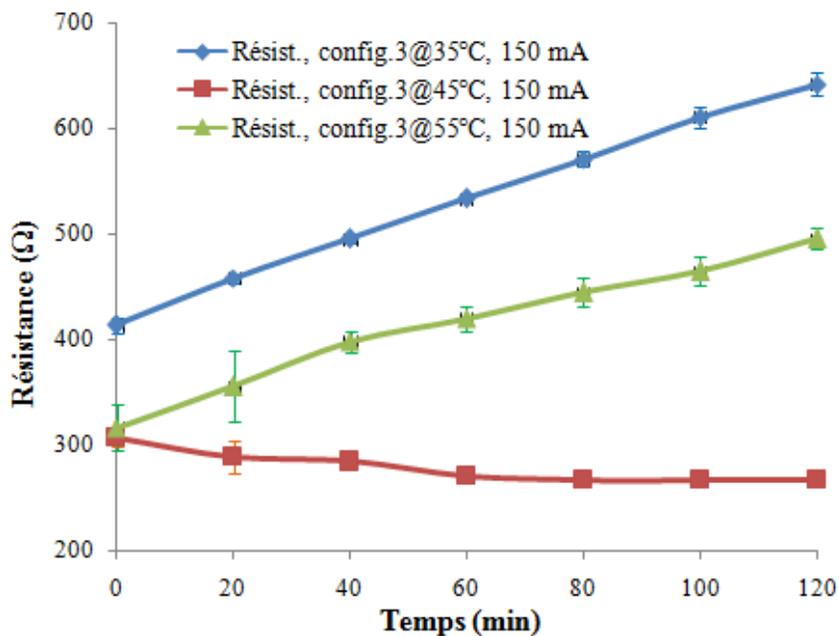


Figure 5.20 : Variation de la résistance électrique globale du réacteur d'électro-activation en fonction du temps de traitement, sous 150 mA dans la configuration #3, à différentes températures.

L'encrassement de la membrane échangeuse d'ions du côté anodique du réacteur d'électro-activation, serait dû à un dépôt de carbonate de calcium (CaCO_3), un composé insoluble en solution aqueuse, formé lors de la réaction entre les ions calcium (Ca^{2+}), contenue dans la solution d'étable et les ions bicarbonate (HCO_3^-), selon la réaction (<http://www.recif.be>) :



Dans la configuration #1, où une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) est utilisée dans la cellule centrale du réacteur, le carbonate de calcium formerait un «ciment» à la surface de la membrane échangeuse d'ions. L'augmentation accrue (exponentielle) de la résistance électrique globale du réacteur dans la configuration #1, serait ainsi due à la présence des ions bicarbonate (HCO_3^-) dans la cellule anodique, qui sont formés à partir des ions CO_3^{2-} .

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un composé ionique (**Figure 5.21**) : globalement la partie [CO_3^{2-}] a une charge partielle négative δ^- , alors que la partie [Ca^+] a une charge partielle positive δ^+ . Cette polarisation a pour conséquence la tendance de la molécule de CaCO_3 à subir des interactions de nature électrostatique et électrique avec la surface de la membrane échangeuse d'ions.

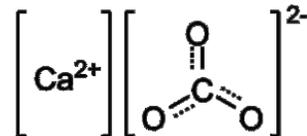


Figure 5.21 : Représentation de la molécule de carbonate de calcium.

5.3. Etude la configuration #3, sous 150 mA

Tableau 5.7 : ANOVA, configuration #3, aux températures $T \geq T_a$ @150 mA.

Effets	pH		P.O.R		R _G		
	D.L	F	P	F	P	F	P
T (°C)	3	13,55	< 0,0001	537,68	< 0,0001	2341,73	< 0,0001
Temps	6	1576,62	< 0,0001	241,94	< 0,0001	135,36	< 0,0001
T (°C) × Temps	18	7,22	< 0,0001	2,76	0,0021	28,33	< 0,0001

Le **Tableau 5.7** présente la décomposition factorielle de l'ANOVA relative à l'étude de l'électro-activation réalisée dans le réacteur de configuration #3, soumis à l'application d'un courant d'intensité fixe de 150 mA à différents niveaux de température, révèle que l'interaction «*Température × Temps*» est significative ($P < 0,0001$; $P = 0,0021$; $P < 0,0001$ respectivement), pour le pH, le P.OR et la résistance électrique globale (R_G). L'effet de la température ($P < 0,0001$ pour les trois variables) et du temps de traitement ($P < 0,002$) pour ces trois variables sont très significatifs, ce qui voudrait dire que ces caractéristiques électrochimiques varient significativement non seulement en fonction temps de traitement, mais également selon les différents niveaux de température 23, 35, 45 et 55°C.

5.4. Effet du traitement d'électro-activation sur la transmittance de lumière et le degré Brix.

Cette section porte sur l'analyse de l'effet de l'électro-activation sur la transmittance et le degré Brix de l'eau d'érable reconstituée, dans les configurations #1, #2 et #3 du réacteur d'électro-activation, sous l'influence de différents niveaux d'intensité de courant électrique 50, 70, 100, et 150 mA, à différentes températures 23, 35, 45 et 55°C.

5.4.1 Évolution de la transmittance de lumière

Les **Figures 5.22 à 5.30** indiquent qu'à température ambiante, la transmittance mesurée à 580 nm du produit a tendance à augmenter pendant la durée de traitement d'électro-activation; ce qui signifie que la solution d'eau d'érable a tendance à s'éclaircir pendant l'électro-activation. Dans la configuration#1, sous l'excitation des courants d'intensités 50 mA et 70 mA à température ambiante, l'allure de l'évolution de la transmittance en fonction du temps de traitement d'électro-activation présente deux phases: une zone de croissance rapide et une stagnation (plateau), où la transmittance se stabilise (**Figures 5.22 A et B**). Alors qu'à 100 mA, pour la même configuration #1, la transmittance continue d'augmenter durant l'électro-activation (**Figure 5.22 C**). Dans la configuration #1, à la température ambiante, les variations de la transmittance finale (à 120 min) les plus importantes sont obtenues sous l'application d'une intensité de 70 mA; alors que les variations de transmittance finale sous les intensités 50 et 100 mA sont presque égales dans la configuration #1 (**Figure 5.25 A**). Dans la configuration #2, les variations finales de la transmittance, à la température ambiante, les plus élevées sont obtenues sous un courant d'intensité 70 mA, alors que les variations observées sous 100 mA sont les plus faibles (**Figure 5.25 B**). Sous une même intensité de 70 mA, la configuration #1 présente les variations de transmittance finale les plus importantes, alors que les variations les plus faibles de transmittance sont obtenues avec la configuration #3 (**Figure 5.26 A**). Sous une intensité de 100 mA, les variations de transmittance finale les plus élevées sont observées avec la configuration#1, alors que les variations les plus faibles sont obtenues avec la configuration #2 (**Figure 5.26 B**).

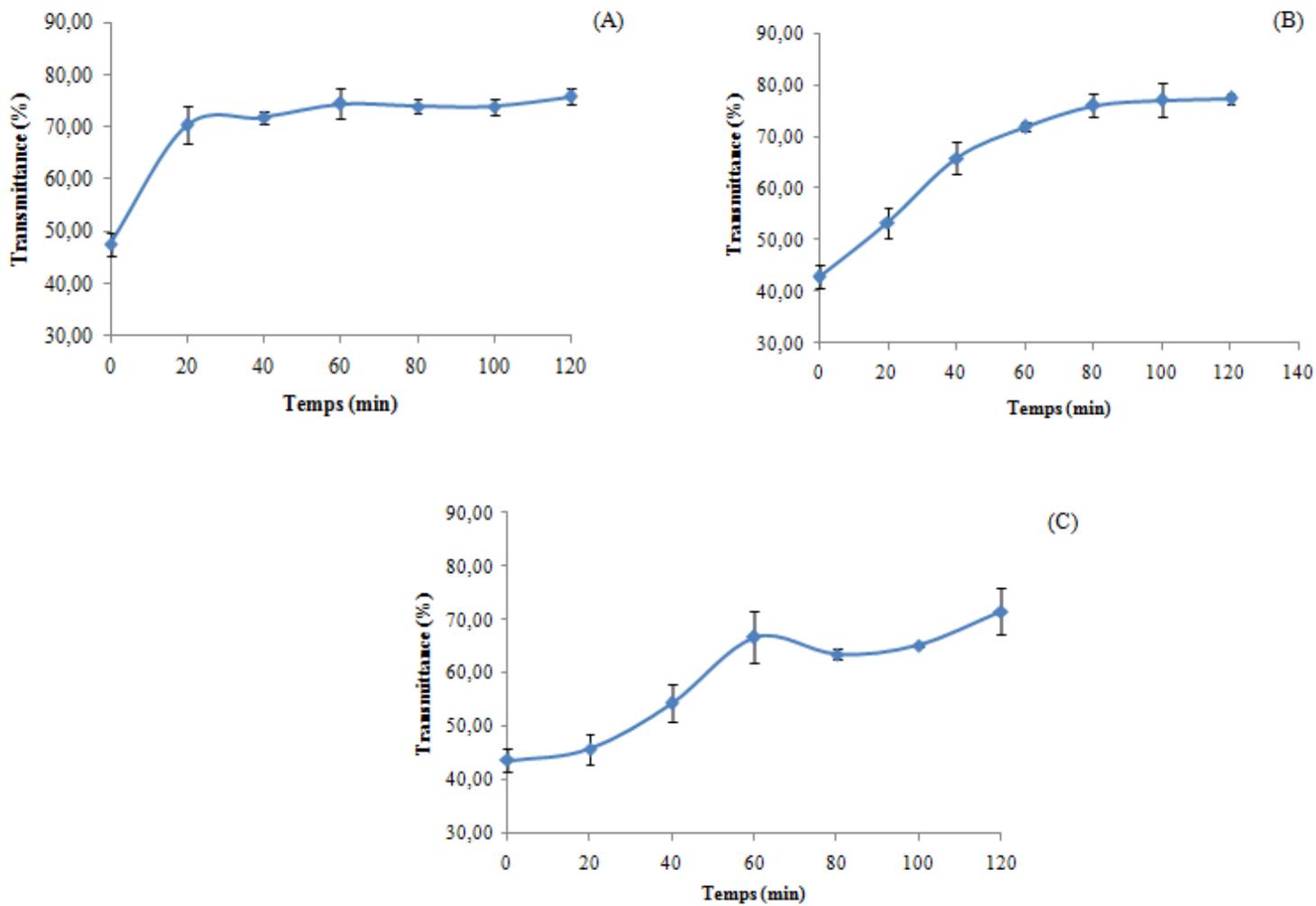


Figure 5.22 : Évolution de la transmittance en fonction du temps de traitement pour la configuration #1, sous 50, 70 et 100 mA à température ambiante.

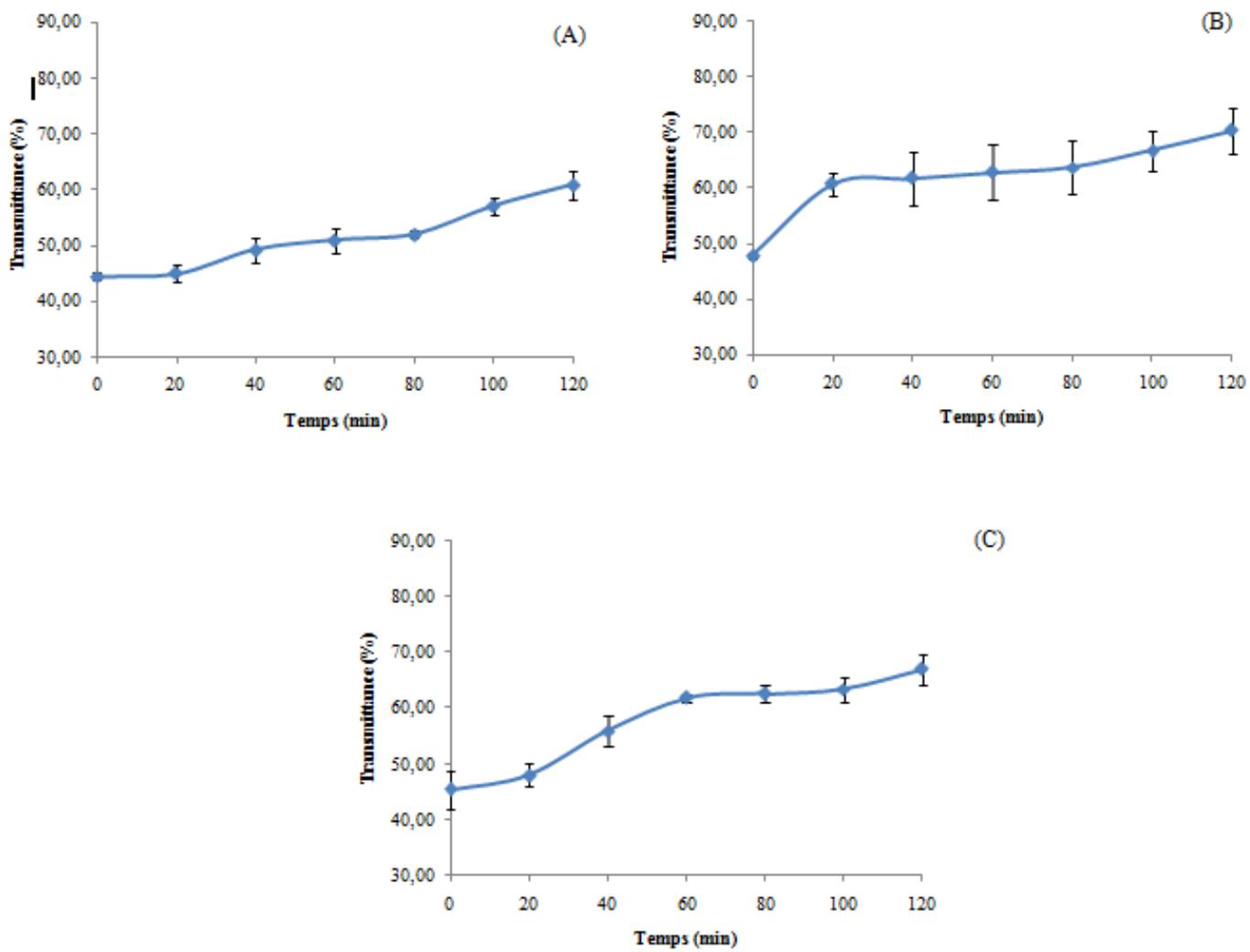


Figure 5.23 : Évolution de la transmittance en fonction du temps de traitement dans la configuration #2 à 50 mA et température ambiante.

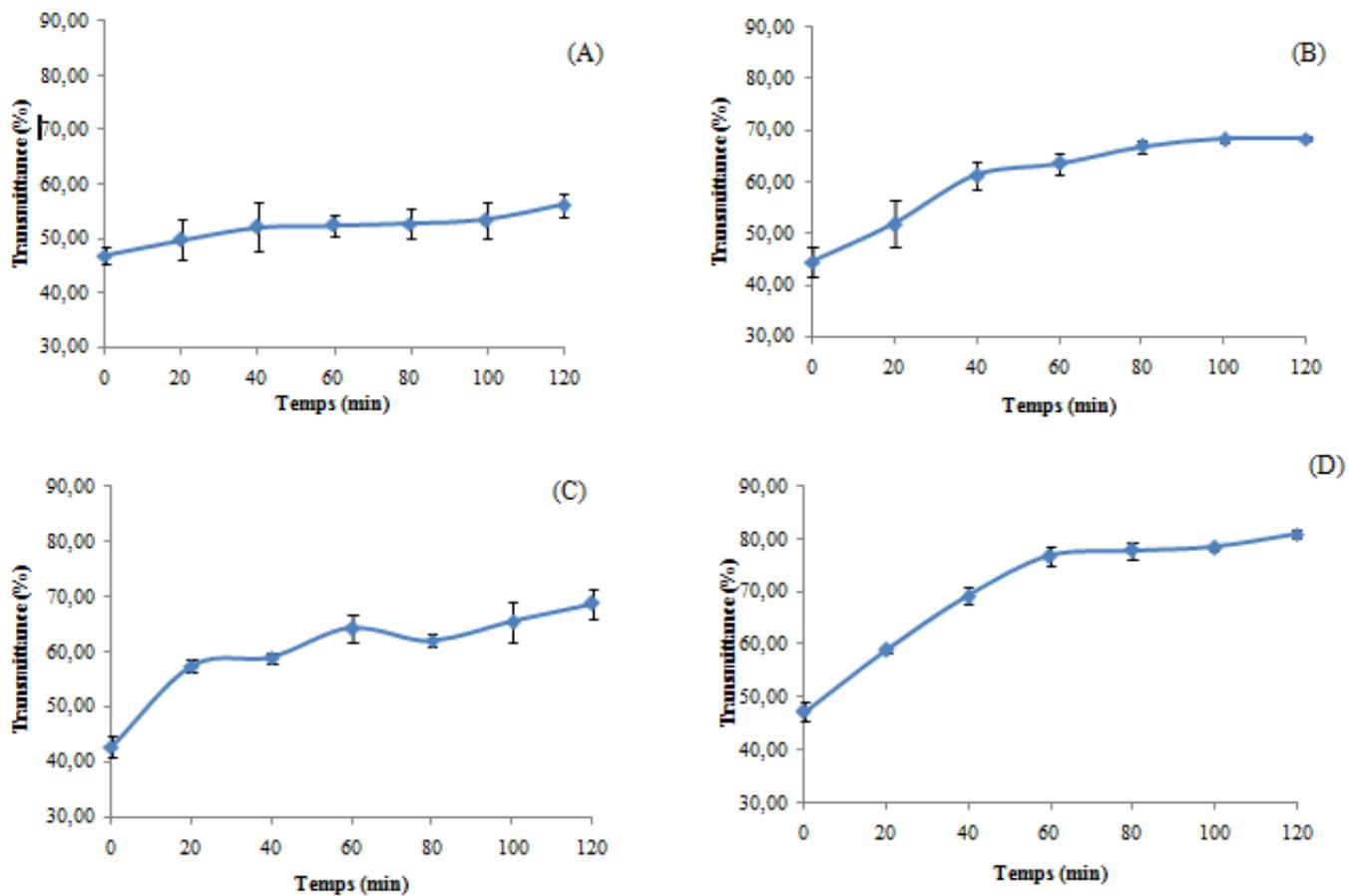


Figure 5.24 : Évolution de la transmittance de la solution d'eau d'érable en fonction du temps de traitement dans la configuration #3, sous 70 mA (A), 100 (B), 150 (C), 175 mA (D), à la température ambiante.

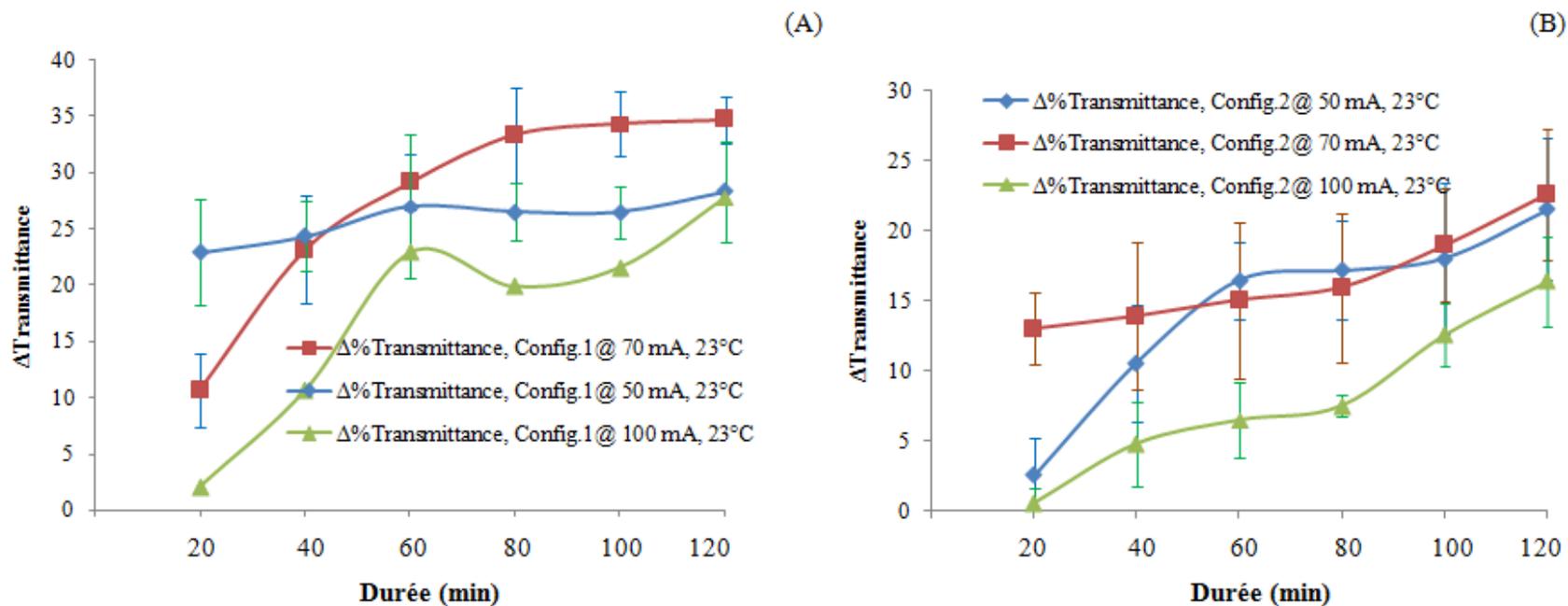


Figure 5.25 : Variation de la transmittance en fonction du temps de traitement d'électro-activation dans les configurations #1 et #2, sous différentes intensités, à température ambiante.

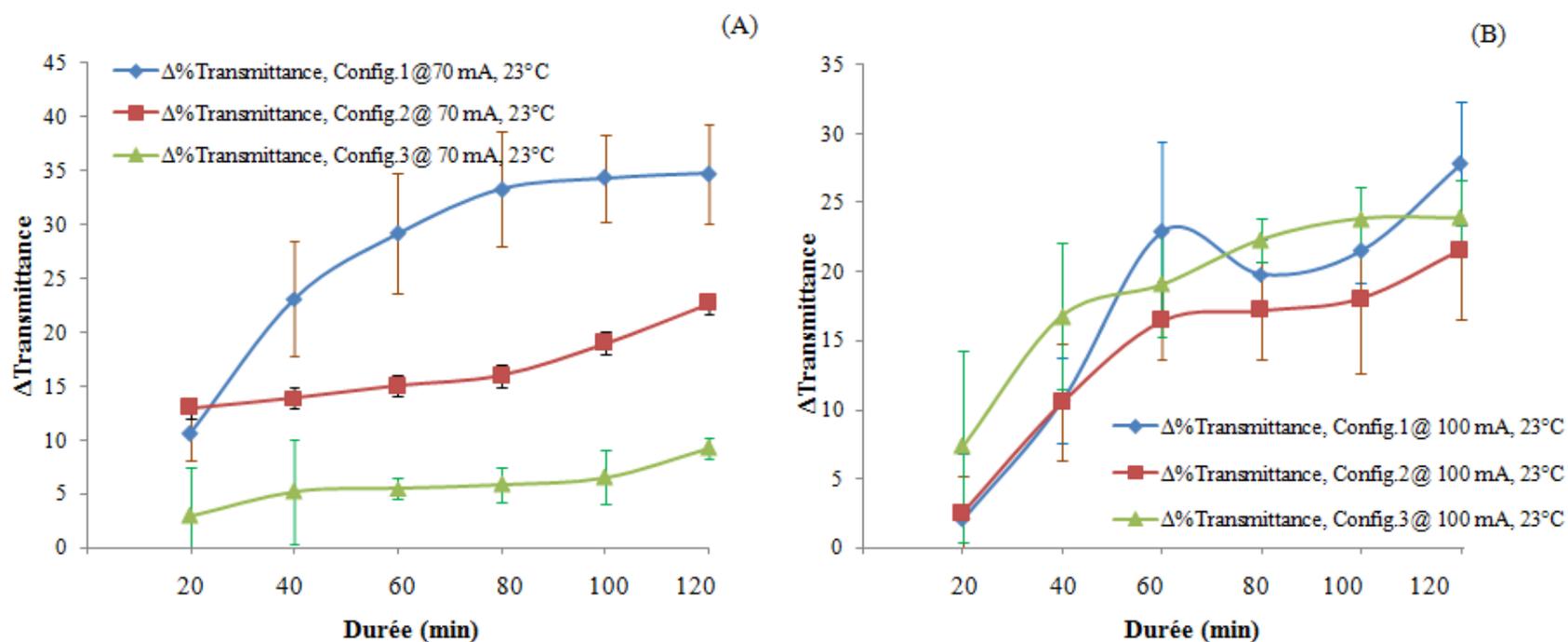


Figure 5.26 : Variation de la transmittance en fonction du temps de traitement d'électro-activation dans les trois configurations du réacteur, sous 70, 100 mA, à température ambiante.

