

N° d'ordre : 40920

Université des Sciences et Technologies de Lille – Lille 1

Ecole Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement – SMRE

Institut National de la Recherche Agronomique

---

## **THESE**

Présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'USTL

Spécialité Ingénierie des fonctions biologiques

Par

**Bruno RICHARD**

---

# **Influence de la physico-chimie des poudres laitières et des conditions opératoires de dispersion sur la dynamique de réhydratation**

---

Thèse dirigée par G. DELAPLACE

Soutenue le 26 Octobre 2012

### **Rapporteurs :**

M. H. Berthiaux, Professeur, Ecole des Mines, Albi-Carmaux

M. B. Cuq, Professeur SupAgro, Montpellier

### **Examineurs :**

M. C. André, Professeur, HEI, Lille

M. R. Jeantet, Professeur, USTLO, Rennes

M. J. Siepmann, Professeur, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Lille

### **Invités :**

M. B. Goldschmidt, Président du Comité Protéines du CNIEL

## Remerciements

Ce Travail de recherche a été réalisé au sein de l'INRA de Villeneuve d'Ascq, conjointement avec l'INRA de Rennes (UMR STLO), dans le cadre d'une thèse CIFRE financée par le Centre National Interprofessionnel de l'Economie Laitière (CNIEL).

Je tiens à remercier Jean-Pierre Guyonnet, Directeur scientifique adjoint au sein du CNIEL, et l'ensemble des partenaires industriels sans lesquels ce projet n'aurait pu voir le jour financièrement et l'INRA de Villeneuve d'Ascq pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je remercie les différents membres du comité de pilotage (représentants des industriels laitiers) que j'ai rencontrés lors des réunions, qui ont alimenté les discussions autour des résultats et m'ont permis de développer les axes de travail en fonction à la fois de l'intérêt scientifique et de leurs besoins.

Je remercie Henri Berthiaux et Bernard Cuq qui ont acceptés de juger mon travail en tant que rapporteurs et à Messieurs André et Jeantet pour l'avoir examiné.

Je remercie Jean-François Lepage et Ousmane Syll, post-doctorants présents au début de ma thèse, qui durant une année, m'ont permis de faire un grand pas en avant sur les différents points expérimentaux et analytiques. Je remercie également les équipes de Rennes, et particulièrement Romain Jeantet et Pierre Schuck pour leur contribution.

Je remercie également tout le personnel de l'INRA de Villeneuve d'Ascq, prêt à aider et à donner de son temps à tout moment et au moindre besoin.

Je remercie l'équipe de B. Nongaillard de l'IEMN UVHC (Malika Toubal et al.) qui m'a apporté son savoir-faire et ses connaissances pour le développement de l'analyse ultrasonore.

Je remercie tout particulièrement Guillaume Delaplace et Romain Jeantet, mes codirecteurs de thèse qui m'ont guidé durant ces trois années de recherche. Je remercie également Christophe Andre qui a participé à mon encadrement. Je les remercie pour le temps qu'ils m'ont consacré durant ce travail et de leur patience au fil des différents exercices de la thèse.

Une pensée pour mon épouse qui m'a soutenu au quotidien et à mes parents qui m'ont permis d'accéder à ce niveau d'étude.

# Table des matières

<b>Nomenclature</b> .....	12
<b>Introduction générale</b> .....	16
<b>I. Etude bibliographique</b> .....	22
<b>A. Les poudres de lait</b> .....	22
1. Intérêts/inconvénients.....	22
2. Procédés de fabrication .....	25
3. Ingrédients et structures principalement rencontrés .....	29
<b>B. La réhydratation des poudres</b> .....	34
1. Les différentes étapes de la réhydratation et facteurs influents .....	34
2. Prise en compte de l'effet de l'hydrodynamique sur les cinétiques de dissolution	43
3. Instrumentation et indicateurs permettant de suivre l'avancement de la	
reconstitution d'une poudre .....	47
4. Instrumentation permettant de caractériser les propriétés et les transformations	
de la matière .....	51
<b>C. Influence de la composition et des propriétés physiques sur les cinétiques de</b>	
<b>reconstitution des produits laitiers</b> .....	59
1. Influence sur la mouillabilité et l'immersion des poudres .....	59
2. Influence sur la dispersibilité des poudres .....	60
3. Influence sur la réhydratation .....	61
<b>D. Influence de l'agitation sur les cinétiques de reconstitution des produits laitiers</b>	63
1. Mise en mouvement des particules en solution .....	63
2. Effet de l'agitateur sur la réduction en taille des particules solides.....	66
<b>E. Les modèles de dissolution de la littérature (mécanistiques ou non)</b> .....	71
1. Modèle de Noyes et Whitney. ....	73
2. Modèle de Hixon et Crowell. ....	73
3. Modèles dérivés d'Hixon et Crowell. ....	74
4. Modèle d'Higuchi. ....	76
5. Modèle d'Hopfenberg.....	76
1. Modèle de Peppas. ....	77
2. La fonction de Weibull. ....	78
3. Modèle « Monte-Carlo ».....	78

<b>F. Conclusion bibliographique</b> .....	83
<b>II. Matériels et méthodes</b> .....	84
<b>A. Fabrication des poudres</b> .....	84
1. Préparation des solutions laitières à déshydrater .....	84
2. Séchage .....	85
3. Stockage / mesures préventives .....	88
<b>B. Caractérisation des poudres</b> .....	89
1. Composition chimique .....	89
2. Propriétés structurales .....	90
<b>C. Agitateurs et cuves utilisés</b> .....	94
<b>D. Protocoles d'analyses utilisés</b> .....	101
1. Le protocole de réhydratation isotherme adopté .....	101
2. Analyse granulomètre LASER (SLS) réalisée et traitement des distributions pour suivi de la taille .....	101
3. Analyse granulomorphométrique développée pour visualiser les mécanismes et dénombrer les particules .....	103
4. Analyse ultrasonore développée .....	110
<b>E. Cinétiques de réhydratation réalisées et grandeurs suivies</b> .....	115
<b>F. Calorimétrie</b> .....	119
1. Préparation des glucides (lactose et saccharose) utilisés pour les mesures calorimétriques .....	119
2. Mesure de l'enthalpie de réhydratation.....	119
3. Mesure de transition vitreuse (Tg) et de capacité calorifique (Cp) par calorimétrie différentielle à balayage.....	123
<b>III. Résultats et discussions</b> .....	125
<b>A. Analyse des profils de réduction de taille obtenus pour les différentes poudres</b> ...	125
1. Mesure granulométrique LASER.....	125
2. Mesure granulomorphométrique.....	128
3. Influence de la vitesse d'agitation sur la réhydratation .....	133
4. Influence de la composition et de la granulation sur la réhydratation .....	138
5. Influence du mobile d'agitation sur la réhydratation.....	142
6. Influence de la température sur la réhydratation .....	145
<b>B. Images, suivi ultrasonore et processus de dissolution</b> .....	152

1.	Imagerie et pénétration du solvant au sein des particules constitutives de la poudre .....	152
2.	Physique associée aux signaux ultrasonores .....	154
3.	Analyses croisées des signaux ultrasonores et des images granulomorphométriques dans différents solvants. ....	159
4.	Comparaison des temps caractéristiques de la réhydratation : temps total de réhydratation versus temps de relaxation.....	164
5.	Evolution du système ultrasonore : vers un capteur en ligne .....	168
<b>C.</b>	<b>Calorimétrie et processus de dissolution</b> .....	<b>171</b>
1.	Enthalpie de réhydratation des poudres lactières .....	171
2.	Influence de l'état cristallin ou amorphe.....	175
3.	Influence du vieillissement .....	177
4.	Conclusion sur les suivis calorimétriques .....	179
<b>D.</b>	<b>Modélisation des cinétiques de dissolution</b> .....	<b>180</b>
1.	Application des modèles de dissolutions simples : modèle d'Hixon et al.....	180
2.	Enrichissement du modèle : hypothèse d'un départ de matière du cœur de la particule.....	184
3.	Enrichissement du modèle : hypothèse de fragmentation brusque.....	188
4.	Synthèse des analyses et mécanisme de dissolution hypothétique. ....	192
<b>IV.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>195</b>
<b>V.</b>	<b>Perspectives</b> .....	<b>201</b>
	<b>Références Bibliographiques</b> .....	<b>203</b>
	<b>Annexes</b> .....	<b>212</b>
A.	Annexe 1 : Programme Matlab pour le traitement des données granulomorphométriques.....	212
B.	Annexe 2 : vieillissement.....	216

## Liste des figures

Figure 1 : Représentation des pays excédentaires et déficitaires en produits laitiers.....	16
Figure 2 : Présentation des différents types de poudres et procédés de fabrication utilisés depuis le lait entier.....	17
Figure 3 : Diagramme des diverses opérations intervenant dans la fabrication de poudres laitières.....	25
Figure 4 : Micelle de caséine vue au MEB (barre d'échelle 100 nm), .....	30
Figure 5 : Analyse de la densité électronique sur la périphérie d'une micelle de caséine, vue au Microscope Electronique à Transmission (coating à l'oxalate d'Uranyle et freeze-drying)	31
Figure 6 : Diagramme d'une sous-unité de $\beta$ -lactoglobuline.....	32
Figure 7 : Structure tridimensionnelle de l' $\alpha$ -lactalbumine obtenue par diffraction X .....	32
Figure 8 : Composition de deux types de poudres laitières et leurs mécanismes de dissolution et réhydratation associés. ....	34
Figure 9 : Etape de dissociation d'agglomérat et de dissolution de poudre dans l'eau .....	35
Figure 10 : Détermination de la mouillabilité d'une poudre .....	37
Figure 11 : Détermination de la dispersibilité d'une poudre .....	39
Figure 12 : Schématisation de la fragmentation d'une particule.....	40
Figure 13 : Schématisation de l'attrition d'une particule .....	40
Figure 14 : Schématisation de l'érosion d'une particule.....	41
Figure 15 : Schématisation de la rugosité d'une particule.....	42
Figure 16 : Calorimètre Tian-Calvet utilisé dans l'étude (Setaram C80).....	53
Figure 17 : Diagramme énergétique lors d'une excitation par Rayon X.....	55
Figure 18 : Observation MEB de concentré protéique de lait après 80 min de réhydratation. ....	57
Figure 19 : Microscopie confocale de concentrés protéiques de lait stabilisés en émulsions.	58
Figure 20 : Construction de cuves d'agitation de formes différentes, .....	69
Figure 21 : Schématisation de deux types de dissolution possible de la matière .....	72
Figure 22 : Exemple de simulation de dissolution par le modèle de Zygourakis.....	79
Figure 23 : Simulation de dissolution « Monte-Carlo » par le modèle de Göpferich et al. pour l'érosion d'une matrice de polymère .....	80
Figure 24 : Schématisation de la modélisation « Monte-Carlo » et calcul de la porosité .....	81

Figure 25 : Illustration schématique de dégradation d'un polymère à la surface d'un cylindre par le modèle « Monte-Carlo » .....	82
Figure 26 : Sécheur multiple effet Bionov.....	86
Figure 27 : Images de poudres observées par microscopie électronique à balayage. ....	92
Figure 28 : Image obtenue par microscopie optique d'une poudre de PPCN/PS 80/20 NG. ...	93
Figure 29 : Dispositif de réhydratation en cuve utilisé. ....	95
Figure 30 : Différents types de mobiles testés.....	96
Figure 31 : Corrélation entre les vitesses minimales de mise en suspension théoriques et mesurées pour le mobile A. ....	97
Figure 32 : Corrélation entre les vitesses minimales de mise en suspension théoriques et mesurées pour le mobile B. ....	98
Figure 33 : Schématisation du débit axial et radial induit par la géométrie de l'agitateur. ....	99
Figure 34 : Granulomorphomètre utilisé lors des mesures. ....	103
Figure 35 : Schéma de fonctionnement du granulomorphomètre.....	105
Figure 36 : Représentation de l'analyse par area diameter et inner diameter .....	106
Figure 37 : Exemple d'analyse d'une image au granulomorphomètre.....	107
Figure 38 : Schéma de fonctionnement de la dilution automatique pour analyse granulomorphométrique. ....	109
Figure 39 : Schéma du système ultrasonore utilisé .....	111
Figure 40 : Principe de fonctionnement de l'analyse ultrasonore.....	112
Figure 41 : Dispositif ultrasonore utilisé. ....	113
Figure 42 : Courbe typique d'évolution du Dv50. ....	116
Figure 43 : Courbe typique d'évolution de l'amplitude ultrasonore lors d'une insertion de poudre laitière.....	117
Figure 44 : Schéma de principe de l'analyse calorimétrique. ....	121
Figure 45 : Suivi calorimétrique type de mélange de PPCN/PS. ....	122
Figure 46 : Courbe typique de suivi par DSC d'un échantillon de saccharose.....	124
Figure 47 : Cinétique de réduction en taille obtenue lors d'une réhydratation de poudre ..	125
Figure 48 : Suivi de cinétique de dissolution en cuve pour une dispersion de PPCN NG pour trois vitesses différentes. ....	126
Figure 49 : Exemple de suivi granulomorphométrique de la taille et limite asymptotique. .	129

