

Table des matières

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Résumé | iii |
| Abstract..... | iv |
| Table des matières | v |
| Liste des tableaux | vii |
| Liste des figures..... | viii |
| Liste des abréviations | ix |
| Remerciements | xii |
| Avant-propos | xiv |
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1 : Revue de littérature..... | 4 |
| 1.1 La canneberge | 5 |
| 1.1.1 Informations générales | 5 |
| 1.1.2 La composition de la canneberge | 5 |
| 1.2 Le jus de canneberge..... | 10 |
| 1.2.1 La fabrication du jus de canneberge..... | 11 |
| 1.2.2 La composition du jus de canneberge | 11 |
| 1.2.3 Impacts de la consommation du jus de canneberge | 12 |
| 1.3 Les méthodes de désacidification des boissons acides | 14 |
| 1.3.1 La précipitation par les sels de calcium | 14 |
| 1.3.2 Les résines échangeuses d'ions | 15 |
| 1.3.3 L'électrodialyse..... | 16 |
| Chapitre 2 : But, hypothèse et objectifs..... | 26 |
| Chapitre 3 : Drastic Reduction in Energy Consumption and Improvement of Ecoefficiency of Cranberry Juice Deacidification by Electrodialysis with Bipolar Membranes at Semi-industrial Scale: Reuse of the Recovery Solution | 29 |
| Résumé..... | 30 |
| Abstract..... | 31 |
| 3.1 Introduction..... | 32 |
| 3.2 Material and methods..... | 33 |
| 3.2.1 Cranberry juice | 33 |
| 3.2.2 Electrodialysis cell | 33 |
| 3.2.3 Protocol | 34 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.4 Analyses | 35 |
| 3.3 Results and discussion | 40 |
| 3.3.1 pH and conductivity | 40 |
| 3.3.2 Titratable acidity | 42 |
| 3.3.3 Anthocyanin, PACs and total polyphenol contents..... | 42 |
| 3.3.4 Calcium, potassium, magnesium, chlorine, sodium and phosphorus concentrations..... | 43 |
| 3.3.5 Organic acids content..... | 51 |
| 3.3.6 Relative energy consumption | 54 |
| 3.3.7 Current efficiency..... | 55 |
| 3.3.8 Feedback on long-term deacidification protocol..... | 55 |
| 3.4 Conclusion | 56 |
| Chapitre 4 : Discussion générale, conclusion et perspectives | 58 |
| 4.1 Discussion générale et conclusion | 59 |
| 4.2 Perspectives | 60 |
| Bibliographie | 62 |

Liste des tableaux

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1 : Composition de la canneberge (adapté de Santé Canada 2015a) | 6 |
| Tableau 2 : Masse moléculaire et pKa des principaux acides organiques de la canneberge 10 | |
| Tableau 3 : Composition du jus de canneberge brut (adapté de Santé Canada 2015b)..... | 11 |
| Tableau 4 : Physicochemical characteristics of the three batches raw cranberry juices | 35 |
| Tableau 5 : Anthocyanin concentrations (mg/L) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as function of reuse and batch of juice | 47 |
| Tableau 6 : PACs concentrations (mg/L) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as a function of reuse and batch of juice..... | 48 |
| Tableau 7 : Total polyphenol concentrations (mg/L gallic acid equivalent) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as a function of reuse and batch of juice | 49 |
| Tableau 8 : Mineral ion concentrations (mg/L) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as a function of reuse and batch of juice | 50 |
| Tableau 9 : Relative energy consumption (Wh/g organic acid) according to the number of reuses of the recovery solution | 54 |
| Tableau 10 : Total average relative energy consumption (Wh/g organic acid) during four ED deacidification runs with and without reuse of the recovery solution..... | 54 |
| Tableau 11 : Current efficiency (%) calculated taking into account the organic acids only | 55 |

Liste des figures

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 : Structure de différents flavonoïdes (Côté et al. 2010) | 7 |
| Figure 2 : Structure des anthocyanes présents dans la canneberge (adapté de Hu 2003)..... | 7 |
| Figure 3 : Structure des proanthocyanidines ayant une liaison de type A (Feghali et al. 2012)..... | 9 |
| Figure 4 : Structure des principaux acides organiques de la canneberge : a) acide citrique, b) acide quinique, c) acide malique et d) acide succinique | 10 |
| Figure 5 : Schéma d'un électrodialyseur simple | 17 |
| Figure 6 : Schéma du fonctionnement d'une membrane bipolaire..... | 21 |
| Figure 7 : Configuration d'ÉDMB développée par Serre et al. (Serre et al. 2016b) pour la désacidification du jus de canneberge avec BP : membrane bipolaire, AEM : membrane échange d'anions, C1 : solution de récupération des acides organiques et C2 : électrolyte | 25 |
| Figure 8 : Electrodialysis stack, where red=cation-exchange membrane, blue=bipolar membrane, black=anion-exchange membrane, C1=organic acid recovery compartment and C2=electrode rinsing compartment | 36 |
| Figure 9 : Evolution of pH as a function of time in a) cranberry juice and b) organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution | 44 |
| Figure 10 : Evolution of conductivity as a function of time in a) cranberry juice and b) organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution | 45 |
| Figure 11 : Evolution of the titratable acidity as a function of time in a) cranberry juice and b) organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution | 46 |
| Figure 12 : Evolution of a) citric acid and b) malic acid as a function of time in cranberry juice according to the reuse or not of the organic acid recovery solution | 52 |
| Figure 13 : Evolution of a) citric acid and b) malic acid as a function of time in organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution | 53 |
| Figure 14 : Evolution of the average global resistance during 95 hours (5700 minutes) use of the EUR-6 semi-industrial ED cell | 57 |

Liste des abréviations

AAC : Agriculture et Agroalimentaire Canada

AFPSNs : aliments fonctionnels et produits de santé naturels

ANOVA : analyse de variance/ one way analysis of variance

APCQ : Association des producteurs de canneberge du Québec

CRSNG : Conseil de recherches en sciences naturelles et génie du Canada

EC/CE : efficacité de courant / current efficiency

ÉD/ED : électrodialyse / electro dialysis

ÉDMB/EDBM : électrodialyse avec membranes bipolaires / electro dialysis with bipolar membranes

FIA : analyse par injection en flux / flow injection analysis

HDL : lipoprotéines de haute densité / high density lipoproteins

HPLC : chromatographie liquide à haute performance / high pressure liquid chromatography

ICP-OES : spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif / inductively coupled plasma optical emission spectrometry

LDL : lipoprotéines de faible densité / low density lipoproteins

MAPAQ : Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec

MCVs : maladies cardiovasculaires

MÉAs/AEM : membranes échangeuses d'anions/anions exchange membrane

MBs /BP: membranes bipolaires/bipolar membranes

MÉCs : membranes échangeuses de cation

MFs : membranes de filtration

MÉIs : membranes échangeuses d'ions

MW : masse moléculaire / molecular weight

OA : acides organiques / organic acids

PACs : proanthocyanidines/proanthocyanidins

REC : consommation d'énergie relative / relative energy consumption

Rapport-Gratuit.com

The distance between your dreams and now is called work

Remerciements

Je ne pourrais commencer ce mémoire sans prendre un moment pour remercier les gens qui ont contribué à ce travail et les personnes que j'ai côtoyées au cours des deux dernières années, de même que souligner le soutien que j'ai eu, autant au point de vue professionnel que personnel.

Pour commencer, je voudrais adresser un remerciement tout particulier au Dr Laurent Bazinet. Je me considère comme étant extrêmement chanceuse d'avoir pu me joindre à son équipe pour la réalisation d'un projet et de l'avoir eu comme directeur de recherche. Un énorme merci pour votre disponibilité, votre écoute, vos commentaires et recommandations. Bref, merci pour l'excellent encadrement que j'ai reçu au cours des deux dernières années. Je suis très honorée que vous m'ayez accordé votre confiance pour mener à terme un projet de recherche et d'avoir eu l'opportunité de travailler avec vous.

Je tenais aussi à remercier Dr Sergey Mikhaylin, mon codirecteur de recherche, pour l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de l'analyse du cycle de vie, de même que pour les révisions de mon article scientifique.

J'adresse un remerciement à Jacinthe Thibodeau et à Véronique Perreault, professionnelles de recherche. Elles ont toujours été présentes pour moi lors de mon passage dans l'équipe, m'aidant dans la préparation de mes essais, me soutenant et rendant l'atmosphère de travail très agréable. Merci aussi à Véronique Richard et à Alain Brousseau pour les analyses qu'ils ont effectuées sur mes échantillons.

Je ne pourrais pas remercier les gens qui m'ont aidée lors de ma maîtrise sans avoir un mot tout particulier pour Élodie Serre. Merci Élodie pour ta présence, ton soutien, ta gentillesse, tes conseils et tout particulièrement, pour le temps que tu m'as accordé. J'ai été très chanceuse de te côtoyer et de bénéficier de ton expérience. Je ne sais pas si je suis capable d'exprimer comment ton aide m'a été précieuse. Merci pour tout.

De plus, je tenais à remercier Sabita et Camille qui ont été mes complices pendant deux ans ou le temps d'un été. Vous avez su rendre mon passage à la maîtrise des plus

agréables. Un grand merci aussi à toute l'équipe et à Sagar pour m'avoir accompagnée au cours des dernières années. Merci à tous mes ami(e)s, dont Thomas et Émilie pour leur écoute et leurs encouragements.

Pour terminer, je voudrais remercier mes proches dont Nathalie, Pierre, Denyse et plus particulièrement François, Jocelyn et Danièle, pour leurs encouragements et leur énorme soutien des derniers mois, mais aussi des dernières années.

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire de maîtrise s'intéressent à la mise à l'échelle semi-industrielle et à l'amélioration du procédé de désacidification du jus de canneberge par électrodialyse avec membranes bipolaires. Ils ont été réalisés dans le cadre de la Chaire de recherche industrielle du Conseil de recherches en sciences naturelles et génie du Canada (CRSNG) en procédés électromembranaires visant l'amélioration de l'efficacité des lignes de production bioalimentaires.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres dont le premier est une revue de littérature portant sur l'état actuel des connaissances sur la canneberge et sa composition, le jus de canneberge et l'impact de sa consommation et les méthodes de désacidification des boissons acides. Dans cette section, une attention toute particulière a été mise sur une des méthodes de désacidification présentées, soit l'électrodialyse.

Le second chapitre du mémoire présente l'hypothèse de recherche de même que les objectifs qui ont été développés dans le but de la tester.

Le chapitre trois, intitulé « Drastic Reduction in Energy Consumption and Improvement of Ecoefficiency of Cranberry Juice Deacidification by Electrodialysis with Bipolar Membranes at Semi-industrial Scale: Reuse of the Recovery Solution » regroupe les principaux résultats obtenus au cours des travaux et est rédigé sous la forme d'un article scientifique en anglais. Cet article met l'emphase particulièrement sur les résultats entourant la réutilisation de la solution de récupération des acides organiques et a été publié dans le volume 555 du *Journal of Membrane Science*. Les auteurs de cet article sont Mélanie Faucher, Élodie Serre, Marie-Ève Langevin, Sergey Mikhaylin, Florence Lutin et Laurent Bazinet. Mélanie Faucher est l'auteure principale de cet article, de même que du mémoire de maîtrise. Elle a réalisé les essais, analysé les échantillons, fait les analyses statistiques et interprété les résultats. Élodie Serre a participé à la réalisation d'une grande partie des essais en laboratoire et a aidé à la préparation des échantillons pour analyse. Marie-Ève Langevin, Sergey Mikhaylin et Florence Lutin ont révisé et corrigé l'article, de

même que Laurent Bazinet qui a aussi supervisé l'ensemble des travaux, de l'élaboration des protocoles jusqu'à l'interprétation des résultats.

Enfin, le dernier chapitre du mémoire présente la conclusion de ce projet et ses perspectives.

Introduction

Au cours des dernières années, les différents acteurs de l'industrie agroalimentaire constatent que pour les consommateurs, la prise alimentaire n'est plus seulement dictée par la nécessité de répondre aux besoins énergétiques du métabolisme et de fournir des nutriments. Elle doit aussi apporter des bénéfices pour la santé humaine, dont la prévention de maladies liées à la nutrition et l'amélioration du bien-être physique et mental (Siró *et al.* 2008). Dans ce contexte, le marché des aliments fonctionnels se développe et ces produits gagnent en popularité. Les aliments fonctionnels sont des aliments (forme conventionnelle) qui, lorsque consommés sur une base quotidienne, peuvent procurer des bienfaits physiologiques démontrés et/ou réduire le risque de certaines maladies chroniques, et ce, au-delà de leurs fonctions nutritionnelles de base (AAC 2013). Au niveau mondial, le marché des aliments fonctionnels et des produits de santé naturels (AFPSNs) croît à un taux annuel compris entre 8 et 14 %, ce qui lui permettra certainement de dépasser la croissance du marché des aliments transformés conventionnels (Nutrition Business Journal 2013). Au Canada, les ventes d'AFPSNs ont progressé de 9 % entre 2012 et 2013 et ont permis en 2011 d'enregistrer des revenus de 11,3 milliards de dollars et des exportations de 1,7 milliards de dollars (AAC 2013).

Un aliment fonctionnel qui récemment a retenu l'attention, notamment au Québec où son industrie s'est développée considérablement au cours des dernières années, est la canneberge. Cette industrie a d'ailleurs engendré des retombées économiques de 121 millions de dollars en 2016 (APCQ 2016). En effet, la consommation, entre autres sous forme de jus, de ce petit fruit riche en polyphénols a de nombreux effets positifs sur la santé (Vasileiou *et al.* 2013). Par exemple, certains composés phénoliques préviennent l'adhésion d'*Escherichia coli* et d'*Helicobacter pylori* aux épithéliums des parois urinaire et gastrique. Ainsi, le jus de canneberge joue un rôle préventif contre leur infection (Gu *et al.* 2004; Burger *et al.* 2002; Howell *et al.* 2005; Howell *et al.* 2010).

Toutefois, le jus de canneberge a une forte acidité et un pH très faible, ce qui peut constituer un frein à sa consommation. De plus, la consommation à long terme du jus peut entraîner potentiellement des effets secondaires (diarrhée, vomissement, saignement,

etc.) dus à une inflammation au niveau de l'intestin (Wing *et al.* 2008; McMurdo *et al.* 2005). La désacidification du jus de canneberge par électrodialyse avec membranes bipolaires (ÉDMB) est prometteuse pour limiter ces désagréments. En effet, cette technique de séparation électromembranaire, qui entraîne la migration des ions selon leur charge sous l'influence d'un courant électrique, permet de produire un jus désacidifié avec des propriétés organoleptiques améliorées et dont les effets secondaires sont potentiellement réduits grâce à une diminution de l'inflammation des cellules intestinales (Serre *et al.* 2016a). Plusieurs configurations d'ÉDMB pour la désacidification du jus de canneberge ont été développées et testées à l'échelle laboratoire (Serre *et al.* 2016b; Rozoy *et al.* 2015), mais seule celle développée par Serre *et al.* (Serre *et al.* 2016b) a permis d'atteindre un taux de désacidification de 80 % en six heures. De plus, l'agencement des membranes utilisées permet la création d'un compartiment où les acides organiques sont purifiés et peuvent être éventuellement récupérés pour leur utilisation dans d'autres applications industrielles, notamment comme agents de conservation. Ceci permet la valorisation des coproduits générés par le procédé, limitant ainsi les déchets engendrés. L'électrodialyse (ÉD) a aussi l'avantage d'être une technologie respectueuse de l'environnement. Elle utilise comme force motrice l'électricité qui, du moins au Québec, est une énergie verte et ne requiert pas de solvant. Ainsi, la production de jus de canneberge désacidifié par électrodialyse avec membranes bipolaires a de nombreux avantages autant pour l'amélioration des caractéristiques du produit que pour le côté environnemental de la technologie.

Jusqu'à présent, les essais de désacidification du jus de canneberge par ÉDMB réalisés avec la configuration développée par Serre *et al.* (Serre *et al.* 2016b) ont été effectués à l'échelle laboratoire et en utilisant une nouvelle solution de récupération des acides organiques d'un essai à l'autre. Ainsi, aucune information n'est disponible sur le procédé à plus grande échelle, ce qui peut être problématique dans le processus de développement de cette nouvelle technologie avec, comme optique, d'industrialiser le jus de canneberge désacidifié. De plus, pour rendre le procédé plus attrayant pour des industriels, une piste d'amélioration serait de réutiliser la même solution de récupération d'un essai de désacidification à l'autre. Une telle pratique aurait potentiellement plusieurs

avantages dont l'obtention d'une solution enrichie en acides organiques, ce qui la rendrait plus facilement utilisable, et la réduction des impacts environnementaux du procédé.

Dans ce contexte, le but de ce projet est de tester le procédé de désacidification du jus de canneberge par ÉDMB à plus grande échelle, tout en essayant d'augmenter son efficacité. Ainsi, les objectifs généraux sont de réaliser des essais de désacidification sur une cellule semi-industrielle d'ÉDMB pour évaluer les paramètres électrodialytiques et la faisabilité du procédé à long terme en plus d'améliorer le procédé par la réutilisation de la solution de récupération des acides organiques.

Chapitre 1 : Revue de littérature

1.1 La canneberge

1.1.1 Informations générales

Il existe plusieurs cultivars de canneberge, dont *Vaccinium macrocarpon*, la « grande canneberge » originaire d'Amérique du Nord. Il s'agit d'une petite plante ligneuse et rampante de la famille *Ericaceae* dont la hauteur varie entre cinq et vingt centimètres et dont l'étalement au sol peut aller jusqu'à deux mètres (Česonienė & Daubaras 2016). Elle entre en floraison de la mi-juin jusqu'au début du mois de juillet. Chaque tige peut porter entre deux et sept fleurs rose pâle qui deviendront des baies. Les fruits, dont la forme et la couleur rouge varient en fonction des cultivars, atteignent leur maturité et peuvent être récoltés à partir de la fin du mois de septembre jusqu'au mois d'octobre (Česonienė & Daubaras 2016).

Plusieurs conditions doivent être réunies pour permettre la culture de la canneberge. En effet, elle croît dans des sols sablonneux et acides et nécessite une grande disponibilité en eau et des périodes où les températures sont froides (Česonienė & Daubaras 2016). Plusieurs de ces conditions se retrouvent au Québec, ce qui fait en sorte que cette industrie y est particulièrement florissante. En effet, au cours des dernières années, la production de la canneberge a considérablement augmenté; la superficie totale de culture est passée de 1652 à environ 4186 hectares entre 2006 et 2016 (APCQ 2016). Ainsi, le Québec a pu se hisser au premier rang mondial pour la production de canneberge biologique et au troisième pour la canneberge conventionnelle (MAPAQ 2010).

1.1.2 La composition de la canneberge

La composition de la canneberge est présentée au Tableau 1. Elle peut toutefois varier en fonction des cultivars de *Vaccinium macrocarpon* et du moment où les fruits sont récoltés (Česonienė & Daubaras 2016).

En plus des composés nutritionnels de base, la canneberge a une teneur élevée en composés phénoliques qui peut atteindre 500-709 mg/100 g de canneberge. Parmi les composés phénoliques, on trouve les flavonoïdes, métabolites secondaires des plantes, qui sont distribués en plusieurs classes : les flavones, les flavanols, les flavanones, les

isoflavones, les proanthocyanidines (PACs) et les anthocyanes (Scalbert *et al.* 2005). Malgré leur arrangement varié, ces molécules ont en commun une structure de base composée de deux cycles aromatiques (A et B) qui sont liés par trois carbones formant une liaison phénol avec de l'oxygène (Figure 1) (Côté *et al.* 2010). Parmi les flavonoïdes retrouvés dans la canneberge, les anthocyanes et les PACs ont particulièrement retenu l'attention en raison de leurs potentiels effets positifs sur la santé humaine. De plus, la canneberge a une teneur élevée en acides organiques qui lui confère certaines particularités.