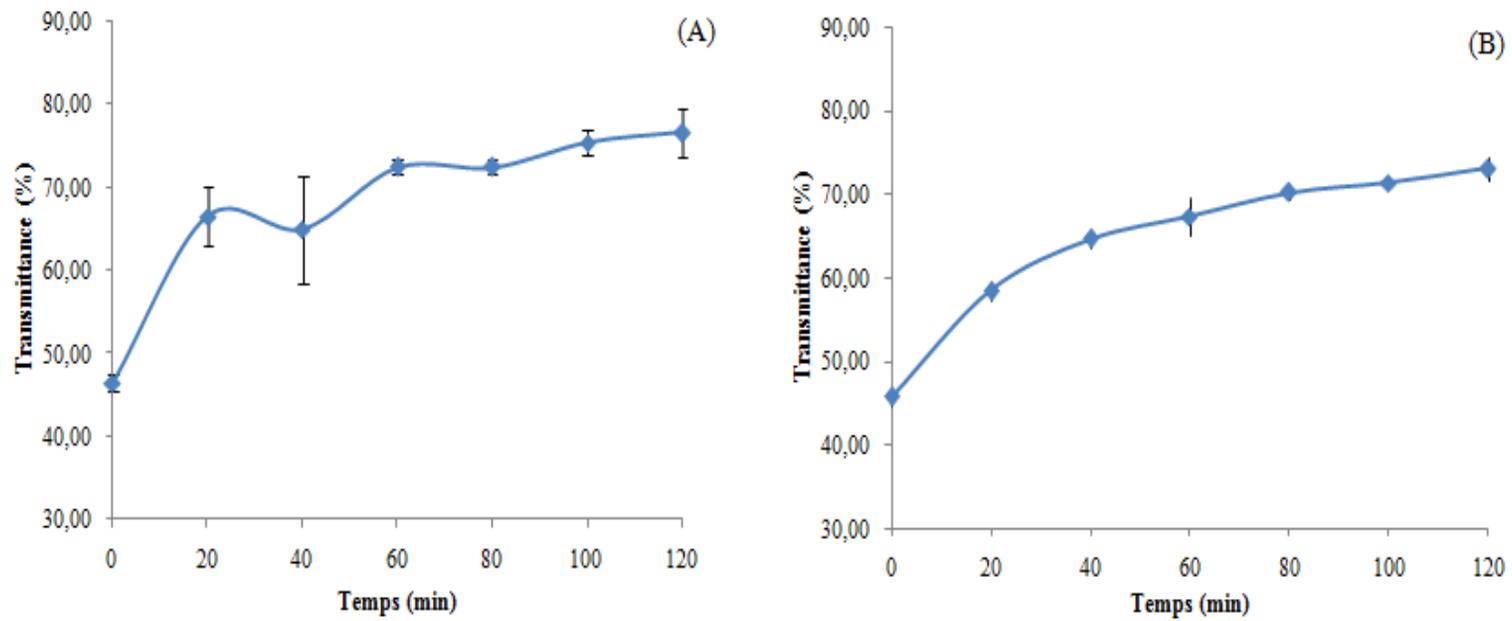


Figure 5.27 : Évolution de la transmittance du produit en fonction du temps de traitement dans la configuration #1 et #3, sous 150 mA, à 35 °C.

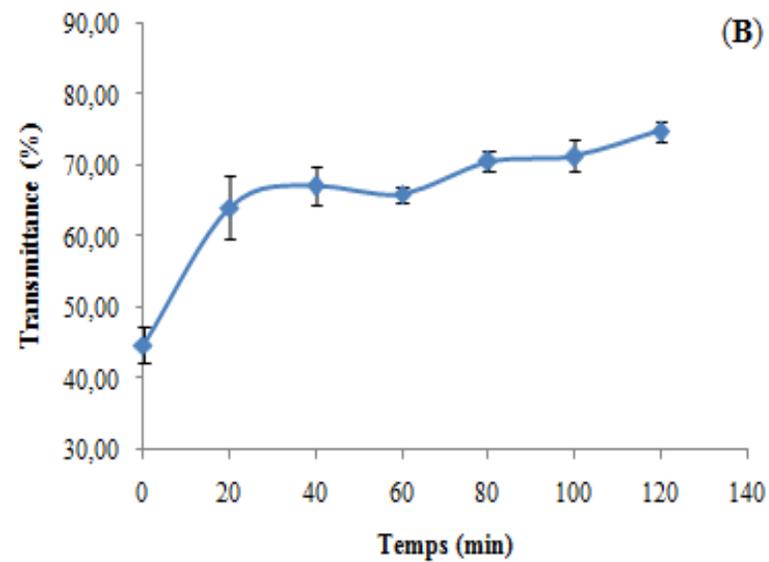
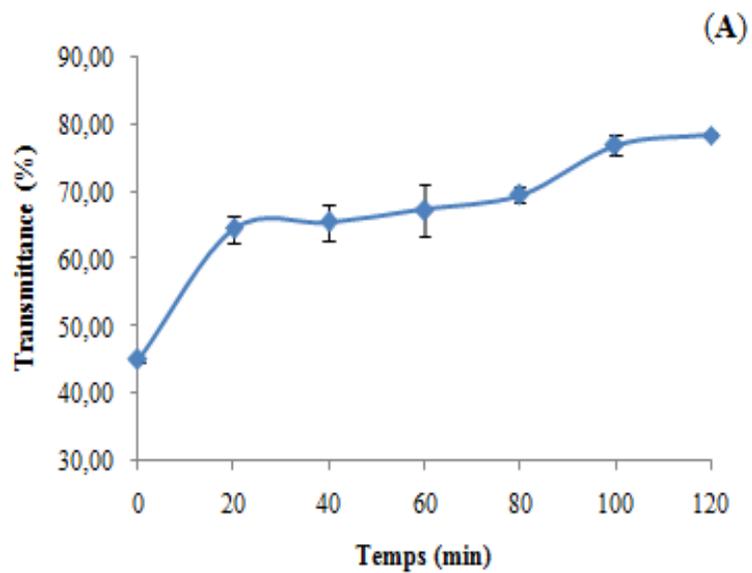


Figure 5.28 : Évolution de la transmittance du produit en fonction du temps de traitement dans la configuration #1 et #3, sous 150 mA à 45° C.

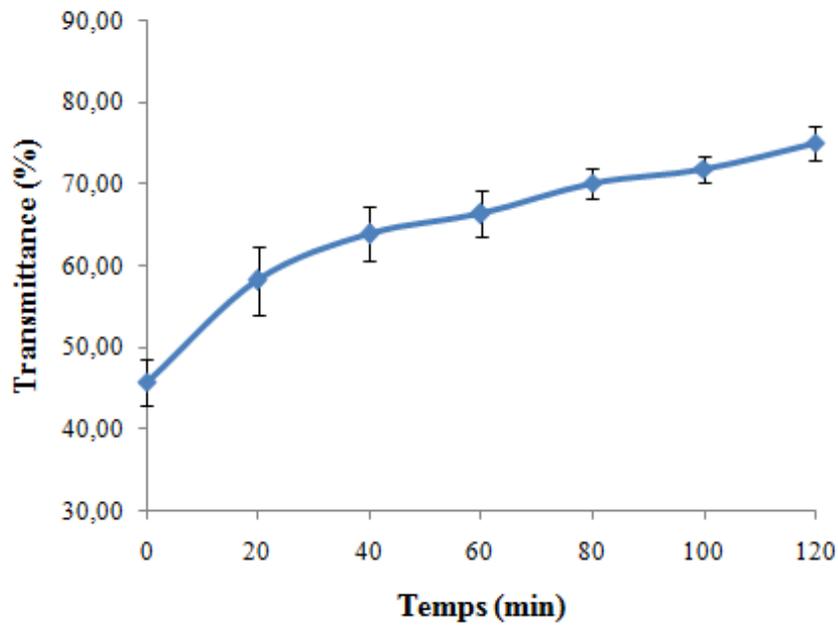


Figure 5.29 : Évolution de la transmittance du produit en fonction du temps de traitement dans la configuration # 1, sous 150 mA à 55°C.

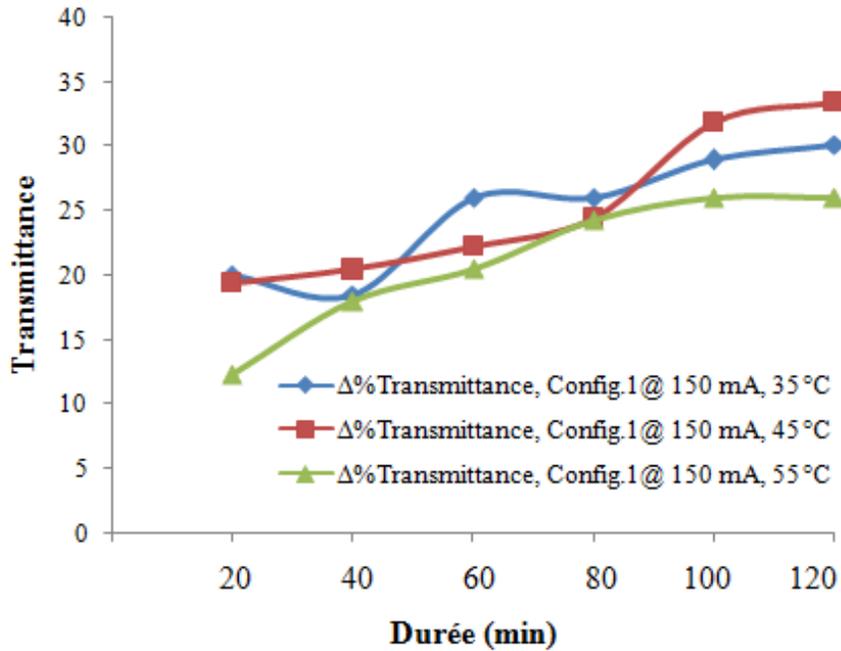


Figure 5.30 : Variation de la transmittance en fonction du temps de traitement d'électro-activation dans la configuration #1 du réacteur, sous 150 mA, à différentes températures.

5.4.2. Évolution du degré Brix pendant l'électro-activation

L'évolution du degré Brix pendant électro-activation de la boisson est présentée dans les **Figures 31 à 36**. Ces figures indiquent que le degré Brix de la solution d'eau d'érable varie très peu pendant l'électro-activation. Cela signifie que pendant l'électro-activation la concentration en saccharose de la solution est invariable. Cela pourrait s'expliquer par le fait que lors de l'électro-activation le saccharose n'est pas d'hydrolysé malgré l'acidification du milieu. En effet, même si la diminution du pH enregistrée pendant l'électro-activation est théoriquement suffisante pour induire l'hydrolyse du saccharose en glucose et en fructose, la non-variation de la teneur en saccharose pourrait être due à d'autres facteurs susceptibles d'interférer avec la réaction d'hydrolyse, notamment la présence des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} , susceptibles de réagir préférentiellement avec les ions hydronium H_3O^+ . En effet au sens de Brønsted, les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sont des bases, ils auront donc tendance à se lier aux ions H^+ pour former respectivement l'acide bicarbonique (H_2CO_3) et l'ion bicarbonate (HCO_3^-). L'acide carbonique se dissocie en H^+ et l'ion bicarbonate (HCO_3^-). Puisque la formation de l'ion bicarbonate (HCO_3^-) est limitée et très transitoirement, il a tendance à se dissocier en H^+ et en ion carbonate (CO_3^{2-}), selon la réaction :



Les ions calcium contenus dans la solution d'érable et l'acide bicarbonique ($2\text{H}^+ \text{CO}_3^{2-}$), vont réagir pour former le bicarbonate de calcium ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), un sel très soluble dans l'eau (<http://www.solucalc.com/faq/geochimie-des-carbonates>) selon la réaction :



Toutefois pour l'électro-activation conduite dans la configuration #1, sous l'intensité 100 mA, à la température ambiante, il est observé une légère diminution du degré Brix pendant les 20 premières minutes d'électro-activation, suivi d'un plateau, où le degré Brix se stabilise (**Figure 5.31 C**). Cela pourrait être l'indice une hydrolyse commençante du saccharose dès le début de l'électro-activation, lorsque les ions calciques la teneur en ions H^+ n'est pas encore suffisante pour amorcer les réactions décrites par les équations Eq. 5.8 et Eq. 5.9.

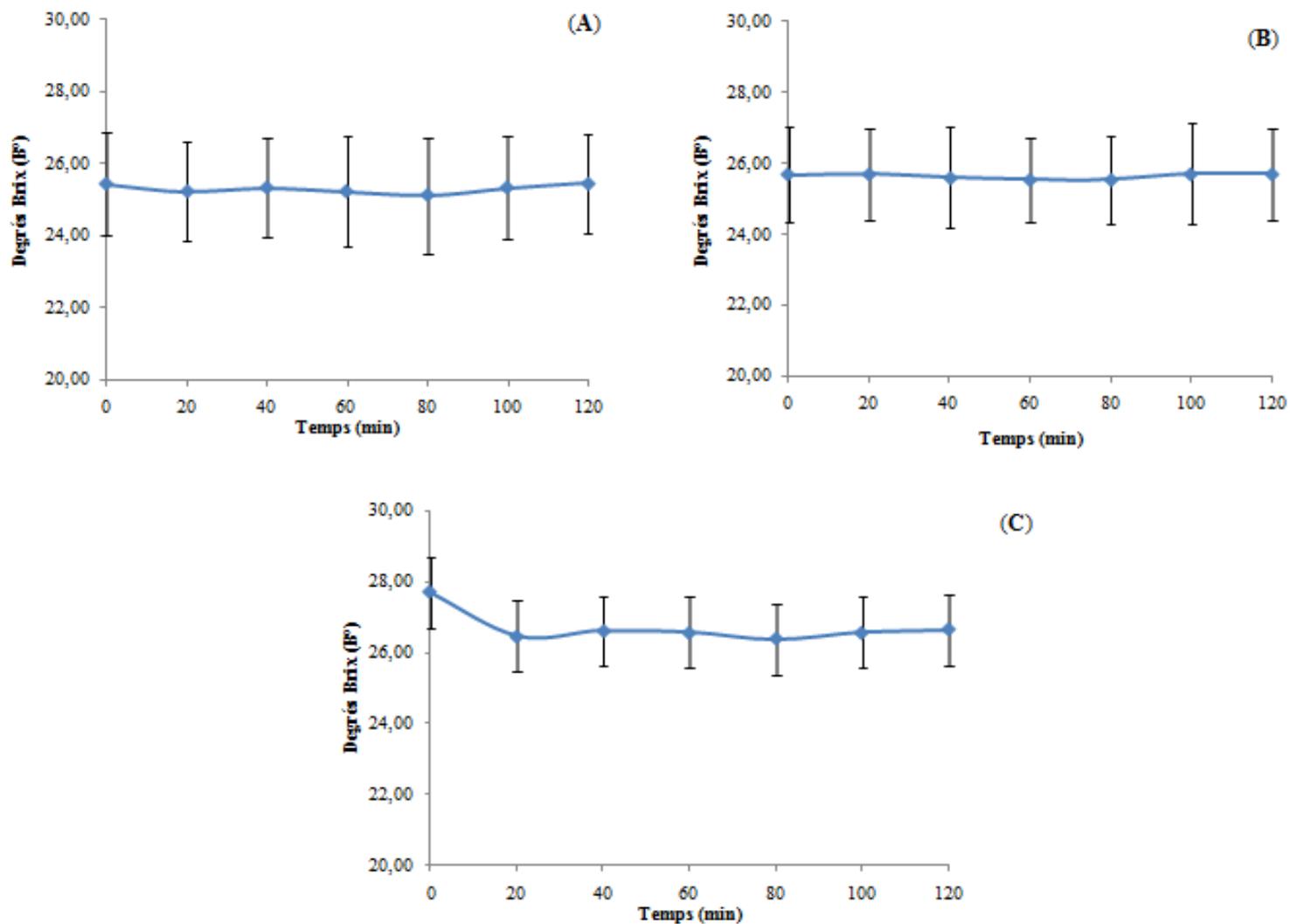


Figure 5.31 : Évolution du °Brix de la solution du produit en fonction du temps de traitement dans la configuration #1, sous 50, 70 et 100 mA, à température ambiante.

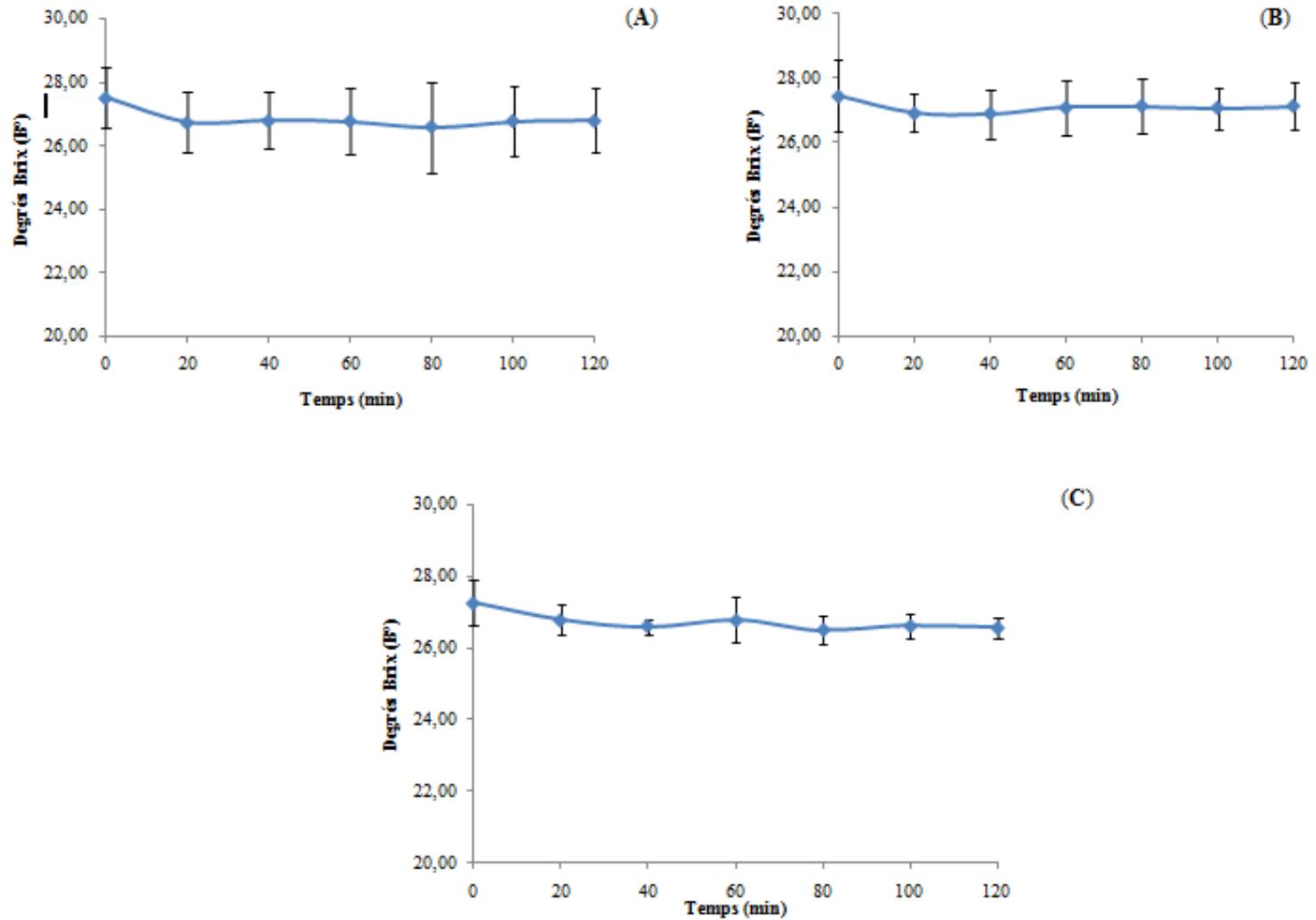


Figure 5.32 : Évolution du °Brix de la solution d'eau d'érable en fonction du temps de traitement dans la configuration #2, sous 50 , 70 et 100mA à la température ambiante.