Figure 50 : Effet de l'agitation et suivi granulomorphométrique d'une dispersion de poudre, valeurs asymptotiques associées. ....	131
Figure 51 : Suivi du nombre de particules et du Dv50 au granulomorphomètre.....	132
Figure 52 : Evolution du Nombre de tour ( $Nt_d$ ) pour un taux de dissolution donné en fonction du Reynolds .....	137
Figure 53 : Suivi de cinétique de dissolution pour différentes dispersions de poudres.....	138
Figure 54 : Images de dispersion de poudre avec deux agitateurs différents à plusieurs temps de réhydratation. ....	143
Figure 55 : Analyse de la présence de particule par classe de taille, pour les deux agitateurs, à trois temps de réhydratation. ....	144
Figure 56 : Suivi de la cinétique de réduction en taille pour trois températures différentes	146
Figure 57 : Effet de la température sur la dissolution, de 25°C à 70°C, échelle semi-log.....	150
Figure 58 : Effet de la température sur la dissolution, de 25°C à 40°C.....	151
Figure 59 : Images d'un suivi de dissolution au granulomorphomètre. ....	152
Figure 60 : Comparaison d'image granulomorphométrique dans trois solvants différents.	154
Figure 61 : Courbe type d'évolution du signal ultrasonore au cours de la réhydratation.....	155
Figure 62 : Suivi du signal ultrasonore lors d'injections manuelles d'air en solution.....	157
Figure 63 : Influence de la concentration en poudre sur l'extinction du signal ultrasonore.	158
Figure 64 : Evolution du signal ultrasonore normalisé dans deux solvants différents. ....	159
Figure 65 : Images obtenues au granulomorphomètre de la dispersion de poudres dans l'eau et l'éthanol au cours du temps. ....	160
Figure 66 : Suivi du Dv50 et du nombre de particules dans deux solvants différents.....	162
Figure 67 : Effet de l'agitation sur la taille et le nombre de particules dans l'éthanol.....	164
Figure 68 : Evolution de l'amplitude ultrasonore pour les différentes poudres NG .....	165
Figure 69 : Evolution de l'amplitude ultrasonore pour les différentes poudres granulées...	166
Figure 70 : Représentation graphique du temps de relaxation et du temps de dissolution pour les différentes poudres non granulées.....	167
Figure 71 : Schéma de principe de l'évolution du dispositif ultrasonore. ....	169
Figure 72 : Cuve ultrasonore réalisée, conception en acier inoxydable et transducteurs externes.....	169
Figure 73 : Test ultrasonore comparatif entre la sonde et le dispositif inox.....	170
Figure 74 : Evolution de l'enthalpie en fonction de l' $a_w$ pour une poudre de PPCN NG. ....	171

Figure 75 : Evolution de l'enthalpie de dissolution des poudres lactières en fonction de l'activité de l'eau. ....	172
Figure 76 : Enthalpie de dissolution mesurée pour les différentes poudres granulées. ....	174
Figure 77 : Enthalpie de dissolution du lactose et du saccharose à l'état amorphe et cristallin. ....	176
Figure 78 : Cinétique de dissolution du saccharose amorphe en fonction de la durée du vieillissement. ....	178
Figure 79 : Représentation graphique du modèle d'Hixon et al. ....	183
Figure 80 : Poudres de concentré de protéines lactières après 80 min de réhydratation, observées au MEB. ....	185
Figure 81 : Evolution de la masse volumique considérée. ....	187
Figure 82 : Comparaison de la modélisation avec une masse volumique constante (A) et décroissante (B). ....	187
Figure 83 : Evolution de la modélisation lors de l'application d'un coefficient de fragmentation. ....	190
Figure 84 : Schématisation des étapes de réduction en taille des particules de poudres lactières et aperçu granulomorphométrique. ....	192
Figure 85 : Imagerie MEB de poudre de PPCN dans différentes conditions. ....	216
Figure 86 : Evolution du profil de réduction en taille de la PPCN/PS (80/20) NG en fonction du temps et des conditions de conservation. ....	217
Figure 87 : Evolution du temps de réhydratation en fonction de la durée de stockage, à température ambiante et à 4°C. ....	218
Figure 88 : Evolution du signal ultrasonore et du temps de relaxation en fonction du vieillissement de la poudre. ....	219
Figure 89 : Temps de relaxation et temps de réhydratation en fonction du vieillissement. ..	220

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Température des différentes phases de séchage .....	87
Tableau 2 : Conditions de pression et de débit des différentes phases de séchage .....	88
Tableau 3 : Composition chimique des poudres fabriquées.....	89
Tableau 4 : Propriétés physiques des poudres fabriquées .....	91
Tableau 5 : Masse volumique et diamètre moyen des billes de verre utilisées pour la détermination des constantes géométriques des mobiles.....	96
Tableau 6 : Constante géométrique et vitesse minimale de mise en suspension pour les poudres laitières à 8% (p/p) .....	98
Tableau 7 : Etude de l'impact de la circulation des particules à travers une pompe péristaltique .....	110
Tableau 8 : Calcul de la dimension des tourbillons d'après la théorie de Kolmogorov.....	130
Tableau 9 : Temps totaux de réhydratation obtenus et calcul du nombre de tours de l'agitateur associé.....	133
Tableau 10 : Temps de réhydratation et gains de temps lors d'une modification de la vitesse de 700 à 900 tr.min <sup>-1</sup> .....	134
Tableau 11 : Temps de réhydratation et gains de temps lors de la modification physico-chimique des poudres. ....	140
Tableau 12 : Mesure des temps de réhydratation à deux températures et gains associés lors d'une augmentation de la température. ....	147
Tableau 13 : Nombre de tours effectués par l'agitateur dans différentes conditions en fonction du Reynolds.....	148
Tableau 14 : Consommation énergétique des appareils d'agitation et de chauffage lors des réhydratations en cuve. ....	149
Tableau 15 : Enthalpie de réhydratation, Dv50 et fraction de poudre dissoute à différents temps.....	173
Tableau 16 : Enthalpie de dissolution et perte enthalpique du saccharose amorphe pour différents temps de vieillissement. ....	177
Tableau 17 : Mesure du Dv50 associé à la rupture de pente pour différentes vitesses. ....	188
Tableau 18 : Mesure du coefficient de correction de la surface d'échange pour différentes vitesses. ....	191

## Nomenclature

$\alpha$  : dimension caractéristique d'une particule (rayon sphère / cylindre ou épaisseur plaquette, en m)

A : surface d'échange solide/liquide à t ( $\text{m}^2$ )

$A_0$  : surface d'échange solide/liquide initial ( $\text{m}^2$ )

ATD : d'analyse thermique différentielle

$a_w$  : activité de l'eau

C : concentration du soluté ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$C_0$  : concentration initiale du soluté ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Cl : chlore

$C_s$  : concentration de saturation du soluté ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$d_a$  : diamètre de l'agitateur (m)

D : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

$d_p$  : diamètre des particules (m)

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

$d_t$  : taille minimale d'un tourbillon (m)

$Dv_{50}$  : diamètre volumique moyen ( $\mu\text{m}$ )

e : épaisseur des rugosités d'une particule (m)

$E_B$  : l'énergie de liaison (eV)

$E_C$  : l'énergie cinétique (eV)

eV : électron volt =  $1,60217646 \times 10^{-19}$  joules

g : constante de gravitation =  $9,81$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ )

G : granulé

$h$  : épaisseur de la couche de diffusion (m)

$h\nu$  : l'énergie du photon incident (eV) (avec  $h$  constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde)

$k$  : constante de dissolution ( $s^{-1}$ )

$k_L$  : coefficient de transfert de matière ( $m.s^{-1}$ )

$k_n$  : constantes des transferts

$L$  : dimension caractéristique (m)

Lact : lactose

$M_\infty$  : masse totale de solide dissoute à l'infini (kg)

$M_t$  : masse totale de solide dissoute à  $t$  (kg)

$N$  : fréquence de rotation ( $s^{-1}$ )

Na : sodium

NCN : azote non contenu dans les caséines

NG : non granulé

$N_{min}$  : vitesse minimale d'agitation pour le décollement de toutes les particules ( $m.s^{-1}$ )

$N_p$  : nombre de puissance (sd)

NPN : azote non protéique

$N_{td}$  : nombre de tour effectué par l'agitateur pour atteindre un degré de dissolution donné

$N_{tr}$  : nombre total de tour effectué par l'agitateur sur l'ensemble de la réduction en taille

$p/p$  : poids/poids

PPCN : poudre de phosphocaséinates natifs

PS : poudre de protéines solubles

Pt : platine

Re : Reynolds (-)

$r_e$  : rayon apparent extérieur des particules (m)

Rh : rhodium

$r_i$  : rayon de la sphère inscrite dans une particule

S : amplitude du signal ultrasonore

$S_0$  : amplitude du signal ultrasonore initiale

$S_z$  = coefficient de Zwittering (forme et position de l'agitateur)

T : diamètre de la cuve (m)

t : temps

$t_r$  : temps nécessaire pour achever la réduction en taille

$tr.min^{-1}$  : tours par minutes.

U : vitesse du fluide ( $m.s^{-1}$ )

$V_L$  : volume de liquide (solvant, L)

w : masse de la particule à t (kg)

$w_0$  : masse initiale de la particule (kg)

$W_0$  : masse de solide initiale (kg)

$W_t$  : masse de solide à t (kg)

XPS : spectroscopie de photoélectrons X

$\Delta H$  : enthalpie de dissolution ( $J.g^{-1}$ )

$\emptyset$  : Fraction massique solide/liquide (en %)

$\varepsilon$  : la valeur moyenne de l'énergie de dissipation par unité de masse ( $W.kg^{-1}$ )

$\lambda$  : constante

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

$\nu$  : viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\rho_A$  : masse volumique apparente de la poudre ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_l$  : masse volumique du liquide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_o$  : masse volumique de la particule initiale ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_p$  : masse volumique de la particule ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_s$  : masse volumique du solide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_T$  : masse volumique tassée de la poudre ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_v$  : masse volumique vraie de la poudre ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\Phi$  : énergie nécessaire à l'extraction de l'électron (eV)

## Introduction générale

Initialement développées dans un objectif de stockage et de recherche de stabilité des produits dans le temps, les poudres de lait étaient à l'origine destinées à l'alimentation humaine et animale. Les conjonctures économiques ont ensuite fait évoluer les techniques de déshydratation pour la valorisation des produits et sous-produits laitiers. L'intérêt s'est porté sur les fractions protéiques, présentant des propriétés nutritionnelles et permettant l'obtention de dérivés laitiers avec des propriétés fonctionnelles avancées (gélification, propriétés moussantes...). A la suite du développement des techniques séparatives, les productions ont évolué vers les concentrés de protéines lactières comme les protéines du lactosérum, les micelles de caséines, les phosphocaséinates natifs, les protéines solubles.

La production de poudres lactières permet aujourd'hui de répondre à des problématiques de stockage et de transport, notamment pour les pays au climat marqué par une forte saisonnalité. Elle permet également de réduire les volumes de fret pour un même produit fini. La Figure 1 représente les pays dont la production lactière est excédentaire ou déficitaire. La production de poudres lactières représente 10 Million de tonnes par an, dans un contexte de mondialisation des échanges. Certains pays présentent des importations en constante augmentation, notamment le Brésil, la Russie, l'Inde et la Chine.