Tableau 1 : Composition de la canneberge (adapté de Santé Canada 2015a)

| Composant | Teneur (%) |
|----------------|------------|
| Eau | 87,13 |
| Cendres | 0,15 |
| Protéines | 0,39 |
| Lipides totaux | 0,13 |
| Glucides | 12,20 |
| Fibres totales | 4,6 |
| Potassium | 0,085 |
| Vitamine c | 0,0133 |

1.1.2.1 Les anthocyanes

Les anthocyanes sont présents dans les feuilles, les pétales et dans de nombreux petits fruits, particulièrement dans ceux ayant une coloration bleue, rouge ou violette. Leur profil varie toutefois grandement en fonction du type de fruit (Côté *et al.* 2010; Blumberg *et al.* 2013). La structure de ces molécules résulte de la liaison entre un composé anthocyanine et une fraction glucidique. La glycolysation a généralement lieu sur le carbone C3 du cycle central du composé anthocyanine. La fraction glucidique peut être du glucose, du galactose, de l'arabinose. La canneberge a la particularité de présenter les six composés anthocyanines les plus communément retrouvés : la cyanidine, la delphinidine, la malvidine, la perlagonidine, la peonidine et la petunidine (Figure 2) (Watson 2013).

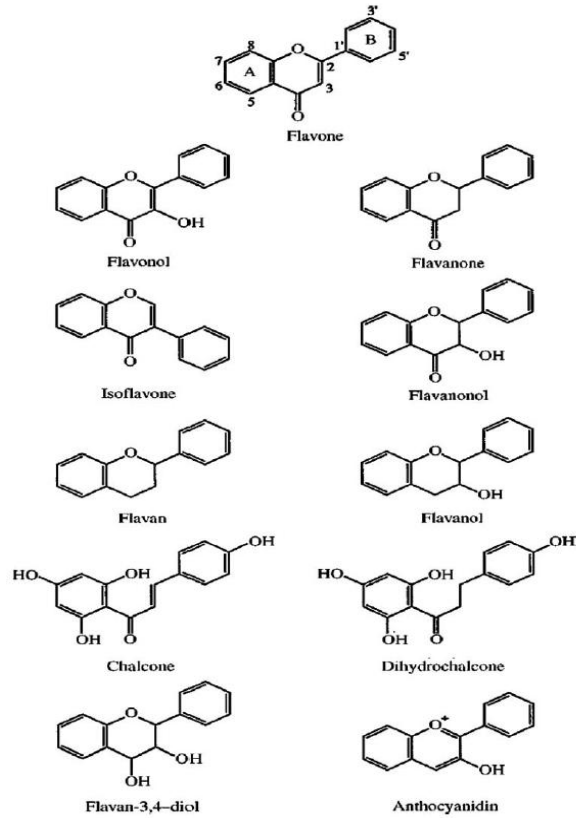
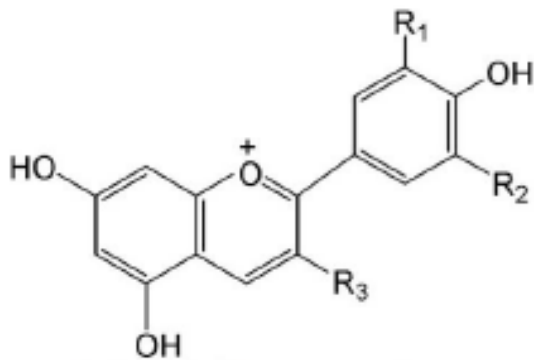


Figure 1 : Structure de différents flavonoïdes (Côté *et al.* 2010)



| Composé | R ₁ | R ₂ |
|---------------|----------------|----------------|
| anthocyanine | | |
| Cyanidine | H | OH |
| Delphinidine | OH | OH |
| Malvidine | OMe | OMe |
| Pelargonidine | H | H |
| Peonidine | H | OMe |
| Petunidine | OH | OMe |

R₃ : glucose, galactose, arabinose

Figure 2 : Structure des anthocyanes présents dans la canneberge (adapté de Hu 2003)

La teneur en anthocynes varie entre 13,6 et 171 mg/100 g de canneberge (Pappas *et al.* 2009) et la concentration dans les fruits peut être sujette à des variations selon les conditions de culture, les cultivars et la taille des fruits (Côté *et al.* 2010; Vvedenskaya *et al.* 2004; Celik *et al.* 2008; Brown *et al.* 2012). La canneberge a des teneurs élevées en cyanidine-3-galactoside, cyanidine-3-arabinoside, peonidine-3-arabinoside et peonidine-3-galactoside (Hu 2003). Les autres anthocyanes sont présents à des concentrations plus faibles (Watson 2013). La couleur rouge de la canneberge est due à la présence des anthocyanes.

1.1.2.2 Les proanthocyanidines

Les PACs sont communément retrouvés dans le règne végétal où ils sont des métabolites secondaires. Ils contribuent notamment aux mécanismes de défense de la plante (Česonienė & Daubaras 2016). Ces molécules sont des oligomères ou des polymères de flavan-3-ols, généralement formés de 2 à 50 sous-unités de catéchine, d'épicatéchine, d'épigallocatechine, d'épigallocatechine gallate (Feghali *et al.* 2012). Les unités monomériques sont majoritairement reliées par une liaison entre C4-C8, mais le lien peut aussi se présenter entre C4-C6 pour former la liaison de type B (Gu *et al.* 2004). Ce type de liaison est retrouvé dans quelques denrées alimentaires, dont la pomme, le raisin, le thé vert et le chocolat noir (Howell *et al.* 2005). Il peut arriver que les monomères soient doublement liés par un lien éther supplémentaire entre C2-O7, qui est nommé liaison de type A (Figure 3). Seuls quelques aliments, dont la canneberge, ont la particularité d'avoir des PACs qui ont cette liaison (Blumberg *et al.* 2013).

La canneberge a des teneurs élevées en PACs qui peuvent atteindre 419 ± 75 mg/100 g de canneberge, où les polymères et oligomères de 4-6 et de 7-10 sous-unités sont retrouvés en quantités importantes (234 ± 49 mg, 70 ± 13 mg et 63 ± 15 mg pour 100 g de canneberge respectivement). Les teneurs en monomères, en dimères et en trimères sont toutefois plus faibles (Blumberg *et al.* 2013).

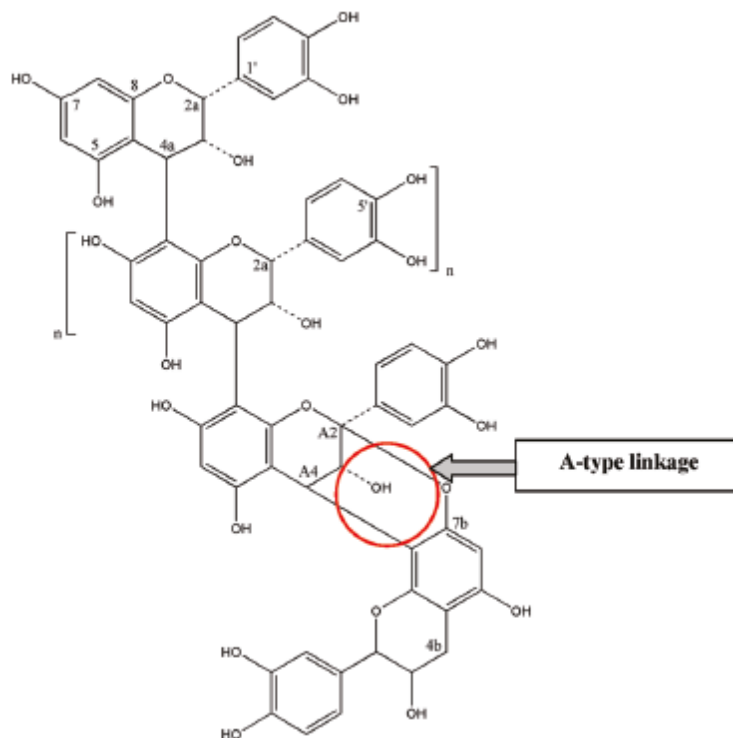


Figure 3 : Structure des proanthocyanidines ayant une liaison de type A (Feghali *et al.* 2012)

1.1.2.3 Les acides organiques

Les acides organiques retrouvés dans la canneberge sont majoritairement les acides citrique, malique, quinique et succinique. Ils sont responsables en partie de l'acidité du produit (Bazinet *et al.* 2012). Leur structure et leurs propriétés physico-chimiques sont présentées à la Figure 4 et au Tableau 2.

Les acides organiques présents dans la canneberge sont des acides faibles possédant un ou plusieurs groupements carboxyliques. Les acides faibles sont des acides qui ne se dissocient que partiellement dans le solvant et qui sont caractérisés par une constante d'acidité. En fonction du ou des pKa de l'acide, le pH du milieu influence les fractions ioniques présentes. Par exemple, dans le cas d'un triacide, la répartition des espèces ioniques en solution sera la suivante :

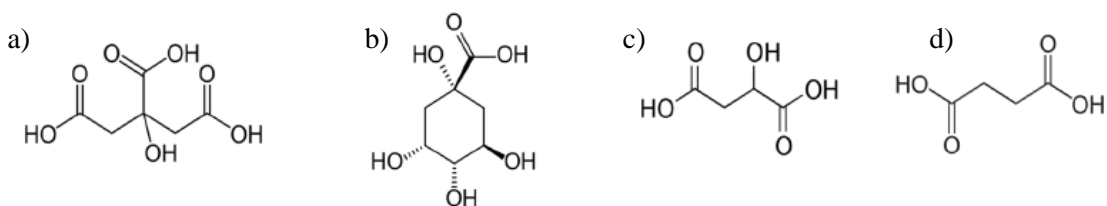


Figure 4 : Structure des principaux acides organiques de la canneberge : a) acide citrique, b) acide quinique, c) acide malique et d) acide succinique

Tableau 2 : Masse moléculaire et pKa des principaux acides organiques de la canneberge

| Acide | Masse moléculaire (g/mol) | pKa1 | pKa2 | pKa3 |
|------------|------------------------------|------|------|------|
| Citrique | 192,12 | 3,13 | 4,76 | 6,39 |
| Quinique | 192,17 | 3,46 | | |
| Malique | 134,09 | 3,46 | 5,05 | |
| Succinique | 118,09 | 4,03 | 5,28 | |

Il est intéressant de noter que l'acide quinique est présent dans plusieurs fruits (pomme, pêche, tomate, poivron rouge), mais à des concentrations bien inférieures à celles retrouvées dans la canneberge où cet acide est le deuxième plus important (Serre *et al.* 2016b).

Tout comme pour les composés phénoliques, la concentration des différents acides organiques peut varier en fonction des cultivars.

1.2 Le jus de canneberge

Plusieurs produits dérivés de la canneberge sont disponibles sur le marché (fruits congelés, fruits séchés, sauces, etc.). Malgré la grande diversité de produits, le jus de

canneberge occupe 60 % du marché mondial de la canneberge (Blumberg *et al.* 2013). Au Québec, ce sont 40 % de la production de canneberge qui sont destinés à être transformés en jus (MAPAQ 2010).

1.2.1 La fabrication du jus de canneberge

La fabrication du jus de canneberge inclut entre autres des étapes de broyage, de macération, de pressage, de filtration et de pasteurisation. Les diverses étapes de transformation peuvent avoir un impact sur la teneur en composés phénoliques, soit en éliminant des fractions qui en sont riches, soit en provoquant une dégradation thermique ou une oxydation des composés (Blumberg *et al.* 2013). Parmi les composés phénoliques, les anthocyanes sont particulièrement sensibles et affectés par le procédé de fabrication du jus de canneberge; les pertes peuvent même être supérieures à 50 %. Comme les PACs sont assez résistants à la chaleur, les pertes sont principalement dues à l'élimination de la pelure et des pépins de canneberge. Malgré les pertes de composés phénoliques qui peuvent survenir lors de sa fabrication, le jus de canneberge reste un produit riche en anthocyanes et en PACs (Blumberg *et al.* 2013).

1.2.2 La composition du jus de canneberge

La composition du jus de canneberge brut est présentée au Tableau 3. Elle est légèrement différente de celle de la canneberge fraîche (Tableau 1).

Tableau 3 : Composition du jus de canneberge brut (adapté de Santé Canada 2015b)

| Composant | Teneur (%) |
|------------|------------|
| Eau | 87,13 |
| Cendres | 0,15 |
| Protéines | 0,39 |
| Lipides | 0,13 |
| Glucides | 12,20 |
| Potassium | 0,077 |
| Vitamine C | 0,0093 |

Le jus de canneberge brut, tout comme la canneberge, a des teneurs importantes en polyphénols totaux qui peuvent atteindre 225 mg/100 ml de jus (Côté *et al.* 2010). La teneur en anthocyanes peut varier entre 1,35 à 30 mg/100 ml de jus (Watson 2013) et la teneur en PACs peut aller jusqu'à 11 mg/100 ml de jus. En ce qui concerne la teneur en acides organiques du jus brut, les acides citrique et quinique sont présents à 1 % alors que l'acide malique se trouve en plus faible concentration (0,7 %) (Serre 2017).

1.2.3 Impacts de la consommation du jus de canneberge

1.2.3.1 Les effets santé du jus de canneberge

La consommation du jus de canneberge permet la prise de composés phénoliques, notamment les anthocyanes et les PACs qui ont de potentiels effets bénéfiques sur la santé humaine, dont la prévention de l'adhésion de certains micro-organismes, la prévention des maladies cardio-vasculaires et la prévention du cancer.

Un des principaux effets santé des PACs est la prévention de l'adhésion de certains microorganismes. Cette étape est une étape clé lors du mécanisme d'infection. Ainsi, de cette propriété d'anti-adhésion est reliée la capacité du jus de canneberge à prévenir les infections urinaires, la plaque dentaire et les ulcères gastriques (Vasileiou *et al.* 2013; Feghali *et al.* 2012; Burger *et al.* 2002). Dans le cas de la prévention des infections urinaires, la capacité d'anti-adhésion est due à la présence des PACs de type A. En effet, ces molécules peuvent interagir avec les structures fimbriae des *Escherichia coli*, structures responsables de l'adhésion des bactéries aux cellules de l'épithélium urinaire. Cet effet n'est pas présent pour les PACs de type B (Howell *et al.* 2005). En ce qui concerne la plaque dentaire, des extraits contenant des PACs peuvent prévenir l'adhésion de bactéries qui forment les biofilms sur les dents, particulièrement l'adhésion de certains *Streptococcus*, qui sont des espèces colonisatrices (Feghali *et al.* 2012; Howell *et al.* 2012). De plus, il a été démontré que des extraits de canneberge dans lesquels sont présents des PACs pouvaient aider à prévenir l'adhésion d'*Helicobacter pylori*. Cette bactérie joue un rôle dans la formation des ulcères gastriques puisqu'elle est capable d'adhérer aux cellules de l'épithélium gastrique et de provoquer de l'inflammation (Burger *et al.* 2000; Shmueli *et al.* 2004).

Les PACs et les anthocyanes ont des potentiels antioxydant et anti-inflammatoire qui leur confèrent une capacité pour la prévention des maladies cardiovasculaires (MCVs) (Howell 2012). En effet, les MCVs sont principalement causées par des mécanismes complexes où interviennent stress oxydatif et inflammation (Minuz *et al.* 2006; Schulze & Lee 2005). Par exemple, l'athérosclérose peut être déclenchée par l'oxydation du cholestérol circulant sous forme de lipoprotéines de faible densité (LDL). Les composés phénoliques du jus de canneberge peuvent limiter l'oxydation du cholestérol LDL, en plus d'aider à moduler le taux de cholestérol LDL et de cholestérol circulant sous forme de lipoprotéines de haute densité (HDL) (Feghali *et al.* 2012). Ceci peut se faire entre autres, par une augmentation du cholestérol HDL dans le plasma et une augmentation des récepteurs du cholestérol LDL.

En plus des effets qui ont été présentés précédemment, les PACs et les anthocyanes présents dans le jus de canneberge peuvent avoir un effet pour la prévention du cancer. En effet, ils peuvent inhiber l'activité de l'ornithine décarboxylase, une enzyme impliquée dans la prolifération cellulaire et qui est surproduite en cas de cancer (Bomser *et al.* 1996). De plus, bien qu'il n'y ait pas de cas documenté avec la canneberge seule, les anthocyanes pourraient aider à limiter l'angiogenèse (Roy *et al.* 2002). Aussi, les PACs de la canneberge pourraient induire des changements au niveau de l'apoptose des cellules (Kresty *et al.* 2008). Plusieurs constituants de la canneberge, dont les PACs, ont démontré un potentiel cytotoxique pour des cellules tumorales lors d'essais d'inhibition *in vitro*. Les PACs semblent avoir un effet assez spécifique contre les cellules cancéreuses, mais nécessitent des concentrations minimales de l'ordre de 10 $\mu\text{mol/L}$ (Neto *et al.* 2006).

1.2.3.2 Les effets des acides organiques du jus de canneberge

La présence des acides organiques dans le jus de canneberge fait en sorte que le produit a une acidité titrable élevée et un pH assez bas (avoisinant 2,4). Ces caractéristiques entraînent des répercussions au niveau sensoriel, ce qui peut gêner les consommateurs. En effet, le manque de palatabilité du jus de canneberge brut a été une cause d'abandon lors d'études cliniques destinées à étudier les effets santé de ce produit

(Jepson *et al.* 2009). De plus, les acides organiques du jus brut peuvent provoquer des effets secondaires comme des troubles gastro-intestinaux (saignement, diarrhée, vomissement) chez des personnes sensibles lorsque le jus est consommé à long terme. Cette situation a aussi été la cause d'abandon pour des études cliniques (Wing *et al.* 2008; McMurdo *et al.* 2005). Ces effets secondaires ne sont pas enregistrés lors d'études pour lesquelles sont utilisés des extraits de composés phénoliques de canneberge, puisque ces extraits ne contiennent pas d'acide.

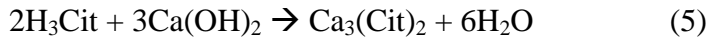
1.3 Les méthodes de désacidification des boissons acides

En raison de la démonstration récente des bénéfices santé de la canneberge, la consommation de ce petit fruit a considérablement augmenté au cours des dernières années (MAPAQ 2010). Même si la consommation du jus de canneberge reste un moyen possible pour profiter de ces effets santé, les consommateurs ne sont guère enclins à se tourner vers ce produit en raison de son goût acide et des possibles troubles intestinaux qu'il peut engendrer. Une façon d'augmenter la palatabilité du jus de canneberge brut est d'y ajouter une certaine quantité de sucre ou de le mélanger avec des jus qui ont naturellement un goût plus doux ou des teneurs en sucre naturellement plus élevées, comme les jus de pomme et de raisin. À long terme, cette avenue est difficilement envisageable en raison de la forte augmentation des cas de diabète de type II au sein de la population mondiale. Une voie beaucoup plus intéressante pour rendre le jus de canneberge accessible aux consommateurs est de le désacidifier. Plusieurs méthodes de désacidification sont actuellement disponibles : précipitation par les sels de calcium, résines échangeuses d'ions, électrodialyse. Cette dernière méthode s'inscrit bien dans les tendances actuelles où les procédés respectueux de l'environnement gagnent en popularité.