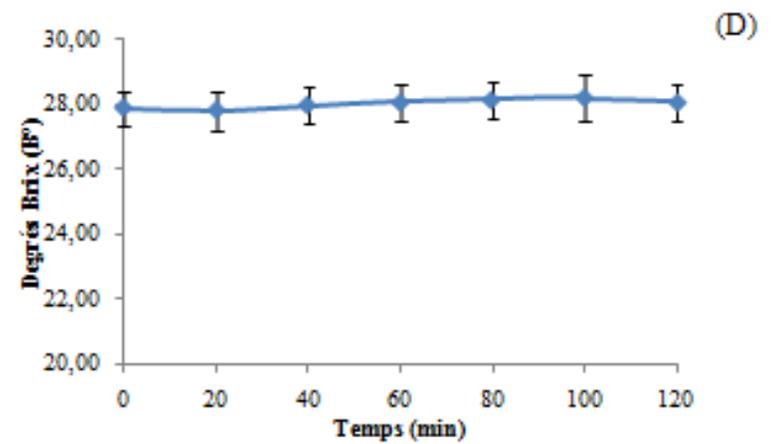
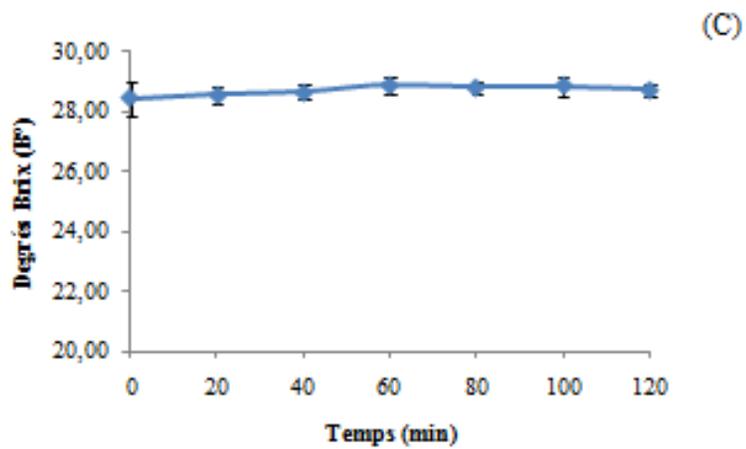
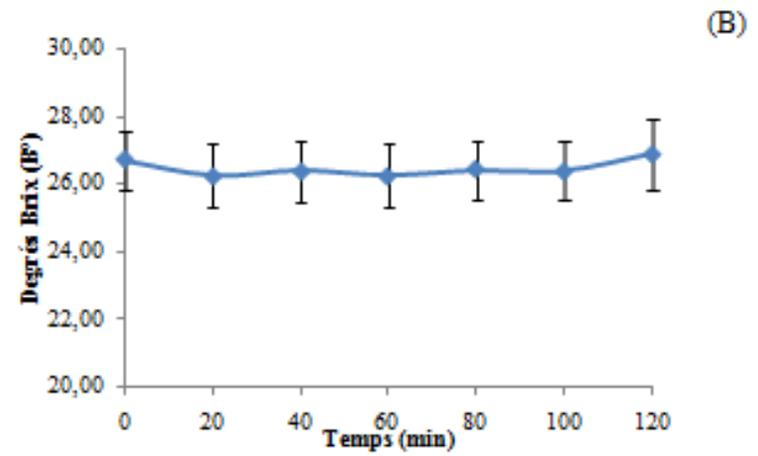
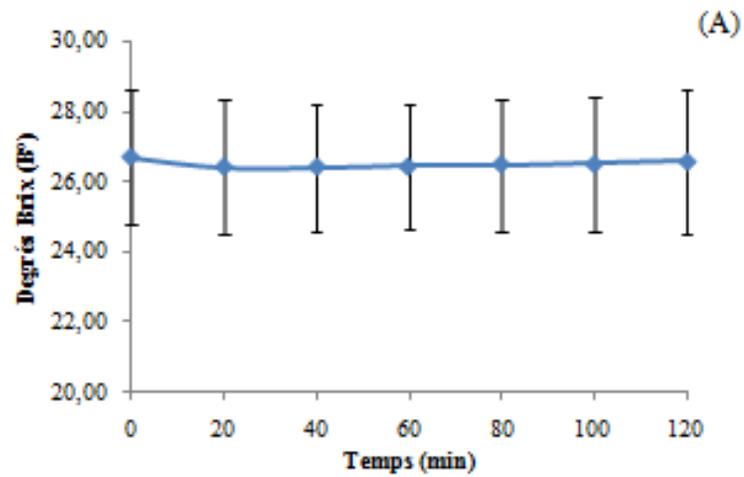


Figure 5.33 : Évolution du °Brix de la solution d'eau d'érable en fonction du temps de traitement dans la configuration #3, sous 50, 70, 100, 175 mA à la température ambiante.

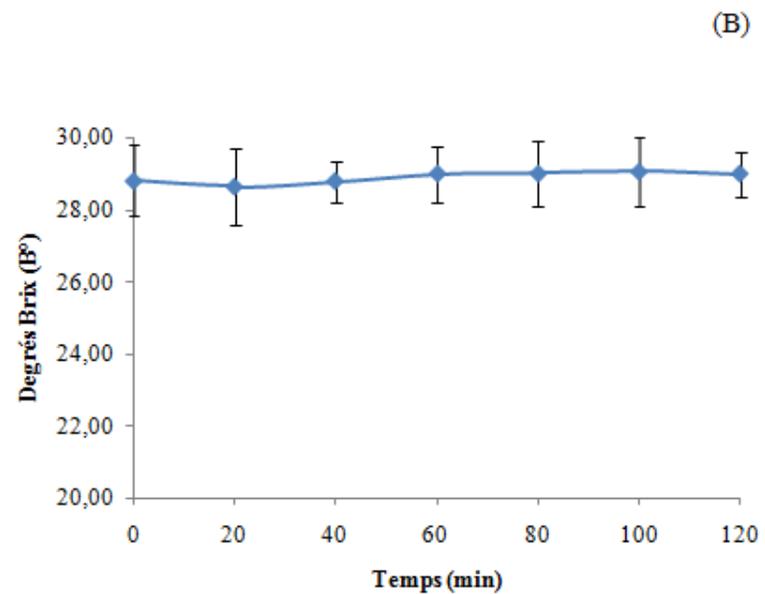
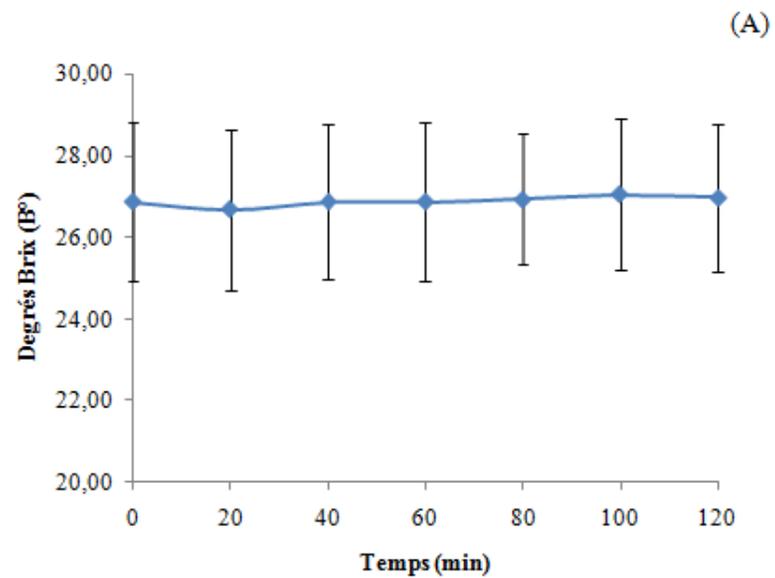


Figure 5.34 : Évolution du °Brix de la solution d'eau d'érable en fonction du temps de traitement dans la configuration #1 et #3, sous 150 mA à 35 °C.

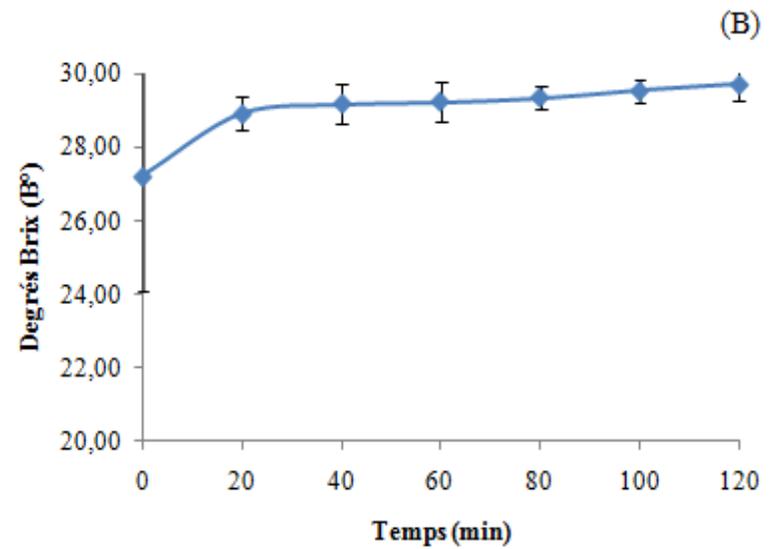
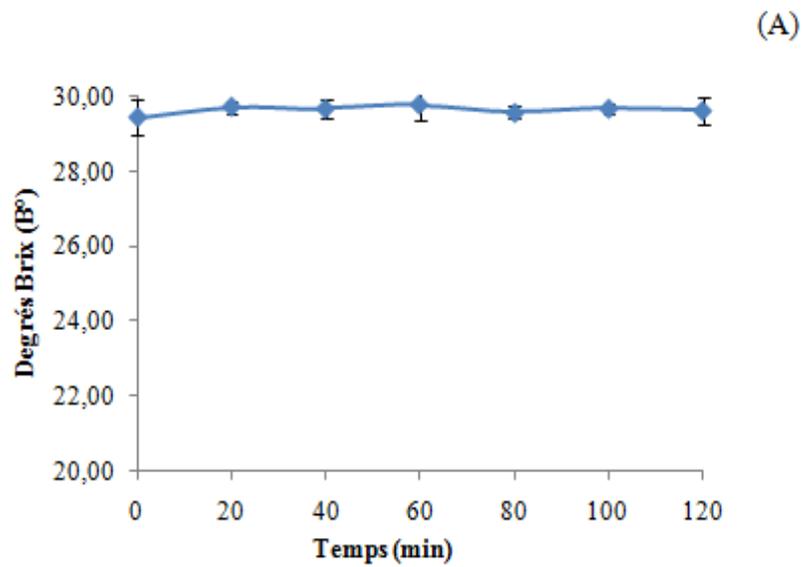


Figure 5.35 : Évolution du °Brix de la solution d'eau d'érable en fonction du temps de traitement dans la configuration #1 et #3, sous 150 mA à 45 °C.

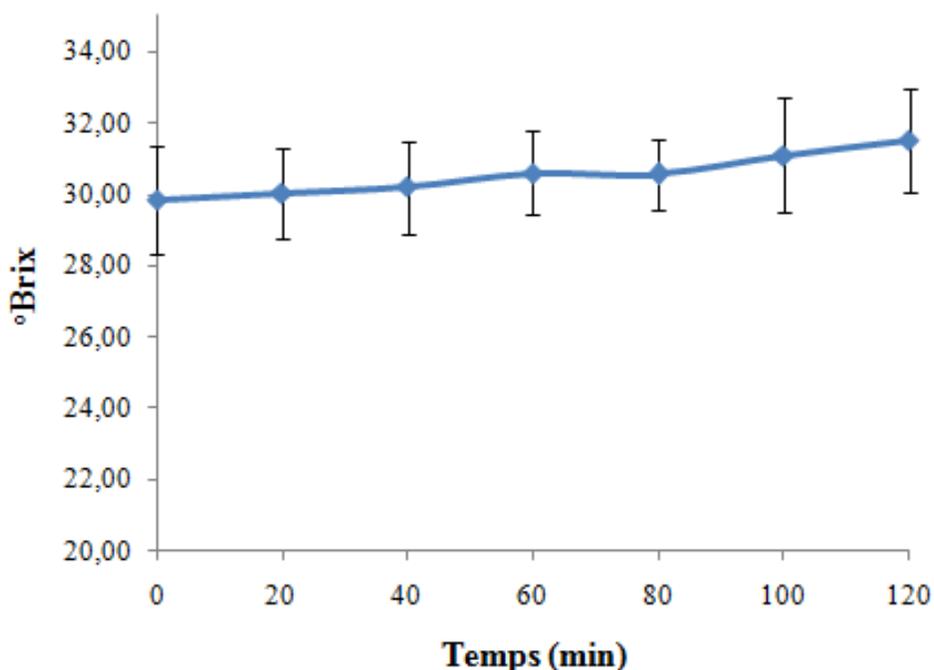


Figure 5.36 : Évolution du °Brix de la solution d'eau d'érable en fonction du temps de traitement dans la configuration #1, sous 150 mA à 45°C.

5.5. Optimisation par la méthode des surfaces de réponse des paramètres électrochimique ; pH, P.O.R et résistance électrique globale.

Dans l'approche d'optimisation effectuée par le logiciel Minitab® V 16.1.0, (Minitab, Inc., PA, USA), chaque valeur de réponse est traitée et analysée à l'aide d'une fonction dite de «désirabilité» notée d dont la valeur est comprise entre 0 et 1. Par ailleurs, pour chaque réponse, une pondération comprise entre 0,1 et 10 est définie afin de mettre ou non la cible en valeur. Cette pondération définit la forme de la fonction de désirabilité pour chaque réponse. Une pondération inférieure à 1 met la cible moins en valeur; ainsi une valeur de réponse éloignée de la cible peut avoir une désirabilité élevée ; une pondération est égale à 1 donne une importance égale à la cible et aux bornes; et une pondération supérieure à 1 met la cible plus en évidence.

L'optimisation avec le logiciel Minitab® permet d'identifier la combinaison des facteurs qui prend en compte les exigences de toutes les réponses. A à cet effet Minitab® calcule

une valeur commune, la désirabilité composite, détermine une solution optimale et trace un diagramme de réponse.

La valeur idéale de la désirabilité est 1, ainsi une valeur de réponse doit être très proche de la cible pour avoir une désirabilité élevée. Cependant, lorsque l'objectif est de minimiser la réponse : en dessous de la cible, la désirabilité de la réponse est égale 1; au-dessus de la borne supérieure, elle est égale à 0. Lorsqu'il s'agit de cibler la réponse, en dessous de la borne inférieure, la désirabilité de la réponse est égale 0 et de 1 au niveau de la cible, au-dessus de la borne supérieure, elle est égale 0.

Lorsque l'objectif est de maximiser la réponse, en dessous de la borne inférieure, la désirabilité de la réponse est égale à 0 et au-dessus de la cible elle est égale 1.

Les parcelles de surface 3D ont été tracées avec un niveau de confiance $\alpha = 99,9\%$ ($P=0,001$), grâce au logiciel Minitab®, pour illustrer les effets principaux et interactifs des variables indépendantes sur les réponses du procédé. Les graphiques de contour et les diagrammes de surfaces ($P < 0,001$) permettent de cibler les valeurs optimales de réponses et les conditions d'exploitation correspondantes souhaitables.

5.5.1. Optimisation en 3D à température ambiante

5.5.1.1. Optimisation en 3D du pH

La **Figure 5.37** présente un effet quadratique pour l'intensité et l'effet logarithmique pour le temps. Le graphique des interactions (**Figure 5.38**) révèle qu'une augmentation de l'intensité et du temps font diminuer le pH du produit.

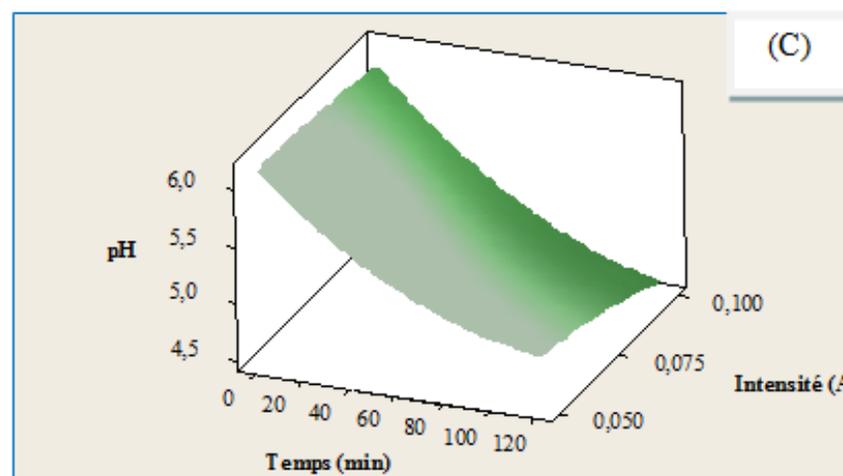
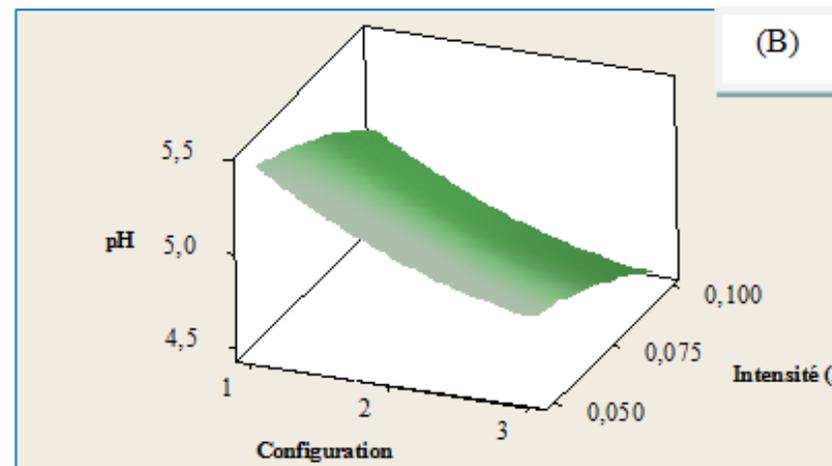
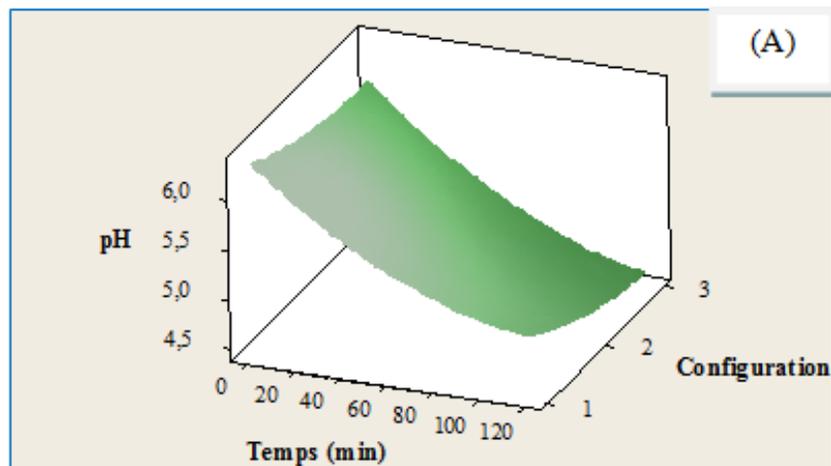


Figure 5.37 : Surface de réponse (3D) des paramètres électro-chimiques pH en fonction des variables indépendantes à température ambiante.

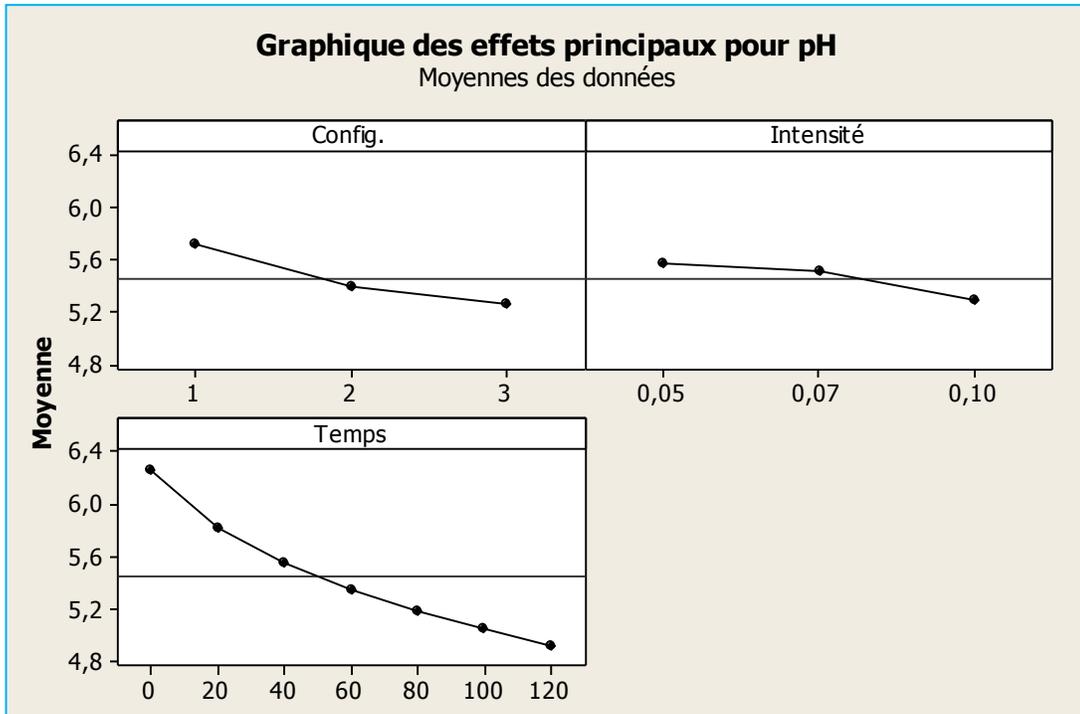


Figure 5.38 : Graphiques des effets principaux pour pH à température ambiante

5.5.1.2. Optimisation en 3D du P.O.R

Les **Figures 5.39 C** indiquent que pour la variable P.O.R, la combinaison (*Temps-Intensité*), l'effet logarithmique du temps et l'effet quadratique l'intensité sont significatifs. Lorsque la configuration est fixée et que le couple de variables (*Temps, Intensité*) varie (**Figure 5.39 A** et **5.39 B**), il est observé respectivement un effet quadratique et un effet logarithmique pour le temps et l'intensité sur le potentiel d'oxydo-réduction.

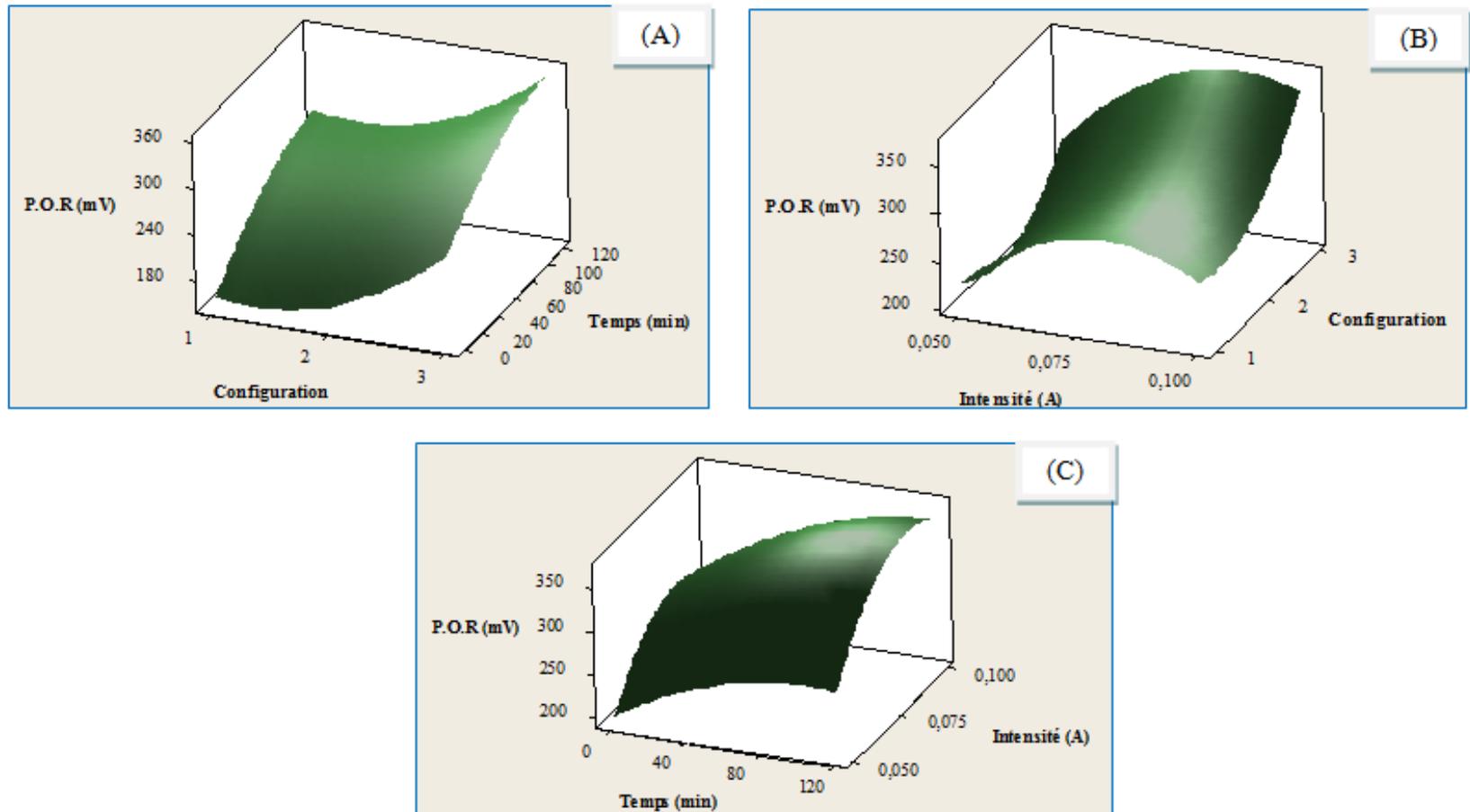


Figure 5.39 : Surface de réponse (3D) du P.O.R en fonction de l'intensité et du temps à température ambiante.