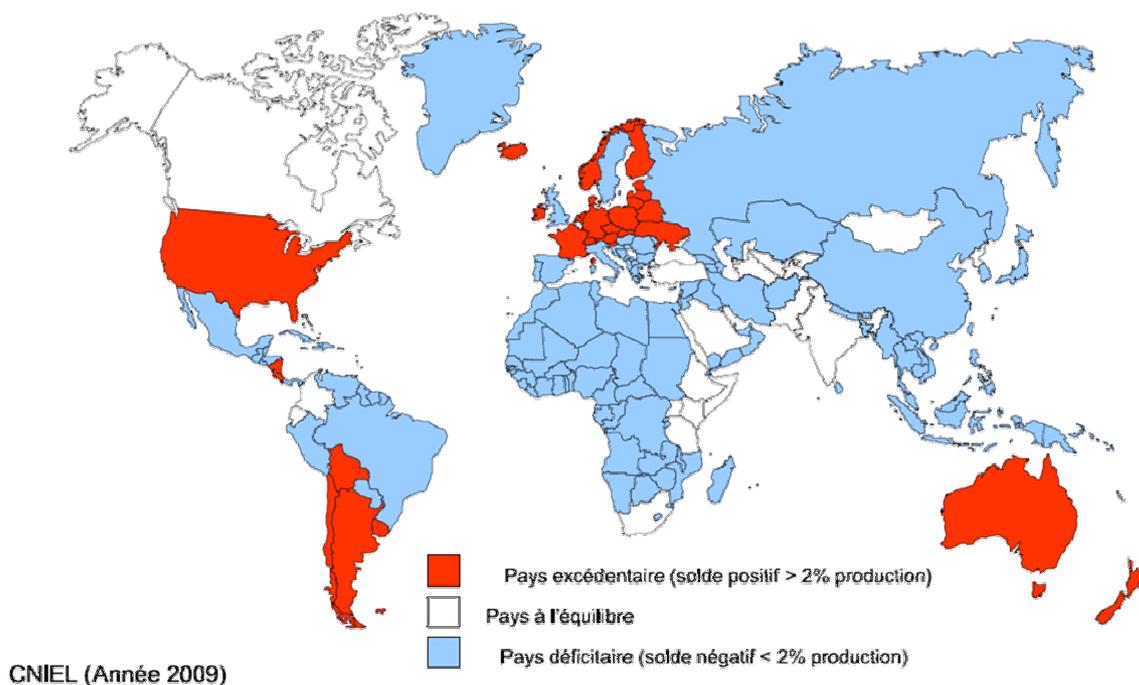


Figure 1 : Représentation des pays excédentaires et déficitaires en produits laitiers.

Pour parvenir à cet état sec, les techniques de déshydratation font appel à divers traitements thermiques, des processus de concentration des produits et d'élimination de composés, modifiant les équilibres protéiques. Ces techniques induisent des modifications sur les ingrédients laitiers et par conséquent sur leur comportement vis-à-vis de l'opération de réhydratation. Cette étape est incontournable pour réintégrer le composé dans un procédé de reconstitution et recouvrer les propriétés fonctionnelles du produit initial ou élaborer d'autres dérivés laitiers. La Figure 2 présente les différents dérivés du lait entier et les poudres fabriquées, à la suite de diverses opérations.

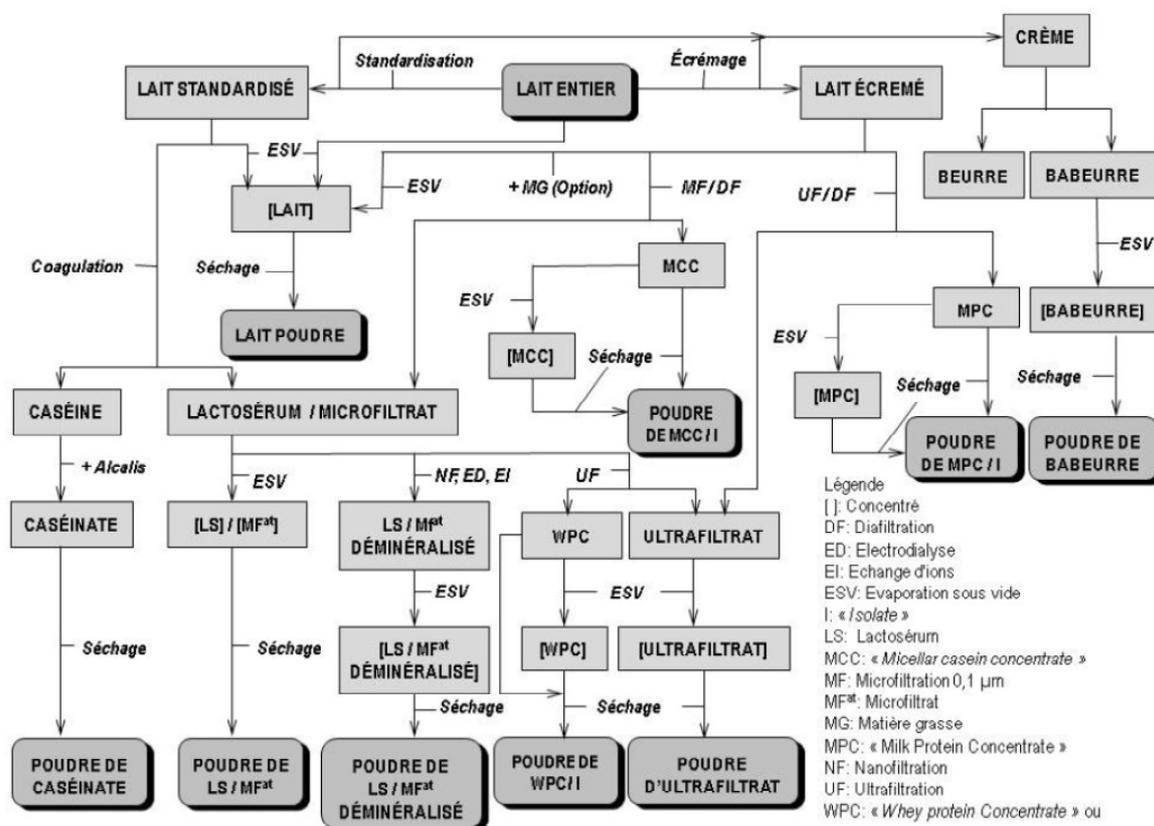


Figure 2 : Présentation des différents types de poudres et procédés de fabrication utilisés depuis le lait entier.

(Schuck, 2011)

L'aptitude à la réhydratation est l'une des principales propriétés qualitatives des poudres et est cruciale pour les processus de transformation industriels ultérieurs. Elle peut être difficile compte tenu de la complexité des ingrédients et de leur diversité : certaines réhydratations peuvent ainsi nécessiter plus de 10h pour obtenir une dissolution complète à température

ambiante. D'un point de vue industriel, les cinétiques de réhydratation doivent être le plus rapide possible, être complètes (pas ou très peu d'insolubles et/ou d'agrégats), et au plus faible coût. Elles sont généralement réalisées dans des cuves agitées.

Malheureusement, peu de tests permettent de prévoir la réhydratation des poudres et peu de connaissances, si ce n'est empirique, sont disponibles pour mener à bien cette opération. De plus, les modèles existant pour simuler les cinétiques de dissolution, semi-empiriques ou mécanistiques, montrent des écarts entre la théorie et les valeurs expérimentales. Les connaissances sur les mécanismes en liens avec les structures et la physico-chimie des produits laitiers ne sont pas suffisantes pour expliquer correctement les différences observées.

Le travail effectué dans cette thèse tente d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes entrant en jeu lors de la réhydratation des poudres de protéines lactiques. Il tente également de mieux comprendre comment les conditions opératoires, notamment la température et l'agitation (géométrie, vitesse...), peuvent influencer la reconstitution des produits. Dans cet objectif, des poudres de composition (phosphocasinates, protéines solubles, lactose) et de structures (granulée ou non) différentes ont été utilisées, présentant des vitesses de réhydratation différentes. La compréhension des mécanismes s'effectuera conjointement au développement d'outils-tests prédictifs visant à être utilisés par la suite en routine pour caractériser l'aptitude d'une poudre à se réhydrater.

Dans une première partie, une étude bibliographique dresse un panel des travaux effectués dans le domaine des poudres lactiques ou dans des domaines connexes dont le parallèle peut être effectué entre les résultats et l'étude engagée. Elle aborde une description des poudres lactiques couramment rencontrées, suivi de leur dissolution. Elle décrit les différentes étapes et les instrumentations disponibles pouvant permettre leur suivi puis traite de l'influence des caractéristiques physico-chimiques et des paramètres d'agitation sur les cinétiques de réhydratation. Enfin, elle évoque différents modèles de dissolutions rencontrés dans la littérature.

La seconde partie de cette étude, intitulée matériels et méthodes, présente les poudres lactiques fabriquées et leurs caractéristiques, du produit liquide au stockage avant utilisation.

Les méthodes d'analyse choisies pour étudier leur dissolution et les protocoles mis en place sont décrits pour les différents appareils. Les différentes grandeurs suivies sont données.

Les résultats obtenus sont regroupés dans une dernière partie. Une analyse est effectuée sur l'influence des différents paramètres matières et opératoires à la lumière des informations fournies par différentes méthodes de suivi étudiées dans ce travail (granulomorphométrie, granulométrie LASER, calorimétrie et utilisation des ultrasons analytiques). Les résultats obtenus ont notamment confirmé l'intérêt récent porté aux techniques de suivi ultrasonores, tandis que les limites des approches calorimétriques ont été clairement mises en évidence. Ils ont également conduit aux modélisations des dissolutions et aux relations de procédés obtenues.

Un bilan des résultats est effectué dans la conclusion, et mène aux perspectives de recherche possible dans le domaine.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet de plusieurs publications et communications :

Publications acceptées et publiées dans des journaux internationaux à comité de lecture :

C. André, **B. Richard**, J.F. Le Page, R. Jeantet & G. Delaplace, (2012). Influence of mixing system design and operating parameters on dissolution process. *Chemical Engineering & Technology*, Volume 35 (Issue 2) pages 247–254.

O. Syll, **B. Richard**, J-F. Willart, M. Descamps, P. Schuck, G. Delaplace, R. Jeantet, (2012). Rehydration behaviour and ageing of dairy powders assessed by calorimetric measurements. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 14, 139-145.

**B. Richard**, J.F. Le Page, P. Schuck, C. Andre, R. Jeantet, G. Delaplace, (2012). Towards a better control of dairy powder rehydration process, *International Dairy Journal*, DOI : 10.1016/j.idairyj.2012.07.007

**B. Richard**, M. Toubal, J-F. Le Page, G. Nassar, E. Radziszewski, B. Nongaillard, P. Debreyne, P. Schuck, R. Jeantet, G. Delaplace, (2012). Ultrasound tests in a stirred vessel to evaluate the reconstitution ability of dairy powders. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16, 233-242.

Conférences

Communications orales

J-F. Le Page, **B. Richard**, C. André, R. Jeantet, G. Delaplace, La granulomorphométrie : une nouvelle technique pour mieux comprendre les mécanismes de réhydratation de poudres de protéines laitières, Journée UGÉPE NPdC, 3 juin 2010, Dunkerque, France

**B. Richard**, M. Toubal, J-F. Le Page, G. Nassar, E. Radziszewski, B. Nongaillard, P. Debreyne, P. Schuck, R. Jeantet, G. Delaplace, Ultrasound tests in a stirred vessel to evaluate the reconstitution ability of dairy powders, Journée UGÉPE, 31 mai 2012, Roubaix, France

**B. Richard**, M. Toubal, J-F. Le Page, G. Nassar, E. Radziszewski, B. Nongaillard, P. Debreyne, P. Schuck, R. Jeantet, G. Delaplace, Ultrasound tests in a stirred vessel to evaluate the reconstitution ability of dairy powders, 5<sup>th</sup> International Symposium On Spray Dried Dairy Products, 19-21 june 2012, Saint-Malo, France.

Communication orale acceptée et en préparation :

**B. Richard**, M. Toubal, O. Syll, P. Debreyne, C. André, P. Schuck, M. Descamps, R. Jeantet, G. Delaplace, A set of predictive tools to diagnosis reconstitution and ageing behaviour of dairy powders, World Dairy Summit, 4-8 november 2012, Cape Town, South Africa.

Communications par poster

**B. Richard**, JF. Le Page, P. Schuck, C. Andre, R. Jeantet, G. Delaplace, Towards a better control of dairy powder rehydration process, World Dairy Summit, 15-19 october 2011, Parma, Italia.

**B. Richard**, M. Toubal, J-F. Le Page, G. Nassar, E. Radziszewski, B. Nongaillard, P. Debreyne, P. Schuck, R. Jeantet, G. Delaplace, Classification de poudres laitières selon leur pouvoir de solvatation estimé par méthode acoustique, congrès de la Société Française de Génie de Procédés (SFGP), 29 novembre au 1<sup>er</sup> décembre 2011, Lille, France.

C. Andre, **B. Richard**, J-F. Le Page, R. Jeantet, G. Delaplace, Modélisation d'un processus de dissolution dans une cuve agitée, congrès de la Société Française de Génie de Procédés (SFGP), 29 novembre au 1<sup>er</sup> décembre 2011, Lille, France.

A. Dale, **B. Richard**, G. Delaplace, C. Andre, R. Jeantet, Détermination de temps de mélange et de coefficient de transfert solide-liquide dans une cuve agitée, Journées Nord-Ouest Européennes des jeunes chercheurs, 18-19 mars 2010, Villeneuve d'Ascq, France.