1.3.1 La précipitation par les sels de calcium

La précipitation par les sels, méthode dont la mise en œuvre est facile, permet de réduire simplement l'acidité des boissons. Un sel de calcium, comme le carbonate de calcium (CaCO_3) ou l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2), est ajouté au produit. Le sel fait précipiter les acides organiques contenus dans la boisson qui peuvent ensuite être retirés par filtration. Une étape de réassemblage avec une certaine quantité de produit brut est

souvent nécessaire. Les réactions de précipitation avec l'acide citrique sont les suivantes (Vera *et al.* 2003) :

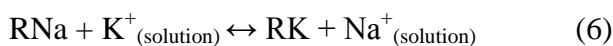


Cette méthode, qui a l'avantage d'être peu dispendieuse, peut cependant avoir des répercussions sur les propriétés organoleptiques du produit désacidifié. De plus, la réaction peut provoquer une hausse du pH, ce qui peut avoir des conséquences sur les équilibres physico-chimiques, la stabilité et la couleur du produit désacidifié. Un certain volume de liquide est perdu dans la réaction de précipitation et la méthode peut poser des problèmes sur le plan législatif puisque l'ajout de substances dans les produits alimentaires n'est pas toujours permis (Beelman & Gallander 1979; Vera *et al.* 2003).

La précipitation par les sels de calcium a déjà été utilisée pour réduire l'acidité du vin et du jus de fruit de la passion (Beelman & Gallander 1979; Vera Calle *et al.* 2002; Vera *et al.* 2003). Pour le vin, le carbonate de calcium permet de réduire la teneur en acide tartrique. Or, ce produit contient aussi de l'acide malique. Pour être en mesure de retirer cet acide, la méthode des doubles sels est à préconiser.

1.3.2 Les résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions permettent l'adsorption réversible d'ions. Elles sont constituées d'une matrice polymérique à laquelle sont fixés, par des liaisons covalentes, des groupements fonctionnels chargés. Ces groupes chargés sont neutralisés par un contre-ion. Lorsque la boisson à traiter est mise en contact avec la résine, les ions de la solution s'adsorbent à la résine et celle-ci relâche son contre-ion (pour lequel la résine a moins d'affinité que pour l'ion qui a été fixé) (Berk. 2009). Pour une résine échangeuse de cations (R), la réaction est la suivante :



Les résines échangeuses d'ions peuvent être régénérées pour permettre leur réutilisation. Dans ce cas, les ions qui ont été fixés sont élués et remplacés par le contre-ion. Les ions récupérés sont difficilement valorisables et la régénération entraîne la production d'un grand volume d'effluents (Vera *et al.* 2003). Cette technique est efficace et bien maîtrisée, mais peut entraîner des modifications organoleptiques du produit, puisque le contre-ion de la résine se trouve dans le produit final.

Les résines échangeuses d'anions ont été utilisées pour désacidifier des jus de fruits, comme du jus de citron, du jus d'orange et du jus de fruit de la passion. La réaction est la suivante :



Dans le cas du jus d'orange, des taux de désacidification de l'ordre de 57 à 87 % peuvent être atteints (Couture & Rouseff 1992) et cette technique permet aussi de diminuer l'amertume du jus désacidifié (Berk 2009). Pour le jus de fruit de la passion, les auteurs déplorait les modifications quant à la composition du jus obtenu, les piètres qualités organoleptiques du produit fini, de même que la quantité d'effluents produits (Vera Calle *et al.* 2002).

1.3.3 L'électrodialyse

1.3.3.1 Généralités sur l'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique de séparation électromembranaire pour laquelle les espèces ioniques migrent au travers de membranes permselectives d'une solution à une autre, sous l'influence d'un champ électrique. Les différents ions peuvent ainsi être transportés en fonction de leur charge (Bazinet & Castaigne 2011). L'ÉD, une méthode combinant dialyse et électrolyse, peut être utilisée pour séparer, purifier ou concentrer des molécules selon les applications visées (Bazinet 2005).

L'électrodialyse présente de nombreux avantages, autant pour la qualité du produit obtenu que pour ses faibles impacts environnementaux. En effet, cette technique

utilise l'électricité comme force motrice, une énergie verte, du moins au Québec et ne nécessite aucun solvant. De plus, l'électricité nécessaire au procédé ne sert qu'au transport d'une solution à l'autre des espèces chargées; leur nature chimique reste donc intègre (Bazinet & Castaigne 2011).

Un module d'électrodialyse, aussi nommé électrodialyseur, est composé de membranes, judicieusement choisies en fonction de l'application visée, qui sont séparées par des cadres. Ceux-ci supportent les membranes et aident à promouvoir la turbulence. Aux extrémités du module se trouvent une anode et une cathode, reliées à un générateur de courant, qui permettent de créer la différence de potentiel électrique nécessaire au procédé. Dans sa forme la plus simple, l'électrodialyseur permet la circulation de trois solutions (Figure 5) : la solution à traiter, une solution de récupération dans laquelle migrent les ions et une solution aux électrodes (électrolyte), responsables du transfert du courant. Ces différentes solutions sont reliées chacune à un réservoir et peuvent circuler grâce à des pompes.

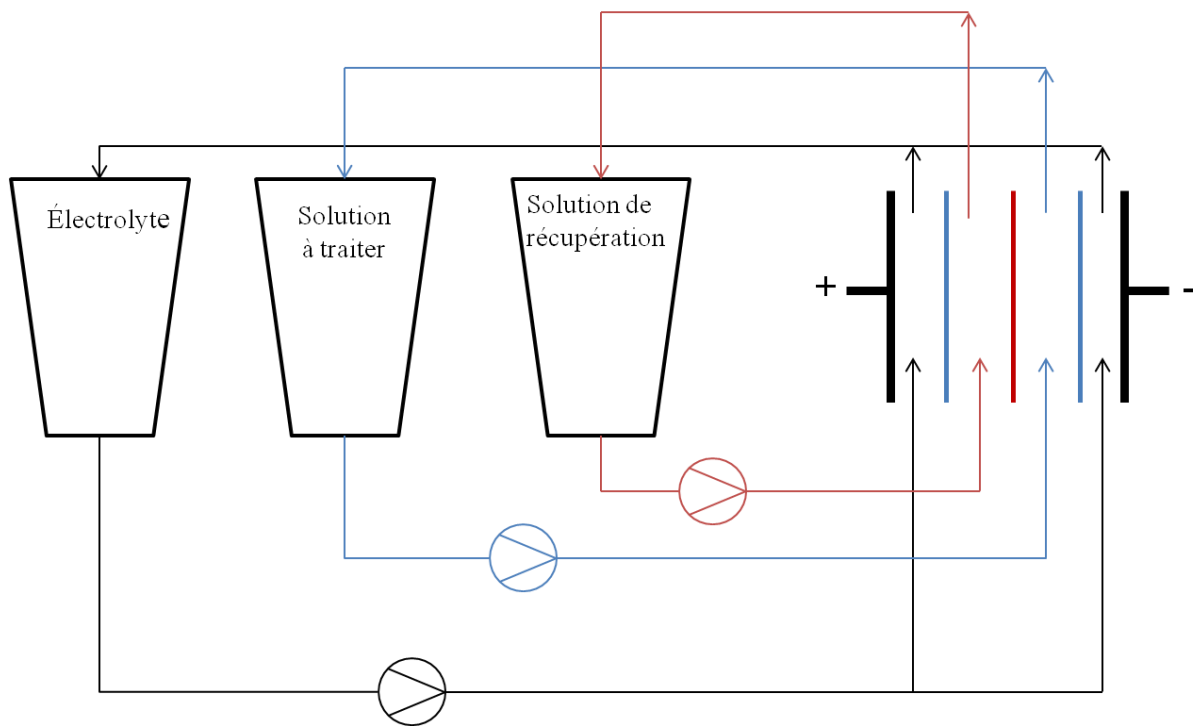


Figure 5 : Schéma d'un électrodialyseur simple

Plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle dans l'efficacité énergétique du procédé, notamment la densité du courant électrique, la surface totale des membranes, l'épaisseur des cadres séparateurs, la conductivité électrique du produit à traiter et les caractéristiques des membranes, dont leur résistance. Pour des cellules d'électrodialyse de taille laboratoire, l'efficacité de courant varie entre 80-90 %, alors qu'elle est plutôt de l'ordre de 60 % pour les électrodialyseurs de taille industrielle (Bazinet & Castaigne 2011). Les différences peuvent être dues à des pertes de charges, notamment dans les tuyaux. Trois équations sont d'ailleurs nécessaires pour calculer l'efficacité de courant (EC) :

$$Q_{th} = \frac{nIt}{F} \quad (8)$$

$$Q_{réel} = \Delta_{éq}(\text{produit initial} - \text{produit final}) \quad (9)$$

$$EC = \frac{Q_{réel}}{Q_{th}} \quad (10)$$

Où Q est le nombre de charges transportées (C), n le nombre de moles (mol), I l'intensité du courant (A), t la durée du traitement (s), F la constante de Faraday et $\Delta_{éq}$ la différence d'équivalent de masse transporté (éq).

1.3.3.2 Les membranes utilisées en électrodialyse

Trois différents types de membranes peuvent être utilisés dans un module d'électrodialyse. Selon les applications visées, les différentes membranes peuvent être utilisées seules ou en combinaison.

1.3.3.2.1 Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions (MÉIs), aussi nommées membranes monopolaires, ont été les premières membranes à être utilisées dans les systèmes d'ÉD. Ces membranes ne sont perméables qu'à un seul type d'ion, soit les cations pour les membranes échangeuses de cations (MÉCs) ou les anions pour les membranes échangeuses d'anions (MÉAs). Dans les deux cas, elles sont faites d'un squelette macromoléculaire inerte (matrice) auquel sont fixés des groupements ioniques, généralement 3-4 méq/g ou plus (Baker 2004). La nature de ces groupements ioniques

fixes constitue la principale différence entre les MÉCs et les MÉAs. En effet, pour les MÉCs, les groupements utilisés ont une charge négative et les principaux sont les groupements sulfoniques ($-\text{SO}_3^-$), carboxyliques ($-\text{COO}^-$), arsoniques ($-\text{AsO}_3^{2-}$) ou phosphoriques ($-\text{PO}_3^{2-}$) (Bazinet & Castaigne 2011). Les groupements des MÉA ont plutôt une charge positive et les plus fréquemment rencontrés sont les groupements alkyl ammonium ($-\text{NR}_3^+$, $-\text{NHR}_2^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$), phosphonium ($-\text{PR}_3^+$) et sulfonium ($-\text{SR}_2^+$) (Bazinet & Castaigne 2011).

En solution aqueuse, les groupements ioniques sont neutralisés par des charges opposées mobiles nommées contre-ions. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, les contre-ions peuvent migrer d'un groupement à l'autre sur la matrice et ainsi traverser la membrane. Par contre, les charges mobiles de même signe que les groupements ioniques fixes (co-ions) sont rejetées de la membrane. La permselectivité de MÉIs est donc le résultat d'un phénomène de répulsion électrostatique nommé exclusion de Donnan. Ainsi, pour une MÉAs, les cations (co-ions) sont exclus de la membrane, ce qui permet aux anions (contre-ions) seuls de migrer d'un groupement fonctionnel à l'autre au travers de la membrane sous l'influence d'un champ électrique.

Les MÉIs peuvent être classées en deux grandes catégories : les membranes homogènes et les membranes hétérogènes. Pour les membranes hétérogènes, les charges ne sont pas nécessairement réparties uniformément au sein de la matrice inerte comme c'est le cas pour les membranes homogènes. Ainsi, la membrane peut présenter des zones très chargées et d'autres qui le sont moins. Ces différences entre les deux types de membranes sont dues à leur différent mode de fabrication : les membranes hétérogènes sont faites par dispersion de particules échangeuses d'ions dans une matrice de polymère extrudée pour créer un film, alors que les membranes homogènes peuvent être obtenues par copolycondensation ou copolymérisation de monomères (Yaroslavtsev & Nikonenko 2009). Les membranes homogènes semblent avoir de meilleures propriétés pour le transport des ions que les membranes hétérogènes (Gohil *et al.* 2004).

Les MÉIs ont l'avantage d'avoir une haute permselectivité, une haute perméabilité sous l'effet d'une force motrice, de bonnes stabilités chimique et physique et une bonne durabilité. Ces propriétés font en sorte que ces membranes sont utilisées dans de nombreuses applications dont le dessalement de l'eau de mer, la déminéralisation de produits alimentaires tels que le lactosérum, etc. (Nagarale *et al.* 2006; Gernigon *et al.* 2011).

1.3.3.2.2 Les membranes bipolaires

Les membranes bipolaires (MBs) sont des membranes multicouches comprenant trois parties : une couche échangeuse d'anions, une couche hydrophile et une couche échangeuse de cations. Leur composition leur permet une électroacidification et une électrobasification de part et d'autre de la membrane. En effet, sous l'influence du courant électrique, les molécules d'eau de la couche hydrophile se dissocient et les ions OH^- traversent la couche échangeuse d'anions et les ions H^+ la couche échangeuse de cations (Figure 6).

Pour pouvoir être utilisées en industrie alimentaire, les MBs doivent, entre autres, présenter une bonne dissociation de l'eau et de bonnes stabilités chimique et thermique (Bazinet *et al.* 1998). Actuellement, leur stabilité est telle que leur durée de vie peut être supérieure à 2000 heures (Bazinet *et al.* 1998; Pourcelly & Bazinet 2009).

Les membranes bipolaires peuvent être utilisées dans des modules d'électrodialyse pour de nombreuses applications industrielles : production d'acide et de base, inhibition du brunissement enzymatique du jus de pomme, contrôle de l'acidité et récupération des acides dans les produits de l'industrie laitière, purification des eaux rejetées par l'industrie laitière, etc. (Bazinet *et al.* 1998; Lam Quoc *et al.* 2006; Bazinet 2005).

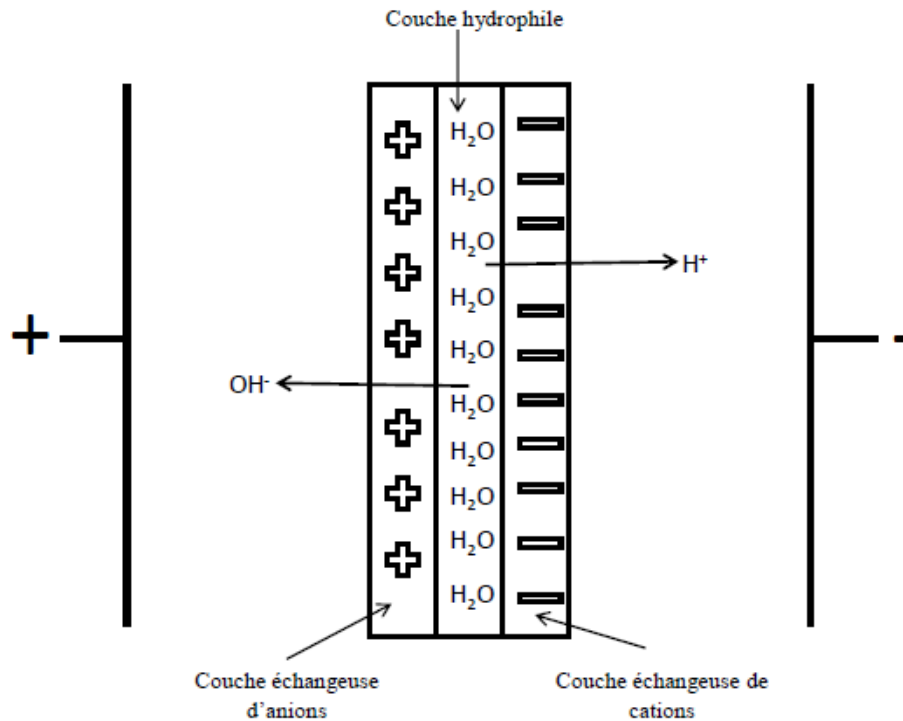


Figure 6 : Schéma du fonctionnement d'une membrane bipolaire

1.3.3.2.3 Les membranes de filtration

Les membranes de filtration (MFs) sont généralement utilisées pour les procédés baromembranaires. Elles ont des pores qui peuvent permettre la séparation de molécules selon leur taille; seules les molécules de taille inférieure aux pores peuvent traverser la membrane. Récemment, les MFs ont été intégrées à des modules d'électrodialyse où une ou plusieurs membranes sont combinées à des MÉIs. Cette technologie brevetée par Bazinet et al. (Bazinet *et al.* 2005a) permet donc de séparer les molécules en une seule étape selon leur charge et leur taille. Des membranes de microfiltration, d'ultrafiltration et de nanofiltration peuvent être utilisées et l'unique force motrice du système est la différence de potentiel électrique puisqu'aucune pression n'a à être appliquée au sein de la cellule d'électrodialyse. Ce procédé a beaucoup été utilisé pour isoler des peptides

d'intérêt de mélanges complexes (Firdaous *et al.* 2009; Roblet *et al.* 2016; Doyen *et al.* 2010).

1.3.3.3 Les principales limites de l'électrodialyse

Une des limitations de l'électrodialyse est le colmatage des membranes qui est caractérisé par l'adsorption non désirée de particules à la surface ou à l'intérieur des membranes. Plusieurs types de particules peuvent engendrer du colmatage membranaire : colloïdes, molécules organiques, minéraux et microorganismes, et la composition des membranes joue un rôle dans l'ampleur de ce phénomène (Gavach 1998). L'augmentation de la résistance électrique, la diminution de la permselectivité des membranes et l'altération de leur intégrité sont des conséquences du colmatage. Il est toutefois possible de mettre en place des stratégies afin de prévenir et de contrôler le colmatage membranaire : modification de la structure des membranes, nettoyage des membranes, prétraitement des produits, actions mécaniques et changement du régime opératoire pour l'électrodialyse (polarité inverse, courant surlimite, champs électriques pulsés, etc.) (Mikhaylin & Bazinet 2016).

Outre le phénomène de colmatage, la polarisation de concentration est une autre limitation au déroulement de l'électrodialyse. En effet, lors du procédé, des gradients de concentration s'établissent de part et d'autre de la membrane et entraînent une polarisation de celle-ci (Bazinet & Castaigne 2011). Ce phénomène induit un courant limite et si ce courant est dépassé, il y aura une production d'ions H^+ et OH^- qui feront varier le pH des solutions adjacentes à la membrane. De plus, la polarisation entraîne la formation d'une couche de diffusion pour laquelle les ions se déplacent par diffusion, ce qui réduit les performances du procédé.

1.3.3.4 L'électrodialyse pour la désacidification

Selon les différentes membranes présentes dans le module d'électrodialyse et leur agencement, l'ÉD a de nombreuses applications. Cette technologie a d'ailleurs été étudiée pour la désacidification.

Dans les années 80, des essais ont été réalisés pour désacidifier des solutions modèles d'acide citrique par ED (Voss 1986). Lors de ces essais, plusieurs configurations ont été testées, dont une qui utilisait en alternance des membranes anioniques et bipolaires et qui a donné des résultats satisfaisants. L'intérêt de cette configuration provenait du fait qu'elle ne nécessitait pas d'ajout d'hydroxyde de sodium, pour modifier l'équilibre chimique de la solution afin que les acides organiques soient sous forme anionique, et qu'elle permettait d'obtenir de l'acide citrique purifié comme coproduit (Voss 1986). Comme les expériences ont été réalisées sur des solutions modèles; il est plus difficile d'extrapoler les résultats obtenus pour des solutions complexes.