Le graphique des effets principaux (**Figure 5.40**) permet d'avancer que la configuration #3 est celle qui permet d'obtenir les P.O.R les plus élevés. Par ailleurs les valeurs maximales du P.O.R sont atteintes avec l'intensité 70 mA.

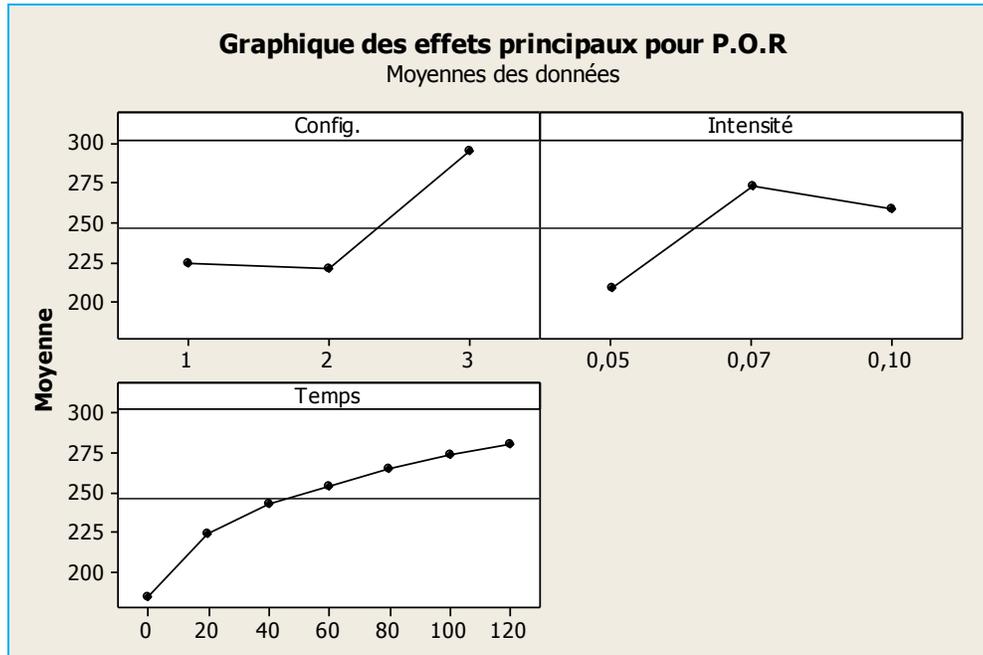


Figure 5.40 : Effets principaux s'exerçant sur le P.O.R à température ambiante.

5.5.1.3. Optimisation en 3D de la résistance électrique globale du réacteur (R_G)

Les **Figures 5.41 B** et **C** présentent l'effet linéaire du temps et l'effet quadratique faible de l'intensité sur la résistance électrique. Il est également observé un effet linéaire très important pour la combinaison «*Intensité-Temps*» (**Figure 5.41A**).

Le graphique d'interaction (**Figure 5.42**) indique que c'est la configuration #2 qui enregistre les résistances électriques les plus importantes; il indique également que la résistance électrique diminue sensiblement avec l'augmentation du niveau d'intensité.

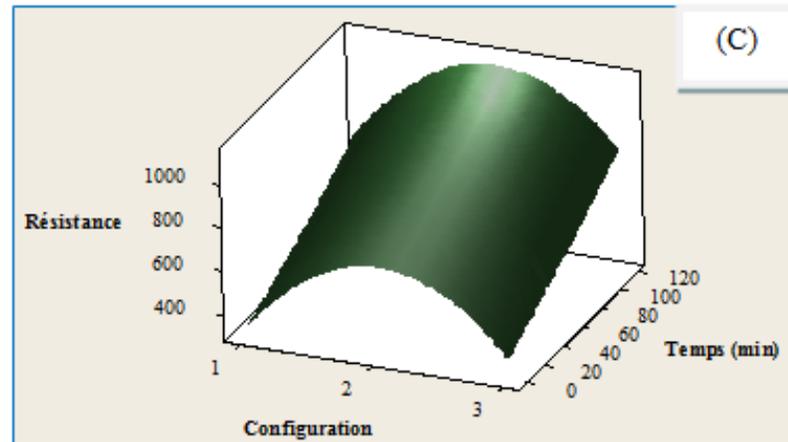
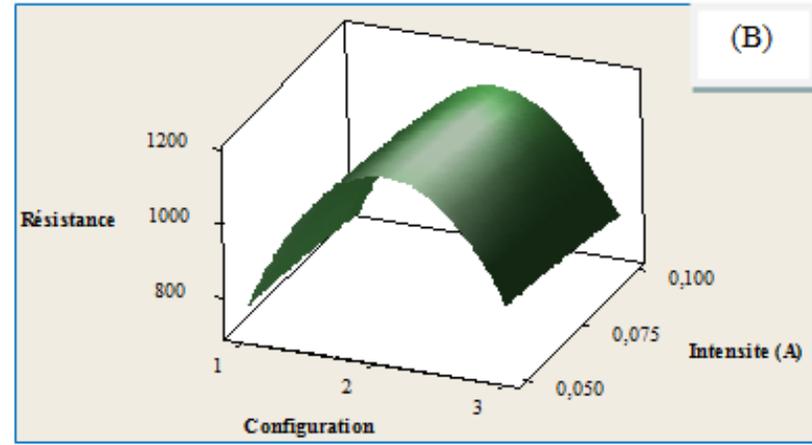
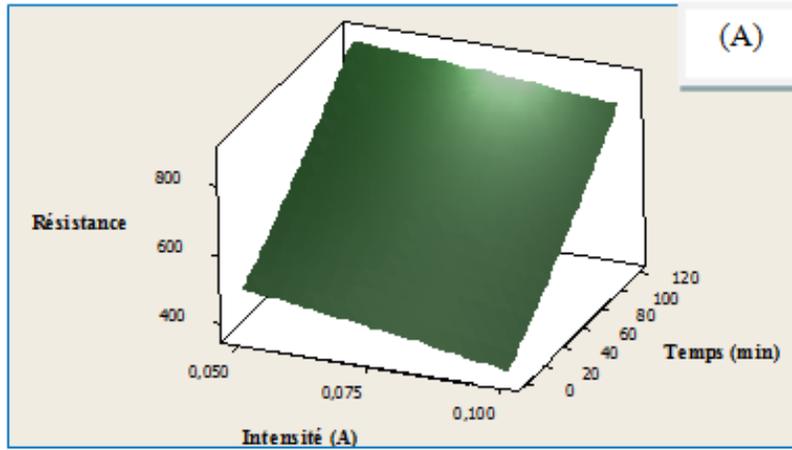


Figure 5.41 : Surface de réponse (3D) de R_G en fonction des variables indépendantes configurations #1 et #3.

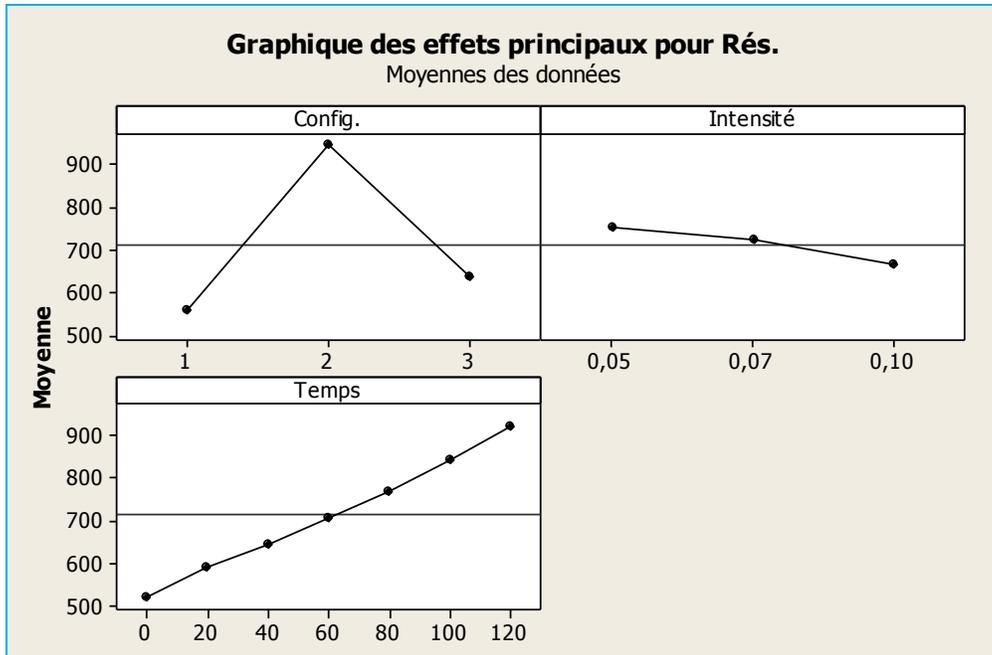


Figure 5.42 : Effets principaux des variables indépendantes sur R_G configurations #1 et #3.

Le fonctionnement normal du réacteur d'électro-activation est conditionné par un meilleur contrôle du colmatage de la membrane échangeuse d'ions, dont l'une des conséquences est la limitation du passage des charges électriques à travers la membrane et leur transfert au sein du réacteur. Le produit et l'électrolyte de la cellule centrale du réacteur contiennent des composés chimiques qui interagissent pour former d'autres composés dont la présence entraîne un dysfonctionnement des membranes. Ainsi, la résistance électrique du réacteur est donc particulièrement influencée par le phénomène du colmatage de la membrane échangeuse d'ion du côté anodique, dû à la calcification de la surface de la membrane échangeuse d'ions du côté anodique.

5.5.2. Optimisation en 3D pour les configurations # 1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

5.5.2.1 Optimisation en 3D du pH

Les **Figures 5.43 A** et **B** présentent l'effet logarithmique du temps et le faible effet quadratique de la température sur le pH. La **Figure 5.43 C** illustre également un effet interactif significatif de la température et du temps. Les graphiques de la **Figure 5.44** d'interaction révèlent que les configurations étudiées #1 et #3 ont sensiblement le même effet sur le pH, et que les niveaux de température 35 et 45 °C ont pratiquement le même effet sur le pH. Par ailleurs elles indiquent que c'est la température la plus élevée, 55°C qui procure le pH le plus faible.

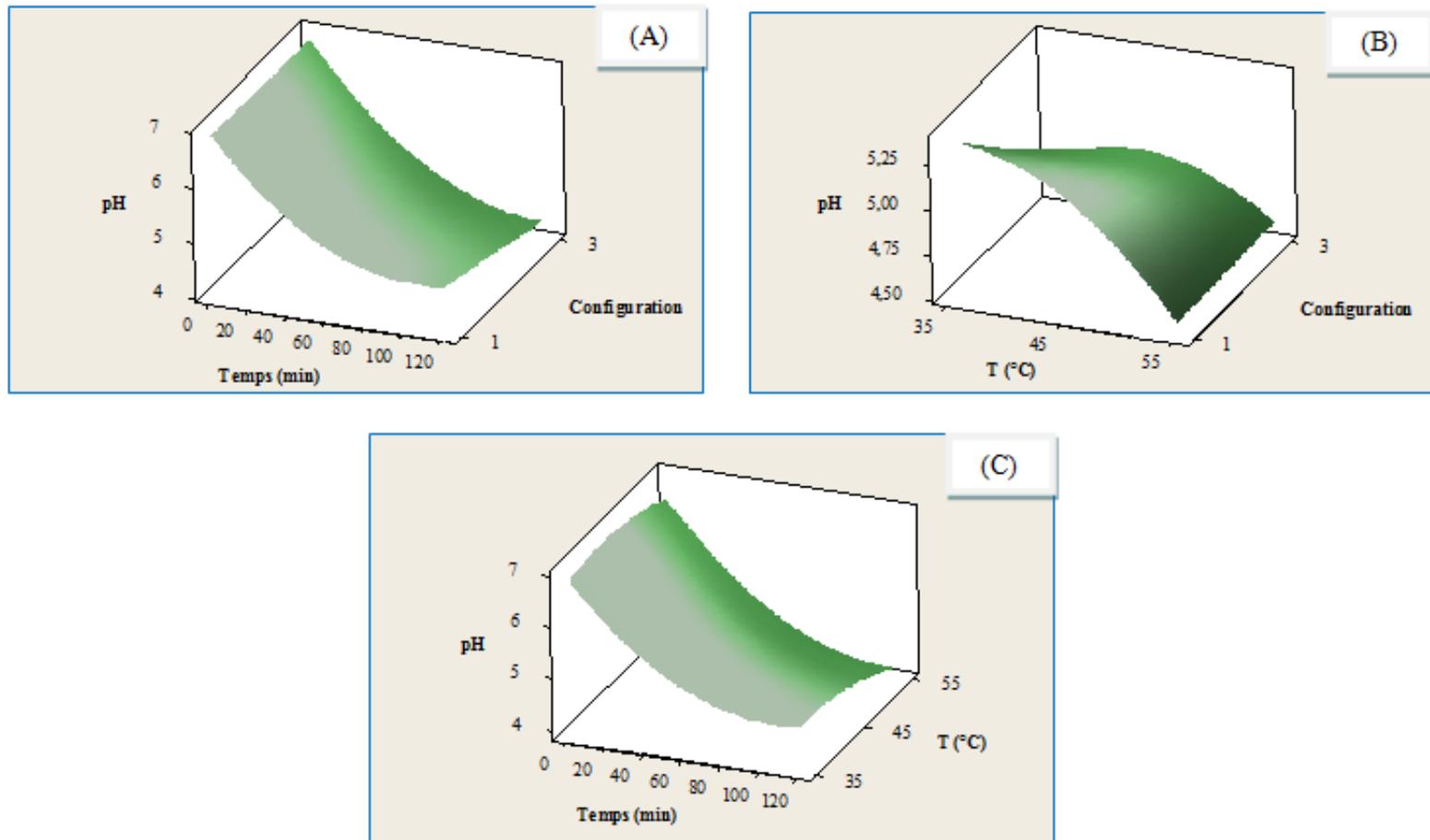


Figure 5.43 : Surface de réponse (3D) du pH en fonction des variables indépendantes configurations # 1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

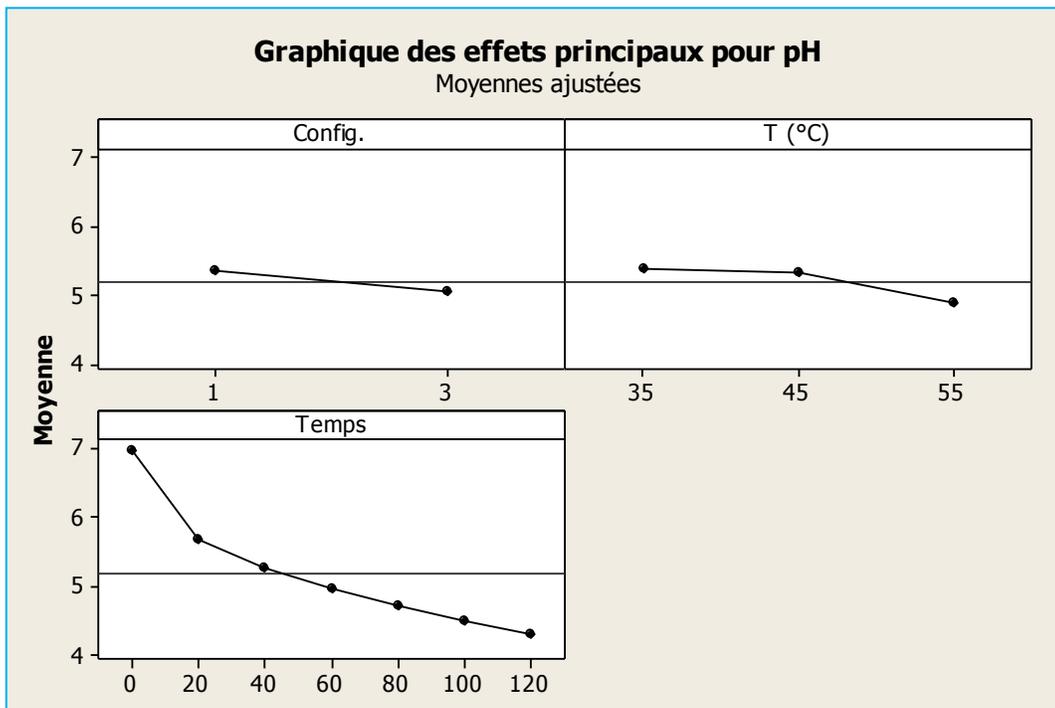


Figure 5.44 : Effets principaux des variables indépendantes sur pH pour les configurations # 1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

5.5.2.2. Optimisation en 3D du potentiel d'oxydo-réduction

Les **Figures 5.45 A, B et C** présentent l'effet quadratique de la température et l'effet logarithmique du temps qui sont significatifs sur la résistance électrique ainsi que leur interaction.

Ici encore, les graphiques d'interaction (**Figure 5.46**) indiquent que, bien que les configurations étudiées #1 et #3 présentent des P.O.R voisins, c'est la configuration #3 qui contribue à l'obtention des POR plus élevés. Contrairement au pH, c'est à la température la plus faible, 35°C qu'il est enregistré les P.O.R les élevés.

(A)

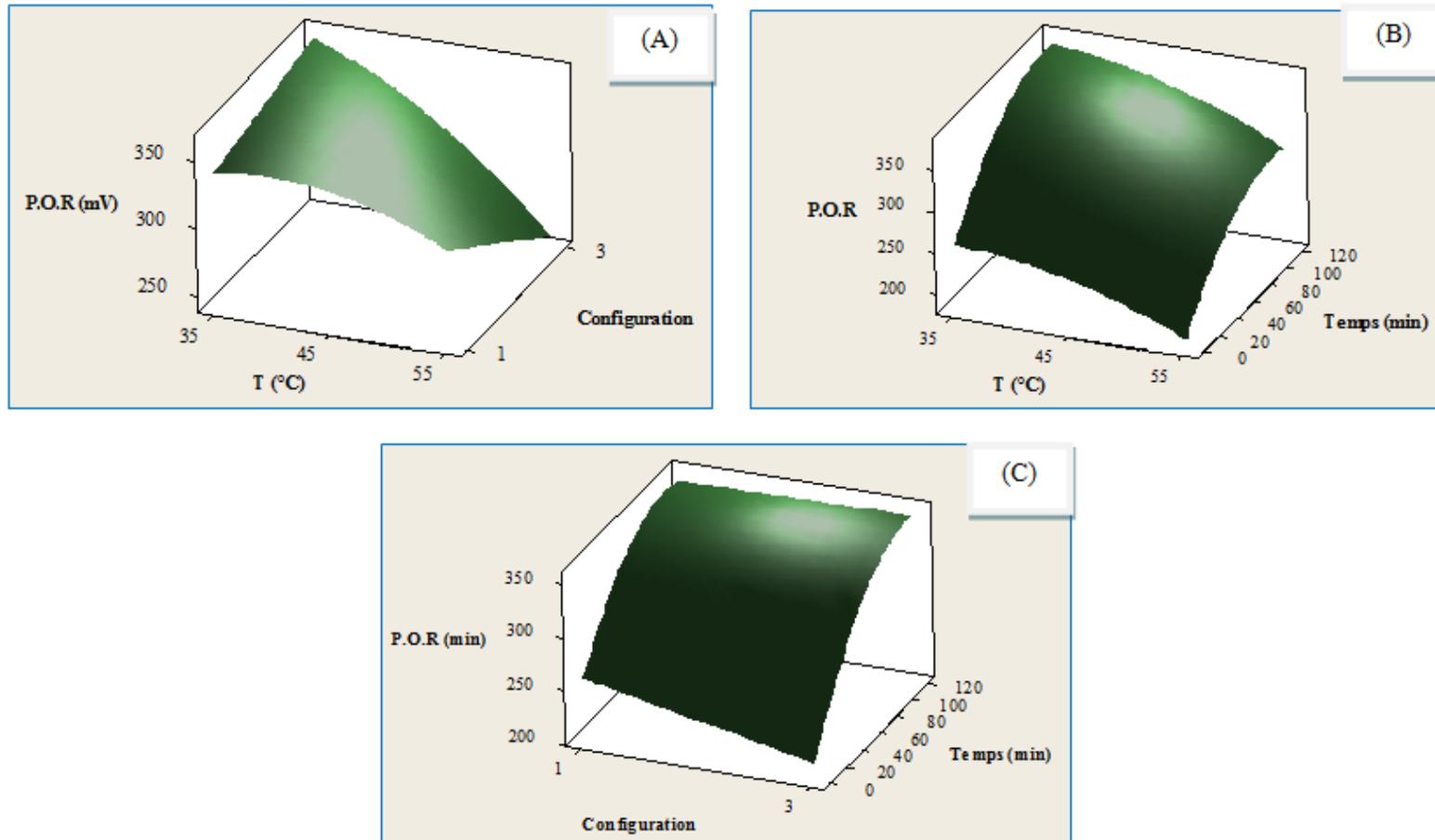


Figure 5.45 : Surface de réponse du P.O.R en fonction des variables indépendantes configurations # 1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

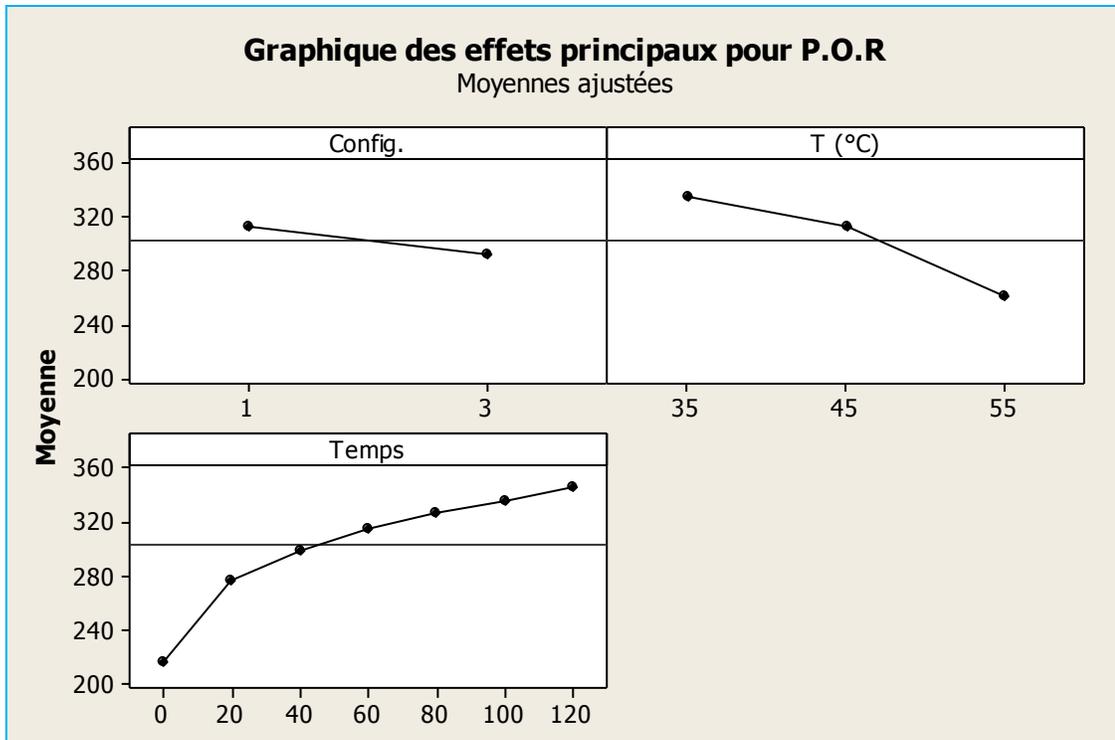


Figure 5.46 : Effets principaux des variables indépendantes sur le P.O.R. configurations # 1 et #3, sous 150 mA ($T > T_a$).