Nous joignons à la fin de cette thèse, les 4 publications acceptées synthétisant les résultats obtenus.

# **I. Etude bibliographique**

## **A. Les poudres de lait**

### **1. Intérêts/inconvénients**

#### ***a) Intérêts***

Les poudres de lait, puis de lactosérum avaient dès l'origine pour objectif de stabiliser les produits dans le temps pour le stockage et le transport, permettant notamment aux industriels de valoriser les surplus de production. En effet, les fractions protéiques contenues dans le lait offrent des qualités nutritionnelles et fonctionnelles remarquables, qu'il est possible de valoriser de manière étendue en les obtenant sous forme d'ingrédients secs. La nature des poudres fabriquées a alors évolué durant ces dernières années, et la quantité de poudre de lactosérum a augmenté (celle de poudre de lait ayant diminué).

La fabrication initiale des poudres dites de première génération a alors évolué vers de nouveaux types de poudres (deuxième génération) avec le développement des techniques séparatives, notamment de filtration (ultrafiltration, microfiltration, osmose inverse...). Divers concentrés protéiques sont alors obtenus comme les phosphocasinates natifs, ou les concentrés de protéines du lactosérum.

L'évolution des recherches et des besoins industriels ont conduit à de nouvelles applications alimentaires. La maîtrise des relations structures-fonctions des protéines et de la stabilisation de systèmes dispersés a permis de concevoir des produits aux propriétés gélifiantes, moussantes ou émulsifiantes. Ce sont les produits de troisième génération, qui ne cessent d'évoluer avec la recherche de nouvelles structures, propriétés pour apporter au consommateur de nouvelles sensations, et augmenter les qualités visuelles et gustatives des produits.

L'évolution continue des techniques séparatives (ajoutées aux techniques d'hydrolyse) permettent maintenant l'obtention de produits de quatrième génération avec la production d'isolats protéiques ( $\beta$ -lactoglobuline et d' $\alpha$ -lactalbumine, phosphopeptides...). Ces ingrédients bio-fonctionnels permettent des perspectives d'utilisation biologiques diverses

(transport, action pharmaceutiques, régulation de fonction biologiques...). Les bases protéiques utilisées ont permis l'emploi de diverses fractions du lait et de redynamiser leur utilisation sous forme de constituants pour les produits de formulation, de substitution ou en tant que matière première. (Schuck P., 2011)

Tous ces produits protéiques sont commercialisés sous forme déshydratée. Comme exposé précédemment, cela permet de réduire les volumes de fret tout en améliorant les propriétés de conservation, problématiques d'autant plus grandes dans les pays chauds ou en voie de développement.

Les poudres de lait utilisées dans cette étude sont principalement des poudres de phosphocasinates natifs et de protéines sériques. Ceux sont les deux grandes familles de protéines contenues dans le lait, dans une proportion (poids/poids) 80/20 (Heffernan S.P. et al, 2005). Les caséines sont stabilisées dans le lait sous forme de micelles, avec les  $\kappa$ -caséines en surface (O'connell J.E. et al., 2003). Les protéines sériques, quand à elles, se composent principalement de  $\beta$ -lactoglobuline (80%) et d' $\alpha$ -lactalbumine : il s'agit de protéines globulaires, solubles sur l'ensemble de la gamme pH.

### ***b) Inconvénients***

Le principal inconvénient posé par les poudres laitières réside dans leur facilité de réhydratation plus ou moins aisée. Cette étape indispensable doit se faire idéalement le plus rapidement possible, avec le minimum d'énergie et être totale (ie, sans agglomérat ou grumeaux résiduels). Ces critères sont communs aux différentes industries, mais malheureusement les connaissances sur la réhydratation des poudres sont insuffisantes et les mécanismes complexes. (Cayot et al., 1998; King, 1966; Schubert, 1993). Il est difficile de dresser une liste exhaustive des paramètres intervenant dans la réhydratation des poudres, tant ceux-ci sont nombreux : on peut néanmoins citer la composition, la structure des poudres, mais également les conditions environnementales de la réhydratation, la température, l'agitation et la forme du mobile d'agitation (Jeantet et al., 2010)

En lien avec la réhydratation des poudres nous avons également la problématique du stockage et donc du vieillissement. L'insolubilisation des poudres de laits est connue depuis longtemps. Fouassier (1924) faisait état de leur modification peu de temps après leur fabrication et des répercussions sur leur utilisation. L'évolution des poudres dépend également du procédé de fabrication. Le séchage sur cylindres chauffés entraîne un vieillissement plus rapide que par un procédé de pulvérisation/atomisation (spray drying ; Fouassier, 1924).

Du fait de leur état déshydraté, les poudres de lait sont également très sensibles à l'humidité et induisent des contraintes de stockage et d'utilisation. Les poudres captent l'humidité de l'atmosphère (généralement de l'air) environnante et s'équilibrent avec elle. Le taux d'humidité dans la poudre déshydratée est un des facteurs régissant la conservation des produits déshydratés, à cela s'ajoute la température de stockage, permettant de réduire les cinétiques de transformation (diminution des mobilités moléculaires et des réactions enzymatiques, Thomas et al., 2004). Les poudres contenant des pourcentages élevés de protéines peuvent subir des dénaturations au cours du stockage conduisant à des pertes de fonctionnalité et à une diminution de la solubilité (Kher et al., 2007). L'insolubilité progressive des poudres est peu contraignante pour la fabrication de fromage, mais constitue un point critique pour la fabrication de boisson nutritionnelle pour les nourrissons et enfants en bas-âge (Anema et al., 2005, Mimouni et al., 2009)

La réhydratation d'une poudre dans l'eau se décompose en plusieurs étapes : mouillage, pénétration des particules dans le solvant et enfin dissolution de celles-ci. La cinétique de ces étapes est conditionnée par les caractéristiques physico-chimiques intrinsèques des grains (composition, structure, procédé de fabrication...), qui conditionnent en retour les valeurs de paramètres procédé (agitation, température, etc.) (Martin et al., 2010, Gaiani et al., 2005, Schuck et al., 1994a, Mimouni et al., 2009). Les paramètres influents sont entre autres la composition de surface des particules (présence de molécules hydrophile/hydrophobe, Gaiani et al., 2006) et la granulation des poudres, modifiant le rapport surface sur masse.

## 2. Procédés de fabrication

La Figure 3 représente les différentes étapes intervenant dans la fabrication d'un dérivé laitier en poudre à partir du lait liquide recueilli dans les fermes.

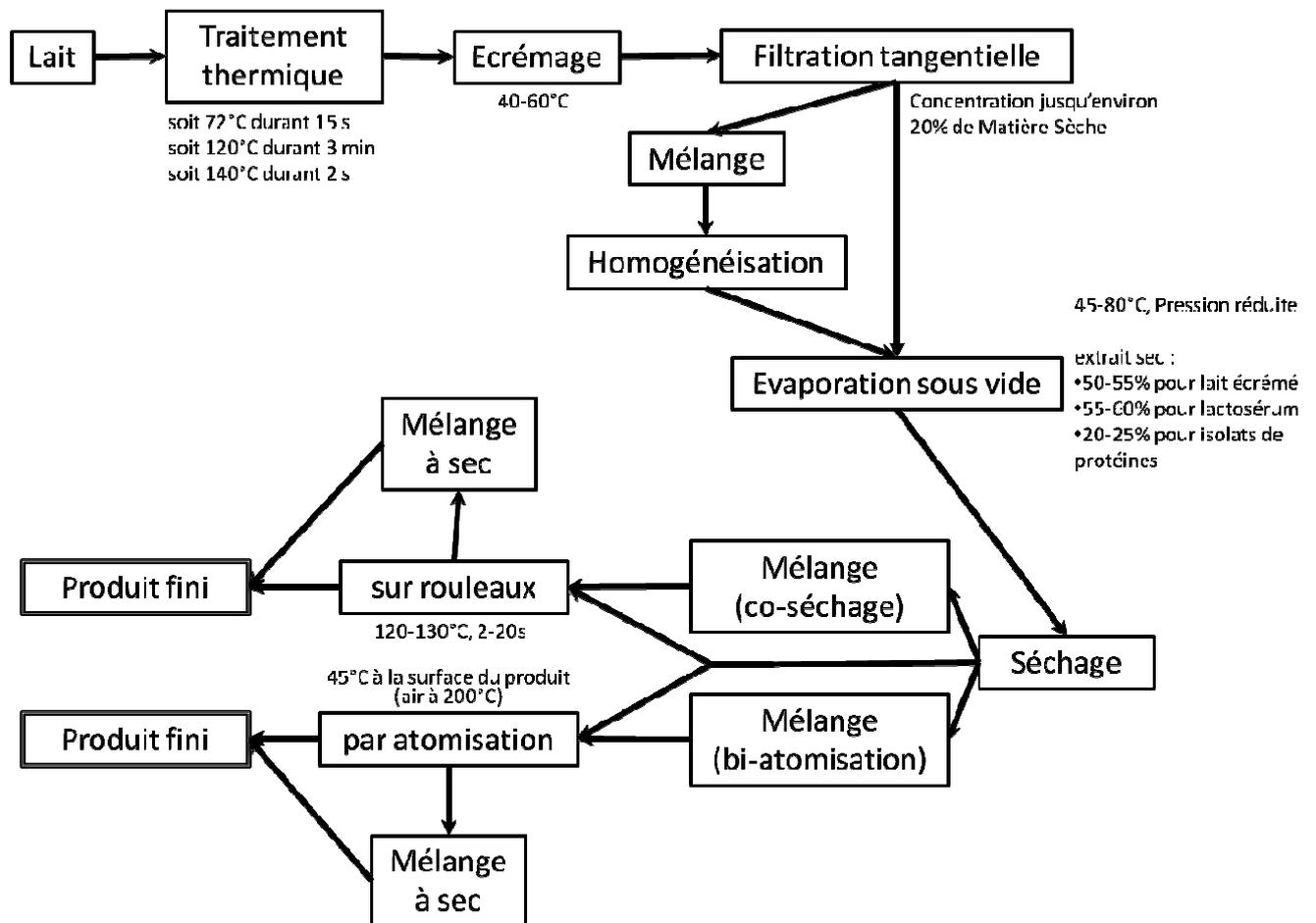


Figure 3 : Diagramme des diverses opérations intervenant dans la fabrication de poudres lactières.

### - Le traitement thermique

Le traitement thermique du lait permet principalement de réduire la contamination microbienne et éventuellement de faire évoluer les propriétés par modification structurale des protéines. On peut citer entre autres des modifications de la solubilité, de la viscosité, de propriété moussante/émulsifiante, en lien avec des modifications d'hydrophobicité (Guo et al., 1996). Différents traitements peuvent être appliqués, selon les objectifs, allant de la pasteurisation (72°C pendant 15 secondes) à la stérilisation (120°C pendant 3 min ou 140°C

pendant 2 secondes). Le traitement thermique d'isolat de protéines solubles, se fait à des barèmes de plus faible intensité du fait de la thermosensibilité de ces protéines.

- L'écémage

Il permet d'effectuer la séparation de composés lipidiques (matière grasse) de la phase non grasse (protéines, lactose, minéraux, etc.). Cette opération s'effectue par centrifugation.

- La filtration tangentielle

La filtration tangentielle possède divers avantages : une réduction de la quantité d'eau à faible coût (pas de changement d'état du liquide), des modifications de fonctionnalité biologique / technologique limitées par un processus à basse température, une maîtrise de la composition des produits en fonction des membranes utilisées. (Schuck, 2011). La taille des pores de la membrane de filtration conditionne la sélectivité des opérations (microfiltration, nanofiltration, ultrafiltration ou osmose inverse), les transferts de matière s'opérant sous l'action du gradient de pression.

L'osmose inverse est utilisée essentiellement pour la préconcentration des lactosérums et lait écrémé (environ 20% de matière sèche)

L'ultrafiltration permet la concentration sélective des protéines, le taux de rétention du lactose et des sels minéraux étant quasiment nul. La pureté protéique des concentrés (rapport protéine / matière sèche) peut ainsi être accrue de 30 % (lait écrémé) à 75% (concentré de protéine laitière) voire 90% (isolat de protéine laitière).

La nanofiltration est intermédiaire entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la déminéralisation sélective des lactosérums (ie, principalement ciblée sur les sels monovalents) à hauteur de 25 à 60% (Jeantet et al., 1996, Jelen, 1991) , en concentrant simultanément leur matière sèche à 20 – 25 % (p/p).

- Les mélanges éventuels

La composition du produit final peut faire appel à des éléments de nature différente, le produit concentré peut être formulé à l'aide de glucides, lipides, d'autres protéines ou des éléments de type minéraux, arômes ou vitamines.