Depuis la réalisation de ces travaux, des configurations d'ÉDMB ont été testées pour désacidifier des boissons acides. Des études ont porté sur le vin, le jus de fruit de la passion et le jus de canneberge (Rozoy *et al.* 2013; Vera *et al.* 2003; Rozoy *et al.* 2015). Pour le jus de canneberge, Rozoy *et al.* (Rozoy *et al.* 2015) ont testé une configuration incluant des membranes anioniques, cationiques et bipolaires. Ce procédé devait être opéré en deux étapes pour permettre de réajuster le pH du jus désacidifié à son pH initial. Ce procédé a permis de désacidifier le jus de 23 % lors de la première étape, mais la seconde étape était marquée par une perte importante d'anthocyanes. Cette perte est indésirable puisque la couleur du jus de même que ces propriétés santé peuvent en être affectées.

Récemment, Serre *et al.* (Serre *et al.* 2016b) ont testé, à l'échelle laboratoire et en courant continu, plusieurs configurations d'électrodialyse pour la désacidification du jus de canneberge, dont des configurations avec membranes bipolaires et avec membranes d'ultrafiltration. Entre les trois configurations testées, la configuration d'ÉDMB (Figure 7) s'est révélée la plus efficace. En effet, en plus de permettre de désacidifier le jus de 40 % en trois heures et de 80 % en six heures, les PACs et les anthocyanes sont demeurés dans le jus, conservant ainsi les bénéfices santé du jus de canneberge. Aussi, cette configuration a permis de produire des acides organiques purifiés qui peuvent être récupérés dans un compartiment pour être potentiellement utilisés dans d'autres applications industrielles, notamment comme agents de conservation. Jusqu'à un taux de

désacidification de 40 %, l'acide quinique, ne migrerait pas significativement du jus, ce qui serait un avantage pour une industrialisation du procédé, car cet acide est utilisé pour authentifier le jus de canneberge en raison de sa teneur élevée dans ce produit (Shui & Leong 2002; Flores *et al.* 2012).

De plus, il a été démontré que le jus désacidifié à l'aide de la configuration d'ÉDMB développée par Serre *et al.* (Serre *et al.* 2016b) avait la capacité de réduire *in vitro* l'inflammation intestinale à l'origine des effets secondaires (Serre *et al.* 2016a). En effet, du jus brut et des jus désacidifiés à différents pourcentages ont été mis en contact avec des cellules intestinales CaCo-2 et leur intégrité a été mesurée. À partir d'un taux de désacidification de 37 %, l'intégrité des cellules était protégée par rapport au jus brut. La désacidification du jus de canneberge a donc un fort potentiel pour limiter les désagréments liés à sa consommation.

1.3.3.5 Amélioration de la désacidification du jus de canneberge

Plusieurs avenues peuvent être empruntées pour améliorer le déroulement de l'électrodialyse. Parmi celles-ci, il est possible de réduire certains phénomènes qui limitent le procédé, comme le colmatage et la polarisation de concentration. Certaines méthodes ont d'ailleurs été testées pour le procédé de désacidification du jus de canneberge.

En effet, Pelletier *et al.* (Pelletier *et al.* 2017) ont travaillé à améliorer la configuration développée par Serre *et al.* (Serre *et al.* 2016b) en utilisant les champs électriques pulsés. Plusieurs temps de pulsation et de pause ont été testés à l'échelle laboratoire. Deux conditions (1s/1s et 2s/2s) ont permis d'augmenter les performances du procédé en obtenant un taux de désacidification plus élevé et une consommation énergétique plus faible (Pelletier *et al.* 2017). L'application des champs électriques pulsés permettait de limiter le phénomène de polarisation de concentration et par le fait même, l'épaisseur de la couche de diffusion, ce qui facilitait la migration des acides organiques sous forme anionique. Ce régime opératoire a un fort potentiel, mais son impact sur la durée de vie des membranes bipolaires n'est pas encore connu. Ainsi, une

industrialisation de la configuration avec les champs électriques pulsés n'est pas encore envisageable.

Une avenue qui pourrait être intéressante pour améliorer le procédé de désacidification du jus de canneberge, sans poser de problème au niveau de la durée de vie des membranes, serait de réutiliser la même solution de récupération des acides organiques d'un essai de désacidification à l'autre. Cette pratique permettrait d'obtenir une solution de plus en plus concentrée au fil des essais, ce qui diminuerait la résistance globale du système, améliorant ainsi théoriquement les performances du procédé. Malgré sa simplicité de mise en œuvre, cette technique n'a jamais, à notre connaissance, été testée.

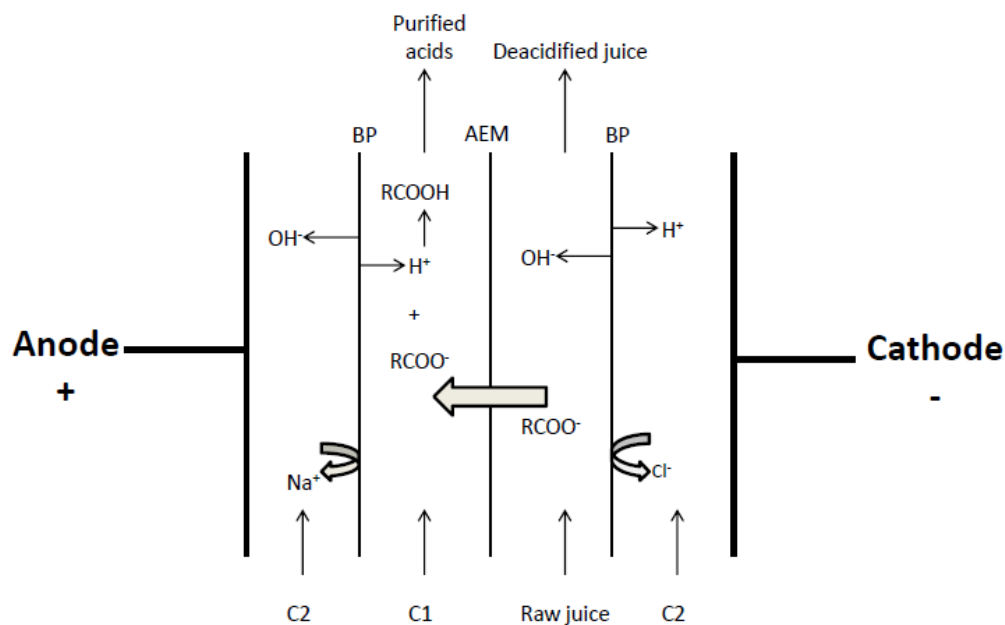


Figure 7 : Configuration d'ÉDMB développée par Serre et al. (Serre *et al.* 2016b) pour la désacidification du jus de canneberge avec BP : membrane bipolaire, AEM : membrane échange d'anions, C1 : solution de récupération des acides organiques et C2 : électrolyte



Rapport-Gratuit.com

Chapitre 2 : But, hypothèse et objectifs

La désacidification du jus de canneberge par électrodialyse avec membranes bipolaires a démontré un fort potentiel pour produire un jus ayant des propriétés organoleptiques améliorées et dont les conséquences sur l'intégrité des cellules intestinales peuvent être réduites, limitant ainsi les effets secondaires possibles liés à la consommation à long terme. Ainsi, il devient plus facile pour les consommateurs de bénéficier des effets santé de ce produit. Cependant, jusqu'à présent, tous les essais de désacidification du jus de canneberge par ÉDMB ont été réalisés à l'échelle laboratoire et en utilisant une nouvelle solution de récupération des acides organiques. Dans l'optique de poursuivre le développement de cette technologie pour viser une industrialisation future du jus de canneberge désacidifié, le procédé devra être testé à plus grande échelle et sur un plus long terme pour, entre autres, suivre l'évolution des paramètres électrodialytiques. De plus, afin de rendre le procédé davantage attrayant pour l'industrie de la transformation de la canneberge, il serait possible de réutiliser la solution de récupération des acides organiques d'un essai de désacidification à l'autre. Cette pratique permettrait de limiter les effluents générés et aiderait à la valorisation des coproduits en obtenant une solution d'acides organiques plus facilement utilisable. En outre, le fait de réutiliser la solution permettrait théoriquement d'augmenter la performance du procédé. Malgré tout, les effets de cette réutilisation ne sont pas connus, autant au niveau du déroulement du procédé que sur la composition des solutions.

L'hypothèse de recherche est donc la suivante :

L'électrodialyse avec membranes bipolaires permet la désacidification du jus de canneberge à l'échelle semi-industrielle et à long terme en même temps que l'obtention d'une solution enrichie en acides organiques et cela de façon efficace grâce à la réutilisation de la solution de récupération.

Différents objectifs ont été développés pour répondre à cette hypothèse de recherche :

1. Réaliser des essais de désacidification du jus de canneberge sur une cellule semi-industrielle et suivre les paramètres électrodialytiques à long terme,
2. Optimiser le procédé en réutilisant la même solution de récupération des acides organiques,

3. Analyser les caractéristiques physico-chimiques des jus et solutions de récupération obtenus.

**Chapitre 3 : Drastic Reduction in Energy Consumption and
Improvement of Ecoefficiency of Cranberry Juice Deacidification by
Electrodialysis with Bipolar Membranes at Semi-industrial Scale: Reuse
of the Recovery Solution**

Résumé

L'électrodialyse avec membranes bipolaires (ÉDMB) est une technologie émergente pour produire du jus de canneberge désacidifié, permettant d'augmenter la palatabilité produit et de réduire ses possibles effets secondaires. Jusqu'à présent les essais de désacidification du jus de canneberge ont été réalisés sur des cellules d'électrodialyse de taille laboratoire. Le but de ce travail était de tester le procédé sur une cellule semi-industrielle (EUR-6) et de l'optimiser en réutilisant la même solution de récupération des acides organiques. Des essais de désacidification ont été réalisés pendant 95 heures et la réutilisation de la solution de récupération n'a eu aucun effet sur les caractéristiques physico-chimiques du jus désacidifié. De plus, la réutilisation de la solution a entraîné une augmentation de sa concentration en acides et des gains d'énergie pouvant aller jusqu'à 42,9 % après trois réutilisations. Ainsi, la mise à plus grande échelle du procédé de désacidification du jus de canneberge par ÉDMB a été réussie.

Abstract

Electrodialysis with bipolar membranes (EDBM) is an emerging technology to produce deacidified cranberry juice. It also allows consumers to benefit from the health effects of cranberry without its high content in organic acids that can lead to unpleasant taste and possible side effects. Electrodialysis (ED) is an ecofriendly technology since it uses electricity, which can be obtained from renewable sources, and no hazardous chemicals. Until now, deacidification treatments of cranberry juice were only performed on laboratory scale ED cells. The aim of the present work was to test the process on a semi-industrial ED cell (EUR-6) and to optimize it by reusing the organic acid recovery solution. Deacidification of cranberry juice was carried out in batch mode for a total of 95 hours and the reuse of the recovery solution had no effect on the deacidified juice physicochemical characteristics. Moreover, reusing the recovery solution leads to an increase of its acid content and energy savings up to 42.9 % after 3 reuses. Furthermore, by reusing the recovery solution, effluents generated by the process would be limited. Therefore, the scale-up of cranberry juice deacidification process by EDBM was successful and its transfer to the industry is the next step.

3.1 Introduction

In Quebec, the cranberry industry is an important economic driver that has grown a lot over the past years. In 2016, it has generated total economic benefits of 121 million dollars and contributed to the creation of 1673 jobs related to cranberry transformation. Furthermore, cranberry production has increased in the past years and this was due in part by the increase of the total growing area that passed from 1652 to more than 4186 hectares from 2006 to 2016 (APCQ 2016). Despite all those progresses, worldwide, production and consumption of cranberry is still largely dominated by the United States (MAPAQ 2010). In order to face American influence, cranberry industry in Quebec must find ways to become differentiated and to innovate. Since the market of functional food is developing very rapidly (AAC 2013): one avenue is to focus on developing new products that could, for instance, allow consumers to benefit from health effects of cranberry (prevention of bacterial adhesion to cell epithelium, prevention of cardio-vascular diseases, etc.) (Vasileiou *et al.* 2013; Howell *et al.* 2010) and to avoid the possible side effects of consuming raw cranberry juice (diarrhea, vomiting, bloating) (McMurdo *et al.* 2005; Vasileiou *et al.* 2013; Wing *et al.* 2008).

Recently, cranberry juice deacidified by electrodialysis with bipolar membranes (EDBM) was demonstrated to present better organoleptic properties than raw juice, to potentially diminish the side effects (Serre *et al.* 2016a) and to preserve healthy molecules (anthocyanins and proanthocyanidins (PACs)). EDBM is an electromembrane process that allows the acidification and basification of treated solutions and their partial demineralisation. Different electrodialysis (ED) configurations have been developed and tested at laboratory scale for the deacidification of cranberry juice (Serre *et al.* 2016b; Rozoy *et al.* 2015). The best ED performance (80 % of deacidification within 6 hours treatment) was obtained by Serre *et al.* (Serre *et al.* 2016b) Moreover, in this configuration, the organic acids (OA) recovered from the juice were separated in an adjacent compartment and they can be reused afterwards in other industrial applications. In the framework of circular economy, the by-product of raw cranberry juice deacidification will be reused and valorized so that the process produces no waste. In addition to these advantages proper to cranberry juice deacidification, ED is an

ecofriendly technology that uses electricity obtained from renewable sources, at least in Quebec, and no hazardous chemicals. Thus, in order to pursue the development of this process and to allow the industrial production and commercialisation of deacidified cranberry juice, the next step would be to test the technology with the configuration developed by Serre et al. (Serre *et al.* 2016b) on a larger scale.

In this context, the objectives of the present work were 1) to deacidify cranberry juice using a semi-industrial ED cell, 2) to optimize process parameters by reusing the OA recovery solution and 3) to analyze the physicochemical characteristics of the deacidified cranberry juice.

3.2 Material and methods

3.2.1 Cranberry juice

Three different batches of pasteurized and clarified non-organic cranberry juice were used, all obtained from fresh fruits and produced by Fruit d'Or (Plessisville, Québec, Canada). The physicochemical characteristics of the juices are presented in Table 4.

3.2.2 Electrodialysis cell

The electrodialysis cell used during experiments was a semi-industrial (EUR-6) cell (Eurodia, Pertuis, France) with an effective surface area of 560 cm²/cell, for a total surface area of 0.834 m². The stack had 15 elementary units (Fig. 8), each made of one anion-exchange membrane (Astom Corporation, Tokyo, Japan) placed between two bipolar membranes (Astom Corporation, Tokyo, Japan). The anion-exchange membrane allows the migration of anions and organic acid anions, while the bipolar membrane allows the production of OH⁻ and H⁺ in the juice compartment and the OA recovery compartment, respectively. Those phenomena are shown in Fig. 8, where an emphasis is made on one elementary unit that is representative of all 15 units. Furthermore, this 2-compartments configuration was chosen for scale-up, as it gave satisfying deacidification results in previous work (Serre *et al.* 2016b). Two cation-exchange membranes (Astom Corporation, Tokyo, Japan) were also placed at the end of the stack, next to the electrodes. The anode and the cathode were a Dimensionally Stable Electrode (DSE-O₂).

This ED configuration allowed the formation of three closed loops, where cranberry juice, organic acid recovery solution and electrode rinsing solution circulated with centrifugal pumps and their flow was controlled by flow-meters.

3.2.3 Protocol

All experiments performed were divided into three blocks, each block performed with a different batch of cranberry juice. There were eight runs in each block, four where the OA recovery solution was changed between each run and four where the solution was reused from one run to another (reuse 0, reuse 1, reuse 2 and reuse 3). ED treatments were performed until a $40\pm 2\%$ deacidification rate was reached according to Serre et al. (Serre *et al.* 2016b), so process time was adjusted consequently. During ED treatment, pH, conductivity and titratable acidity of cranberry juice and recovery solution were measured at the beginning of process, every 10 minutes and at the end of treatment. At those times, 15 mL samples were also collected for further analyses, including organic acids (samples at all times for juice and recovery solution), minerals, anthocyanin, proanthocyanidins (PACs) and total polyphenol contents (samples at $t=0$ and $t=end$ for juice only).

The runs were carried out at constant current and the solutions maintained at 20°C during ED treatments. A 0.5% V/V H_2SO_4 solution circulated in the electrode rinsing compartment whereas the OA recovery solution was a 2 g/L KCl solution, which is just enough to get some conductivity to start. 10 L of cranberry juice and KCl solution were used during each treatment, whereas 8 L were used for the electrolyte solution. The volume during experiment remained constant. The flows of the solutions were 2 L/min for cranberry juice, 3 L/min for recovery solution and 5.5 L/min for electrolyte solution. All samples collected were stored at -28°C and thawed at 4°C before analyses.

3.2.4 Analyses

3.2.4.1 Physicochemical parameters

3.2.4.1.1 pH

A VWR Symphony pH-meter model SP20 (Thermo Orion, West Chester, PA, USA) was used to measure the pH of both recovery solution and cranberry juice.

Tableau 4 : Physicochemical characteristics of the three batches raw cranberry juices

| | Batch | | |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| pH | 2.4±0.1 ^a | 2.6±0.0 ^b | 2.5±0.1 ^b |
| Conductivity (mS/cm) | 2.2±0.1 ^a | 2.3±0.0 ^a | 2.3±0.1 ^a |
| Titrateable acidity (g/L of citric acid monohydrate equivalents) | 9.4±0.1 ^a | 9.5±0.4 ^a | 9.2±0.4 ^a |
| Total proanthocyanidins (mg/L) | 170.0±16.8 ^a | 198.8±19.1 ^b | 198.2±9.9 ^b |
| Total polyphenols (mg/L) | 578.6±15.8 ^a | 575.5±32.8 ^a | 577.7±32.6 ^a |
| Anthocyanin contents (mg/L) | | | |
| Cyanidin-3-galactose | 35.0±1.3 ^a | 50.9±3.2 ^b | 32.0±4.7 ^a |
| Cyanidin-3-glucose | 1.2±0.1 ^a | 1.3±0.1 ^a | 1.2±0.2 ^a |
| Cyanidin-3-arabinose | 28.3±1.6 ^a | 37.3±2.3 ^b | 29.2±4.5 ^a |
| Peonidin-3-galactose | 45.8±2.2 ^a | 71.4±4.4 ^b | 41.8±6.2 ^a |
| Peonidin-3-glucose | 3.5±0.3 ^a | 4.7±0.4 ^b | 3.3±0.5 ^a |
| Peonidin-3-arabinose | 20.3±0.8 ^a | 30.2±1.9 ^b | 20.9±3.2 ^a |
| Organic acid contents (mg/L) | | | |
| Citric acid | 9559±1932 ^a | 7121±1990 ^b | 8510±1597 ^{a,b} |
| Malic acid | 6203±992 ^a | 5110±1426 ^a | 5187±841 ^a |
| Quinic acid | 7813±1345 ^a | 7771±2186 ^a | 7342±954 ^a |
| Mineral (mg/L) | | | |
| Calcium | 53.5±5.3 ^a | 60.0±3.3 ^b | 56.2±5.9 ^{a,b} |
| Potassium | 790.5±49.3 ^a | 784.6±49.0 ^a | 763.6±58.4 ^a |
| Magnesium | 45.8±3.6 ^a | 46.4±3.0 ^a | 44.2±4.8 ^a |
| Sodium | 11.5±2.4 ^a | 15.4±0.9 ^b | 10.7±0.9 ^a |
| Phosphorus | 26.9±3.1 ^a | 28.3±4.1 ^a | 25.3±3.2 ^a |
| Chlore | 350.2±36.9 ^a | 348.2±34.9 ^a | 329.8±21.1 ^a |

*Data in the same line with different letters are significantly different at a probability level of 0.05.