5.5.2.3. Optimisation en 3D de la résistance électrique globale (R_G)

La **Figure 5.47 A** indique que pour la résistance électrique, la combinaison (*Temps*, *Intensité*), l'effet quadratique de l'intensité et l'effet logarithmique du temps sont significatifs. Même pris séparément, des variables intensité et temps conservent leur effet quadratique et logarithmique respectif sur la résistance électrique (**Figure 5.47 B** et **5.47 C**).

Le graphique des effets principaux (**Figure 5.5.48**) permet d'avancer que la configuration #3 est celle qui permet d'obtenir les résistances électriques les plus faibles, bien que celles-ci soient proche en ordre de grandeur de celles de la configuration #1. Les valeurs minimales de la résistance électrique sont atteintes à la température 45°C.

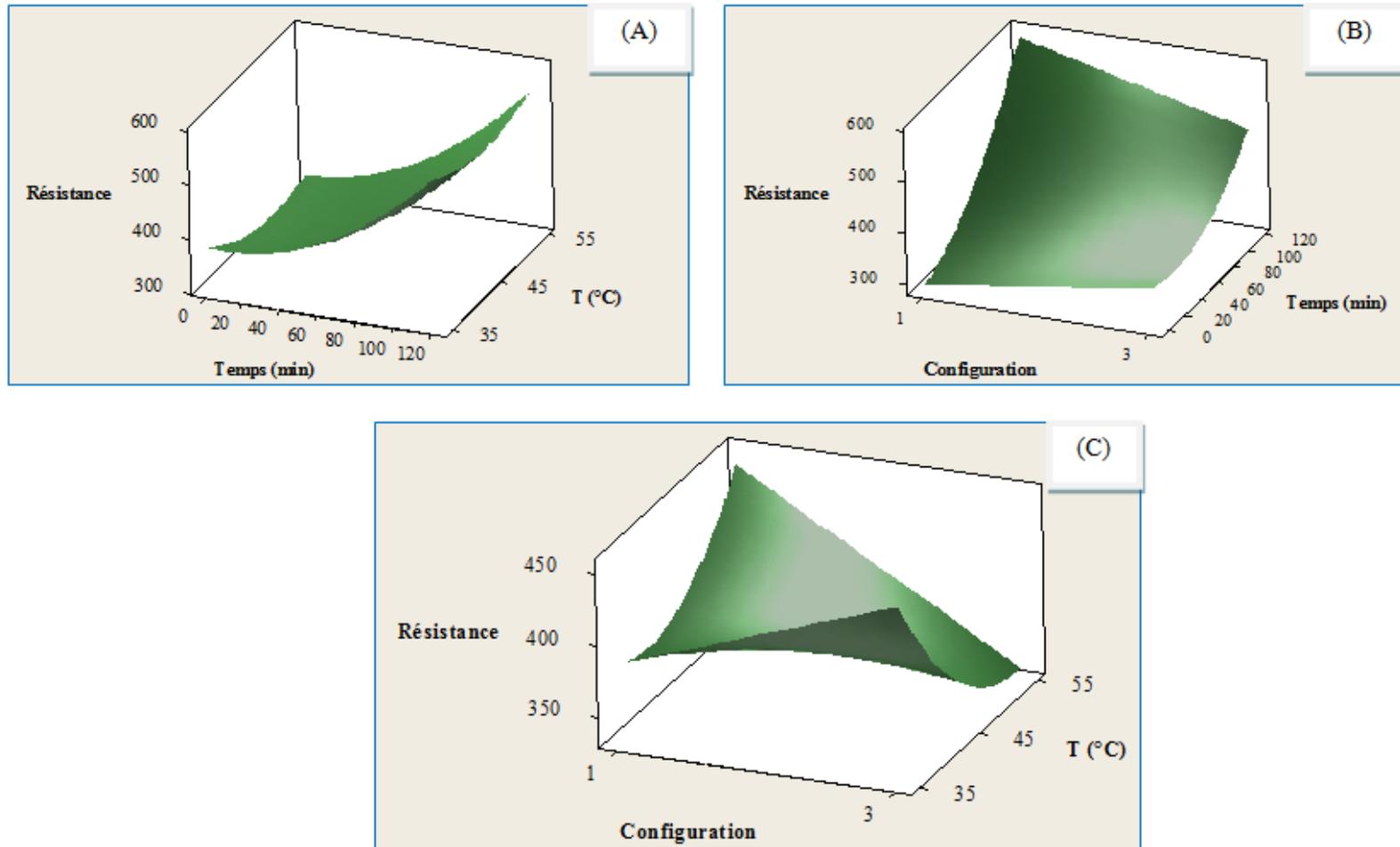


Figure 5.47 : Surface de réponse (3D) de la résistance électrique en fonction des variables indépendantes pour les configurations # 1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

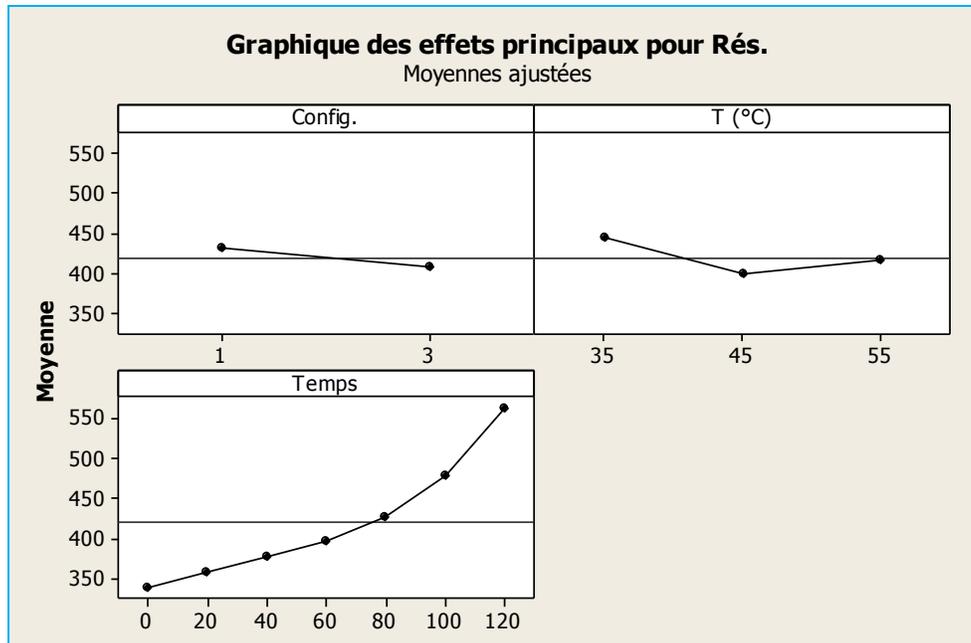


Figure 5.48 : Effets principaux des variables indépendantes sur RG configurations # 1 et #3, sous 150 mA ($T > T_a$).

5.5.3. Optimisation en 3D pour la configuration #3 à différents niveaux de température ($T > T_a$), sous 150 mA.

5.5.3.1. Optimisation en 3D du pH, du P.O.R et de R_G

La **Figure 5.49 A** indique que le temps conserve son effet logarithmique et un effet quadratique de la température sur le pH. Pour la combinaison (*Température-Temps*) l'effet logarithmique du temps n'est plus observé, il est plutôt observé un effet linéaire du temps sur la résistance électrique (**Figure 5.49 B**); alors que la température conserve son effet logarithmique. Les graphiques d'interaction (**Figure 5.50**) indiquent que les différents niveaux de température influent significativement la résistance électrique et la résistance électrique globale du réacteur diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi les résistances électriques les plus élevées sont enregistrées à la température 23°C, et les résistances électriques les plus faibles sont observées à 45°C, à cause de la

fluidisation du milieu aqueux. Cependant lorsque la température continue de croître, au-delà de 45°C, c'est-à-dire à 55°C, la résistance électrique recommence à augmenter, dû à l'augmentation de l'activité chimique des ions responsables du colmatage de la membrane échangeuse d'ions.

5.5.4. Contours graphiques à la température ambiante ($T_a = 23^\circ\text{C}$)

5.5.4.1. Contours des parcelles de pH

Les contours schématisés dans la **Figure 5.51 A** montrent que l'acidité la élevée (pH < 4,5) est obtenue avec la configuration #3 après un long de temps de traitement (120 min).

5.5.4.2. Contours des parcelles du P.O.R

Les potentiels d'oxydo-réduction les plus élevés (P.O.R > 350 mV) sont obtenus avec des intensités de courant comprises entre 80 et 90 mA, voisines de 70 mA, pendant une durée de traitement compris entre 70 et 80 min. (**Figure 5.52A et C**).

La **Figure 5.52** indique qu'il faut une longue durée de traitement (120 mA) pour atteindre des potentiels d'oxydo-réduction élevés (P.O.R > 350 mV). Elle indique également que pour avoir un P.O.R supérieur à 350 mV, il faut réaliser l'électro-activation au sein du réacteur dans configuration #3, à une valeur de l'intensité comprises entre 80 et 90 mA, combiné une durée de traitement se situant dans les valeurs extrêmes élevées.

5.5.4.3. Contours des parcelles de R_G

En se référant aux **Figures 5.53 A et B**, il est difficile de trouver une zone unique permettant d'obtenir une résistance électrique (R_G) minimale. Cependant c'est dans la configuration #1 qu'il est observé les résistances électriques les plus faibles. Il est observé également des faibles résistances électriques dans la configuration #3, mais légèrement plus élevées que celles de la configuration #1. La diminution de la résistance électrique indique un fonctionnement normal de la cellule centrale (favorable au passage et aux transferts des charges électriques) et un faible degré de colmatage de la membrane

échangeuse d'ions du côté anodique, dû principalement à la présence des ions calciques et dans une moindre mesure les ions métalliques. La faible résistance électrique observée dans la configuration #1 est due à la perméabilité des membranes échangeuses d'ions vis-à-vis de charges porteurs de charges électriques. Les faibles résistances électriques enregistrées dans la configuration #3 s'expliquent par l'absence de réaction de calcification due à l'utilisation du NaCl à la place du Na₂CO₃. Les résistances électriques les plus importantes sont observées avec la configuration #2 (**Figure 5.53 A et 5.53 B**) où il y a non seulement utilisation d'une configuration présentant une opposition vis-à-vis du passage et du transfert de charges électriques, mais également l'utilisation du Na₂CO₃ qui induit un colmatage de membranes échangeuses d'ion du côté anodique.

5.5.5. Contours graphiques pour les configurations #1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

5.5.5.1. Contours des parcelles du pH

Les pH les plus bas sont enregistrés avec la configuration #3 du réacteur, à des températures voisines de 46°C, après une durée de traitement relativement élevée, voisine de 110 min (**Figures 5.54 A, B et C**).

5.5.5.2. Contours des parcelles de P.O.R

Tout comme le pH, les potentiels d'oxydo-réduction les plus élevés (P.O.R > 400 mV) sont enregistrés avec la configuration #3, après un traitement d'une durée d'environ 110 min; mais ici à des températures plus basses (35°C).

5.5.5.3.. Contours des parcelles de la résistance électrique globale

Les contours des **Figures 5.56 A, 5.56 B et 5.56 C** indiquent que la résistance électrique minimale ($R_G < 350 \Omega$) est obtenue avec la combinaison : configuration #3; température : 47,5°C et temps : 45 min.

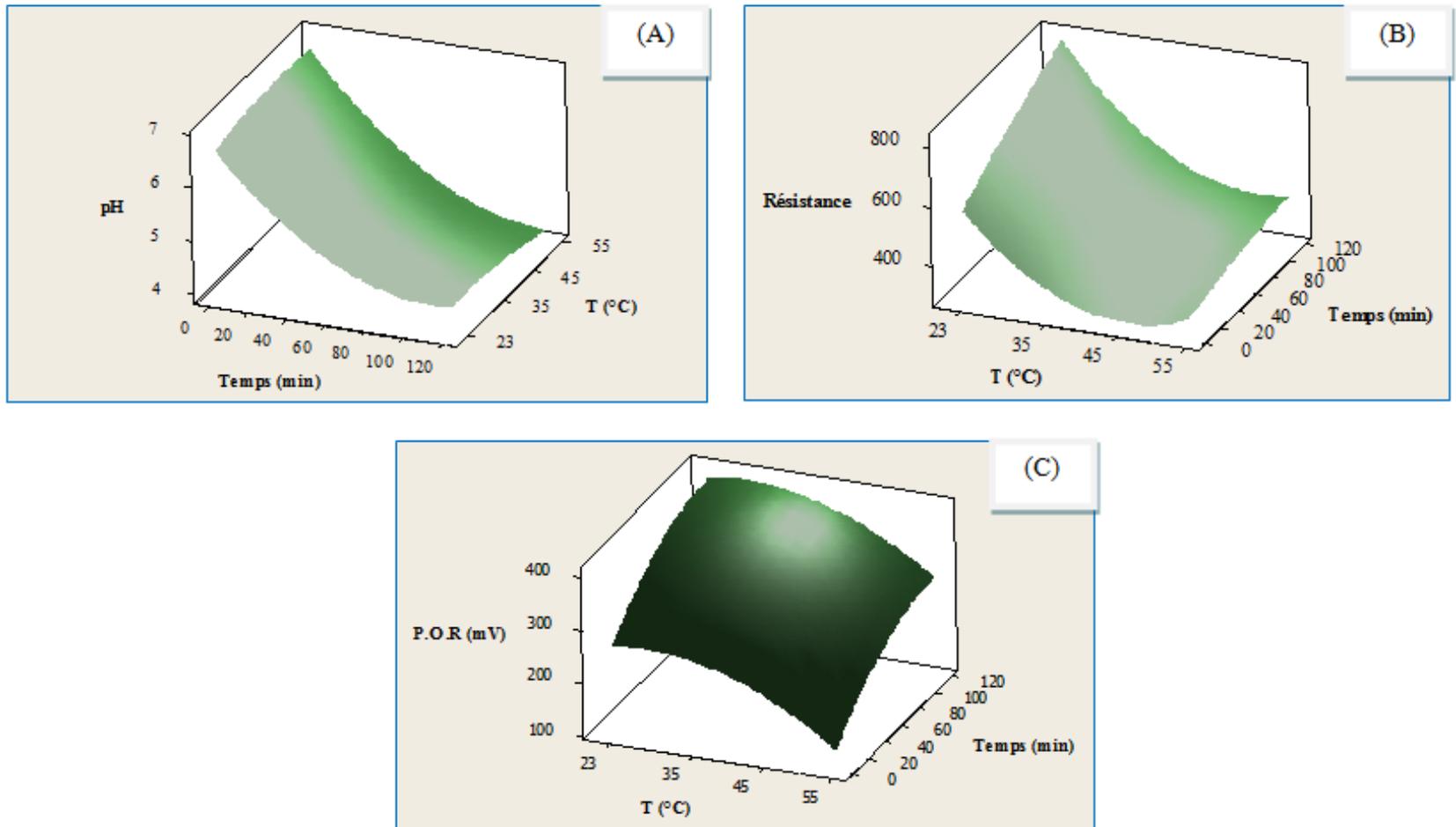


Figure 5.49 : Surface de réponse des paramètres électro-chimiques en fonction des variables indépendantes pour les configuration #3 à différents niveaux de température ($T \geq T_a$), sous 150 mA.

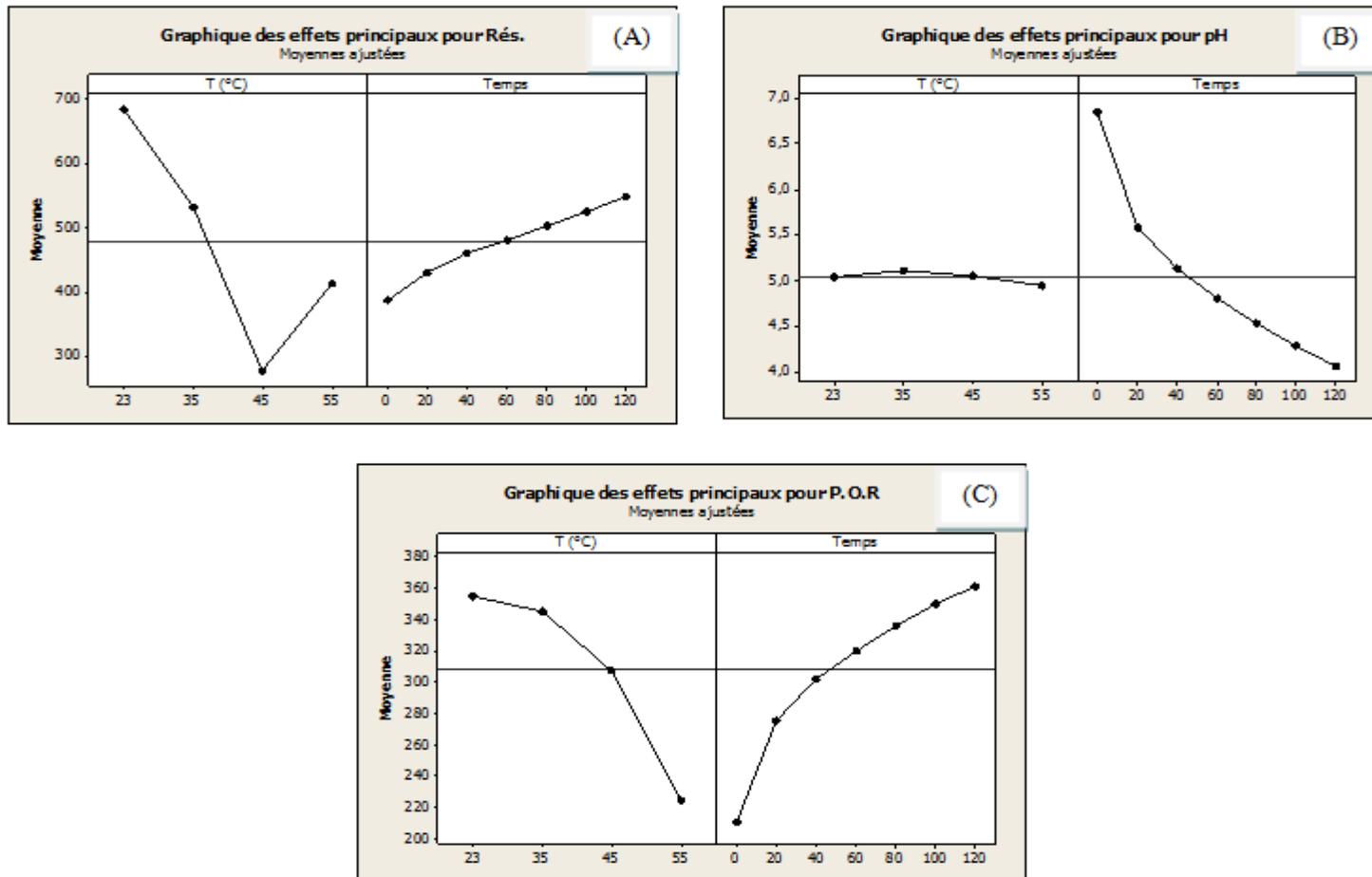


Figure 5.50 : Effets principaux des variables indépendantes respectivement la résistance électrique R_G pour la configuration #3 à différents niveaux de température ($T \geq T_a$), sous 150 mA.

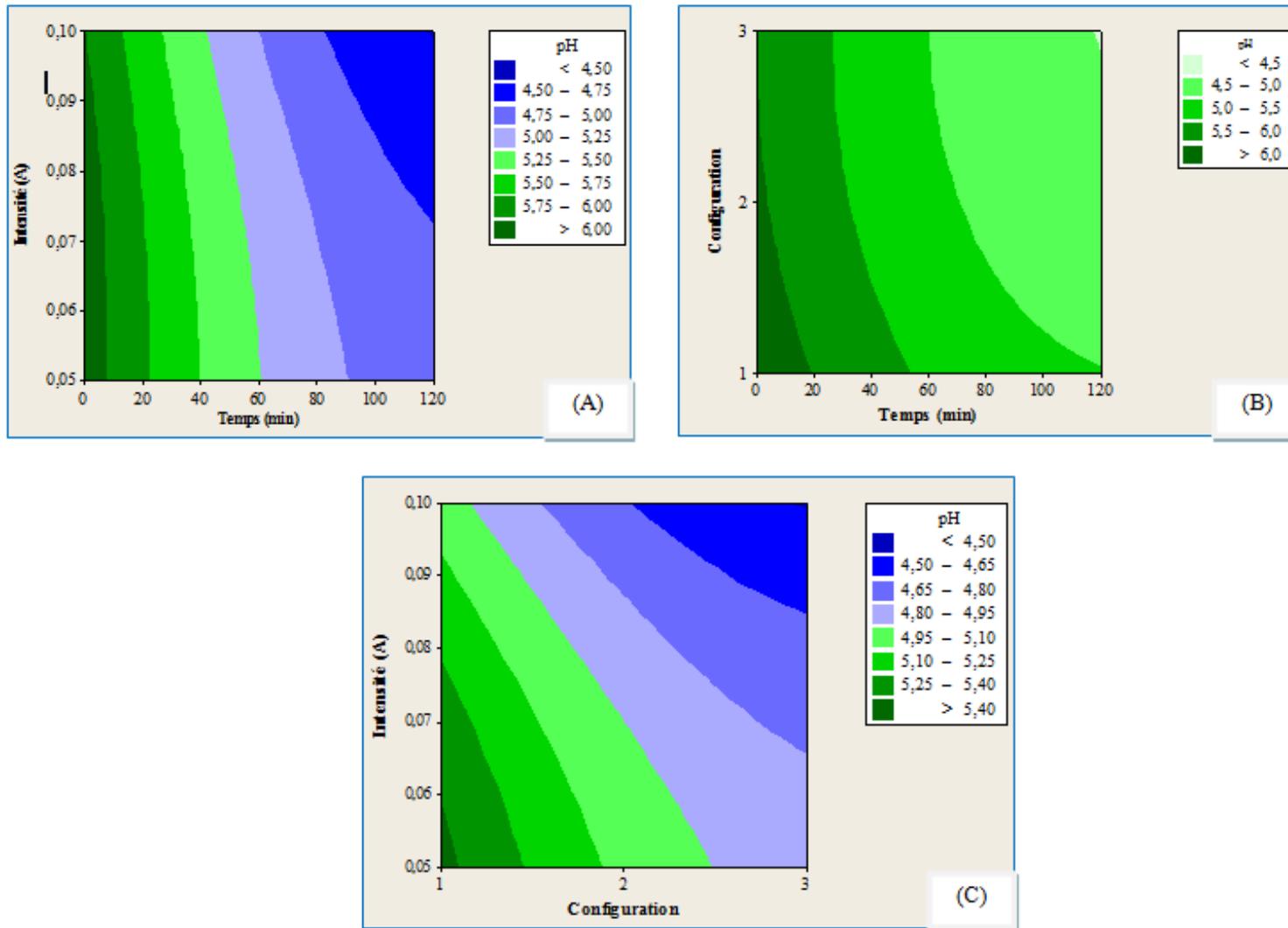


Figure 5.51 : Contours de pH en fonction des variables indépendantes trois configurations à température ambiante.