Selon le résultat voulu, cet ajout peut s'effectuer à trois étapes distinctes : après la filtration tangentielle (dans un mélangeur avant l'évaporation sous vide), pendant le séchage ou après séchage par mélange à sec.

- L'homogénéisation

L'homogénéisation est utilisée principalement lors d'un mélange à l'état liquide incorporant de la matière grasse, en amont de l'évaporation sous vide. Elle peut entraîner des modifications physico-chimiques du produit en fonction des paramètres pression et température mise en jeu durant le traitement.

- L'évaporation sous vide

Les caractéristiques physico-chimiques du concentré influent sur la pulvérisation et donc la qualité du produit fini. Ainsi, plus la viscosité augmente, plus les gouttelettes à sécher sont de taille importante. Elle ne doit pas dépasser 200mPa.s, soit l'équivalent d'un extrait sec de 50% pour le lait écrémé, 60% pour le lactosérum et 20% pour un isolat protéique.

Le principe est basé sur l'élimination de l'eau du produit par ébullition (vapeur secondaire) par échange de chaleur latente avec un fluide caloporteur, ici la vapeur d'eau (vapeur primaire). Différentes installations existent pour effectuer les transferts thermiques (évaporateur à flot grimpant, à flot tombant, tubulaire...)

L'abaissement de la pression permet d'une part d'avoir une capacité d'évaporation supérieure, et d'autre part de préserver le produit (et ses qualités) des contraintes thermiques en effectuant l'opération d'évaporation à des températures plus faibles. Dans l'industrie laitière, la température maximale d'évaporation est de l'ordre de 70°C

- Le séchage par atomisation ou sur rouleaux

Séchage sur rouleaux :

Il est basé sur le principe d'ébullition du liquide à sécher par conduction de la chaleur au niveau d'une surface chaude. Il est composé de deux cylindres horizontaux rapprochés et chauffés intérieurement par de la vapeur d'eau. Le concentré à sécher est versé au milieu des deux cylindres contrarotatifs afin de former un film de 1 à 3 mm en surface de chaque cylindre. Un couteau racleur détache la pellicule séchée formée.

L'avantage de ce type de séchage est la possibilité d'introduire des produits à sécher à haute viscosité, ce que le séchage par atomisation ne peut pas faire. De plus, le produit est peu en contact avec l'oxygène de l'air durant le séchage : une enveloppe protectrice de vapeur d'eau se forme pendant une bonne partie du séchage. Enfin, ce type de séchage direct est extrêmement sobre énergétiquement : l'élimination d'1 tonne d'eau du produit ne nécessite en effet qu'1,3 tonne de vapeur.

Néanmoins, il est maintenant peu utilisé pour des raisons de qualité de poudre. En effet, les critères des industriels sont devenus plus exigeants, notamment concernant la solubilité et la dispersibilité des poudres. Ces caractéristiques sont en effet fortement dépréciées par les conditions du séchage par rouleaux : 120 à 130°C durant 2 à 20 secondes.

Séchage par atomisation :

Ce séchage est également appelé séchage par pulvérisation. Le liquide est pulvérisé dans un courant de gaz chaud et sec. Le transfert de chaleur s'effectue alors du gaz vecteur vers le liquide et inversement pour le transfert d'eau du fait de l'écart entre les pressions partielles.

Le séchage est réalisé à des températures inférieures à celle sur rouleaux, de l'ordre de 45°C au niveau de la surface du produit. La vitesse de séchage est proportionnelle à trois facteurs : la taille des gouttelettes (fonction de la pulvérisation, impliquant une surface d'échange plus ou moins importante), la différence de pression partielle entre le gaz et le liquide (fonction entre autre de la température du gaz vecteur), la vitesse de migration de l'eau au sein de la gouttelette au cours du séchage (fonction de la composition biochimique, de la teneur en eau et de la température du liquide. Schuck et al. 1994b, 2007).

Le séchage peut s'effectuer en une seule étape lorsqu'il n'a lieu que dans une chambre cylindro-conique avec un temps de séjour court, de l'ordre de 20 à 60 secondes ; on parle de séchage simple effet, dont le rendement thermique est moindre du fait que l'équilibre entre les deux phases n'a pas le temps d'être atteint. Dans un séchage deux effets, qui implique un lit fluidisé en plus de la chambre, le temps de séjour du produit à déshydrater est plus long (de l'ordre de plusieurs minutes), permettant ainsi de s'approcher de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases. Le rendement est donc amélioré.

### 3. Ingrédients et structures principalement rencontrés

Le lait contient des protéines, des lipides, des glucides ainsi que des minéraux et vitamines. Il est constitué à 87% d'eau, 3,5% de protéines, 4,6% de lactose, 4,2% de matières grasses et 0,7% de cendres. (Cayot et al., 1998)

#### a) *Les caséines*

Les micelles de caséines représentent 80% des protéines du lait. Composées de caséines  $\alpha_{s1}$ ,  $\alpha_{s2}$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ , elles sont organisées en superstructures sphériques. Elles contiennent environ 8% de minéraux, principalement des phosphates de calcium. Leur diamètre moyen est d'environ 180nm mais peut varier de 30 à 600nm (Mc Mahon et al., 1984). Les différentes études effectuées montrent une structure plutôt sphérique, mais non homogène.

Différents modèles existent, un modèle dit sub-micellaire (type « sous-unité »), constitué d'un agencement de sub-micelles de 10 à 15nm. Les sous-unités internes seraient plutôt constituées de caséines  $\alpha$  et  $\beta$  (cœur hydrophobe) et les sous-unités externes de caséines  $\alpha$  et  $\kappa$  (enveloppe hydrophile). L'extrémité des caséines  $\kappa$  serait constituée par une chaîne peptidique fortement chargée négativement et hydrophile, orientée vers l'extérieur des micelles et leur conférant ainsi une stabilité stérique. La cohésion interne de la micelle est aidée par des ponts avec le phosphate de calcium. (Walstra, 1999).

Un autre modèle présente les micelles de caséines comme des structures ouvertes, dont les interactions permettent une porosité accrue. La forme micellaire est alors maintenue par différentes forces comme les interactions hydrophiles/hydrophobes (avec la participation des phosphate de calcium) et des répulsions électrostatiques. (Horne, 1998)

Des modèles plus récents semblent tendre vers une organisation plus homogène des micelles de caséines. Les inhomogénéités observées auparavant seraient la conséquence d'artefacts de mesures, notamment la présence de nanocluster de phosphates de calcium. Les caséines  $\kappa$  seraient présentes uniquement sur des protubérances tubulaires à la surface des micelles. Elles seraient alors facilement accessibles par les enzymes comme les

protéases. De même, les liaisons entre les protéines solubles et les caséines, lors du chauffage du lait, n'auraient pas de contrainte stérique due à la présence d'une couche de caséines  $\kappa$ . (Dalglish et al., 2004)

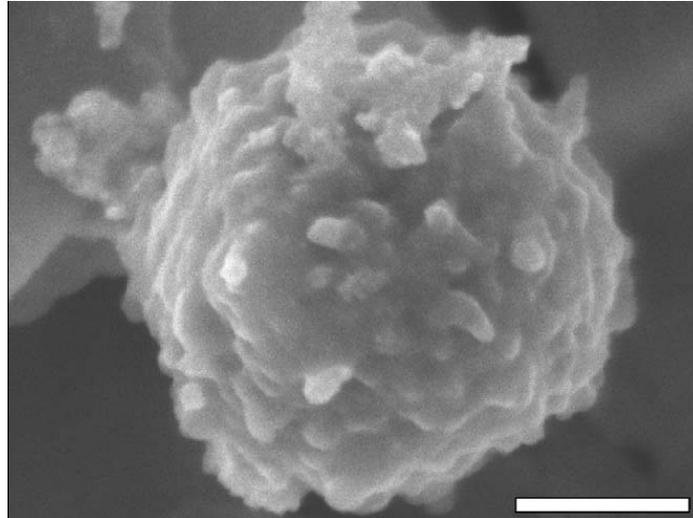


Figure 4 : Micelle de caséine vue au MEB (barre d'échelle 100 nm),

Préparé sur support de carbone, sans recouvrement de l'échantillon. (Dalglish et al., 2004)

McMahon et Oommen (2008) ont proposé un modèle de micelles de caséines basé sur le maintien de la superstructure par des agrégats caséines-phosphate de calcium. Les multiples liaisons d'interaction (liaison hydrogène, électrostatique et interaction entropiques) associées aux blocages de structure par le phosphate de calcium permettent à la fois de maintenir la structure micellaire, de lui conférer sa résistance, et son élasticité.

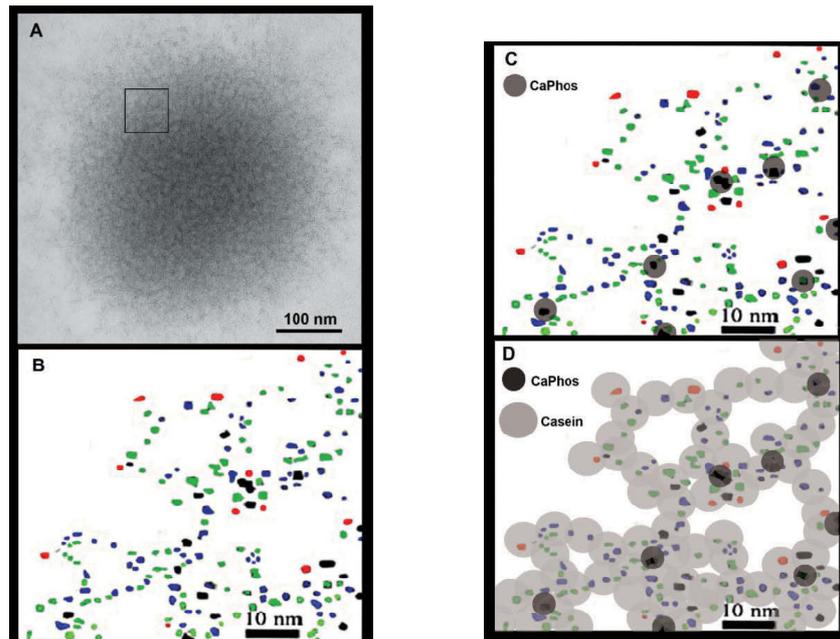


Figure 5 : Analyse de la densité électronique sur la périphérie d'une micelle de caséine, vue au Microscope Electronique à Transmission (coating à l'oxalate d'Uranyle et freeze-drying)

(A) L'encadré représente la zone analysée et agrandie, les densités électronique ont été étudié dans un seul plan (B), le code couleur est fonction du nombre de voisin adjacent : rouge = un seul voisin, vert = 2 voisins, bleu = 3 voisins, noir = 4 ou plus voisins. (C) : les cercles gris foncé représentent les clusters de phosphate de calcium. (D) Le reste des taches denses aux électrons ont été représentés en gris clair, représentant les molécules de caséines.

### ***b) Les protéines du lactosérum***

Parmi les 20% de protéines restantes dans le lait (les protéines du lactosérum), on compte principalement deux protéines globulaires : la  $\beta$ -lactoglobuline, protéine soluble majeure, et l' $\alpha$ -lactalbumine.

La  $\beta$ -lactoglobuline compte 162 acides-aminés pour une masse moléculaire d'environ 18300 g.mol<sup>-1</sup>. Elle est présente sous forme de dimères, mais peut aller jusqu'à l'octamère selon les conditions environnementales (notamment le pH). Elle est composée de feuillets  $\beta$  et d'hélice  $\alpha$  liés par des ponts disulfures, conduisant à une structure tertiaire très compacte.

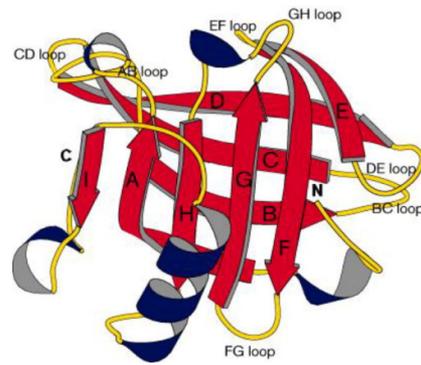


Figure 6 : Diagramme d'une sous-unité de β-lactoglobuline

(Brownlow et al., 1997)

L' α-lactalbumine est une protéine globulaire, encore plus compacte, de 123 acides aminés ( $14200 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Sa structure est moins organisée que celle de la β-lactoglobuline , mais elle est stabilisée par 4 ponts disulfures et un cation calcium au cœur de la structure (Ribadeau-Dumas, 1981). La fixation du calcium permet une meilleure résistance aux traitements thermiques que la β-lactoglobuline.