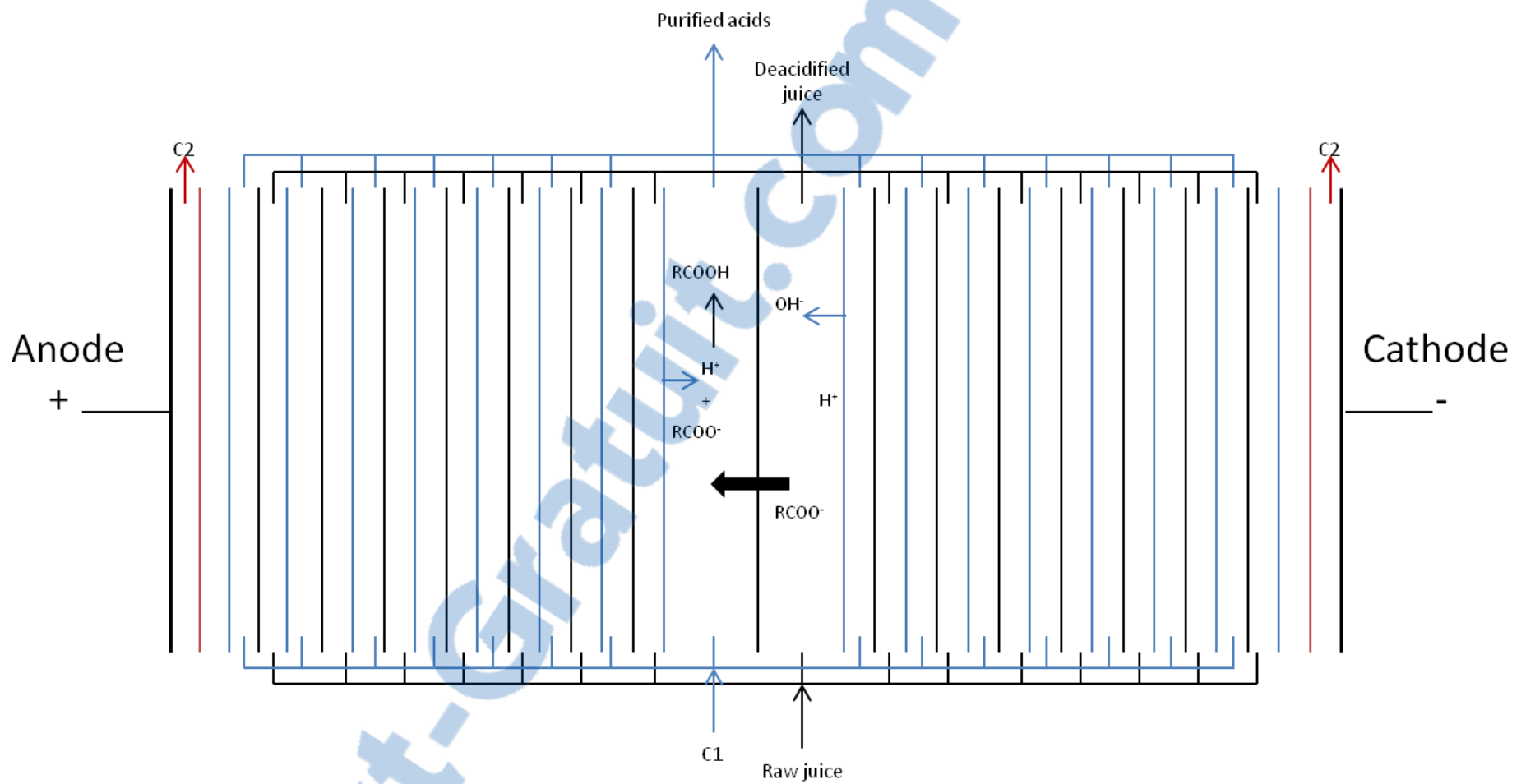


Figure 8 : Electrodiagnosis stack, where red=cation-exchange membrane, blue=bipolar membrane, black=anion-exchange membrane, C1=organic acid recovery compartment and C2=electrode rinsing compartment

3.2.4.1.2 Conductivity

The conductivity of both recovery solution and cranberry juice was measured with an YSI conductivity meter model 3100 (Yellow Springs Instrument, Yellow Spring, OH, USA) connected to an YSI immersion probe model 3252 (cell constant $K=1.0\text{ cm}^{-1}$).

3.2.4.1.3 Titratable acidity

The titratable acidity was evaluated according to AOAC method 942.15. 40 mL of degassed distilled water was added to 4 mL of sample and 0.1 M NaOH solution was added until pH 8.2 was reached. The titratable acidity was expressed as g equivalent citric acid monohydrate per L of product.

3.2.4.1.4 Anthocyanin content

Prior to analysis, cranberry juice was filtered using a 0.45 μm nylon filter. The anthocyanin composition was analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) (Wu *et al.* 2005) using an Agilent 1100 series system equipped with a diode array detector. 20 μL samples were injected and then analyzed with a Zorbax SB-C18 5 μm (250 x 4.6mm, Agilent, Santa Clara, CA, USA) column at room temperature. Two solvents were used for elution at 1 mL/min: solvent A, water/formic acid (95 %/5 %) and solvent B, methanol (100 %). The detection was set at 520 nm. The anthocyanin contents were expressed in mg/L.

3.2.4.1.5 Proanthocyanidin content

The samples were also filtered with a 0.45 μm nylon filter, as for the anthocyanin content analysis. An Agilent 1260 series HPLC system with a fluorescence detector was used to measure the proanthocyanidin profile (Khanal *et al.* 2009). On a Nomura chemical Develosil 100 Diol-5 (250 x 4.6mm, Phenomenex, Torrance, CA, USA) column at 35°C, 5 μL of samples were injected and in accordance with their polymerization degree. They were separated with two solvents at a 0.8 mL/min flow rate: solvent A, acetonitrile/acetic acid (98 %/2 %) and solvent B, methanol/water/acetic acid (95 %/3 %/2 %). Emission and excitation wavelength were set at 321 nm and 230 nm, respectively. To quantify proanthocyanidins of different degrees of polymerization, a calibration curve of epicatechin was used. It was necessary to use a correction factor to

convert the different response factors of monomeric to polymeric proanthocyanidins. The content of each proanthocyanidin was expressed as mg/L epicatechin equivalents.

3.2.4.1.6 Organic acid content

Organic acids were analyzed by HPLC according to the AOAC method 986.13. Prior to their analysis, it was necessary to extract organic acids from cranberry juice and recovery solution with C18 cartridges (non endcapped 6 mL, 500 mg, Silicycle, Québec city, QC, Canada). First of all, these cartridges were conditioned with 5 mL methanol and washed with 5 mL distilled water and 10 mL of a 50 % V/V acetonitrile/water solution. Then, the cartridges were vacuum dried and 10 mL of samples were added. Only 5 mL were used for the analysis. The HPLC used to separate the organic acids was an Agilent 1100 series HPLC system equipped with an UV detector. 10µl of samples were injected on a Synergi Hydro-RP80A (250 x 4.6 mm, Phenomenex, Torrance, CA, USA) column using an isocratic mobile phase at RT made of a 0.2 M KH_2PO_4 solution at pH 2.4. The detection wavelength was set at 214 nm. Retention times and calibration curves of authentic standards (Sigma Company, Saint-Louis, MO, USA) were used to identify and quantify malic, citric and quinic acids.

3.2.4.1.7 Total polyphenols

Microscaled Folin-Ciocalteu assay (Singleton & Rossi 1965) was used to determine the total polyphenol concentration with an xMark Microplate spectrophotometer (Bio-Rad Laboratories Inc., Hercules, CA, USA). The detection wavelength was set at 765 nm. Concentration in total polyphenols was expressed in mg/L of gallic acid equivalents.

3.2.4.1.8 Calcium, potassium, magnesium, sodium, phosphorus and chlorine concentration determination

Calcium, potassium, magnesium, sodium and phosphorus concentrations were determined by an Agilent 5110 SVDV inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (Agilent Technologies, Victoria, Australia), using the following wavelengths: 393.366; 396.847; 422.673 (Ca), 766.491 (K), 279.553; 280.270; 285.213 (Mg), 588.995; 589.592 (Na), 177.434; 178.222; 213.618 ; 214.914 (P). The analyses for

all ions were carried out in axial and/or radial view. Chlorine concentration was analysed by flow injection analysis (FIA) (Quikchem 8500 serie 2, Zellweger Analytic, inc., Lachat Instruments Division, Milwaukee, WI, USA) with Quikchem method 10-117-07-1-C: chlorine in water. 10 mL samples diluted 1:5 in distilled water were used for ion determination.

3.2.4.2 Industrial electrolysytic parameters

3.2.4.2.1 Current efficiency (Venugopal & Dharmalingam 2012)

3.2.4.2.1.1 Current efficiency in cranberry juice

$$CE = \frac{FV\Delta C}{nIt} \cdot 100 \quad (11)$$

Where F is the Faraday constant (As/mol), V the volume of juice (L), ΔC the change in concentration of organic acids in the juice (mol/L), n the number of cells in the stack, I the current intensity (A) and t the process duration (s).

3.2.4.2.1.2 Current efficiency in recovery solution

For the current efficiency in the recovery compartment, equation 8 was used with the volume of recovery solution (L) and the change of concentration of organic acids in the recovery solution (mol/L).

3.2.4.2.2 Global system resistance

The global system resistance (R, in Ω) was calculated according to Ohm's law:

$$R = U/I \quad (12)$$

Where the U is the voltage (V) and I the intensity (A). The voltage and the current intensity were directly read on the power generator.

3.2.4.2.3 Charges transported and relative energy consumption (Royal Society of Chemistry)

3.2.4.2.3.1 Number of charges transported

$$Q = It \quad (13)$$

Where Q is the number of charges transported (C), I the current intensity (A), t the duration of the experiment (s).

3.2.4.2.3.2 *Relative energy consumption (REC)*

$$REC = \frac{(QU_{av})/3600}{\frac{OA_{tot}}{1000} \cdot 10} \quad (14)$$

Where REC is the relative energy consumption in Wh/g of organic acids transported, U_{av} the average voltage applied (V), Q the number of charge transported (C), OA_{tot} the sum of citric, malic and quinic acids in the KCl at the end of treatment (mg/L) and 10 is the volume of the recovery solution (L). Here, the averaged voltage was used, as voltage did not change much during treatment. The variations were around 23 ± 2 V during deacidification runs.

3.2.4.3 *Statistical analyses*

Data obtained were reported as mean value \pm standard deviation. They were subjected to one way analysis of variance (ANOVA) to compare the initial physicochemical characteristics of the juices. The statistical analyses of the data before and after ED treatment and also with and without reuse of the recovery solution were performed using t-test. Statistical differences between the conditions were analyzed by Tukey test ($P < 0.05$) using SigmaPlot software (version 12, Systat Software, San Jose, CA).

3.3 Results and discussion

3.3.1 pH and conductivity

pH and conductivity of cranberry juice and recovery solution changed significantly during deacidification treatments ($P < 0.001$ and $P < 0.001$ for pH and conductivity, respectively). Hence, pH of cranberry juice slightly increased from 2.51 ± 0.08 to 2.66 ± 0.06 (Fig. 9a) and that whatever the recovery solution was reused or not ($P = 0.841$). However, for organic acid recovery solution, the reuse of the same solution had an impact on the variations of pH ($P = 0.007$) (Fig. 9b). Indeed, when the recovery solution was used for the first time (without reuse and reuse 0), the pH

decreased from 2.38 ± 0.13 to 1.94 ± 0.19 , while when the solution was reused and whatever number of reuses, the pH was quite constant between 1.92 ± 0.14 and 1.84 ± 0.17 all along the deacidification treatment: the pH seemed to reach a plateau with the increment of reuse of the recovery solution.

pH of the cranberry juice slightly increased during deacidification treatment due to the production of OH^- ions in the juice by the bipolar membrane. This increase in pH of juice is consistent with the data reported in the literature for the deacidification of cranberry juice with a laboratory scale cell (Serre *et al.* 2016b). In the same way, the pH decrease observed in the OA recovery solution was due to the production of H^+ ions by the bipolar membrane in this compartment and its reaction with the negatively charged organic acid anions transferred through the anionic membrane. This decrease reached a plateau as the recovery solution was getting reused. After reuse 0, the pH of the solution was under the first pKa of the organic acids (3.13 for citric acid and 3.46 for malic acid) (Husson *et al.* 2013). When the recovery solution was reused, because of the pH and their pKa, the organic acids were mostly not charged. Thus the H^+ produced by the bipolar membrane were combined to the organic acid anions and could no more intervene on the pH of the solution. Furthermore, the plateau could also be due to an H^+ leakage through the anion-exchange membranes as already observed (Serre *et al.* 2016b; Vera *et al.* 2007).

The conductivity in cranberry juice decreased during treatments (Fig. 10a) and this decrease is consistent with data reported in literature (Serre *et al.* 2016b; Pelletier *et al.* 2017). This decrease is due to the migration of negatively charged species, such as organic acids and mineral anions, through the anion-exchange membrane. As obtained for pH, the reuse or not of the same recovery solution did not affect the evolution of this parameter ($P=0.433$): the average conductivity passed from 2.27 ± 0.09 mS/cm to 1.99 ± 0.12 mS/cm (Fig. 10b). Surprisingly, for recovery solution, the reuse of the same solution did not lead to a different evolution of its conductivity than those obtained without reuse and reuse 0 ($P=0.052$). Even though, conductivity tended to increase with reuse of recovery solution, reaching potentially a plateau. This could be due to the fact

that, as for the evolution of the pH, the organic acids in the recovery solution were not charged, because of the pH and their pKa, so they could not have an influence on the conductivity. In that case, the slight increase in conductivity of the solution would only be due to the migration of the negatively charged minerals.

3.3.2 Titratable acidity

Statistical analysis demonstrated that the titratable acidity of cranberry juice significantly changed during deacidification treatment ($P < 0.001$), but in a similar way, whatever the recovery solution is reused or not ($P = 0.267$). During deacidification treatment, the titratable acidity in the juice decreased for all conditions tested from 9.32 ± 0.32 g/L to 5.32 ± 0.26 g/L of citric acid monohydrate equivalents (Fig. 11): the reuse of the same recovery solution had no effect on the evolution of titratable acidity in cranberry juice during deacidification. To reach such an averaged 40 ± 2 % deacidification rate, ED treatment duration was adjusted between 60 and 70 minutes for the treated juice. Concerning the organic acid recovery solution, the titratable acidity increased, as expected, with the multiple reuses of the solution. This increase seemed to be proportional to the number of reuses. Indeed, the titratable acidity measured at the end of one experiment was the same as the one at the beginning of the following one. However, the titratable acidity increase as a function of time was the same whatever the reuse or not: the slopes of the curves were the same with an average value of 0.0614 ± 0.0093 g/L.min.

3.3.3 Anthocyanin, PACs and total polyphenol contents

The statistical analysis showed that the three batches of juice used had different initial total polyphenol, anthocyanin and PAC concentrations (Table 4). Even if there were some differences between the batches, the concentration of those compounds in cranberry juice did not change after ED treatments (Tables 5-6-7); these results were consistent with data reported in the literature (Serre *et al.* 2016b). Also, the reuse or not of organic acid recovery solution did not affect final concentrations after deacidification (see tables for P-values).

Differences of polyphenolic compounds between the three batches of cranberry juice were explained by the fact that their contents and concentrations are affected by climatic factors and cultivars among other factors (Côté *et al.* 2010). Anyhow, the major anthocyanins found in all juices were cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-arabinoside, peonidin-3-galactoside, peonidin-3-glucoside and peonidin-3-arabinoside, as previously reported (Serre *et al.* 2016a; Serre *et al.* 2016b; Pelletier *et al.* 2017). Also, the main PACs of the three batches of juices were 2-3mers.

In addition, there was no significant difference between the initial and final concentration of these compounds since at the pH of cranberry juice, anthocyanins and PACs are positively charged and do not migrate through the anion-exchange membranes (Bazinet *et al.* 2005b). Also, the fact that there was no difference in the total polyphenol concentration before and after the ED treatment indicated that for each run, the interactions between the membrane and those molecules were very low.

3.3.4 Calcium, potassium, magnesium, chlorine, sodium and phosphorus concentrations

Some differences in initial concentrations of calcium and sodium between the batches of juices were observed while for all other minerals there was no difference (Table 4). Concerning reusing or not the recovery solution, there was no influence on the migration of mineral cations during ED treatments and that whatever the cation considered. However, ED treatment had an impact on the phosphorus and chlorine contents of treated juice; they decreased for the three batches (Table 8), but the reuse of the solution had no impact on the final concentrations. Indeed, phosphorus and chlorine ions can migrate through the anion-exchange membrane as they are negatively charged. However, concerning potassium, in a previous work (Serre *et al.* 2016b), a leakage of potassium through the anion-exchange membrane during ED treatment was reported after 3 hours of treatment leading to the decrease of the potassium concentration from 760 ± 8 mg/L to 320 ± 90 mg/L after 6 hours on a MP type cell (effective surface area of 100 cm^2). In the present work, it appeared that, at a larger scale, this decrease was not significant anymore, probably due to the shorter time of treatment (60-70 minutes compared to 180 minutes) and the lesser number of recirculation of the solution.