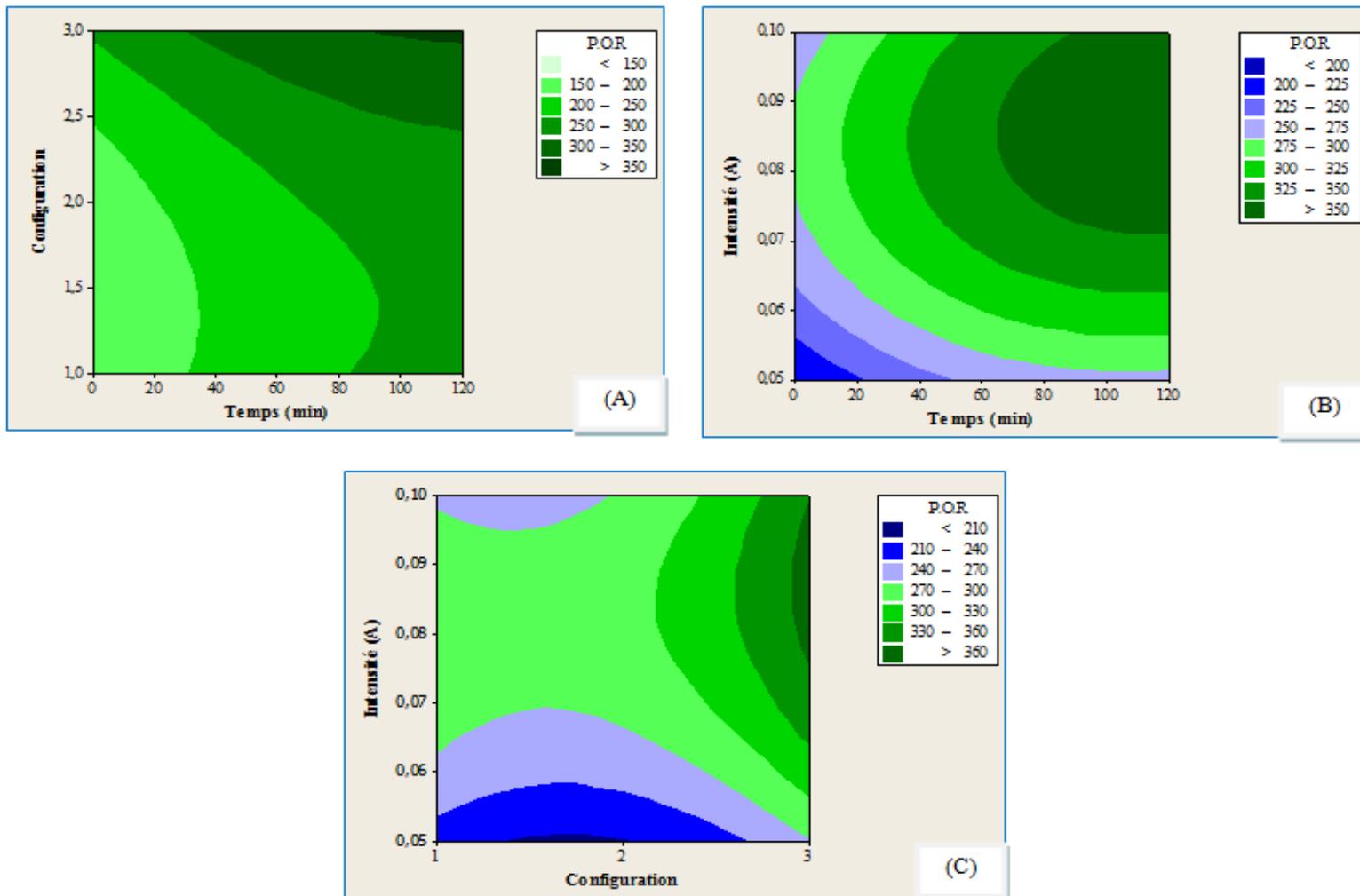


Figure 5.52 : Contours du P.O.R en fonction des variables indépendantes pour les configurations #1, #2 et #3 à température ambiante.

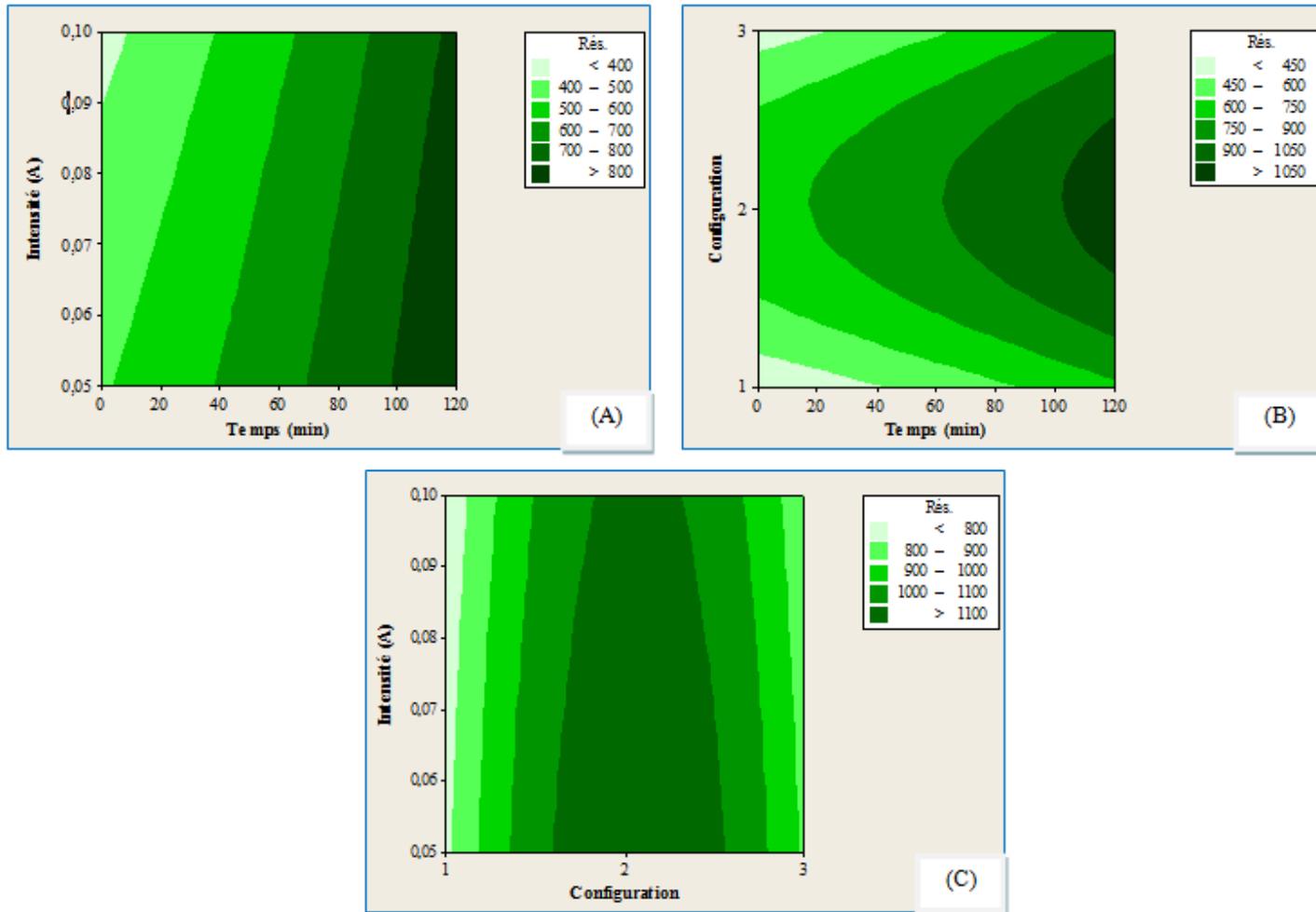


Figure 5.53 : Contours de RG en fonction des variables indépendantes pour les configurations #1, #2 et #3 à température ambiante.

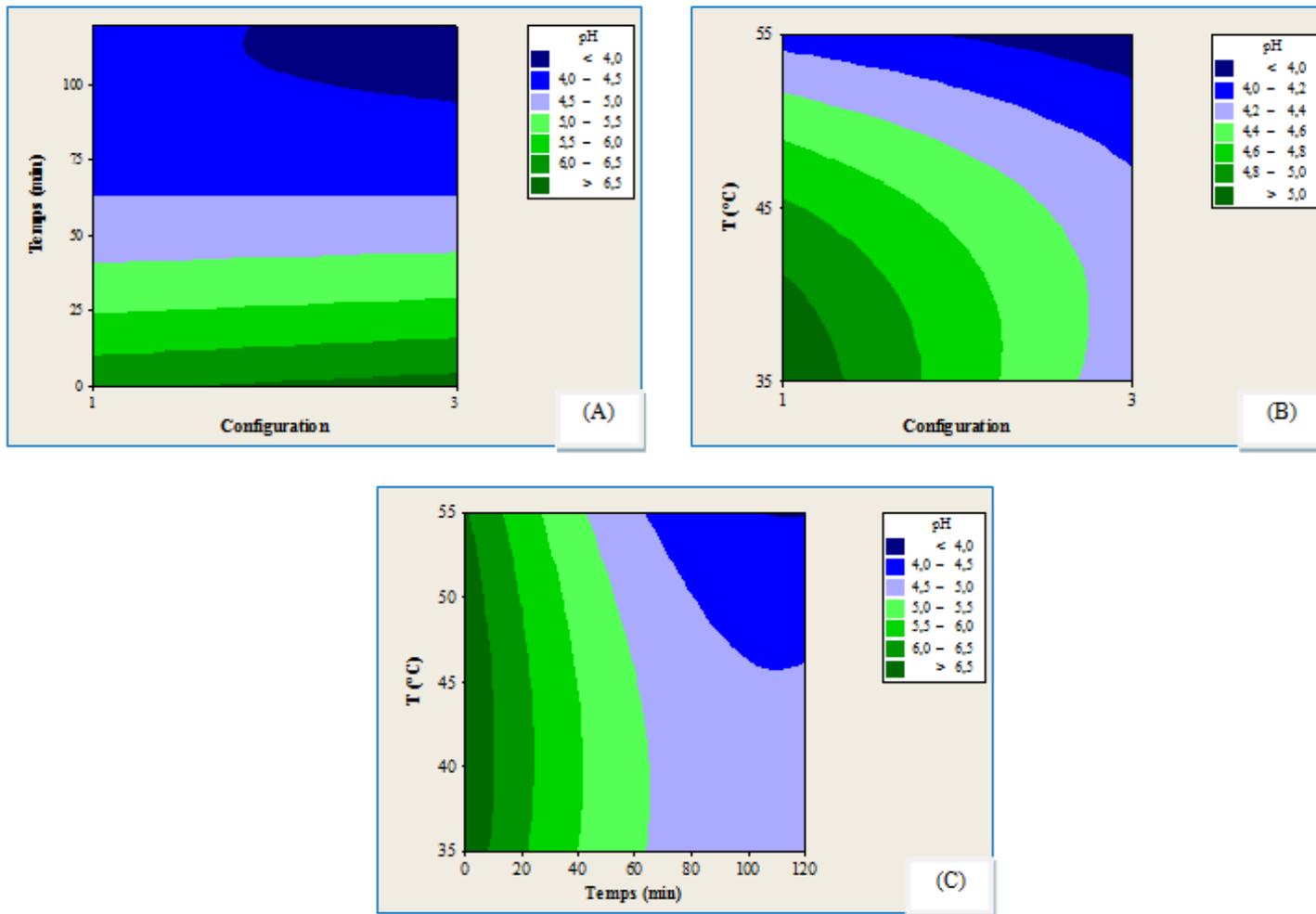


Figure 5.54 : Contours du pH en fonction des variables indépendantes pour les configurations #1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

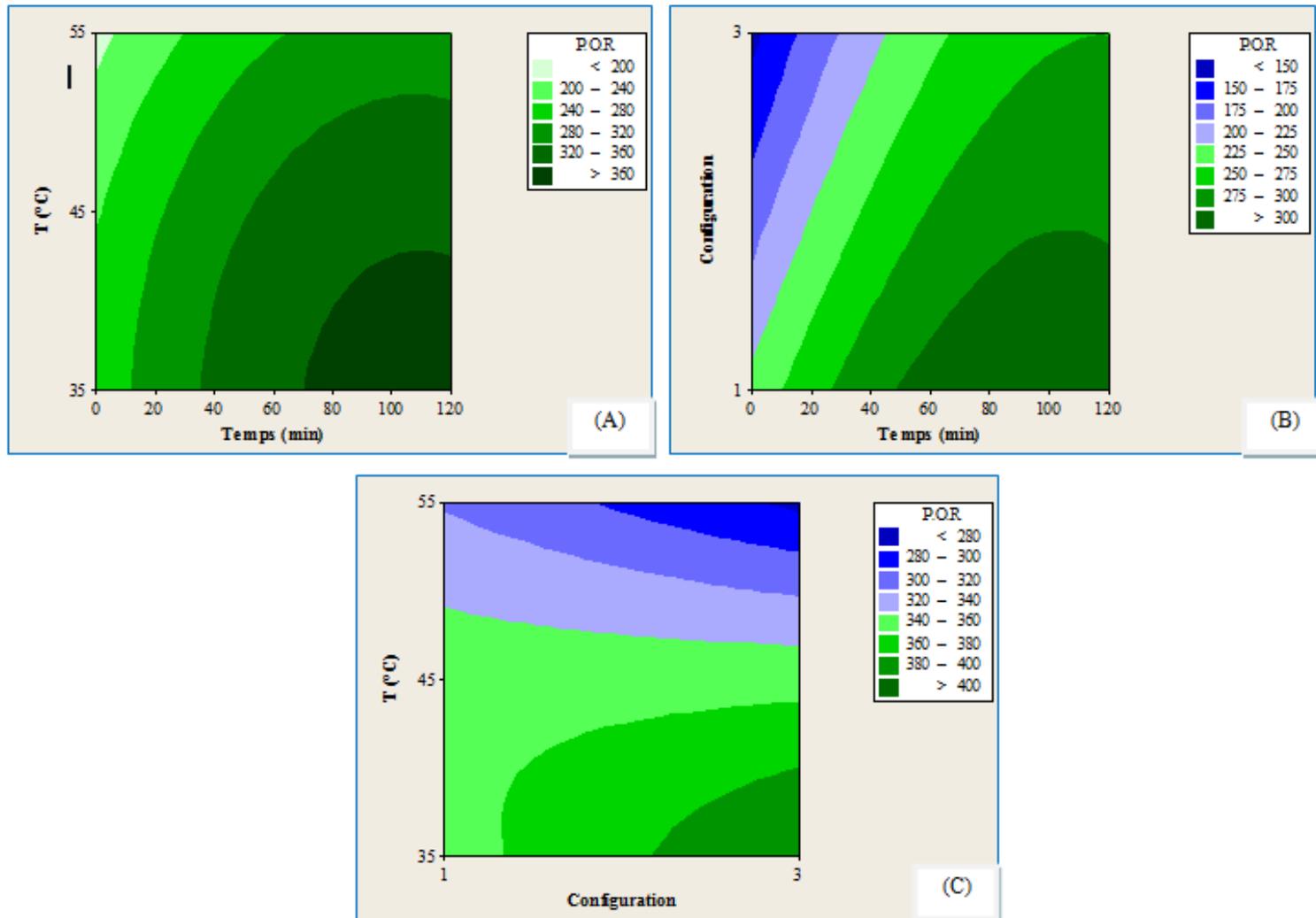


Figure 5.55 : Contours du P.O.R en fonction des variables indépendantes pour les configurations #1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

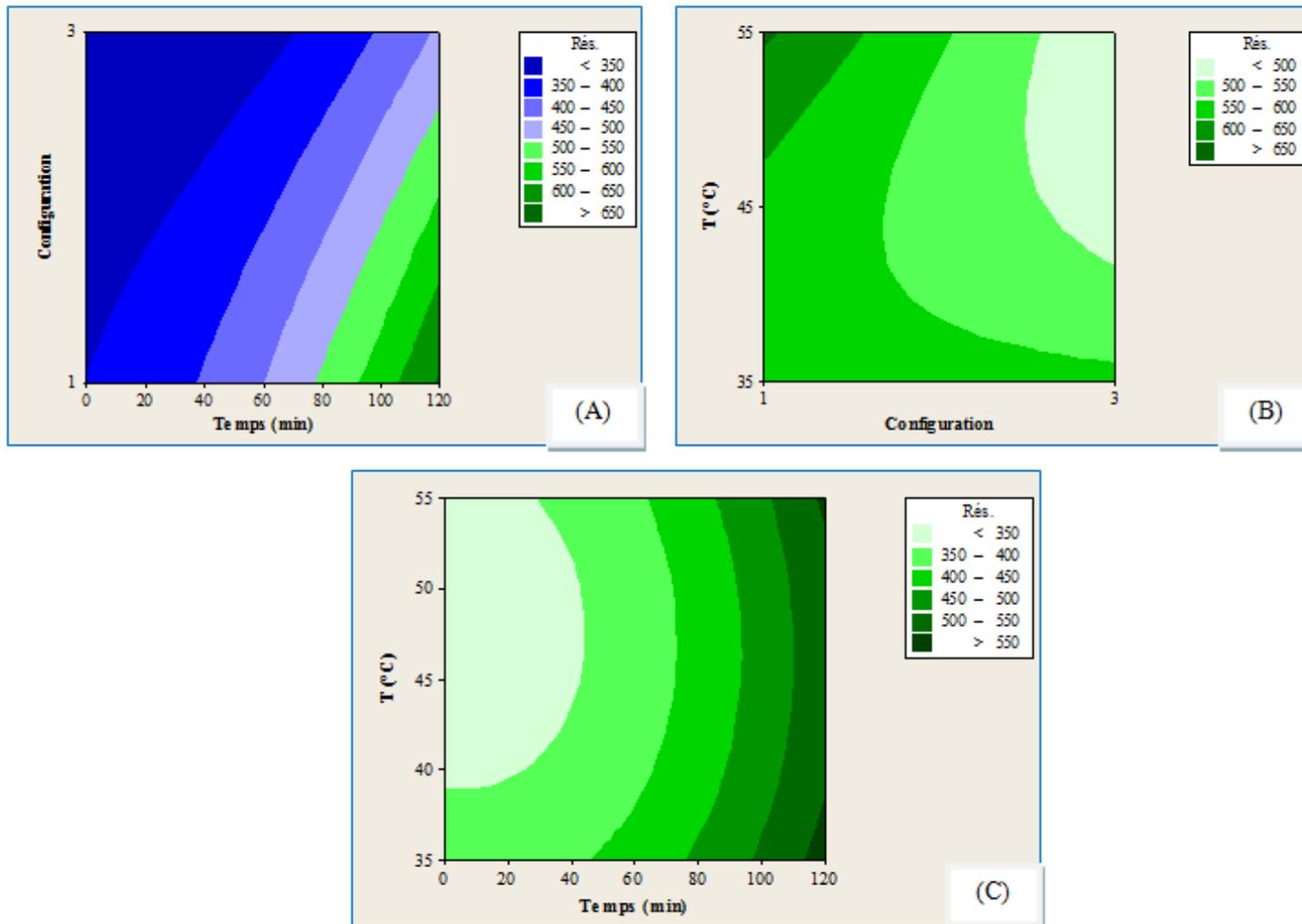


Figure 5.56 : Contours de RG en fonction des variables indépendantes pour les configurations #1 et #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température ($T > T_a$).

5.5.6. Contours graphiques des réponses pour la configuration #3, sous 150 mA à différents niveaux de température ($T \geq T_a$).

5.5.6. 1. Contours des parcelles du pH, de P.O.R et de R_G dans la configuration #3, sous 150 mA.

Les **Figures 5.57 A** et **5.57 B** indiquent que si une acidité et un potentiel d'oxydo-réduction élevés devaient être conjointement pris en compte, l'électroactivation doit être réalisée à une température élevée (55 °C), pendant un long temps de traitement (120 min). Cependant, si en plus du pH et du potentiel d'oxydo-réduction, la résistance électrique devrait être prise en compte, la température optimale s'établit à 47 °C, pour temps de traitement de 110 min (**Figure 5.57 C**).

En définitive, la méthode MRS de Minitab® a permis de répertorier les zones optimales des facteurs influençant les caractéristiques électro-chimiques du procédé d'électro-activation, mais également de déterminer de manière approximative, lorsque cela était possible, la valeur de certains des paramètres. Dans d'autres cas, il a été difficile de trouver une zone unique permettant d'obtenir une réponse optimale (**Figure 5.51 B** et **C**; **5.53**). C'est pourquoi la démarche d'optimisation va être appuyée par le tracé des diagrammes d'optimisation de Minitab®, qui calcule à la fois les conditions opératoires pour les paramètres, mais également les valeurs des réponses optimales de façon plus précise.