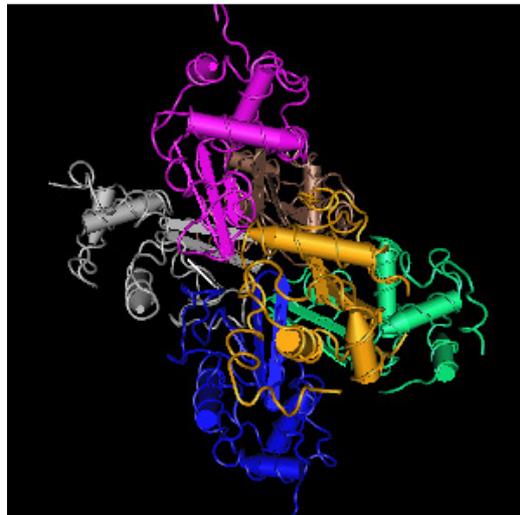


Figure 7 : Structure tridimensionnelle de l' α-lactalbumine obtenue par diffraction X

(Chrysina et al. 2000)

Les protéines solubles dites mineures sont constituées des immunoglobulines, de la sérum-albumine bovine (utile pour le transport d'éléments insolubles comme les acides gras ou les hormones), de la lactoferrine (rôle bactériostatique) et de divers enzymes. (Cayot et al., 1998)

### ***c) Autres constituants***

Parmi les autres constituants du lait, on distingue le lactose (diholoside réducteur produit par les glandes mammaires, responsable de la réaction de Maillard pouvant se produire avec les protéines laitières et les sucres), les lipides (triacylglycérols, phospholipides..., présents sous forme de globules gras), des minéraux (calcium, phosphates, magnésium, citrate, sodium, potassium...) et les vitamines (hydrosolubles : A, D, E, K et liposolubles : C, B1, B2)

## B. La réhydratation des poudres

### 1. Les différentes étapes de la réhydratation et facteurs influents

La réhydratation des poudres fait intervenir des mécanismes de réhydratation proprement dite (protéines) et de dissolution de composés minoritaires (lactose, minéraux) comme l'illustre la Figure 8 pour deux poudres différentes : une poudre de lait écrémé et son Ultra Filtrat.

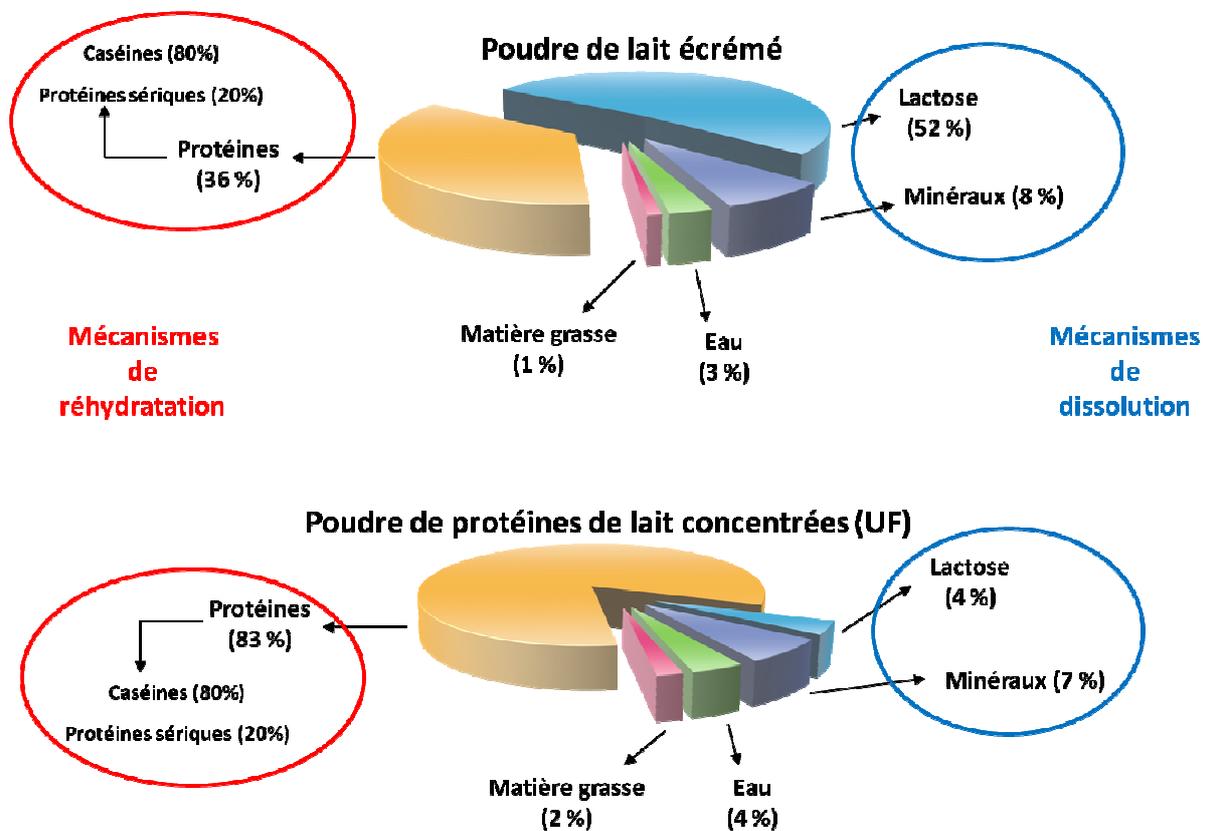


Figure 8 : Composition de deux types de poudres lactières et leurs mécanismes de dissolution et réhydratation associés.

Cette réhydratation s'effectue en plusieurs étapes : le mouillage des particules/agglomérats, leur immersion, suivie de la dispersion puis de la réduction en taille, comme l'illustre la Figure 9.

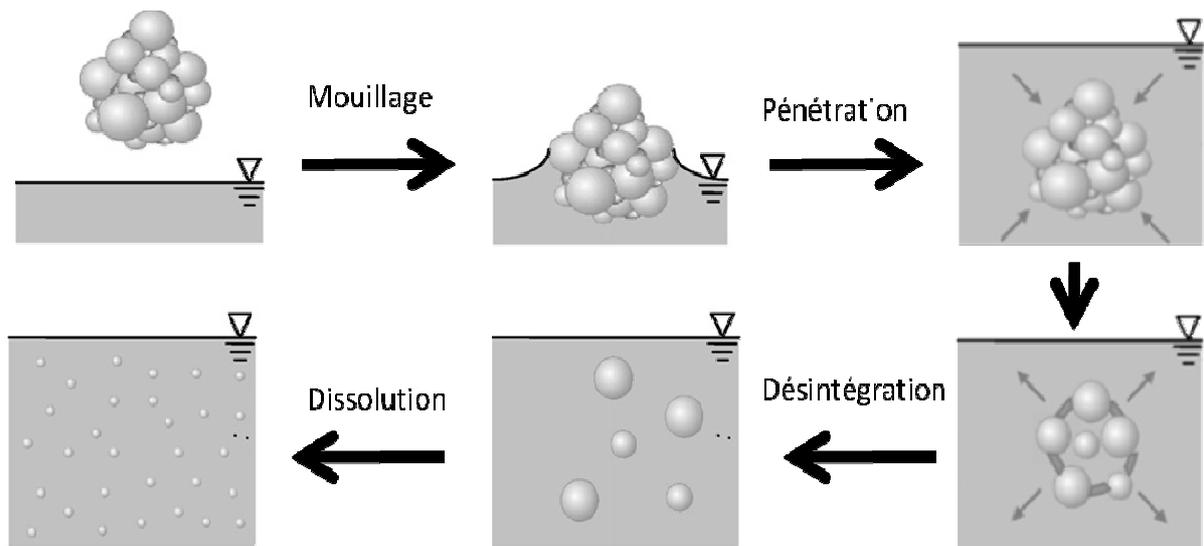


Figure 9 : Etape de dissociation d'agglomérat et de dissolution de poudre dans l'eau

(d'après Forny et al., 2011)

### a) *Mouillage*

Le mouillage est l'une des premières étapes conduisant à la réhydratation des poudres de lait. Elle consiste en un passage progressif d'une interface solide/gaz à une interface solide/liquide. Elle peut s'effectuer de différentes manières : par étalement, par capillarité, par condensation ou par immersion forcée.

Dans le cas de la réhydratation en cuve, seul le mouillage par étalement et par immersion sont rencontrés. Lors du dépôt de la poudre à la surface du liquide en agitation, selon l'éloignement du vortex, les grains subiront d'abord un mouillage par étalement, avant d'être entraînés par l'agitation et de subir un mouillage par immersion. La mouillabilité d'une poudre laitière reflète son aptitude à s'immerger dans un liquide, l'immersion mécanique étant une mouillabilité forcée. La mouillabilité d'une poudre s'effectue en mesurant le temps nécessaire à une quantité définie de matière pour pénétrer dans le liquide (en seconde).

Cette étape est considérée comme limitante (Baldwin et al., 1973), dans la mesure où elle est nécessaire à la réhydratation et à la dissolution des poudres. Elle dépend de plusieurs

paramètres comme la composition de surface (des lipides de surface créent une hydrophobicité et ralentissent le mouillage, alors que des composés hygroscopiques comme le lactose l'accélèrent, Schubert, 1993). Les propriétés physiques ont également une grande influence : la mouillabilité est favorisée si la taille (diamètre) des particules, la porosité et la masse volumique de la poudre augmentent et si elle présente un faible angle de contact avec le liquide. La viscosité (pouvant varier au cours de l'insertion de la poudre dans le liquide) influe également sur le mouillage des particules, son augmentation permet de faciliter l'insertion dans le liquide (Freudig et al., 1999)

Des facteurs externes interviennent dans l'aptitude d'une poudre à être mouillée par le solvant. La température du liquide, la vitesse d'agitation, la composition de ce liquide jouent un rôle dans chaque étape de la reconstitution du produit. Le mode de séchage ainsi que l'ajout de composés comme la lécithine de soja (tensioactif) peuvent limiter la perte de mouillabilité. De même, la granulation des poudres par agglomération dans les tours de séchage par spray-drying favorise cette étape par augmentation de la taille. Mais cette étape peut être source de modifications et de dénaturations.

La mesure de la mouillabilité d'une poudre peut s'effectuer de manière simple, selon les normes FIL (1985) ou la méthode Niro Atomizer (1978). Elle consiste à mesurer le temps nécessaire (en seconde) pour qu'une certaine quantité de poudre pénètre entièrement dans le liquide (ie, traverse la surface libre). La littérature fait référence au terme de « pénétrabilité » ou « sinkability » qui est également une mesure de l'aptitude de la poudre à s'immerger. Elle s'exprime en mg de poudre pénétrant dans le liquide par minute et par centimètre carré.

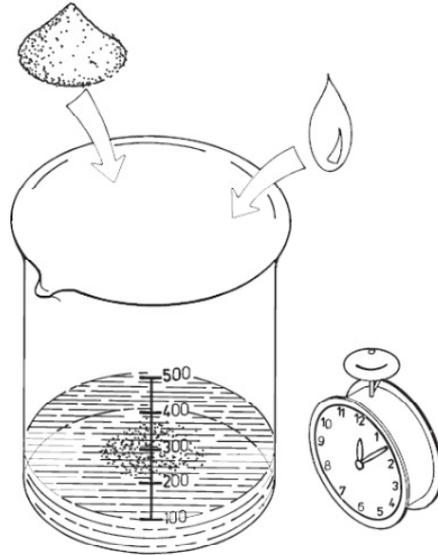


Figure 10 : Détermination de la mouillabilité d'une poudre

(Westergaard, 1994)

### ***b) Immersion***

La phase d'immersion consiste à faire pénétrer la poudre dans le liquide, c'est la première étape du processus de réhydratation d'une poudre laitière. Généralement, la poudre est déposée en surface, le mouillage étant une étape limitante. Dans le cas des cuves agitées, l'agitateur met en mouvement le liquide et favorise ainsi l'insertion de la poudre. Lorsqu'il y a création d'un vortex, l'immersion de la poudre est facilitée. Elle dépend de divers paramètres comme la taille des particules et leur masse volumique (Freudig et al., 1999).

La viscosité du milieu intervient également : l'insertion de la poudre peut augmenter la viscosité du liquide et favoriser ainsi l'effet de succion de l'agitateur (augmentation de l'énergie nécessaire à la création du vortex et entrainement des particules plus importante au niveau de ce dernier. Schober 2005).

Le gonflement des particules au contact du liquide peut par contre devenir un frein à l'immersion. Ce phénomène a été mis en évidence par Cayot et Lorient (1998). Les protéines

globulaires fixent peu d'eau, mais la caséine peut fixer jusqu'à quatre fois son poids en eau par piégeage dans sa matrice.