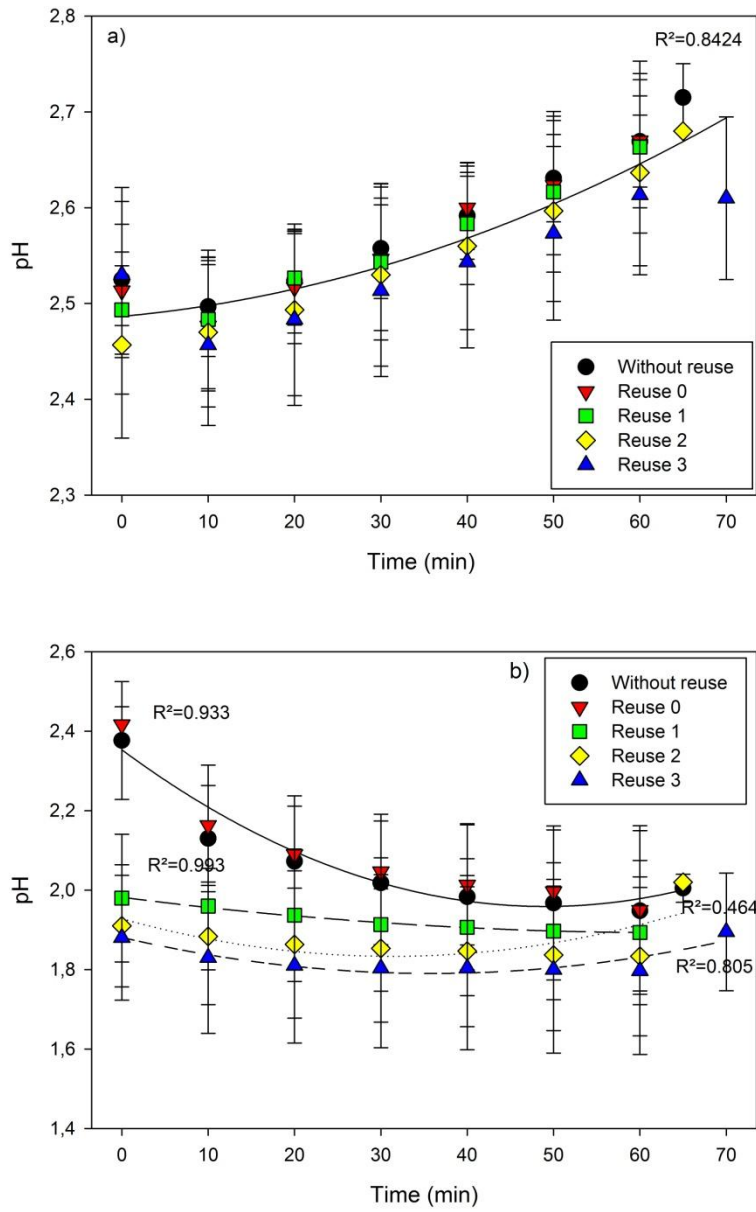


Figure 9 : Evolution of pH as a function of time in a) cranberry juice and b) organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution

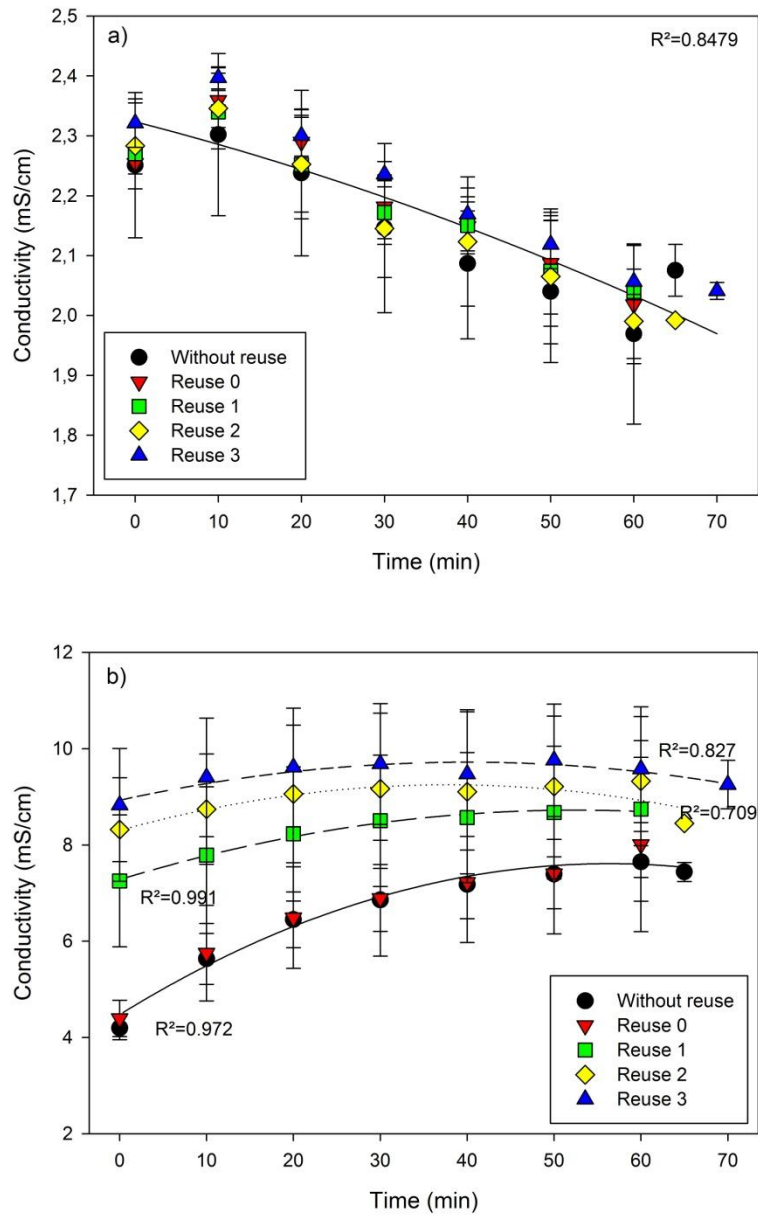


Figure 10 : Evolution of conductivity as a function of time in a) cranberry juice and b) organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution

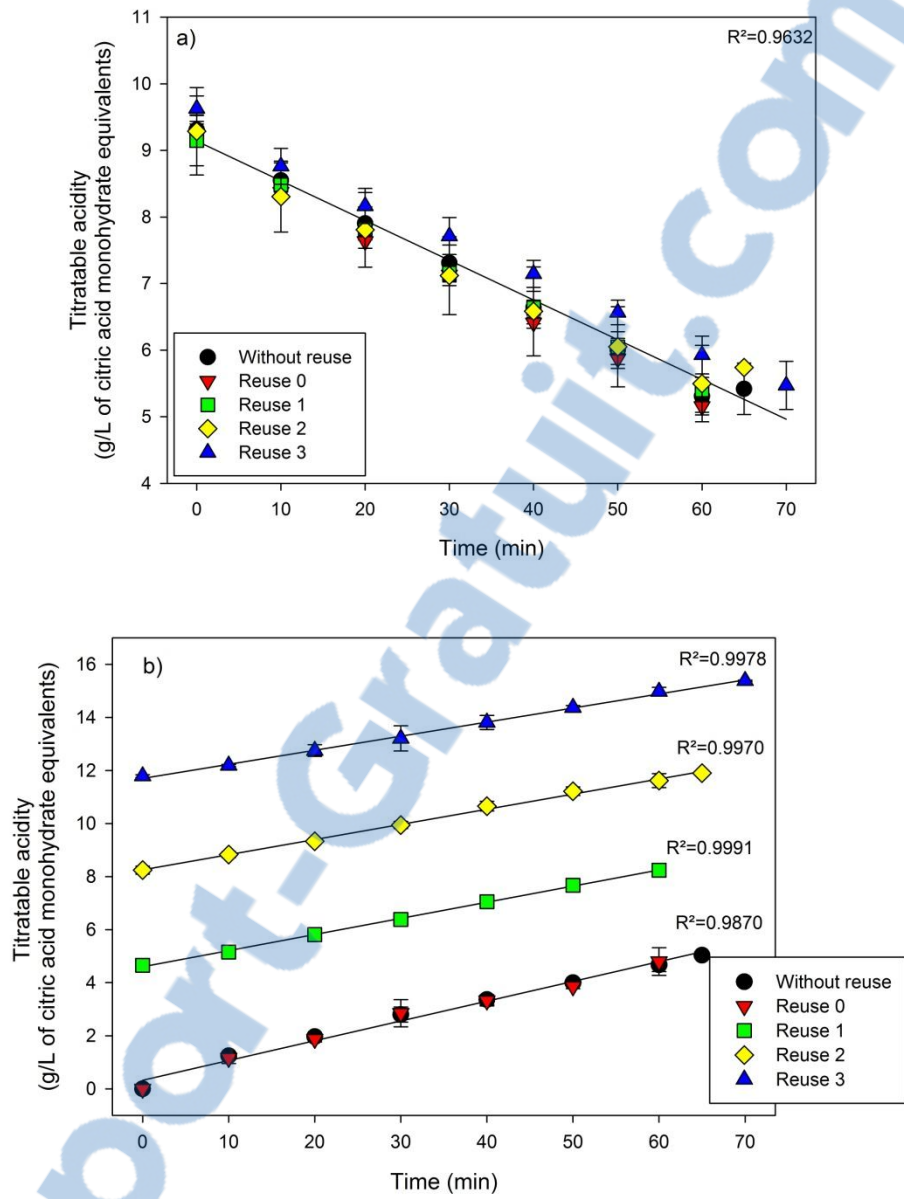


Figure 11 : Evolution of the titratable acidity as a function of time in a) cranberry juice and b) organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution

Tableau 5 : Anthocyanin concentrations (mg/L) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as function of reuse and batch of juice

| Batch | Condition | Cyanidine-3-galactoside | | Cyanidine-3-glucoside | | Cyanidine-3-arabinoside | | Peonidine-3-galactoside | | Peonidine-3-glucoside | | Peonidine-3-arabinoside | |
|-------|---------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End |
| 1 | Without reuse | 35.4±1.3 ^{aA} | 34.8±1.2 ^a _A | 1.2±0.1 ^{aA} | 1.1±0.1 ^{aA} | 27.5±0.9 ^a _A | 26.7±0.9 ^a _A | 45.0±1.7 ^a _A | 44.4±1.6 ^a _A | 3.2±0.1 ^{aA} | 2.9±0.1 ^{aA} | 19.9±0.7 ^{aA} | 19.1±0.7 ^{b,B} |
| | With reuse | 34.5±1.3 ^{aA} | 33.5±1.4 ^a _A | 1.2±0.2 ^{aA} | 1.1±0.1 ^{aA} | 29.1±1.8 ^a _A | 28.5±1.9 ^a _A | 46.5±2.6 ^a _A | 45.9±2.8 ^a _A | 3.7±0.4 ^{aA} | 3.5±0.4 ^{aA} | 20.6±0.8 ^{aA} | 19.7±0.8 ^{b,B} |
| | P* | 0.249 | | 0.289 | | 0.279 | | 0.328 | | 0.130 | | 0.04 | |
| | P** | 0.207 | | 0.570 | | 0.497 | | 0.973 | | 0.064 | | 0.535 | |
| 2 | Without reuse | 52.8±1.6 ^{aA} | 52.2±1.6 ^a _A | 1.4±0.1 ^{aA} | 1.3±0.1 ^{aA} | 38.7±1.1 ^a _A | 38.3±0.9 ^a _A | 73.8±2.2 ^a _A | 73.0±2.4 ^a _A | 4.9±0.2 ^{aA} | 4.5±0.5 ^{aA} | 30.4±0.9 ^{aA} | 30.7±1.1 ^{aA} |
| | With reuse | 49.0±3.3 ^{aA} | 48.2±3.3 ^a _A | 1.2±0.1 ^{aA} | 1.2±0.1 ^{aA} | 35.8±2.5 ^a _A | 35.2±2.4 ^a _A | 68.7±4.6 ^a _A | 67.9±4.7 ^a _A | 4.5±0.4 ^{aA} | 4.0±0.4 ^{aA} | 29.0±2.0 ^{aA} | 28.6±2.1 ^{aA} |
| | P* | 0.442 | | 0.427 | | 0.328 | | 0.645 | | 0.08 | | 0.279 | |
| | P** | 0.587 | | 0.102 | | 0.486 | | 0.277 | | 0.275 | | 0.601 | |
| 3 | Without reuse | 29.3±5.1 ^{aA} | 28.8±5.2 ^a _A | 1.1±0.2 ^{aA} | 1.0±0.3 ^{aA} | 26.6±4.8 ^a _A | 26.3±4.8 ^a _A | 38.2±6.6 ^a _A | 37.3±6.6 ^a _A | 3.0±0.5 ^{aA} | 2.8±0.5 ^{aA} | 19.0±3.4 ^{aA} | 18.5±3.2 ^{aA} |
| | With reuse | 34.8±2.5 ^{aA} | 34.2±2.3 ^a _A | 1.3±0.0 ^{aA} | 1.2±0.0 ^{aA} | 31.9±2.4 ^a _A | 31.6±2.3 ^a _A | 45.4±3.3 ^a _A | 44.6±3.3 ^a _A | 3.6±0.3 ^{aA} | 3.4±0.2 ^{aA} | 22.8±1.7 ^{aA} | 22.2±1.7 ^{aA} |
| | P* | 0.574 | | 0.234 | | 0.574 | | 0.574 | | 0.279 | | 0.442 | |
| | P** | 0.634 | | 0.524 | | 0.612 | | 0.663 | | 0.124 | | 0.898 | |

P* = probability level for the difference between start-end for the treatment

P** = probability level for the difference between with and without reuse of the recovery solution

Data in the same line and column with different letters (a, b or A, B) for the same parameter and the same batch of juice are significantly different

Small letter: difference between start-end for the treatment

Capital letter: difference between with and without reuse of the recovery solution

Tableau 6 : PACs concentrations (mg/L) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as a function of reuse and batch of juice

| Batch | Condition | Monomers | | 2-3mers | | 4-6mers | | 7-10mers | | Polymers | | Total | |
|-------|---------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End |
| 1 | Without reuse | 34.0±7.1 ^{aA} | 33.8±6.9 ^{aA} | 87.6±7.4 ^{aA} | 86.0±6.8 ^{aA} | 33.2±3.3 ^{aA} | 32.1±3.1 ^{aA} | 2.7±0.5 ^{aA} | 2.6±0.5 ^{aA} | 3.8±1.4 ^{aA} | 3.5±1.6 ^{aA} | 161.3±14.2 ^{aA} | 157.9±13.0 ^{aA} |
| | With reuse | 39.3±3.7 ^{aA} | 38.8±3.3 ^{aA} | 92.4±9.4 ^{aA} | 91.2±9.6 ^{aA} | 36.1±7.1 ^{aA} | 34.7±7.1 ^{aA} | 2.9±0.7 ^{aA} | 2.8±0.7 ^{aA} | 2.0±1.0 ^{aA} | 1.9±1.0 ^{aA} | 172.7±19.3 ^{aA} | 169.3±19.2 ^{aA} |
| | P* | 0.645 | | 0.574 | | 0.382 | | 0.328 | | 0.442 | | 0.382 | |
| | P** | 0.354 | | 0.269 | | 0.363 | | 0.270 | | 0.377 | | 0.427 | |
| 2 | Without reuse | 44.5±3.4 ^{aA} | 43.6±3.3 ^{aA} | 110.2±12.1 ^{aA} | 108.9±12.1 ^{aA} | 41.0±4.9 ^{aA} | 39.5±4.8 ^{aA} | 3.2±0.5 ^{aA} | 2.9±0.4 ^{aA} | 2.5±3.6 ^{aA} | 2.4±3.5 ^{aA} | 201.3±22.6 ^{aA} | 197.3±22.5 ^{aA} |
| | With reuse | 43.0±3.0 ^{aA} | 42.5±3.23 ^{aA} | 106.7±10.0 ^{aA} | 105.6±10.1 ^{aA} | 40.9±2.6 ^{aA} | 39.2±2.8 ^{aA} | 3.2±0.4 ^{aA} | 2.9±0.4 ^{aA} | 2.4±3.6 ^{aA} | 2.4±3.5 ^{aA} | 196.2±18.1 ^{aA} | 192.6±18.5 ^{aA} |
| | P* | 0.668 | | 0.826 | | 0.388 | | 0.195 | | 0.721 | | 0.574 | |
| | P** | 0.267 | | 0.202 | | 0.306 | | 0.958 | | 1.00 | | 0.597 | |
| 3 | Without reuse | 42.9±1.6 ^{aA} | 42.5±1.4 ^{aA} | 106.7±5.5 ^{aA} | 104.7±5.5 ^{aA} | 40.5±2.3 ^{aA} | 38.7±2.6 ^{aA} | 3.3±0.2 ^{aA} | 3.1±0.1 ^{aA} | 1.1±0.7 ^{aA} | 0.4±0.6 ^{aA} | 194.6±8.5 ^{aA} | 189.4±8.0 ^{aA} |
| | With reuse | 45.0±2.9 ^{aA} | 44.2±2.8 ^{aA} | 110.0±6.6 ^{aA} | 108.2±6.2 ^{aA} | 41.5±2.5 ^{aA} | 38.8±2.0 ^{aA} | 3.5±0.2 ^{aA} | 3.3±0.2 ^{aA} | 2.0±1.0 ^{aA} | 1.4±0.8 ^{aA} | 201.9±11.0 ^{aA} | 195.8±9.3 ^{aA} |
| | P* | 0.596 | | 0.521 | | 0.0623 | | 0.0696 | | 0.170 | | 0.235 | |
| | P** | 0.156 | | 0.616 | | 0.206 | | 0.545 | | 0.343 | | 0.353 | |

P* = probability level for the difference between start-end for the treatment

P** = probability level for the difference between with and without reuse of the recovery solution

Data in the same line and column with different letters (a, b or A, B) for the same parameter and the same batch of juice are significantly different

Small letter: difference between start-end for the treatment

Capital letter: difference between with and without reuse of the recovery solution

Tableau 7 : Total polyphenol concentrations (mg/L gallic acid equivalent) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as a function of reuse and batch of juice

| Batch | Condition | Polyphenols | |
|-------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Start | End |
| 1 | Without reuse | 576.8±23.5 ^{aA} | 561.7±24.1 ^{aA} |
| | With reuse | 580.3±5.0 ^{aA} | 565.8±6.3 ^{aA} |
| | P [*] | 0.0833 | |
| | P ^{**} | 0.489 | |
| 2 | Without reuse | 567.5±37.8 ^{aA} | 556.6±36.9 ^{aA} |
| | With reuse | 583.5±30.2 ^{aA} | 570.8±30.0 ^{aA} |
| | P [*] | 0.473 | |
| | P ^{**} | 0.057 | |
| 3 | Without reuse | 570.0±28.6 ^{aA} | 556.3±28.6 ^{aA} |
| | With reuse | 585.4±38.7 ^{aA} | 574.8±40.9 ^{aA} |
| | P [*] | 0.328 | |
| | P ^{**} | 0.200 | |

P^{*} = probability level for the difference between start-end for the treatment

P^{**} = probability level for the difference between with and without reuse of the recovery solution

Data in the same line and column with different letters (a, b or A, B) for the same parameter and the same batch of juice are significantly different

Small letter: difference between start-end for the treatment

Capital letter: difference between with and without reuse of the recovery solution

Tableau 8 : Mineral ion concentrations (mg/L) in cranberry juice at the beginning and the end of deacidification treatment as a function of reuse and batch of juice

| Batch | Condition | Calcium | | Potassium | | Magnesium | | Sodium | | Phosphorus | | Chlorine | |
|-------|---------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End | Start | End |
| 1 | Without reuse | 50.0±4.7 ^{aA} | 52.5±1.2 ^{aA} | 790.1±68.9 ^{aA} | 818.7±13.4 ^{aA} | 45.0±4.9 ^{aA} | 47.2±1.6 ^{aA} | 9.8±0.8 ^{aA} | 10.5±0.2 ^{aA} | 26.0±2.3 ^{aA} | 7.3±0.2 ^{bB} | 332.6±44.7 ^{aA} | 252.5±15.1 ^{bB} |
| | With reuse | 57.0±3.1 ^{aA} | 56.7±3.0 ^{aA} | 791.0±30.56 ^{aA} | 773.4±26.5 ^{aA} | 46.7±2.1 ^{aA} | 45.6±1.5 ^{aA} | 13.3±2.2 ^{aA} | 13.6±2.2 ^{aA} | 27.8±3.9 ^{aA} | 7.8±0.6 ^{bB} | 367.9±19.0 ^{aA} | 263.1±35.3 ^{bB} |
| | P* | 0.443 | | 0.795 | | 0.689 | | 0.298 | | <0.001 | | <0.001 | |
| | P** | 0.686 | | 0.686 | | 0.486 | | 0.886 | | 0.599 | | 0.486 | |
| 2 | Without reuse | 60.4±1.9 ^{aA} | 60.6±2.8 ^{aA} | 793.4±30.9 ^{aA} | 785.3±43.3 ^{aA} | 46.7±1.9 ^{aA} | 46.6±2.8 ^{aA} | 15.5±0.7 ^{aA} | 15.5±1.5 ^{aA} | 27.5±4.8 ^{aA} | 8.6±0.6 ^{bB} | 336.8±33.5 ^{aA} | 314.1±28.6 ^{bB} |
| | With reuse | 59.6±4.63 ^{aA} | 61.3±6.2 ^{aA} | 775.8±66.6 ^{aA} | 785.9±73.0 ^{aA} | 46.1±4.1 ^{aA} | 47.4±5.8 ^{aA} | 15.3±1.2 ^{aA} | 15.8±1.4 ^{aA} | 29.2±3.8 ^{aA} | 8.9±1.1 ^{bB} | 359.7±36.9 ^{aA} | 301.7±17.2 ^{bB} |
| | P* | 0.645 | | 0.970 | | 0.732 | | 0.328 | | <0.001 | | 0.016 | |
| | P** | 0.094 | | 0.685 | | 0.681 | | 0.598 | | 0.200 | | 0.241 | |
| 3 | Without reuse | 55.5±4.2 ^{aA} | 54.0±2.5 ^{aA} | 765.5±58.9 ^{aA} | 739.8±70.5 ^{aA} | 44.5±3.8 ^{aA} | 42.9±4.1 ^{aA} | 10.6±0.7 ^{aA} | 10.4±0.6 ^{aA} | 24.3±4.5 ^{aA} | 7.4±0.8 ^{bB} | 342.1±21.6 ^{aA} | 286.9±44.0 ^{bB} |
| | With reuse | 56.9±7.8 ^{aA} | 53.7±2.2 ^{aA} | 761.8±66.9 ^{aA} | 688.5±24.6 ^{aA} | 43.9±6.3 ^{aA} | 41.2±1.6 ^{aA} | 10.7±1.2 ^{aA} | 10.0±0.4 ^{aA} | 26.3±1.5 ^{aA} | 7.1±0.3 ^{bB} | 317.5±13.0 ^{aA} | 242.3±32.9 ^{bB} |
| | P* | 0.721 | | 0.065 | | 0.298 | | 0.328 | | <0.001 | | 0.007 | |
| | P** | 0.686 | | 0.240 | | 0.886 | | 0.465 | | 0.321 | | 0.443 | |

P* = probability level for the difference between start-end for the treatment

P** = probability level for the difference between with and without reuse of the recovery solution

Data in the same line and column with different letters (a, b or A, B) for the same parameter and the same batch of juice are significantly different

Small letter: difference between start-end for the treatment

Capital letter: difference between without and with reuse of the recovery solution

3.3.5 Organic acids content

In cranberry juice, the major organic acids found are quinic acid (MW=192.17 g/mol, pKa=3.46), malic acid (MW=134.09 g/mol pKa₁=3.46, pKa₂=5.05) and citric acid (MW=192.12 g/mol, pka₁=3.13, pKa₂=4.76, pKa₃=6.39) (Husson *et al.* 2013).