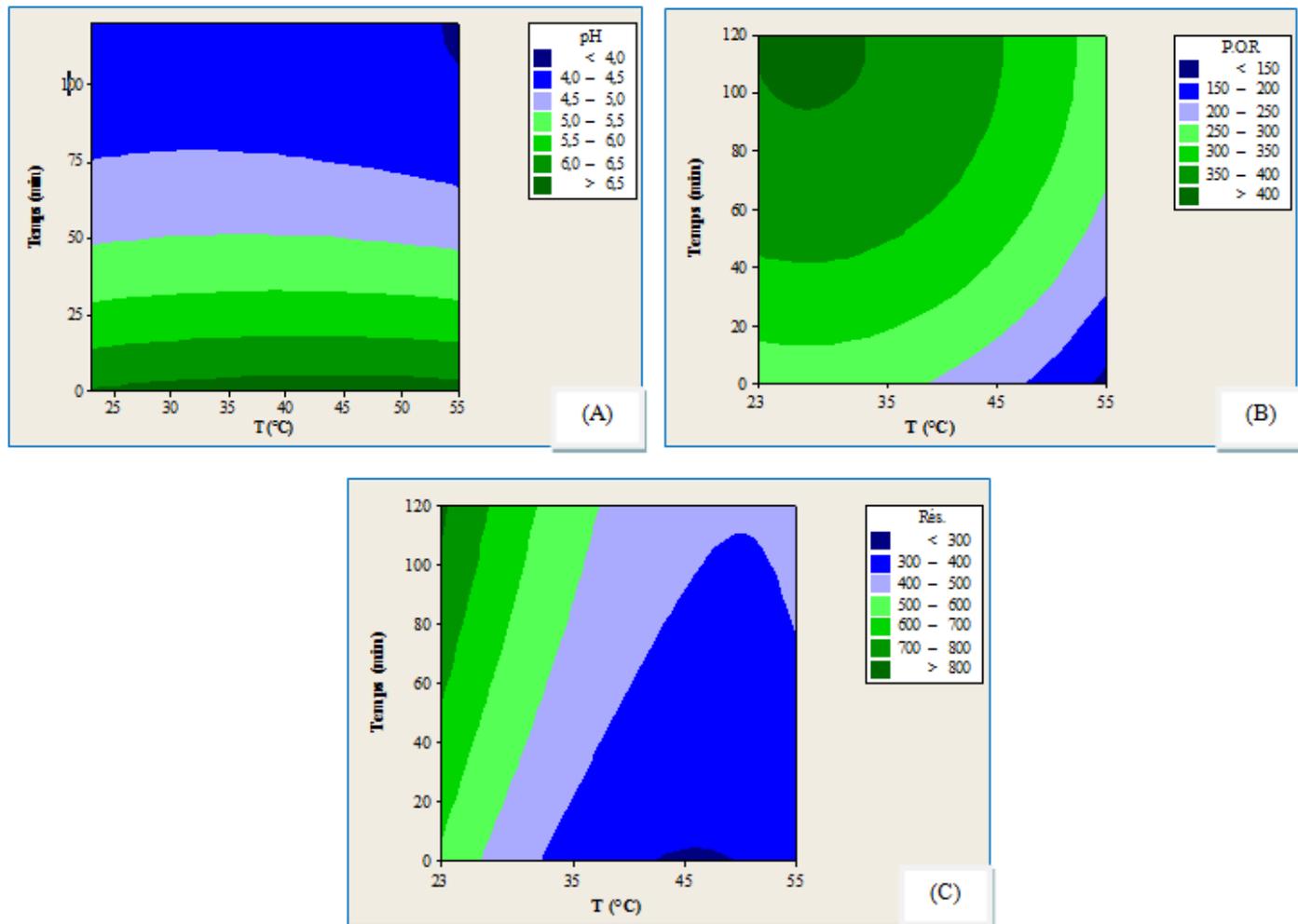


Figure 5.57 : Contours des paramètres électro-chimiques en fonction des variables indépendantes configuration #3, sous 150 mA à différents niveaux de température ($T \geq T_a$).

5.5.7. Combinaisons optimales et réponses prévues

Pour les trois analyses comparatives, la «pondération» et l'«importance» sont fixées respectivement à 1 et 10 pour les trois paramètres pH, P.O.R et R_G , puisque pour chaque étude comparative ces paramètres sont considérés comme ayant le même poids et le même niveau d'influence sur l'efficacité du procédé d'électroactivation.

5.5.7.1. Optimisation des réponses à la température ambiante ($T_a = 23^\circ\text{C}$), sous différents niveaux d'intensité.

Tableau 5.8 : Valeurs de paramètres d'entrée dans Minitab ® à la température.

	Objectif	Inférieur	Cible	Supérieur
pH	Minimum	4,8	4,8	7
P.O.R	Maximum	90	343	343
Résistance	Minimum	485	485	1500

Solution globale

Configuration = #3
Intensité = 0,1 A
Temps = 78 min

Réponses prévues

pH = 4,798 d = 1
P.O.R = 343,29 mV d = 1
Résistance = 646,27 Ω d = 0,84
Désirabilité composite = 0,94

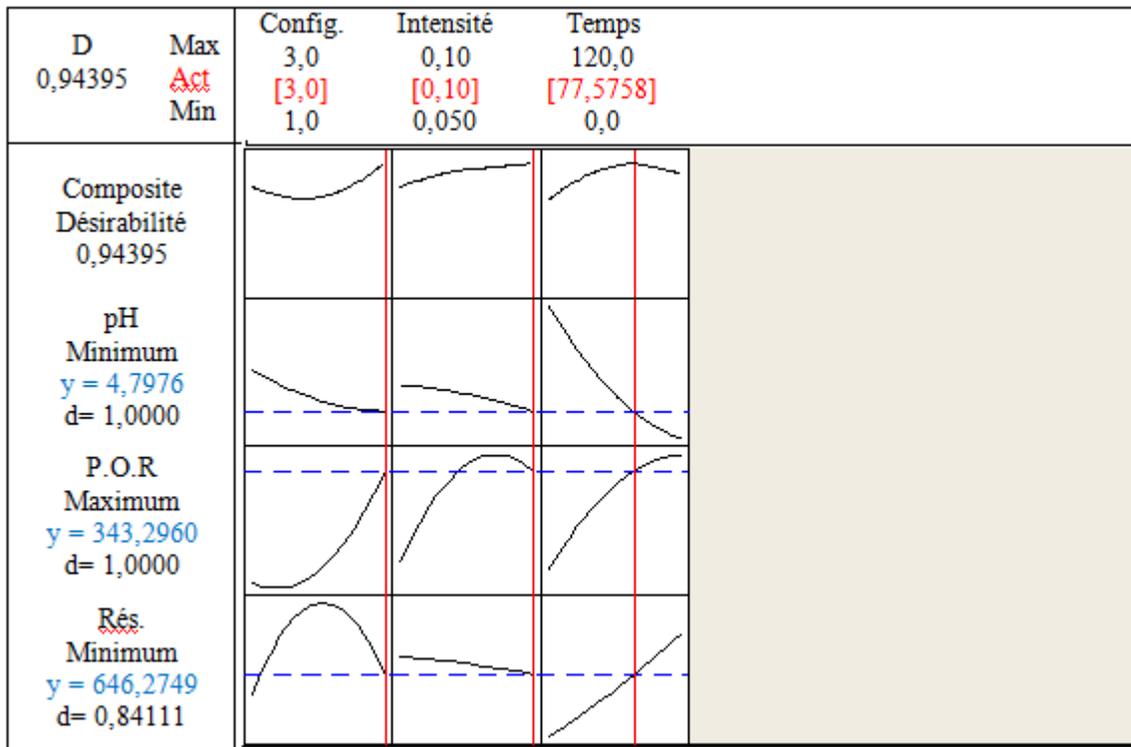


Figure 5.58 : Diagramme d'optimisation obtenu avec Minitab ®, à la température ambiante, sous différents niveaux d'intensité.

L'optimisation relative à l'étude comparative des configurations #1, #2 et #3, sous l'application respective des courants d'intensité 50, 70 et 100 mA, à température ambiante $T_a = 23^\circ\text{C}$, indique que l'électro-activation réalisée avec la configuration #3, pendant 77,5 min, sous l'application d'une intensité de courant de 100 mA, constitue les conditions opératoires qui optimisent le procédé : c'est-à-dire pH 4,8; P.O.R : 343,3mV; R_G : 646,3 Ω (**Figure. 5. 58**).

5.5.7.2. Optimisation des réponses par rapport aux configurations #1 et #3, à différents niveaux de température ($T > T_a$), sous 150 mA.

Tableau 5.9 : Valeurs des paramètres d'entrée dans Minitab ® configurations #1 et #3, à différents niveaux de température ($T > T_a$), sous 150 mA.

	Objectif	Inférieur	Cible	Supérieur
pH	Minimum	-	4	7
P.O.R	Maximum	380	398	-
Résistance	Minimum	-	250	1500

Solution globale

Configuration = #3
 Température = 35 °C
 Temps = 108 min

Réponses prévues

pH = 4,241 d = 0,92
 P.O.R = 398,26 mV d = 1
 Résistance = 530,64 Ω d = 0,77
 Désirabilité composite = 0,89

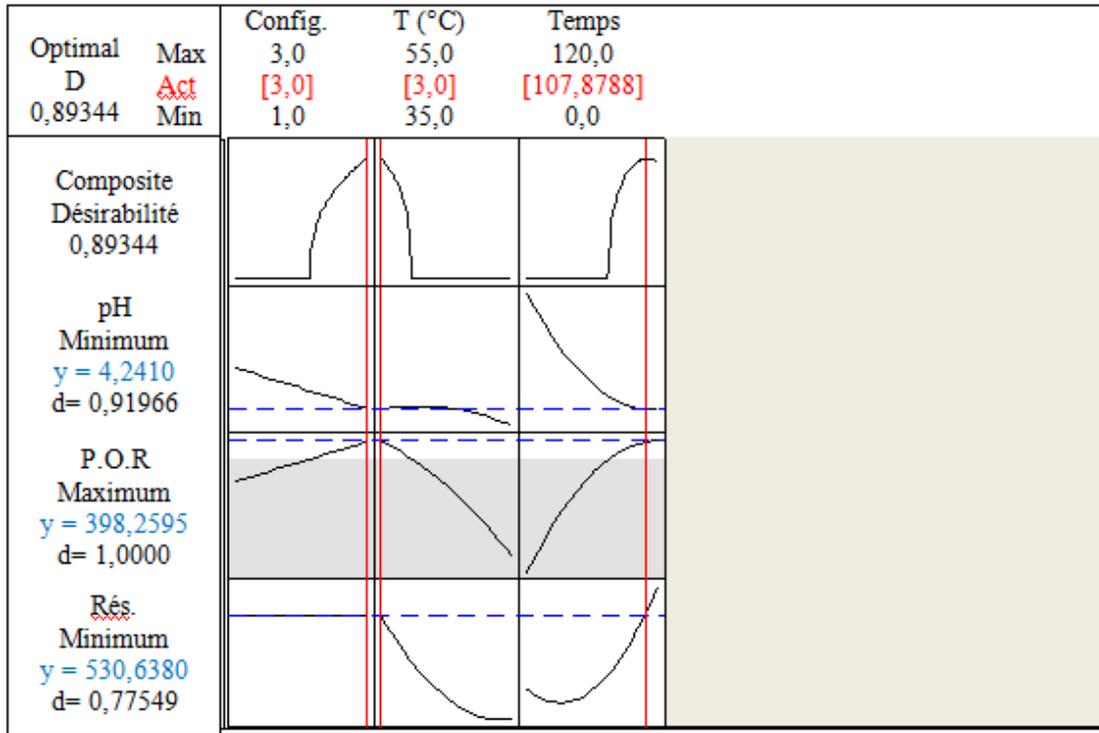


Figure 5.59 : Diagramme d'optimisation obtenu avec Minitab ® configurations #1 et #3 @ T > Ta, sous 150 mA.

L'optimisation portant sur l'étude comparative des configurations #1 et #3, sous l'application d'un courant d'intensité constant 150 mA, aux températures respectives 35, 45 et 55°C (T > Ta), indique qu'une durée de traitement de 108 min, avec la configuration #3, à la température 35 °C sont les conditions opératoires optimales du procédé d'électro-activation : pH 4,2; P.O.R : 398,26 mV; R_G : 530,6 Ω (**Figure 5. 59**).

5.5.7.3. Optimisation des réponses par rapport à la configuration #3, sous 150 mA à différents niveaux de température ($T \geq T_a$).

Tableau 5.10 : Diagramme d'optimisation avec Minitab ® la configuration #3, sous 150 mA à différents niveaux de température ($T \geq T_a$).

pH	Objectif	Inférieur	Cible	Supérieur
P.O.R	Minimum	-	4	7
Résistance	Maximum	90	343	-
pH	Minimum	-	485	1500

Solution globale

Température = 46,6 °C

Temps = 118 min

Réponses prévues

pH = 4,134 d = 0,95

P.O.R = 343,2 mV d = 1

Résistance = 410,4 Ω d = 1

Désirabilité composite = 0,98

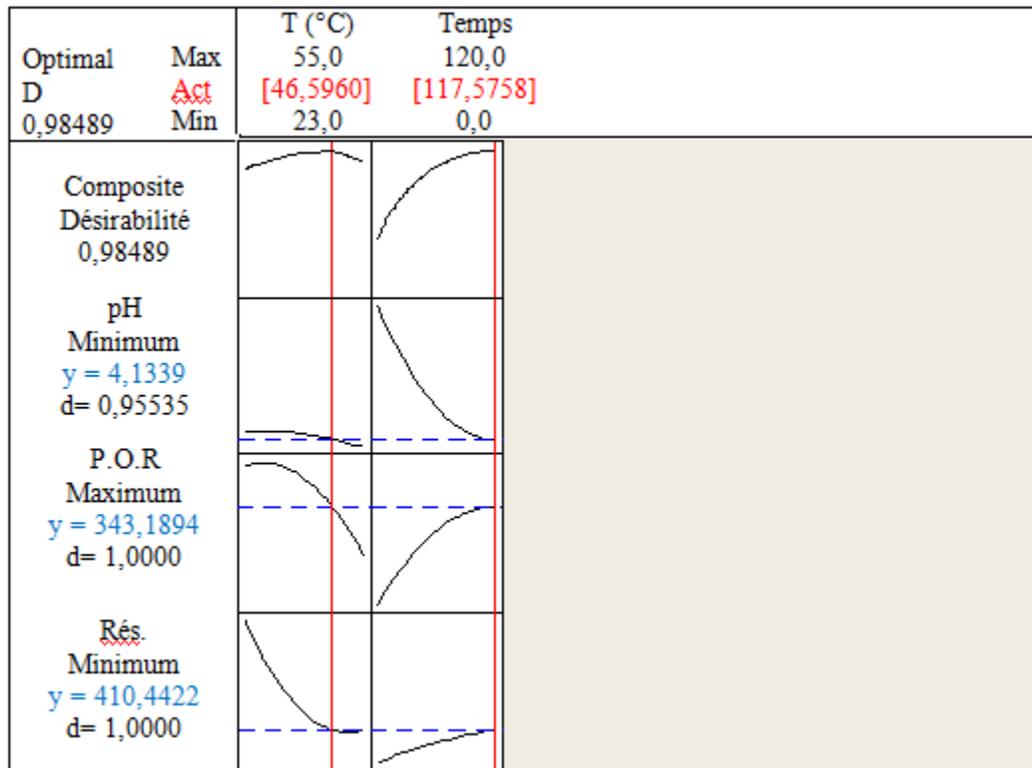


Figure 5.60 : Diagramme d'optimisation obtenu par Minitab® avec la configuration # 3 sous 150 mA.

L'optimisation effectuée relativement à la configuration #3, sous 150 mA aux différents niveaux de température 23, 35, 45 et 55°C ($T \geq T_a$) nous indique, c'est à la température 46,6 °C, pour un temps de traitement de 118 min, qui permet obtenir un résultat optimal : pH 4,1; P.O.R : 343,2 mV, R_G : 410,4 Ω (**Figure 5. 60**).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'efficacité à stabiliser une boisson d'eau d'érable grâce à la technique d'électro-activation par l'augmentation de son acidité et son potentiel d'oxydo-réduction, de même que l'amélioration de sa couleur et son degré Brix, à l'aide d'un réacteur dans trois configurations distinctes et dans différentes conditions opératoires (intensité du courant électrique et température) a été étudiée.

La mesure de la résistance électrique globale du réacteur au cours du traitement d'électro-activation a permis d'évaluer l'efficacité énergétique du système dans chacune des trois configurations du réacteur.

Il a été montré que la configuration, c'est-à-dire la disposition des membranes et la nature de l'électrolyte (NaCl ou Na₂CO₃) utilisé comme électrolyte, l'intensité du courant électrique et la température influençaient les paramètres électrochimiques de l'électro-activation.

Après 120 minutes d'électro-activation, à la température ambiante, il a été possible d'obtenir un produit de pH minimal 4,9, sous 100 mA, dans la configuration #3. A la température 55 °C, sous l'application d'un courant d'intensité 150 mA, le pH minimal était de 3,78, dans la configuration #1, alors que dans la configuration #3 était de 3,9, dans les mêmes conditions.

La température a une faible incidence sur la cinétique d'acidification du produit, en effet à température ambiante le pH final sous 150 mA était de 4,16, dans la configuration #3. Sous la même intensité, 150 mA, les pH finaux sont 4,99, 4,89 et 3,78 respectivement à 35, 45 et 55 °C dans la configuration #1; parallèlement dans la configuration #3 les pH finaux étaient de 4,12, 4,04 et 3,94 respectivement à 35, 45 et 55 °C.

C'est dans la configuration #3 que les vitesses d'acidification sont plus importantes à cause du faible niveau de colmatage de la membrane échangeuse d'ions du côté cathodique.

L'électro-activation a permis d'améliorer la stabilité biologique de la solution du produit électro-activé grâce à l'augmentation de son potentiel d'oxydo-réduction.

A la température ambiante, sous l'application d'un courant d'intensité de 100 mA, la résistance électrique globale du réacteur dans la configuration #1 était la plus faible, cela est principalement attribuable d'une part à la conductivité électrique plus élevée des ions CO_3^- par rapport aux ions Cl^- et à la perméabilité de la membrane échangeuse d'anion vis-à-vis des transporteurs de charges impliqués dans le transfert de courant électrique.

Bien que les configurations #2 et #3 du réacteur ne soient pas propices à un transfert normal des transporteurs de charges, la résistance électrique plus élevée de la configuration #2 par rapport à la configuration #3, serait due à la propension de cette dernière au colmatage, à cause de la présence des ions carbonate.

La résistance électrique la plus faible (266,76 Ω) est observée dans la configuration #3, à la température 45°C, sous 150 mA; la résistance électrique la plus élevée (1041,03 Ω) est enregistrée, dans les mêmes conditions avec la configuration #1. Cela s'explique par l'effet fluidisant et cinétique de la température sur la formation de dépôt sur la membrane échangeuse d'ions du côté cathodique.

Lors de l'électro-activation, il a été également observé un colmatage de la membrane échangeuse d'ions du côté anodique, notamment pour les configurations #1 et #2, où le Na_2CO_3 est utilisé comme électrolyte dans la cellule centrale. Le colmatage influence considérablement la résistance électrique du réacteur, ainsi lorsque le degré de colmatage augmente la résistance électrique du réacteur augmente de manière importante. Le degré de colmatage de la membrane est influencé par l'intensité du courant électrique appliqué et la température; lorsque ces deux facteurs augmentent, le degré de colmatage s'accroît.

L'utilisation de NaCl au lieu Na_2CO_3 comme électrolyte dans la cellule centrale du réacteur, dans la configuration #2 permet de bénéficier des avantages de la réduction du colmatage. Le colmatage est dû à un dépôt calcique à la surface de la membrane. En effet, les ions HCO_3^- ont tendance à former un ciment calcique, contrairement aux ions Cl^- qui ne sont pas impliqués dans la réaction de calcification. Toutefois, la forte

conductivité électrique des ions Cl^- par rapport aux ions CO_3^- et le mode de fonctionnement normal de la cellule centrale du réacteur (perméabilité ionique) dans la configuration #1, est responsable d'une résistance électrique plus élevée du réacteur dans la configuration #3.

Parmi les trois configurations, la résistance électrique globale du réacteur dans la configuration #3, à la température 45°C a tendance à diminuer pendant le processus d'électro-activation, indiquant un gain d'efficacité énergétique. En effet les ions CO_3^- ont tendance à favoriser la formation de dépôt calcique à intensité et température élevée, contrairement aux ions Cl^- .

La méthode d'optimisation MSR a permis d'identifier les meilleures conditions d'électro-activation du produit et de déterminer les réponses optimales (pH, P.O.R, R_G) du procédé d'électro-activation. En effet les résultats de l'optimisation indiquent que pour l'étude comparative des configurations #1, #2 et #3 à la température ambiante, c'est la configuration #3, sous l'intensité 100 mA, pendant 78 min qui permet obtenir un résultat optimal : pH 4,8; P.O.R : 343,3mV; R_G : 646,3 Ω ; pour l'étude comparative des configurations #1 et #3, l'électro-activation réalisée durant 108 min, avec la configuration #3, à 35°C , est celle qui optimise le mieux le procédé (pH 4,2; P.O.R : 398,26 mV; R_G : 530,6 Ω); enfin pour l'étude portant sur la configuration #3, sous 150 mA, c'est la température $46,6^\circ\text{C}$ pour un temps de traitement de 118 min, qui présente les meilleurs résultats : pH 4,1; P.O.R : 343,2 mV, R_G : 410,4 Ω .

L'optimisation a ainsi permis de déterminer les conditions opératoires permettant de stabiliser le produit tout en minimisant la consommation d'énergie électrique du réacteur.

Il a été également montré que le processus d'électro-activation ne provoque pas d'inversion du saccharose, cependant une légère augmentation de la transmittance de la solution est enregistrée, indiquant que la solution a tendance à s'éclaircir durant l'électro-activation.

La présente étude sur la technologie de l'électro-activation utilisée permettra de générer de nouvelles connaissances et de savoir-faire concernant la conservation et la transformation de l'eau de l'érable. Le traitement de l'eau d'érable par électro-activation dans le cadre de la production du sirop d'érable constitue une contribution au développement durable de l'industrie acéricole, puisque cette technique permettra de diversifier les activités et de rehausser les revenus des producteurs dans le secteur acéricole.

Cette technique pourra être exploitée avec succès par les industries acéricoles québécoises et canadiennes, car celle-ci est novatrice et permet de «rectifier» des eaux et des boissons d'érable dont les caractéristiques ne répondent plus aux critères physico-chimiques requis pour leur transformation. Elle permettra ainsi de rehausser les performances du secteur acéricole par l'amélioration de la qualité des produits de l'érable.

La connaissance suffisante du comportement du réacteur vis-à-vis des caractéristiques de du produit traité permettra de concevoir des systèmes d'électro-activation plus performants.

Afin de confirmer que l'approche proposée dans cette étude permet de contribuer à stabiliser le produit sur le plan microbiologique, une étude microbiologique sera intéressante à réaliser pour démontrer l'efficacité de la technique d'électro-activation à réduire la croissance de microorganismes.