### ***c) Dispersion***

La dispersion représente la capacité de la poudre à se séparer en particules et se répartir de façon homogène dans le liquide pendant un temps plus ou moins long (Freudig et al., 1999). Elle est considérée comme un très bon critère pour évaluer la capacité d'une poudre à s'instantanéiser car elle est influencée par les autres propriétés de la poudre, à savoir sa solubilité et sa mouillabilité (Schuck, 2011). Elle dépend également du gonflement possible des particules.

Elle est mesurée par la capacité d'une certaine quantité de poudre à passer à travers un tamis lorsque que de l'eau est versée dessus. L'augmentation de la quantité de fine diminue la dispersibilité des poudres (Westergaard, 1994). La composition, le diamètre des particules, la température de réhydratation, l'état de conservation de la poudre, le mode de séchage, l'agrégation de protéines à la surface des micelles modifient la capacité des poudres à se disperser (Schuck et al., 1994, Cayot et al., 1998).

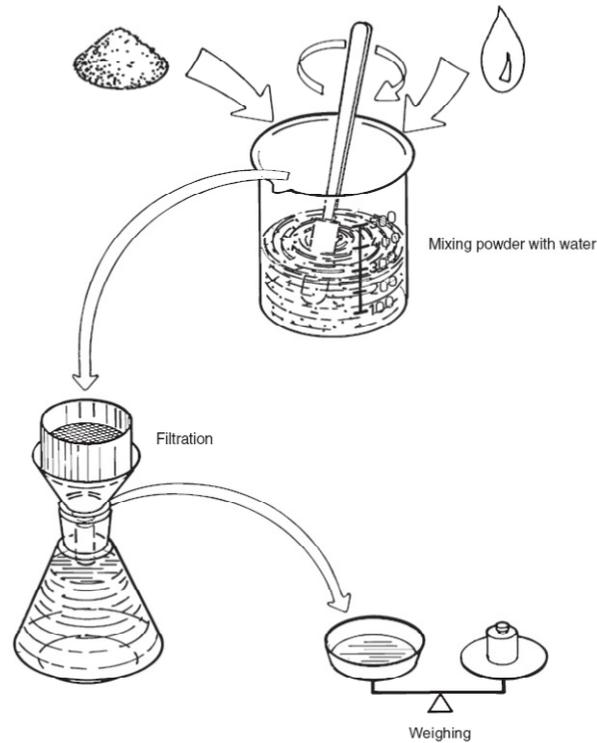


Figure 11 : Détermination de la dispersibilité d'une poudre

(Westergaard, 1994)

L'ajout de lécithine en tant que surfactant peut favoriser la dispersion des poudres. La lécithine permet de diminuer l'angle de contact avec le liquide et créer une double couche électrique favorisant les forces répulsives entre particules et ainsi la dispersion. En dehors de cet ingrédient, peu de surfactants sont autorisés dans le domaine alimentaire.

#### **d) Réduction en taille**

La réduction en taille des particules s'effectue par différents mécanismes.

Tout d'abord les particules subissent la solvatation : dès la phase de mouillage, les molécules du solvant entourent les particules et à plus petite échelle les éléments unitaires constitutifs de ces dernières pour ensuite les disperser dans le liquide à travers une couche de diffusion.

Dans le cas d'agglomérats, le solvant pénètre également dans les passages inter-particulaires et sépare alors les particules les unes des autres.

Les particules subissent également l'effet mécanique de l'agitation : lors des collisions, les particules peuvent perdre de la masse en fonction de l'intensité du choc. Une partie de l'énergie cinétique du fluide est cédée à la particule, apportant ainsi une énergie de rupture. On distingue deux types de brisure, la fragmentation et l'attrition.

La fragmentation est due à la propagation de fissures à l'intérieur de la particule, qui provoque ainsi l'éclatement de la particule (Figure 12).

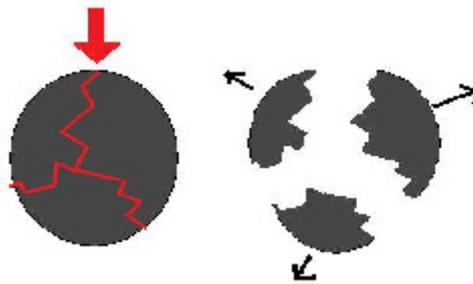


Figure 12 : Schématisation de la fragmentation d'une particule

(Decastro J. et Herault J., <http://hmf.enseeiht.fr/>)

L'attrition correspond à l'endommagement en surface de la particule et correspond aux phénomènes d'abrasion et d'érosion. L'abrasion est due au raclage, grattage superficiel de la surface de la particule. Elle est généralement provoquée par le roulement ou le glissement (Figure 13).



Figure 13 : Schématisation de l'attrition d'une particule

(Decastro J. et Herault J., <http://hmf.enseeiht.fr/>)

L'érosion peut être due à un choc avec une autre particule ou une paroi, ou simplement au frottement sur une paroi. La propagation des fissures se fait surtout en surface (Figure 14).

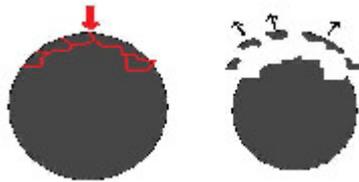


Figure 14 : Schématisation de l'érosion d'une particule

(Decastro J. et Herault J., <http://hmf.enseeiht.fr/>)

L'énergie nécessaire à la fragmentation est généralement supérieure à l'énergie nécessaire à l'attrition.

La géométrie des particules influence aussi ces processus. Les particules sont généralement considérées comme sphériques pour simplifier les tentatives de modélisation de ces phénomènes, mais leurs formes sont souvent beaucoup plus complexes.

Au-delà du cas idéal, la particule comporte également des défauts de surface, appelés rugosités. Ces rugosités ont des rayons de courbures très faibles où les contraintes atteignent de fortes amplitudes. La propagation de fissures y est donc favorisée. Ainsi les particules "fraîchement" introduites dans le lit fluidisé seront plus facilement soumises à l'attrition.

On peut schématiser une particule en lui donnant un rayon apparent extérieur  $r_e$  et une épaisseur de rugosité  $e$ . Ainsi la particule qui est soumise à l'attrition voit son rayon tendre vers  $r_i=r_e-e$ , comme l'illustre la Figure 15:

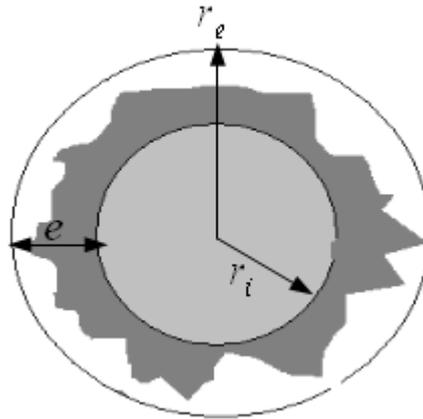


Figure 15 : Schématisation de la rugosité d'une particule

(Decastro J. et Herault J., <http://hmf.enseeiht.fr/>)

Ainsi, la particule a un rayon de courbure constant sur de larges portions de la surface au fur et à mesure que les rugosités disparaissent par attrition. A l'extrême, sa géométrie se rapproche de la sphère. Dans ce cas, c'est la fragmentation qui sera la cause de rupture.

### e) *Spécificité des dissolutions des poudres laitières*

La composition des poudres protéiques laitières (nature des protéines, teneur protéique par rapport à la matière sèche) influe fortement sur la cinétique de leur dissolution. A titre d'exemple, les poudres contenant des micelles de caséines non déstructurées (phosphocaseinate natif, isolé par microfiltration 0,1 $\mu$ m), présentent des profils de dissolution incomplets : même après un temps long (ie, plusieurs heures) persistent des particules de taille nanométriques correspondant aux regroupements de protéines et aux micelles de caséines (la dissolution d'une poudre de phosphocaseinates natifs ne pourra avoir une taille moyenne de particules inférieure à 200 nm, taille moyenne de la micelle de caséine, Mc Mahon et al., 1984)

Un des éléments à prendre en compte lors de la dissolution d'une poudre laitière est sa nature protéique et son instabilité au chauffage. Alors qu'une cinétique de dissolution

minérale réagit de manière continue au chauffage (augmentation ou diminution selon les caractéristiques thermodynamiques du composé), la cinétique de dissolution de poudre laitière augmente avec la température, jusqu'à une température critique où les dénaturations protéiques produiront des insolubles et des agrégats.

La cinétique de dissolution d'une poudre laitière dépend donc de sa composition, sa structure mais également des conditions environnementales avant (stockage) et pendant la réhydratation : physico-chimie de la suspension solide/liquide et paramètres d'agitation (température, vitesse d'agitation ; Jeantet et al., 2010).

## **2. Prise en compte de l'effet de l'hydrodynamique sur les cinétiques de dissolution**

L'hydrodynamique du fluide influe sur les cinétiques de réhydratation par ses propriétés intrinsèques. Entre autres, la viscosité influe sur les échanges entre la particule et le solvant et définit le régime d'écoulement. Elle indique la difficulté d'écoulement du liquide subissant une contrainte, dans un régime d'écoulement uniforme et sans turbulence. Pour les liquides newtoniens, elle est indépendante de la vitesse d'écoulement et n'est sensible qu'à la température. Pour un écoulement laminaire d'un fluide, la viscosité dynamique, exprimée en Pa.s, est le rapport de la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement. La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide (Équation 1). Elle s'exprime en  $m^2.s^{-1}$  ou en Stokes. Elle représente la capacité de rétention des particules du fluide et quantifie sa capacité à s'épancher.

Coefficient de viscosité cinématique :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Équation 1

$\nu$  : le coefficient de viscosité cinématique, exprimé en [St] ou en  $[m^2.s^{-1}]$

$\mu$  : le coefficient de viscosité dynamique. Il caractérise l'aptitude du fluide à [Pa.s]

$\rho$  : la masse volumique du fluide, en  $[kg.m^{-3}]$

La viscosité du fluide va déterminer d'une part la vitesse des échanges par diffusion des particules, d'autre part le régime d'écoulement en fonction de l'agitation.

Un écoulement est dit laminaire lorsqu'il est régulier (qu'il ne présente pas trop de variations spatiales ou temporelles) et bien souvent stationnaire. Le fluide se comporte comme s'il était formé de couches concentriques (conduite cylindrique ou cuve) ou planes (conduite à section rectangulaire), parallèles à la paroi du contenant (en l'occurrence, la paroi de la cuve), sans qu'il n'y ait de mélange entre ces couches adjacentes les unes aux autres.

La viscosité stabilise et régularise les écoulements de façon générale. Un fluide présentant une forte viscosité nécessitera une vitesse d'agitation/d'écoulement plus importante pour entrer dans un régime turbulent comparé à un liquide de viscosité moindre. Il s'écoulera de façon laminaire sur une plus grande plage de vitesse de déplacement.

La turbulence désigne l'état d'un fluide, liquide ou gaz, dans lequel il forme des tourbillons dont la taille, la localisation et l'orientation varient constamment. Les écoulements turbulents se caractérisent donc par une apparence très désordonnée, un comportement difficilement prévisible (il n'est pas possible en l'état actuel des connaissances de prévoir une vitesse localement) et l'existence de nombreuses échelles spatiales et temporelles. De tels écoulements apparaissent lorsque la source d'énergie cinétique qui met le fluide en mouvement est relativement intense devant les forces de viscosité que le fluide oppose pour se déplacer.

La transition entre un régime laminaire et un régime turbulent est représenté par le Nombre de Reynolds ( $Re$ ), nombre sans dimension. Il représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses (Équation 2).

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu} = \frac{UL}{\nu}$$

Équation 2

U : vitesse du fluide [ $\text{m.s}^{-1}$ ]

L : dimension caractéristique [m]

$\nu$  : viscosité cinématique du fluide : [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$\rho$  : masse volumique du fluide [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]

$\mu$  : viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

On observe d'abord un écoulement laminaire avec des lignes de courant bien identifiées. Dans ce type d'écoulement l'effet de la viscosité s'atténue à mesure que l'on s'éloigne des parois, les vitesses du fluide tendant à s'homogénéiser. Il est alors souvent commode de considérer que l'approximation du fluide parfait (non visqueux) est suffisante hors d'une zone proche d'une paroi, appelée couche limite. Cette dernière concentre les effets visqueux qui peuvent y être modélisés sous une forme simplifiée.