The concentration of quinic acid in the juice was not statistically different before and after the ED treatment, whatever the recovery solution was reused or not ($P_{\text{start-end}}=0.173$, $P_{\text{without-with reuse}}=0.685$). For citric and malic acids, there were differences in concentration between the start and the end of ED treatment ($P<0.05$ for citric acid and $P<0.05$ for malic acid). However, the reuse or not of the recovery solution had no impact on their migrations ($P=0.261$ for citric acid and $P=0.355$ for malic acid) (Fig. 12). The migration rates from the juice to the recovery solution were 61.23 mg/Lmin and 38.13 mg/Lmin for citric and malic acids, respectively. Hence, in the recovery compartment, concentration of citric and malic acids increased as expected with the number of reuses (Fig. 13), while no quinic acid was detected whatever the number of reuses. By reusing the recovery solution, it was possible to obtain a solution containing 9393 ± 66 mg/L citric acid (close to one of raw cranberry juice) and 4160 ± 183 mg/L malic acid after three reuses instead of 3178 ± 911 mg/L citric acid and 1562 ± 534 mg/L malic acid solution without reuse. The concentration of malic and citric acids in the recovery solution was directly linked to the number of reuses. Thus, if a more concentrated recovery solution was needed for certain uses, it would be possible to increase the number of reuses until the current efficiency would be affected.

The results obtained for without reuse and reuse 0 confirmed those previously reported in the literature in terms of citric, malic and quinic acids migration kinetic and recovery (Serre *et al.* 2016b). In addition, it was important to highlight that migration of quinic acid anions from the juice is not desirable, since this acid is used to authenticate the quality of the cranberry juice (Flores *et al.* 2012; Shui & Leong 2002). However, as observed in the literature, depending on the treatment duration linked to the ratio of volume of juice treated/membrane surface used a significant migration of quinate may appear after deacidification rate of 40 % or 50 % (Serre *et al.* 2016a; Serre *et al.* 2016b).

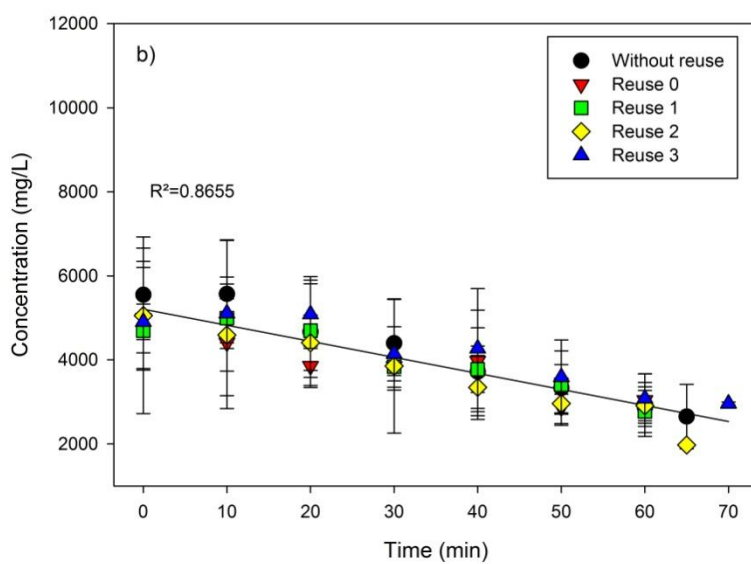
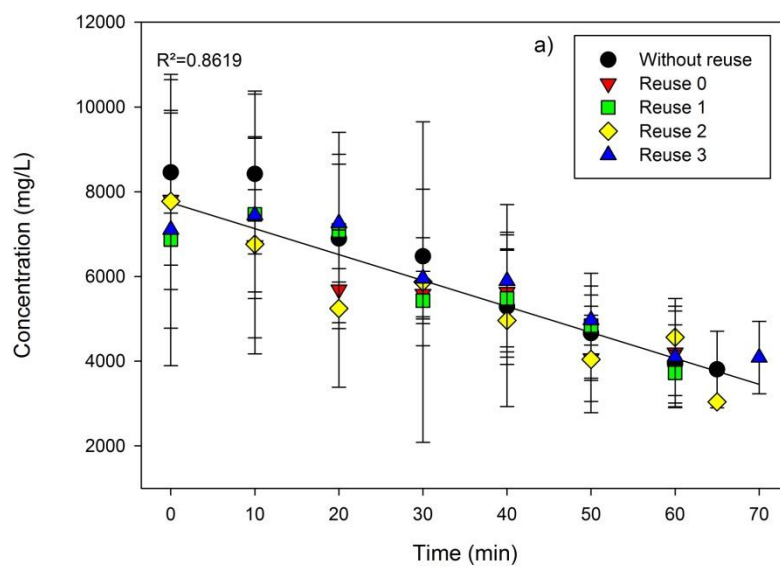


Figure 12 : Evolution of a) citric acid and b) malic acid as a function of time in cranberry juice according to the reuse or not of the organic acid recovery solution

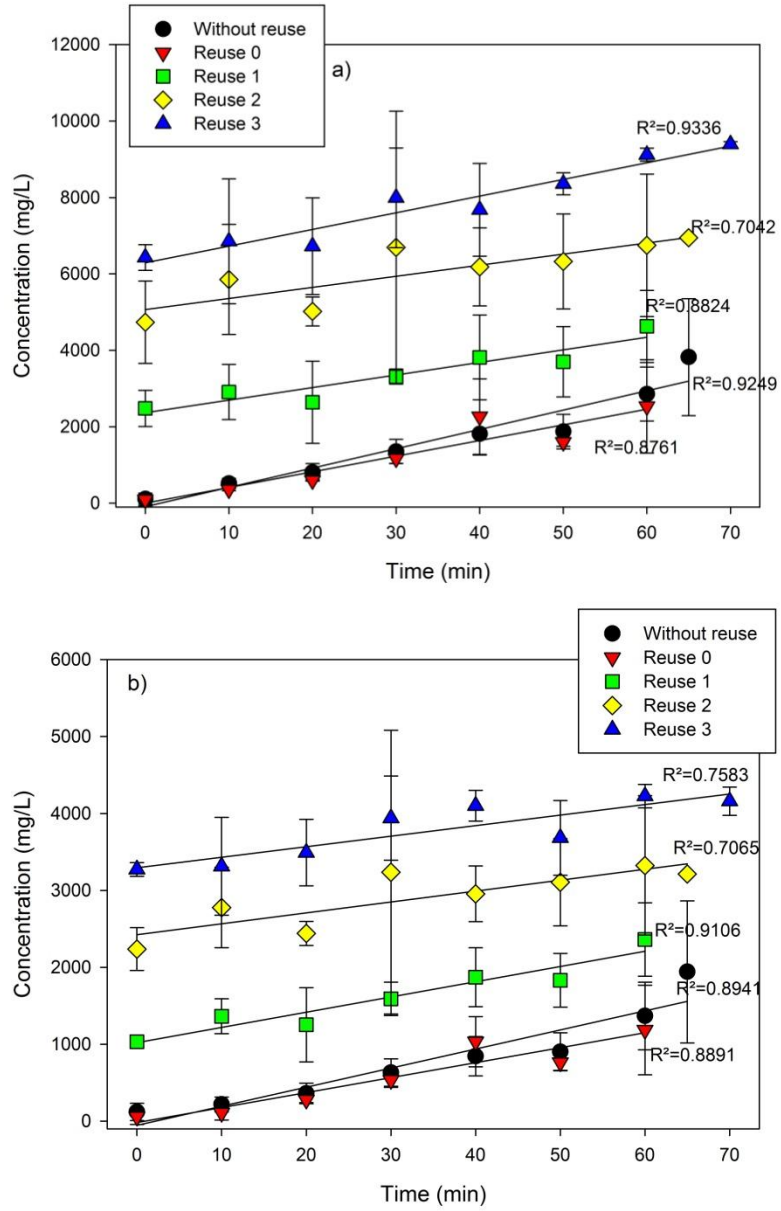


Figure 13 : Evolution of a) citric acid and b) malic acid as a function of time in organic acid recovery solution according to the reuse or not of the organic acid recovery solution

3.3.6 Relative energy consumption

Relative energy consumption was calculated for the conditions tested (Table 9). The energy consumption, for each batch of juice, tended to decrease when the recovery solution was reused. Furthermore, for four runs of deacidification with reuse of the recovery solution, the energy consumption was lower than the consumption for four runs without reuse (Table 10). That decrease in energy consumption can lead to saving up to 42.9 % when the OA recovery solution is reused. When the recovery solution was reused from a run to another, the conductivity of the recovery solution tended to increase (Fig. 9b). That led to the decrease in the resistance of the system. The difference between the relative energy consumption of the different batches of juices was due to their composition.

Tableau 9 : Relative energy consumption (Wh/g organic acid) according to the number of reuses of the recovery solution

| Condition | Batch | | |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Without reuse | 1.18±0.23 | 0.77±0.17 | 1.28±0.17 |
| Reuse 0 | 2.46 | 0.7 | 1.39 |
| Reuse 1 | 0.49 | 0.54 | 0.54 |
| Reuse 2 | 0.46 | 0.58 | 0.50 |
| Reuse 3 | 0.47 | 0.44 | 0.49 |

Tableau 10 : Total average relative energy consumption (Wh/g organic acid) during four ED deacidification runs with and without reuse of the recovery solution

| | Batch | | |
|------------------------------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| 4 runs without reuse | 1.18 | 0.76 | 1.28 |
| 4 runs with reuse | 0.73 | 0.58 | 0.73 |
| Energy saving with reuse (%) | 39.2 | 25.9 | 42.9 |

3.3.7 Current efficiency

Current efficiency was calculated in the juice and the recovery solution for the three batches of juice with and without reuse of the recovery solution (Table 11). Reusing or not the recovery solution did not have an influence on the current efficiency during ED deacidification, as the migration of the organic acid anions is the same in both cases.

Tableau 11 : Current efficiency (%) calculated taking into account the organic acids only

| | Juice | | | Recovery solution | | |
|---------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Batch | | | Batch | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Without reuse | 55.7±6.0 ^a | 43.6±5.4 ^a | 23.5±5.2 ^a | 23.6±1.4 ^a | 28.6±1.3 ^a | 24.3±1.4 ^a |
| With reuse | 38.1±16.4 ^a | 27.0±8.7 ^a | 30.6±10.9 ^a | 25.0±1.9 ^a | 27.6±1.4 ^a | 23.0±0.6 ^a |
| P | 0.089 | 0.112 | 0.282 | 0.266 | 0.336 | 0.140 |

P= probability level

Data in the same column with different letters (a, b) for the same batch of juice are significantly different

To the best of our knowledge, it was the first time that current efficiency was calculated for a EUR-6 cell for the deacidification of cranberry juice. For the three batches of juice grouped, the averaged current efficiency in the juice was 36.2±13.5 %. It was important to mention that this result did not take the mineral charges into account, as the current efficiency was calculated for the organic acid anions only. In the process, part of the current is also used to allow the migration of the negatively charged minerals, as chlorine and phosphorus.

3.3.8 Feedback on long-term deacidification protocol

The experiments carried out during this protocol were part of a larger protocol established to study deacidification process on a semi-industrial scale during a longer period of time. Hence, many deacidification runs were performed with different batches of juice to totalize 95 hours of use of the semi-industrial ED cell in the same conditions described previously. During experiments, voltage was recorded and the average global resistance during each run performed in those 95 hours was presented in Fig. 14.

There was a slight increase in global resistance during the 95 hours of experiments (Fig. 14). This increase was less than 13 % and can be explained by interactions between polyphenols in the juice and the anion-exchange membranes stacked in the cell. During each run some polyphenols, not much as there was no significant change in the concentration of those molecules in the cranberry juice, can interact with the membrane and, on long term, this can lead to a fouling of the membranes. The amount of polyphenols interacting with the membrane increased as the assays were carried out leading, eventually, to an accumulation on or in the membrane. Also, it was important to mention that many batches of juice were used during these experiments (each color on Fig. 14 represents a different batch) and each batch of juice can have a different composition. That could affect the conductivity of the juice and its content in polyphenols. If the juice has a lower conductivity or a high content in polyphenols, that impacted the process resistance leading to an increase of resistance.

However, even if there were interactions between anion-exchange membranes and polyphenols in cranberry juice during ED treatment, these interactions did not seem to be strong, since a simple cleaning of the ED stack was able to lower the resistance of the system: each dot with arrow on Fig. 14 represents the average global resistance of the run performed just after a cleaning procedure. Furthermore, these polyphenolic compounds could be found or recovered in the basic solution used for cleaning.

3.4 Conclusion

It appeared from these results that the reuse of the organic acid recovery solution was successful during the ED deacidification treatment. This practice has many advantages 1) to obtain an organic acid enriched solution that could be used without concentration in other industrial applications such as preservatives agents for food, 2) to reduce the amount of recovery solution used for deacidification runs and 3) to decrease the relative energy consumption of the process. In all cases, the reuse of the recovery solution would lead to economical savings and can help to reduce the environmental impacts of this process. Furthermore, the juice obtained when the solution was reused has the same physicochemical characteristics than the juice produced when the organic acid recovery

solution was not reused. Also, the 95 hours use of the semi-industrial ED cell demonstrated the feasibility of the process at a larger scale and during a longer period of time.

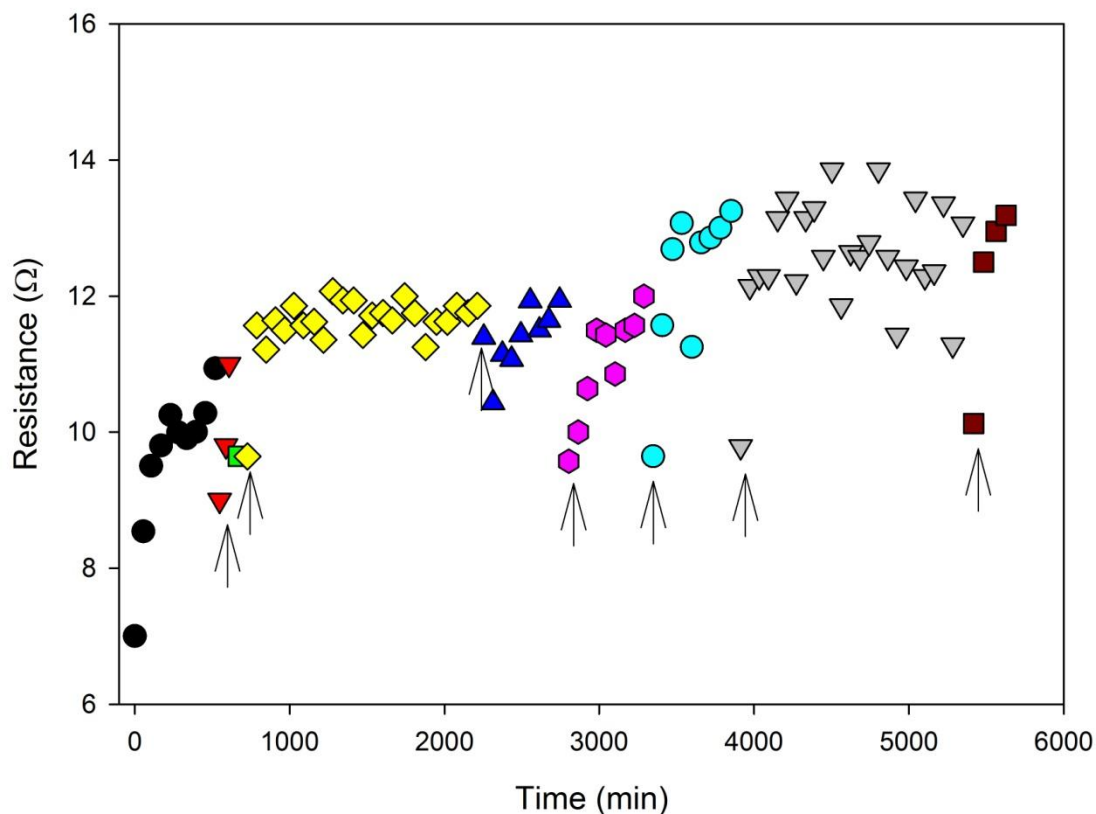


Figure 14 : Evolution of the average global resistance during 95 hours (5700 minutes) use of the EUR-6 semi-industrial ED cell

The treatment of cranberry juice by electro dialysis with bipolar membranes and using this new procedure would have a higher ecoefficiency than other main technological ways to deacidify juice (calcium salt precipitation, ion-exchange resins). EDBM is consequently a very promising way to produce industrially deacidified juice. The last step before the commercialization of deacidified cranberry juice by EDBM would be to use the cell during at least 1000 hours in order to estimate the membranes lifetime and the operation costs related to the process.

Chapitre 4 : Discussion générale, conclusion et perspectives

4.1 Discussion générale et conclusion

À l'échelle laboratoire, l'électrodialyse avec membranes bipolaires est une méthode efficace pour produire du jus de canneberge désacidifié, mais cette technique n'avait encore jamais été testée à plus grande échelle et à long terme. Le but principal de cette étude était de vérifier la faisabilité du procédé à l'échelle semi-industrielle et à long terme, en plus de l'améliorer en réutilisant la même solution de récupération des acides organiques.

Le premier objectif de cette étude était de tester le procédé à l'échelle semi-industrielle et à long terme. Grâce aux nombreux essais qui ont été réalisés, la cellule a pu être utilisée pendant 95 heures. Selon les lots de jus, 60 à 70 minutes d'opération étaient nécessaires pour atteindre un taux de désacidification de 40 ± 2 %. De plus, à long terme, il a été possible de suivre l'évolution des paramètres électrodialytiques. Les résultats obtenus ont démontré qu'il y avait une augmentation de la résistance du système au cours du temps probablement due à des interactions entre les membranes échangeuses d'anions et les polyphénols du jus de canneberge. Toutefois, cette augmentation n'était pas alarmante puisque le nettoyage de la cellule pouvait l'enrayer et qu'il était possible d'en faire 25 heures d'usage sans nettoyage.