BIBLIOGRAPHIE

1. Adrian J., Billaud C., Potus J., 2000. Les manifestations de la réaction de Maillard en nutrition et pathologie. *Médecine et Nutrition biochimie et biologie*, 36 (2), 69-89.
2. Aider M. et Gimenez-Vidal M., 2012a. Lactulose synthesis by electroisomerization of lactose: Effect of lactose concentration and electric current density. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 15, 38–49.
3. Aider M., 2012c. Production de protéines et fibres alimentaires par valorisation de tourteaux de canola cultivé au Québec. Projet N° 811335. http://www.mapaq.gouv.qc.ca/SiteCollectionDocuments/Recherche_Innovation/Grandescultures/811335.pdf.
4. Aider M., Gnatko E., Benali M., Kastyuchik G. P. A., 2012b. Electro-activated aqueous solutions: Theory and application in the food industry and biotechnology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 15, 38–49.
5. Allard G.B., 1974. Evaporation de la sève d'érable. 3^e Colloque du Génie Rural, Université Laval. Publication No 100-HPG-0274. Centre de Recherche, de Développement et de Transfert Technologique en Acériculture (ACER Inc.).
6. Ames J. M., 1988. The Maillard browning reaction: an update. *Chemical Industries*, 5, 558-561.
7. Arges G. C., Vijay R. et Pintauro N. P., 2010. Anion Exchange Membran Fuel Cells. *The Electrochemical Society Interface*, Summer 2010.
8. Audinos R., 1989. Fouling of Ion-Selective Membranes During Electrodialysis of Grape Must, *Journal of Membrane Science*, 41, 115–126.
9. Ayebah B., Hung Y. C. et Frank J. F., 2005. Enhancing the bactericidal effect of electrolyzed water on *Listeria monocytogenes* biofilms formed on stainless steel. *Journal of Food Protection*, 68, 1375–1380.
10. Ayebah B., Hung Y. C., Kim C. et Frank J. F., 2006. Efficacy of electrolyzed water in the inactivation of planktonic and biofilm *Listeria monocytogenes* in the presence of organic matter. *Journal of Food Protection*, 69, 2143–2150.
11. Bari M.L., Sabina Y., Isobe S., Uemura T. et Isshiki K., 2003. Effectiveness of electrolyzed acidic water in killing *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella*

- enteritidis and *Listeria monocytogenes* on the surfaces of tomatoes. *Journal of Food Protection*, 66, 542–548.
12. Baryshnikova L. M., Grishchenkov V. G., Arinbasarov M. U. et al., 2001. Biodegradation of Oil Products by Individual Degrading Strains and Their Associations in Liquid Media. *Applied Biochemistry and Microbiology*. Volume 37, Numéro 5, 463-468.
 13. Berezina N. P., Kononenko N. A., Dyomina O. A. et Gnusin N. P., 2008. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Science*, volume 139, issues 1–2, 3–28.
 14. Berezina N. P., Kononenko N. A., Dyomina O. A. et Gnusin N. P., 2008. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Science*, 139, 3-28.
 15. Bertrand A., Robitaille G., Nadeau P. et Boutin R., 1994. Effect of soil freezing and drought stress on abscisic acid content of sugar maple leaves. *Tree Physiology* 14(4), 413-425.
 16. Beuchat L. R., Farber J. M., Garrett E. H., Harris L. J., Parish M. E., Suslow T. V., et al., 2001. Standardization of a method to determine the efficacy of sanitizers in inactivating human pathogenic microorganisms on raw fruits and vegetables. *Journal of Food Protection*, 64(7), 1079–1084.
 17. Boucher A., 2003. L'amélioration des performances de mon évaporateur passe par la connaissance de son fonctionnement. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ), Direction Régionale des Laurentides.
 18. Bribiesca E. A., 2005. Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, mémoire de Maîtrise en Sciences et Technologie des Aliments, Université Laval, Canada,
 19. Chamoulaud G. et Bélanger D., 2005. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current–voltage curves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 179–187.

20. Chang J., Manem J. et Beaubien A., 1993. Membrane bioprocesses for the denitrification of drinking water supplies, *Journal of Membrane Science*, 80, 233–239.
21. Chapeskie D., 2005. La filtration de l'eau d'érable : Fiche technique. Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation et des Affaires Rurales, Ontario.
22. Chapotot A., Pourcelly G., Gavach C. et Lebon F., 1995. Electrotransport of proton and divalent cations through modified cation-exchange membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386 (25).
23. Cheng S., Logan B. E., 2007. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104, 1–3.
24. Costerton J. W., Ellis B., Lam K., Johnson F. et Khoury A. E., 1994. Mechanism of electrical enhancement of efficacy of antibiotics in killing biofilm bacteria. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 38, 2803–2809.
25. Damien A., 1992. Hydrogène par électrolyse H₂ de l'eau. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, volume. 6J6366, pp. 1-8
26. Davis C. P., Shirliff M. E., Trieff N. M., Hoskins S. L. et Warren M. M., 1994. Quantification, qualification, and microbial killing efficiencies of antimicrobial chlorinebased substances produced by iontophoresis. *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 38(12), 2768–2774.
27. Deas M. L. et Orlob G. T., 1999. Assessment of Alternatives for Flow and Water Quality Control in the Klamath River below Iron Gate Dam. University of California Davis Center for Environmental and Water Resources Engineering. Report No. 99-04. Report 236 pp.
28. Devilliers D. et Mahé E., 2003. Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels. *Actualité Chimique*, N°260, <http://www.lactualitechimique.org>
29. Donald B., 2007. L'emballage alimentaire en acériculture. Conférence journées acéricoles. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ), Direction régionale du Bas-Saint-Laurent.

30. Doyle M. et Rajendran G., 2003. Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons, Manchester U.K.
31. Drees K. P., Abbaszadegan M. et Maier R. M., 2003. Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage. *Water Research*, 37, 2291–2300.
32. Dumont J., 1994a. L'eau d'érable. Centre de recherche de développement et de transfert technologique en acériculture(ACER). Publication No : 300-NTR-1094.
33. Dumont J., 1994b. Caractéristiques chimiques et nutritives du sirop d'érable. Rapport final. Centre de Recherche et de Développement et de Transfert de technologie en Acériculture (ACER). Publication N° 300-FIN-0394.
34. Eco Ressources, 2010. Les retombées économiques de l'industrie acéricole au Québec et au Canada. Rapport final. Fédération des producteurs acéricoles du Québec (FPAQ).
35. Efendiev O. F. et Chizhikov V. I., 1977. Elektroobrabotka zhidkosti v pischevoi promyshlennosti, Electrical Treatment of Liquids in Food Industry. Moscow: Pischevaya Promyshlennost.
36. Eisenberg A. et Kim J. S., 1998. Introduction to Ionomers, New York: Wiley.
37. Fabrizio K. A., Sharma R. R., Demirci A. et Cutter C. N., 2002. Comparison of electrolyzed oxidizing water with various antimicrobial interventions to reduce *Salmonella* species on poultry. *Poultry Science*, 81, 1598–1605.
38. Fidaleo M. et Moresi M., 2006. Electrodialysis applications in the food industry. *Advances in Food and Nutrition Research*, 51, 265–360.
39. Gaétan L., 2000. L'emballage et la conservation du sirop d'érable en grands contenants. Conférence Journées acéricoles. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation (MAPAQ).
40. Gaskova D., Sigler K., Janderova B. et Plasek J., 1996. Effect of high-voltage electric pulses on yeast cells: factors influencing the killing efficiency. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 39, 195–202.
41. Godet C., Poulard A., Guillou S. et El Murr N., 1999. Mutage des vins blancs moelleux par l'application d'un courant d'électrolyse. *Revue des Enologues*, 93, 33–36.

42. Grahl T. et Markl H., 1996. Killing of microorganisms by pulsed electric fields. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 45, 148–157.
43. Granovskii M. G., Lavrov I. S. et Smirnov O. V., 1976. *Elektroobrabotka Zhidkosti (Electrical Treating of Fluids)*, Leningrad : Khimiya.
44. Grebenyuk V. D., 1976. *Electrodialysis*. Technika. Russie.
45. Grishchenkov V.G. et Arinbasarov M. U., 2001. Biodegradation of Oil Products by Individual Degrading Strains and Their Associations in Liquid Media *Applied Biochemistry and Microbiology*, 37, 463-468.
46. Guillou S. et El Murr N., 2002. Inactivation of *S. cerevisiae* in solution by low amperage electric treatment. *Journal of Applied Microbiology*, 92, 1–6.
47. Guillou S., Besnard V., El Murr N. et Federighi M., 2003. Viability of *Saccharomyces cerevisiae* cells exposed to low-amperage electrolysis as assessed by staining procedure and ATP content. *International Journal of Food Microbiology*, 88, 85–89.
48. Gupta B., Bûchi F. N., Staub M., et Grman D. et Scherer G., 1996. Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. II properties of copolymer membranes. *Journal of Polymer Science*, 34, 1873-1880.
49. Gupta B., Haas O., Günther G. et Scherer B., 1994. Proton exchange membranes by radiation grafting of styrene onto fep films. III. Structural investigation. *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 469-476.
50. Hanae B., 2008. *Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE*. Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles (ULB).
51. Heitner-Wirguin C., 1996. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *Journal Membrane. Science*, 120, 1-33.
52. Hietala S., Paronen M., Holmberg S., Näsman J., Juhanoja J., Karajalainen M., Serimaa R., Toivola M., Lehtinen T., Parovuori K., 1999. Phase separation and crystallinity in proton conducting membranes of styrene grafted and sulfonated polyvinylidene fluoride. *Journal of Polymer* 37, 1741-1753

53. [http:// www.agr.ca/misb/hort/siroerab.html](http://www.agr.ca/misb/hort/siroerab.html) : Agriculture et Agroalimentaire Canada.
54. [http:// www.mapaq.gouv.qc.ca/Fr/Productions/md/Publications/](http://www.mapaq.gouv.qc.ca/Fr/Productions/md/Publications/)
55. <http://douce-amere.com/reflexion/conserv-moins-peris.htm>. Durée d'entreposage des aliments moins périssables.
56. <http://erable.org/index.php/fr/> : site international de l'érable
57. <http://www.activadordeaguas.com.es/Tripticos/ActivadorFrances-pdfs>, Manuel technique.
58. http://www.canadamaplesyrup.ca/accueil_fr.asp?no=42881
59. <http://www.canadamaplesyrup.ca/down/24861.pdf>, Fiche : Introduction à la production du sirop d'érable du Québec.
60. <http://www.canadamaplesyrup.ca/down/24861.pdf>.
61. <http://www.citadelle-camp.coop/sirop-erable/A-propos-de-lerable/Processus-de-production.aspx>
62. <http://www.erabliere-lac-beauport.qc.ca/histoire.htm> : Histoire du temps des sucres au Québec.
<http://coeurdenfant.skynetblogs.be/archive/2006/04/06/transformation-de-l-eau-d-erable.html>.
63. <http://www.ilephysique.net/forum-sujet-226978.html>
64. <http://www.n-azot.ru> : Fiche de spécification
65. <http://www.ocene.fr/elevage-eau-hygiene/catalogue/traitement-bacteriologique/electroactivation/133-envirolyte-traitement-par-electroactivation.html>:Fiche technique
66. <http://www.omafra.gov.on.ca/french/crops/facts/05-032.htm>
67. <http://www.recif.be/article/Chimieeau.htm>Introduction
68. <http://www.solucalc.com/faq/geochimie-des-carbonates>
69. Huang R. Y. M. et Kanitz P. I. F., 1969. Permeation of gases through modified polymer films. I. Polyethylene–styrene graft copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, (13) - 669.
70. Izumi H., 1999. Electrolyzed water as a disinfectant for fresh-cut vegetables. *Journal of Food Protection*, 64, 536–539.

71. Joint Genome Institute, D.O.E (Department Of Energy). *Pseudomonas fluorescens*. <http://www.jgi.doe.gov>.
72. Karpenko-Jereba L. V. et Ninel B. P., 2009. Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data. *Desalination*, 245, 587–596.
73. Khoury A. E., Lam K., Ellis B. et Costerton J. W., 1992. Prevention and control of bacterial infections associated with medical devices. *American Society for Artificial Internal Organs*, 38, M174–M178.
74. Kim C., Hung Y. C. et Brackett R. E., 2000. Roles of oxidation–reduction potential in electrolyzed oxidizing and chemically modified water for the inactivation of food-related pathogens. *Journal of Food Protection*, 63, 19–24.
75. Ledl F. et Schleider E., 1990. New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body. *Angewandte Chemie*, 29, 565-594.
76. Lentos H. G, Underwood J. C. et Willit C. O. Solution IV,1960. Browning of sugar the effect of pH on volatile product of reducing sugars. *Food Research*, 25, 63-66.
77. Levie R., 1999. The electrolysis of water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476 (1), 92–93.
78. Liu W. K., Brown M. R. W. et Elliot T. S. J., 1997. Mechanisms of the bactericidal activity of low amperage electric current (DC). *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 39, 687–695.
79. Lovtsevich E. L. et Sergunina L. A., 1968. Disinfection of drinking water containing enteroviruses, by products of sodium chloride electrolysis. *Gig Sanit. Journal*, 33(9), 22-26.
80. Machiels D. et Istasse L., 2002. La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments. *Annales de Médecine Vétérinaire*, 146, 347-352.
81. Maillard H. R., 2003. Les arômes alimentaires. *Futura-Sciences.com* (<http://www.futura-sciences.com/>) p.47-52.
82. Mansell B. O. et Schroeder E. D., 1999. Biological denitrification in a continuous flow membrane reactor. *Water Ressource*, 33, 1845–1850.

83. Marais J. T. et Brozel V. S., 1999. Electro-chemically activated water in dental unit water lines. *British Dental Journal*, 187, 154–158.
84. Marais J. T. et Williams W. P., 2001. Antimicrobial effectiveness of electro-chemically activated water as an endodontic irrigation solution. *International Endodontic Journal*, 34, 237–243.
85. Marais J. T., 2000. Cleaning efficacy of a new root canal irrigation solution: a preliminary evaluation. *International Endodontic Journal*, 33, 320–325.
86. Middleton A. M., Chadwick M. V., Sanderson J. L. et Gaya H., 2000. Comparison of a solution of super-oxidized water (Sterilox) with glutaraldehyde for the disinfection of bronchoscopes, contaminated. *The Journal of Hospital Infection*, 45(4), 278–282.
87. Miller D., 1998. *Food Chemistry : A Laboratory Manual* John Wiley & Sons, Incorporated, 168 p
88. Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires Rurales, Ontario, <http://www.omafra.gov.on.ca/french/crops/facts/05-032.htm>.
89. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, 2011. Monographie de l'industrie acéricole du Québec, 2^{ème} Edition. <http://www.mapaq.gouv.qc.ca/Fr/Productions/md/Publications>.
90. Morita C., Sano K., Morimatsu S., Kiura H., Goto T., Kohno T. et al., 2000. Disinfection potential of electrolyzed solutions containing sodium chloride at low concentrations. *Journal of Virological Methods*, 85(1–2), 163–174.
91. Morselli M. et Whalen M.L., 1986. Amino acids increase in xylem sap of acer saccharium prior the bud break. *American Journal of Botany*, 73, 722-723.
92. Mozes N., Marchal F., Hermesse M. P., Van Haecht J. L., Reuliaux L., Leonard A. J. et al., 1987. Immobilization of microorganisms by adhesion: interplay of electrostatic and nonelectrostatic interactions. *Biotechnology and Bioengineering*, 30, 439–450.
93. Nabok M. V. et Plutahin G. A., 2009. Baking wheat bread using electro-activated aqueous solutions. *Communications of the Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia*.

94. Nagarale R. K., Gohil G. S., Shahi V. K., Trivedi G. S. et Rangarajan R., 2004. Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 162-171.
95. NASA Tech Briefs, 2003. Alternative electrochemical systems for ozonation of water.
96. Natalia P., Victor N., Bernard A. et Gérald P., 2001. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes - Current-voltage characteristics. *Journal of Membrane Science*, 189, 129-140.
97. Niitekchim, 1977. Ion-exchange membranes. Granulates. Powders, Catalogue, Russia.
98. Pastukhov V. I. et Morozov V. P., 2000. Raman scattering of light by the electroactivated water. *Optics and Spectroscopy*, 88(1), 35-37.
99. Petrushanko I. Y. et Lobyshev V. I., 2001. Nonequilibrium state of electrochemically activated water and its biological activity. *Biophysics*, 46(3), 389-401.
100. Podkolzin A. A., Dontsov V. I., Chernilevskii V. E., Megreladze A. G., Mrakaeva O. S. et Zhukova E. A., 2001. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 131(1), 53-55.
101. Pollard J. K. et Spronston T., 1954. Nitrogenous constituents of sap exuded from sapwood of *acer saccharum*. *Plant physiol.* 29, 360-364.
102. Prentice G., 1991. *Electrochemical engineering principles*. Englewood Cliffs, New Jersey, USA: Prentice-Hall International.
103. Ramya K. D. K. S, 2003. Direct methanol fuel cells: determination of fuel crossover in a polymer electrolyte membrane *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 542, 109-115
104. Rasolofo E. A., 2004. Etude des propriétés physico-chimiques des microorganismes adhérents dans les tubulures de collecte de l'eau d'érable et de leur biosurfactants. Thèse (M.Sc.), Université Laval,(85)107
105. Rautenbach R. et Albrecht R., 1989. *Membrane Processes*. John Wiley and Sons, Chichester.

106. Régie des marchés agricoles et alimentaires du Québec, 2006. Rapport de la Fédération des producteurs acéricoles du Québec.
107. Richard H., 1992. Connaissance de la nature des arômes. In : Les arômes alimentaires. H. Richard et J.-L. Multon (Ed.), Tec & Doc, Lavoisier, Paris, p 21-37.
108. Rogers J. V., Ducatte G. R., Choi Y. W. et Early P. C., 2006. A preliminary assessment of *Bacillus anthracis* spore inactivation using an electrochemically activated solution (ECASOLTM). *Letters in Applied Microbiology*, 43, 482–488.
109. Romanov M. et Zelentsov V. I., 2007. Use of Electrodialysis for the Production of Grape-Based Soft and Alcoholic Drinks. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 43 (4), 279–286.
110. Rossi-Fedele G., Dogramaci E. J., Steier L. et de Figueiredo J. A. P., 2011. Some factors influencing the stability of Sterilox, a super-oxidised water. *British Dental Journal*, 210 (E23).
111. Rozendal R. A, Sleutels T. H. J. A, Hamelers H. V. M et Buisman C. J. N., 2008. Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater. *Water Science and Technology*; 57,1757–1762.
112. Rozendal R. A., Hamelers H. V. M. et Buisman C. J. N., 2006a. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5206–5211.
113. Rozendal R. A., Hamelers H. V. M., Molenkamp R. J. et Buisman C. J. N., 2007. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research*, 41(9), 1984-1994
114. Schrenk M. J.; Villigam R. E., Torrence N. J., Brancato S. J. et Minteer S. D. 2002. Effects of mixture casting Nafion® with quaternary ammonium bromide salts on the ion – exchange capacity and mass transport in the membranes. *Journal of Membrane Science*, 205, 3-10.
115. Shaposhnik V. A. et Kesor K., 1997. An early history of electrodialysis with permselective membranes. *Journal of Membrane Science*, 136(1–2), 35–39.

116. Shimada K., Ito K. et Murai S., 2000. A comparison of the bactericidal effects and cytotoxic activity of three types of oxidizing water, prepared by electrolysis, as chemical dental plaque control agents. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 15(1), 49–53.
117. Shironosov V. G. et Shironosov E. V., 1999. Non-contact electrochemical water activation experiments. Collection of abstracts of the 2nd International Symposium 'Electrochemical activation in medicine, farming and industry', Moscow, VNIIMT AO NPO 'Screen', Part 1 (pp. 66–68).
118. Slade S., Campbell S. A. Ralph T. R. et Walsh F. C., 2002. Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes *Journal of The Electrochemical Society*, 149, AI556
119. Solovyeva A. M. et Dummer P. M. H., 2000. Cleaning effectiveness of root canal irrigation with electrochemically activated anolyte and catholyte solutions: a pilot study. *International Endodontic Journal*, 33, 494–504.
120. Stewart K. M., 2009. Physical Properties of Water. *Encyclopedia of Inland Waters* (pp. 148–154).
121. Stoner G. E., Cahen G. L., Sachyani M. et Gileadi E., 1982. The mechanism of low frequency a.c. electrochemical disinfection. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 9(3), 229–243.
122. Strathmann H., 2004. Ion-exchange membrane separation processes. *Membrane Science and Technology Series*, 9, 287-330.
123. Stuckel J. G. et Low N. H., 1996. The chemical composition of 80 pure maple syrup samples produced in North America, 29(3–4), 373–379.
124. Suzuki T., Itakura J., Watanabe M., Ohta M., Sato Y. et Yamata Y., 2002. Inactivation of staphylococcal Enterotoxin-A with an electrolyzed anodic solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 230–234.
125. Svetlozar V., Maria R.A. et João C. G., 2002. Integrated transport and reaction in an ion exchange membrane bioreactor. *Desalination*, 149, 205–210.
126. Tanaka H., Hirakata Y., Kaku M., Yoshida R., Takemura H. et Mizukane R. et al., 1996. Antimicrobial activity of superoxidized water. *Journal of Hospital Infection*, 34(1), 43–49.

127. Tanaka N., Fujisawa T., Daimon T., Fujiwara K., Yamamoto M. et Abe T., 1999. The cleaning and disinfecting of hemodialysis equipment using electrolyzed strong acid aqueous solution. *Artificial Organs*, 23(4), 303–309.
128. Tant R. M., Mauritz K. A. et Garth Wilkes L., 2012. *Ionomers : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer. p 16.
129. Thomson J. E., Cox N. A. et Bailey J. S., 1976. Chlorine acid, and heat treatment to eliminate Salmonella on broiler carcasses. *Poultry Science*, 55, 1513–1517.
130. Tokuda H. et Nakanishi K., 1995. Application of direct current to protect bioreactor against contamination. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 59(4), 753–755.
131. Tom Sleutels H. J. A., Hubertus V. M., Rozendal A. R. et Cees B. J.N., 2009. Ion transport resistance in Microbial Electrolysis Cells with anion and cation exchange membranes. *International journal of hydrogen energy*, 34, 3612 – 3620.
132. Toshikatsu S. et Yukio M. ,1979. Transport properties of cation exchange membranes with an electrode position layer of cationic polyelectrolytes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 17, 1199–1213.
133. Townsend, Carl W. et Naselow, Arthur B., 2008. Enhanced membrane-electrode interface. US Patent 5266421.
134. Vaillancourt C., Lajoie V. et Blanche M., 1932. L'industrie du sucre d'érable dans la province de Québec. Ministère de l'agriculture Québec.
135. Valerdi-Perez R. et Ibanez-Mengual J., 2001. Current-voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents. *Desalination*, 141, 23-37.
136. Van Volden O., 2000. Membranes d'électrodialyse- propriétés physico-chimiques des membranes monofonctionnelles constituant les membranes bipolaires, thèse de doctorat Université Libre de Bruxelles.
137. Varcoe J. R. et Slade R. C. T., 2004. Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature. *Fuel Cells*, 5, 187–200.

138. Varcoe J. R. et Slade R. C. T., 2005. Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells*, 5, 187–200.
139. Veld G. I. T., Driessen A. J. M. et Konings W. N., 1993. Bacterial solute transport proteins in their lipid environment. *FEMS Microbiology Reviews*, 12(4), 293–314.
140. Velizarov, S., 1999. Electric and magnetic fields in microbial biotechnology: possibilities, limitations, and perspectives. *Electro and Magnetobiology*, 18(2), 185–212.
141. Voilleau V., 1999. Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant. Application au lactosérum. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse.
142. Wiedmann M., Wielmeier D., Dinee S., Ralyeaa R. et Boor K. J., 2000. Molecular and phenotypic characterisation of *Pseudomonas* spp. isolated from milk. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 2085-2095.
143. Willit C. O., 1971. Maple syrup Producers manual, Agriculture Handbook, U.S.D.A. Agricultural Research Service, 10, 112p.
144. Wilson W. W., Wade M. M., Holman S. C. et Champlin F. R., 2001. Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements. *Journal of Microbiological Methods*, 43(3), 153–164.
145. Yahagi N., Kono M., Kitahara M., Ohmura A., Sumita O., Hashimoto T., et al., 2000. Effect of electrolyzed water on wound healing. *Artificial Organs*, 24(12), 984–987.
146. Yang Z., Li Y. et Slavik M. F., 1999. Antibacterial efficacy of electrochemically activated solution for poultry spraying and chilling. *Journal of Food Science*, 64(3), 469–472.
147. Zabolotsky V. I. et Nikonenko V. V., 1993. Effect of structural membrane in homogeneity on transport properties, *Journal of Membrane Science*, (79)181–198.
148. Zador S., 1958. The effect of sunlight and temperature on the redox potential of liquid media. *Journal of Clinical Pathology*, 11(4), 339–342.