Pour le second objectif de l'étude, des essais ont été réalisés en réutilisant, jusqu'à trois fois, la même solution de récupération des acides organiques. Des points de vue énergétique, économique et environnemental, cette pratique semble préférable à l'utilisation d'une solution fraîche à chaque essai de désacidification. En effet, trois réutilisations de la même solution de récupération des acides organiques ont permis d'enregistrer des économies d'énergie allant jusqu'à 42,9 %, en plus de limiter les effluents produits par le procédé et de réduire la quantité de sels nécessaire à la fabrication de la solution de récupération.

Le troisième objectif était d'analyser la composition des jus et des solutions de récupération obtenus avec et sans réutilisation de la solution de récupération des acides organiques. Pour le jus de canneberge, réutiliser ou non la même solution de récupération permettait d'obtenir des jus dont les compositions étaient similaires. Dans les deux cas, le jus désacidifié conservait les composés responsables de ses effets santé. De plus,

contrairement à du jus désacidifié à l'échelle laboratoire, le jus désacidifié à l'échelle semi-industrielle ne perdait pas significativement de potassium durant le procédé. Pour la solution de récupération des acides organiques après trois réutilisations elle avait une teneur en acides citrique et malique comparable à celle du jus de canneberge. À ces teneurs, elle est plus facilement utilisable dans d'autres applications industrielles sans avoir à subir de prétraitements, comme une concentration, qui peuvent être très énergivores. La valorisation des coproduits peut donc se faire beaucoup plus facilement.

Ainsi, grâce à la réalisation des trois objectifs, il a été possible de valider l'hypothèse de recherche. En effet, la désacidification du jus de canneberge est possible et efficace sur une cellule d'ÉDMB semi-industrielle, ce qui laisse envisager son industrialisation potentielle. De plus, il est possible d'obtenir une solution enrichie en acides organiques par la réutilisation de la solution de récupération. D'ailleurs, en industrie, il serait grandement avantageux de mettre en place cette pratique pour les nombreux avantages qu'elle présente.

Par conséquent, ce travail a permis de valider la méthodologie de désacidification du jus de canneberge par électrodialyse avec membranes bipolaires à l'échelle semi-industrielle sans ajout chimique, et ce, grâce à la génération des protons et hydroxydes par la membrane bipolaire et aux migrations électriques contrôlées d'espèces ioniques désirées. De plus, la réutilisation de la solution de récupération des acides organiques a permis de rendre le procédé davantage écoefficient en diminuant drastiquement les coûts énergétiques et environnementaux.

4.2 Perspectives

Pour faire suite au projet, continuer le développement du procédé de désacidification du jus de canneberge et enrichir les connaissances liées à ce domaine, il serait possible de tester certains autres éléments.

Avant d'implanter en industrie des cellules d'ÉDMB pour la désacidification du jus de canneberge, une des dernières étapes du processus d'industrialisation serait d'effectuer en usine des essais de désacidification sur la cellule semi-industrielle pour totaliser 1000

heures d'opération. Les données recueillies permettraient de connaître plusieurs paramètres importants au déroulement du procédé en industrie, comme la durée de vie des membranes, la fréquence de nettoyage et permettraient aussi d'estimer les coûts reliés à la mise en œuvre du procédé.

De plus, comme l'utilisation des champs électriques pulsés est une avenue avantageuse pour augmenter les performances du procédé, il serait très intéressant de tester leurs effets à long terme sur les membranes bipolaires. Ainsi, il serait ensuite possible d'utiliser ce régime à plus grande échelle, mais aussi en combinaison avec la réutilisation de la solution de récupération des acides organiques. Vu les effets positifs de ces deux pratiques sur les performances et les consommations énergétiques sur procédé, il est possible de penser que leur combinaison ne pourrait présenter que des avantages.

Pour terminer, le jus de canneberge désacidifié a un fort potentiel pour plaire aux consommateurs avec son goût plus doux et sa capacité *in vitro* à réduire l'inflammation intestinale. Toutefois, il serait vraiment pertinent de faire une évaluation sensorielle par les consommateurs pour voir si le produit est vraiment bien perçu par la population et ainsi s'il a un réel potentiel sur le marché. De plus, pour une éventuelle commercialisation du jus de canneberge désacidifié, dont le marketing serait entre autres axé sur la diminution de l'inflammation des cellules intestinales et potentiellement des effets secondaires, une étude *in vivo* et des essais cliniques seraient nécessaires.

Bibliographie

- AAC. (2013). Information sur les marchés par secteur; Secteur des aliments fonctionnels et des produits de santé naturels. Retrieved from <http://www.agr.gc.ca/fra/industrie-marches-et-commerce/information-sur-les-marches-par-secteur/aliments-fonctionnels-et-produits-de-sante-naturels/?id=1170856376710>
- APCQ. (2016). Notre canneberge.com; Statistiques. Retrieved from <http://www.notrecanneberge.com/Industrie/Infos/statistiques.html>
- Baker, R.W. (2004). Ion-exchange membrane process- electro dialysis. In *Membrane Technology and Application, Second Edition*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Bazinet, L., Lamarche, F., & Ippersiel, D. (1998). Bipolar-membrane electro dialysis: applications of electro dialysis in the food industry. *Trends in Food Science and Technology*, 9, 107–113.
- Bazinet, L. (2005). Electro dialytic phenomena and their applications in the dairy industry: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(4), 307-326.
- Bazinet, L., Amiot, J., Poulin, J.-F., Labbé, D., Tremblay, D. (2005a). Process and system for separation of organic charged compounds. Canada, CA n°2 558 164.
- Bazinet, L., Cossec, C., Gaudreau, H., Desjardins, Y. (2005b) Production of a phenolic antioxidant enriched cranberry juice by an electrochemical process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10245-10251.
- Bazinet, L., Castaigne, F. (2011). Déminéralisation, enrichissement et stabilisation par procédés électromembranaires. In *Concept de génie alimentaire: Procédés associés et applications à la conservation des aliments*. Éditions TEC&DOC, Paris.
- Bazinet, L., Brianceau, S., Dubé, P., Desjardins, Y. (2012). Evolution of cranberry juice physico-chemical parameters during phenolic antioxidant enrichment by electro dialysis with filtration membrane. *Separation and Purification Technology*, 87, 31–39.
- Beelman R.B., Gallander J.F. (1979). Wine Deacidification. *Advances in Food Research*, 25, 1–53.
- Berk, Z. (2009). Adsorption and ion exchange. In *Food process engineering and technology*. Elsevier, Amsterdam.
- Blumberg, J.B., Camesano, T.A., Cassidy, A., Krisetherton, P., Howell, A., Manach, C., Vita, J. A. (2013). Cranberries and their bioactive constituents in human health. *Advances in Nutrition*, 4, 618–632.

- Bomser, J., Madhavi, D.L., Singletary, K., Smith, M.A.L. (1996). *In vitro* anticancer activity of fruit extracts from *Vaccinium* species. *Planta Medica*, 62, 212-216.
- Brown P.N., Murch S.J., Shipley P. (2012). Phytochemical Diversity of cranberry (*Vaccinium macrocarpon* Aiton) cultivars by anthocyanin determination and metabolomic profiling with chemometric analysis. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 60, 261–271.
- Burger, O., Ofek, I., Tabak, M., Weiss, E.I., Sharon, N., Neeman, I. (2000). A high molecular mass constituent of cranberry juice inhibits *Helicobacter pylori* adhesion to human gastric mucus. *FEMS Immunology and Medical Microbiology*, 29, 295–301.
- Burger O., Weiss E., Sharon N., Tabak, M., Neeman, I., Ofek, I. (2002). Inhibition of *Helicobacter pylori* adhesion to human gastric mucus by a high-molecular-weight constituent of cranberry juice. *Critical reviews in food science and nutrition*, 42, 279–284.
- Celik H., Ozgen M., Serce S., Kaya C. (2008). Phytochemical accumulation and antioxidant capacity at four maturity stages of cranberry fruit. *Scientia Horticulturae*, 117, 345–348.
- Česonienė L., Daubaras R. (2016) Phytochemical Composition of the Large Cranberry (*Vaccinium macrocarpon*) and the Small Cranberry (*Vaccinium oxycoccos*). In *Nutritional Composition of Fruit Cultivars*, Elsevier, Amsterdam.
- Côté, J., Caillet, S., Doyon, G., Sylvain, J.-F., Lacroix, M. (2010). Bioactive compounds in cranberries and their biological properties, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 666-679.
- Couture R., Rouseff R. (1992). Debitting and deacidifying sour orange (*Citrus aurantium*) juice using neutral and anion exchange resins. *Journal of Food Science*, 57, 380–384.
- Doyen, A., Beaulieu, L., Saucier, L., Pouliot, Y., Bazinet, L. (2010). Separation of peptide fractions with *in vitro* anticancer properties from a snow crab by-product hydrolysate by electrodialysis with filtration membranes. *Pharmaceutical Biology*, 48, 26-27.
- Feghali, K., Feldman, M., La, V.D., Santos, J., Grenier, D. (2012). Cranberry proanthocyanidins: natural weapons against periodontal diseases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(23), 5728–5735.

- Firdaous, L., Dhulster, P., Amiot, J., Gaudreau, A., Lecouturier, D., Kapel, R., Lutin, F., Vézina, L.-P., Bazinet, L. (2009). Concentration and selective separation of bioactive peptides from an alfalfa white protein hydrolysate by electrodialysis with ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 329, 60-67.
- Flores, P., Hellín, P., Fenoll, J. (2012). Determination of organic acids in fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 132(2), 1049–1054.
- Gavach, C. (1998). Procédés utilisant des membranes denses-2 Électrodialyse. In *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. Éditions TEC&DOC, Paris.
- Gernigon, G., Schuck, P., Jeantet, R. (2011). Demineralization. In *Encyclopedia of Dairy Science, Second Edition*. Elsevier, Amsterdam.
- Gohil, G.S., Shahi, V.K., Rangarajan, R., (2004). Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 240, 211-219
- Gu, L., Kelm, M.A., Hammerstone, J.F., Beecher, G., Holden, J., Haytowitz, D., Gebhardt, S., Prior, R.L., (2004). Concentrations of proanthocyanidins in common food and estimations of normal consumption, *The Journal of Nutrition*, 134, 613-617
- Howell, A.B., Reed, J.D., Krueger, C.G., Winterbottom, R., Cunningham, D.G., Leahy, M. (2005). A-type cranberry proanthocyanidins and uropathogenic bacterial anti-adhesion activity. *Phytochemistry*, 66, 2281–2291.
- Howell, A.B., Botto, H., Combescure, C., Blanc-Potard, A-B., Gausa, L., Matsumoto, T., Tenke, P., Sotto, A., Lavigne J-P. (2010). Dosage effect on uropathogenic *Escherichia coli* anti-adhesion activity in urine following consumption of cranberry powder standardized for proanthocyanidin content: a multicentric randomized double blind study. *Infectious Diseases*, 2010, 10.
- Howell, A.B. (2012). Health Benefits of Cranberries- It's not just about UTIs anymore ! *Dietitians in Integrative and Functional Medicine*, 14(3).
- Hu, F.B. (2003). Plant-based foods and prevention of cardiovascular disease: an overview. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 78, 544–551.
- Husson, E., Araya-Farias, M., Gagné, A., Bazinet, L. (2013). Selective anthocyanins enrichment of cranberry juice by electrodialysis with filtration membrane: Influence of membranes characteristics. *Journal of Membrane Science*, 448, 114-124.

- Jepson, R.G., Williams, G., Craig, J.C. (2012). Cranberries for preventing urinary tract infections. *The Cochrane database of systematic reviews*, 10, CD001321.
- Khanal, R.C., Howard, L.R., Brownmiller, C.R, Prior, R.L. (2009). Influence of extrusion processing on procyanidin composition and total anthocyan contents of blueberry pomace. *Journal of Food Science*, 74(2), H52-H58.
- Kresty, L.A., Howell, A.B., Baird, M., (2008). Cranberry proanthocyanidins induce apoptosis and inhibit acid-induced proliferation of human esophageal adenocarcinoma cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 676-680
- Lam Quoc, A., Mondor, M., Lamarche, F., Ippersiel, D., Bazinet, L., Makhlof, J. (2006). Effect of a combination of electro dialysis with bipolar membranes and mild heat treatment on the browning and opalescence stability of cloudy apple juice. *Food Research International*, 39(7), 755–760.
- MAPAQ. (2010). Occasions de croissance; Canneberge. Retrieved from <http://www.mapaq.gouv.qc.ca/fr/Regions/centreduquebec/occasionscroissance/Pages/Canneberge.aspx>
- McMurdo M.E.T., Bissett L.Y., Price R.J.G., Phillips G., Crombie I.K. (2005). Does ingestion of cranberry juice reduce symptomatic urinary tract infections in older people in hospital? A double-blind, placebo-controlled trial. *Age and Ageing*, 34, 256–261.
- Mikhaylin, S., Bazinet, L. (2016). Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevent and control. *Advances in Colloid and Interface Science*, 229, 34-56.
- Minuz, P., Fava, C., Cominacini, L. (2006). Oxidative Stress, antioxidants and vascular damage. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 61, 774-777.
- Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K. (2006). Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119, 97–130.
- Neto, C.C, Krueger, C.G., Lamoureux, T.L., Kondo, M., Vaisberg, A.J., Hurta, R.A.R. (2006). MALDI-TOFMS characterization of proanthocyanidins from cranberry fruit (*Vaccinium macrocarpon*) that inhibit tumor cell growth and matrix metalloproteinase expression *in vitro*. *Journal of Science Food and Agriculture*, 86, 18-25
- Nutrition Business Journal (2013). The Highest Common Denominator. *Nutrition Business Journal*, 18, 1-9.

- Pappas E., Schaich K.M. (2009). Phytochemicals of cranberries and cranberry products: characterization, potential health effects and processing stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49, 741–781.
- Pelletier, S., Serre, É., Mikhaylin, S., Bazinet, L. (2017). Optimisation of cranberry juice deacidification by electro dialysis with bipolar membranes: impact of pulsed electric field conditions. *Separation and Purification Technology*, 186, 106-116.
- Pourcelly, G., Bazinet, L. (2009) Developments of BPM technology in food and bio-industries. In *Handbook of Membrane Separations*. CRC Press, Boca Raton, US.
- Roblet, C., Akhtar, M.J., Mikhaylin, S., Pilon, G., Gill, T., Marette, A., Bazinet L. (2016). Enhancement of glucose uptake in muscular cell by peptide fractions separated by electro dialysis with filtration membrane from salmon frame protein hydrolysate. *Journal of Functional Foods*, 22, 337-346.
- Roy, S., Khanna, S., Alessio, H.M., Vider, J., Bagchi, M. (2002). Antiangiogenic properties of edible berries. *Free Radical Research*, 36, 1023-1031.
- Royal Society of Chemistry. (n.d.). *The Merck index Online: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. Rahway, New Jersey.
- Rozoy, É., Bazinet, L., Gagné, F., Bouisson, D., Escudier, J.-L., Le Gratiet, Y., Lutin, F., D’Hauteville, J., Bes, M. (2013). Développement d’un procédé de désacidification des vins par électrodialyse à membrane bipolaire : étude de faisabilité à l’échelle laboratoire. *Bulletin de l’OIV*, 86, 187-208.
- Rozoy, É., Boudescocque, L., Bazinet, L. (2015). Deacidification of cranberry juice by electro dialysis with bipolar membranes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63, 642-651.
- Santé Canada. (2015a). Fichier canadien sur les éléments nutritifs-Recherche par aliments; canneberge, crue. Retrieved from <https://aliments-nutrition.canada.ca/cnf-fce/report-rapport.do?id=1538>
- Santé Canada. (2015b). Fichier canadien sur les éléments nutritifs-Recherche par aliments; canneberge, jus, non sucré. Retrieved from <https://aliments-nutrition.canada.ca/cnf-fce/report-rapport.do?id=5593>
- Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., Rémésy, C., Jiménez, L. (2005). Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, 45(4), 287-306.
- Schulze P.C., Lee, R.T. (2005). Oxidative Stress and atherosclerosis. *Current Atherosclerosis Reports*, 7, 242-248.

- Serre, É., Boutin, Y., Langevin, M-È., Lutin, F., Pedneault, K., Lacour, S., Bazinet, L. (2016a) Deacidification of cranberry juice protects against disruption of *in-vitro* intestinal cell barrier integrity, *Journal of functional foods*, 26, 208-216.
- Serre, É., Rozoy, E., Pedneault, K., Lacour, S., & Bazinet, L. (2016b). Deacidification of cranberry juice by electro dialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics. *Separation and Purification Technology*, 163, 228–237.
- Serre, É. (2017). *Approches électromembranaires de la désacidification du jus de canneberge : impact sur les paramètres physico-chimiques du jus et potentiellement sur l'inflammation intestinale*. Thèse, Université Laval.
- Shmueli, H., Burger, O., Neeman, I., Yahav, J., Samra, Z., Niv, Y., Sharon, N., Weiss, E., Athamna, A., Tabak, M., Ofek, I. (2004). Susceptibility of *Helicobacter pylori* isolates to the antiadhesion activity of a highmolecular- weight constituent of cranberry. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*, 50, 231–235.
- Shui, G., Leong, L. (2002). Separation and determination of organic acids and phenolic compounds in fruit juices and drinks by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 977, 89–96.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. (1965) Colorimetry of total phenolics with phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158.
- Siró, I., Kápolna, E., Kápolna, B., Lugasi, A. (2008). Functional food: product development, marketing and consumer acceptance—a review. *Appetite*, 51(3), 456-467.
- Vasileiou, I., Katsargyris, A., Theocharis, S., Giaginis, C. (2013). Current clinical status on the preventive effects of cranberry consumption against urinary tract infections. *Nutrition Research*, 33(8), 595–607.
- Venugopal, K., Dharmalingam, S. (2012) Desalination efficiency of a novel bipolar membrane based on functionalized polysulfone. *Desalination*, 296, 37-45.
- Vera Calle, E., Ruales, J., Dornier, M., Sandeaux, J., Sandeaux, R., Pourcelly, G. (2002). Deacidification of the clarified passion fruit juice (*P. edulis f. flavicarpa*). *Desalination*, 149, 357-361.
- Vera, E., Ruales, J., Dornier, M., Sandeaux, J., Persin, F., Poucelly, G., Vaillant, F., Reynes, M. (2003). Comparison of different method for deacidification of clarified passion fruit juice. *Journal of Food Engineering*, 59, 361-367
- Vera, E., Sandeaux, J., Persin, F., Pourcelly, G., Dornier, M., Ruales, J. (2007). Deacidification of clarified tropical fruit juices by electro dialysis. Part I. Influence

- of operating conditions on the process performances. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1427-1438.
- Voss, H. (1986). Deacidification of citric acid solutions by electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 27, 165-171
- Vvedenskaya I.O., Vorsa N. (2004). Flavonoid composition over fruit development and maturation in American cranberry, *Vaccinium macrocarpon*. *Plant Science*. 167, 1043–54.
- Watson RR (Ronald R, Preedy VR, Zibadi S, (Eds.) (2013) *Polyphenols in human health and disease*. Academic Press, US, 1488 pages.
- Wing D.A., Rumney P.J., Preslicka C.W., Chung J.H. (2008). Daily cranberry juice for the prevention of asymptomatic bacteriuria in pregnancy: a randomized, controlled pilot study. *The Journal of urology*, 180, 1367–1372.
- Wu, X., Prior, R.L., (2005). Systematic identification and characterization of anthocyanins by HPLC-ESI-MS/MS in common foods in the United States: fruits and berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2589-2599.
- Yaroslavtsev, A.B., Nikonenko, V.V. (2009). Ion-exchange membrane materials: properties, modification and practical applications. *Nanotechnologies in Russia*, 4, 137-159.