À partir d'un certain Reynolds se produit une transition qui fait apparaître des instabilités dues à l'amplification des perturbations. La valeur du Reynolds de transition et la nature des instabilités dépendent essentiellement de la géométrie de l'équipement, qui conditionne le type d'écoulement. Globalement, lorsque le Reynolds est faible le régime sera laminaire alors qu'en présence d'un Reynolds élevé, le régime sera turbulent. Les ordres de grandeur généralement considérés pour le passage d'un régime laminaire à turbulent sont :

- Pour une conduite, un Reynolds compris entre 2000 et 3000
- Pour une plaque plane à bord effilés, disposée dans un écoulement, le Reynolds de transition sera de l'ordre de  $5.10^5$

- Pour un profil d'aile placé dans un écoulement, le Reynolds critique sera alors de l'ordre de  $7.10^6$ .

Toujours en fonction de la géométrie, des zones d'écoulement pourront encore être en régime laminaire alors que certaines zones présenteront des turbulences, notamment à proximité de variation brusque de géométrie (par exemple autour d'une contre pale).

Au delà de la valeur de  $Re$  de transition, les instabilités augmentent au point de donner naissance à un phénomène chaotique dans lequel il est difficile de suivre les lignes d'écoulement : c'est la turbulence.

Pour avoir une bonne homogénéité d'une dispersion en agitation, le Reynolds devra être suffisamment élevé pour se trouver dans la plage de régime turbulent.

La vitesse d'agitation est le paramètre de contrôle qui influence le plus les cinétiques de dissolution. Plus la vitesse d'agitation augmente, plus les cinétiques de dissolution sont rapides. En effet, l'agitation agit sur plusieurs points, d'une part comme nous l'avons vu, par un effet mécanique sur les particules, d'autre part, en diminuant les couches limites de diffusion autour des particules et en accélérant les échanges entre les particules et le solvant. Jeantet et al. (2010) ont montré sur une poudre laitière donnée que la vitesse d'agitation agit de manière inversement proportionnelle sur les temps de dissolution des poudres. Ainsi, ils ont établis que le nombre de tours effectué par l'agitateur dans un système donné était constant, indépendant de la vitesse d'agitation, testé pour des Reynolds allant de 40000 à 100000.

La géométrie de la cuve d'agitation ainsi que la forme de l'agitateur modifiera l'écoulement. Les contraintes de déformations induites par l'agitateur sur le fluide ainsi que l'espace entre l'agitateur et la paroi de la cuve font partie des paramètres à prendre en compte dans l'hydrodynamique de l'écoulement. L'effet de pompage de l'agitateur intervient sur les flux verticaux au niveau de la cuve créant une convection axiale plus ou moins importante et

permettant un mélange plus ou moins rapide des zones de fluides situés de part et d'autre de l'agitateur (Delaplace et al., 2000).

Les paramètres de réhydratation (température, vitesse d'agitation et concentration de solide à disperser et réhydrater) modifient considérablement les profils cinétiques. Comme l'a montré Jeantet et al (2010), plus la concentration solide/liquide  $\phi$  augmente, plus les temps de réduction en taille des poudres (dissociation et dissolution) sont longs : peu prononcée pour des valeurs de  $\phi$  entre 4,8% et 8% (p/p) la différence est plus marquée pour 12%, notamment aux faibles vitesses d'agitation. Ces observations sont en accord avec les lois hydrodynamiques comme la vitesse minimale de mise en suspension, dépendant de la concentration en particules : plus la concentration augmente, plus la vitesse minimale de mise en suspension augmente, et plus il est difficile d'atteindre cette vitesse limite d'homogénéité de la suspension.

Au même titre que pour d'autres cinétiques (loi d'Arrhenius), la température implique des variations des cinétiques de réhydratation de poudres laitières considérables, agissant sur la mobilité moléculaire. Une augmentation de la température induit une augmentation de la vitesse de réduction en taille des dispersions de poudres laitières. Les travaux de Jeantet et al. (2010) ont montré qu'une augmentation de seulement 4°C de la température du solvant (de 26°C à 30°C) pouvait réduire le temps de réduction en taille jusqu'à 70%. Des résultats analogues ont également été rapportés par Fitzpatrick et Cuthbert (2004).

### **3. Instrumentation et indicateurs permettant de suivre l'avancement de la reconstitution d'une poudre**

#### ***a) La granulométrie LASER***

Cette technique permet de déterminer la granulométrie d'une dispersion de particules dans un liquide. Très souvent utilisée, elle permet d'obtenir diverses informations comme la distribution en taille et la taille moyenne volumique (Dv50) qui indique que la moitié du

volume total occupé par les particules est représenté par les particules dont le diamètre est inférieur à cette taille.

Elle est basée sur le principe de diffraction d'un faisceau lumineux par les particules. Ces particules doivent avoir un diamètre supérieur à la longueur d'onde émise et doivent être suffisamment éloignées les unes des autres. Lorsqu'un faisceau LASER éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. Les gammes de taille vont de 50nm à 2000µm. (Mimouni et al., 2009)

Les particules en dispersion passent donc dans un entre-verre en quartz éclairé par un rayon LASER, et la figure de diffraction est reçue par une multitude de capteurs et analysée pour restituer la taille et la distribution des particules. La théorie de Mie permet de remonter à la taille des particules par étude des patrons de diffraction.

### ***b) La granulomorphométrie***

La granulomorphométrie permet également l'étude des dispersions de particules par détermination d'une distribution en taille et du Dv50, mais avec une approche différente. La dispersion passe à travers une cellule de quartz et est ensuite traversée par un faisceau lumineux. C'est à partir d'une image de haute définition acquise de la solution que sont extraites les informations clés (Petit et al., 2012). En plus d'une distribution de taille, cette technique donne accès à divers paramètres plus spécifiques aux particules et à leur forme. Entre autres, elle permet d'évaluer leur circularité, leur élongation, leur diamètre calculé en fonction de l'aire (diamètre de la sphère de surface équivalente à celle de la particule), ou du cercle inscrit dans la particule (inner diameter). Les images fournissent également des informations sur les mécanismes de réduction en taille des particules par l'observation d'éventuelles fractures et par l'opacité des particules qui donne des indications sur le comportement vis-à-vis du solvant. Un autre paramètre pouvant être utile est le suivi du

nombre de particules exact par échantillon analysé. Du fait d'une analyse particule par particule, la taille moyenne par rapport au nombre de particules peut être obtenue.

### ***c) Les ultrasons***

Une des techniques pour étudier la dissolution de particules en solution est d'utiliser la propagation des ultrasons. Les ultrasons sont souvent utilisés pour mesurer la composition d'une solution simple. Pour l'analyse, ils doivent être de faible intensité et de haute fréquence (>20 kHz) pour ne pas modifier le milieu. Leur propagation est sensible à la composition du milieu : elle peut soit être atténuée, soit être ralentie. La mise en œuvre reste souvent simple : un train d'onde est envoyé entre deux transducteurs (un émetteur et un récepteur) disposés dans la solution ; l'analyse repose sur la mesure de l'amplitude du signal reçu ou sur la mesure de vitesse, déduite du temps pour parcourir la distance connue séparant les deux transducteurs (Saggin et Coupland, 2002 ; Nassar et al., 2006).

### ***d) La turbidité***

La mesure de la turbidité permet de suivre la concentration en particule dans une solution. Cette technique consiste à suivre l'absorption combinée à une diffusion de lumière. Elle évolue avec la réhydratation des poudres (Goalard, 2005). Si les valeurs de turbidité sont faibles, la diffraction de la lumière par des particules en suspension est utilisée. A l'inverse, l'opacimétrie est préférée si les valeurs de turbidité sont fortes. Gaiani (2006) a appliqué cette technique dans le cas de la réhydratation des poudres laitières. La turbidité augmente lors de la réhydratation jusqu'à atteindre un plateau correspondant à la fin de la réhydratation.

### ***e) Le pH***

Le pH ou potentiel hydrogène mesure l'activité chimique des ions hydrogènes dans une solution. Cette mesure permet d'évaluer l'acidité ou la basicité d'une solution. Elle peut être utilisée dans le cas de particules dont l'alcalinité ou la basicité sont différentes de celles du solvant. On peut alors suivre la dissolution de la particule par l'intermédiaire de l'évolution du pH. Cette approche peut s'avérer intéressante notamment dans le cas de poudres à dissolution très rapide.

### ***f) La rhéologie***

La rhéométrie mesure la viscosité du milieu. Lors d'un processus de dissolution ou de dispersion de poudre, elle peut être un moyen facile de suivre l'évolution de la viscosité du milieu pour mesurer l'avancement de la dissolution. L'utilisation d'un couplemètre sur l'agitateur permet d'effectuer facilement la mesure. Klein Larsen et al. (2003) ont montrés que la valeur de la contrainte correspond à une quantité dissoute et qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme de la contrainte et la quantité dissoute. (Goalard, 2005)

### ***g) La conductivité électrique***

Cette mesure donne la capacité de la solution à conduire le courant électrique par le déplacement plus ou moins libre de ses charges électriques. Mesurée par un conductimètre, elle donne le rapport de la densité du courant par l'intensité du champ électrique et s'exprime en Siemens. Un certain nombre de paramètres influent sur cette valeur, comme la concentration en ions, leur mobilité, leur valence et également la température. La loi de Nernst permet de lier la conductivité avec le coefficient de diffusion de l'espèce, le nombre de charges, la concentration et la température. La dissolution d'une poudre pourra modifier plus ou moins la conductivité de la solution en fonction de sa composition. Son intérêt réside notamment dans la facilité d'acquérir un signal conductimétrique de manière continue.

#### **4. Instrumentation permettant de caractériser les propriétés et les transformations de la matière**

##### ***a) La pycnométrie***

La pycnométrie permet de déterminer la masse volumique d'un corps, liquide ou solide. Pour les liquides, le pycnomètre est constitué d'un fin capillaire, de volume connu. La méthode consiste à le remplir du liquide à analyser et de mesurer la différence de masse.

Le pycnomètre à gaz permet de déterminer de façon précise le volume d'un échantillon solide (massif, divisé ou poreux) de masse connue, permettant d'accéder à sa masse volumique. Le principe de la mesure est d'injecter un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte.

L'application de la loi de Mariotte permet alors d'établir la relation entre d'une part le produit de la pression et du volume dans l'enceinte initiale et d'autre part le produit de la pression et du volume de l'enceinte totale moins le volume occupé par les particules.

Le gaz utilisé est généralement de l'hélium en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet de pénétrer de très petites cavités. Cette méthode est particulièrement adaptée à la mesure des volumes et masses volumiques de solides divisés ou poreux, car le gaz pénètre dans les cavités. On ne pourra cependant mesurer le volume réel et la masse volumique vraie que si la porosité est ouverte ; dans le cas de porosité fermée on ne pourra déterminer que la masse volumique effective.

##### ***b) La calorimétrie***

La calorimétrie a pour objet l'étude des transferts thermiques, c'est à dire les transferts d'énergie, lors des changements physico-chimiques de la matière (changement d'état, dissolution, cristallisation...). Ces informations donnent des indications sur les conditions à

privilégier pour modifier la matière (apport ou non d'énergie, température critique...) ou au contraire pour éviter ces modifications. Les mesures effectuées peuvent aussi donner les tendances et prédire les évolutions d'une transformation en fonction du passé de la matière (Gailhanou, 2005).

Il existe différents types de calorimètres, les plus courants sont :

- Le calorimètre adiabatique possède une cellule totalement isolée thermiquement de l'extérieur. Les variations thermiques au sein de l'enceinte ainsi que les évolutions de température ne sont imputables qu'à l'échantillon testé.
- Le calorimètre isotherme fonctionne sur le principe inverse. L'enceinte n'est pas isolée thermiquement et le flux de chaleur est mesuré via une quantité mesurable comme une tension (fluxmètre).
- Les calorimètres d'analyse thermique différentielle (ATD) et calorimétrie différentielle (DSC) se basent sur la différence entre une cellule de référence et la cellule contenant l'échantillon. L'une des contraintes est d'appliquer un changement de température suffisamment lent pour que les deux cellules aient le temps de s'équilibrer.

Dans le cadre des poudres laitières, les approches calorimétriques suscitent un intérêt pour analyser la capacité des poudres à se réhydrater et à achever les différentes étapes menant de la poudre sèche à la dispersion liquide (mouillage, dispersion, dissolution...). Les mécanismes de réhydratation ne se limitent pas à un transfert de masse, mais est également influencé par un transfert de chaleur (Marabi et al., 2007). Ces auteurs ont mis en évidence une corrélation entre l'exothermie de la réaction de dissolution et la diminution du temps de réhydratation. Par suite, L'équipe de Marabi a suggéré dans un brevet (United States Patent n° US 2010/0098811 A1.) que l'association de composés présentant une dissolution exothermique, à d'autres présentant une dissolution endothermique, accélère la dissolution du mélange.

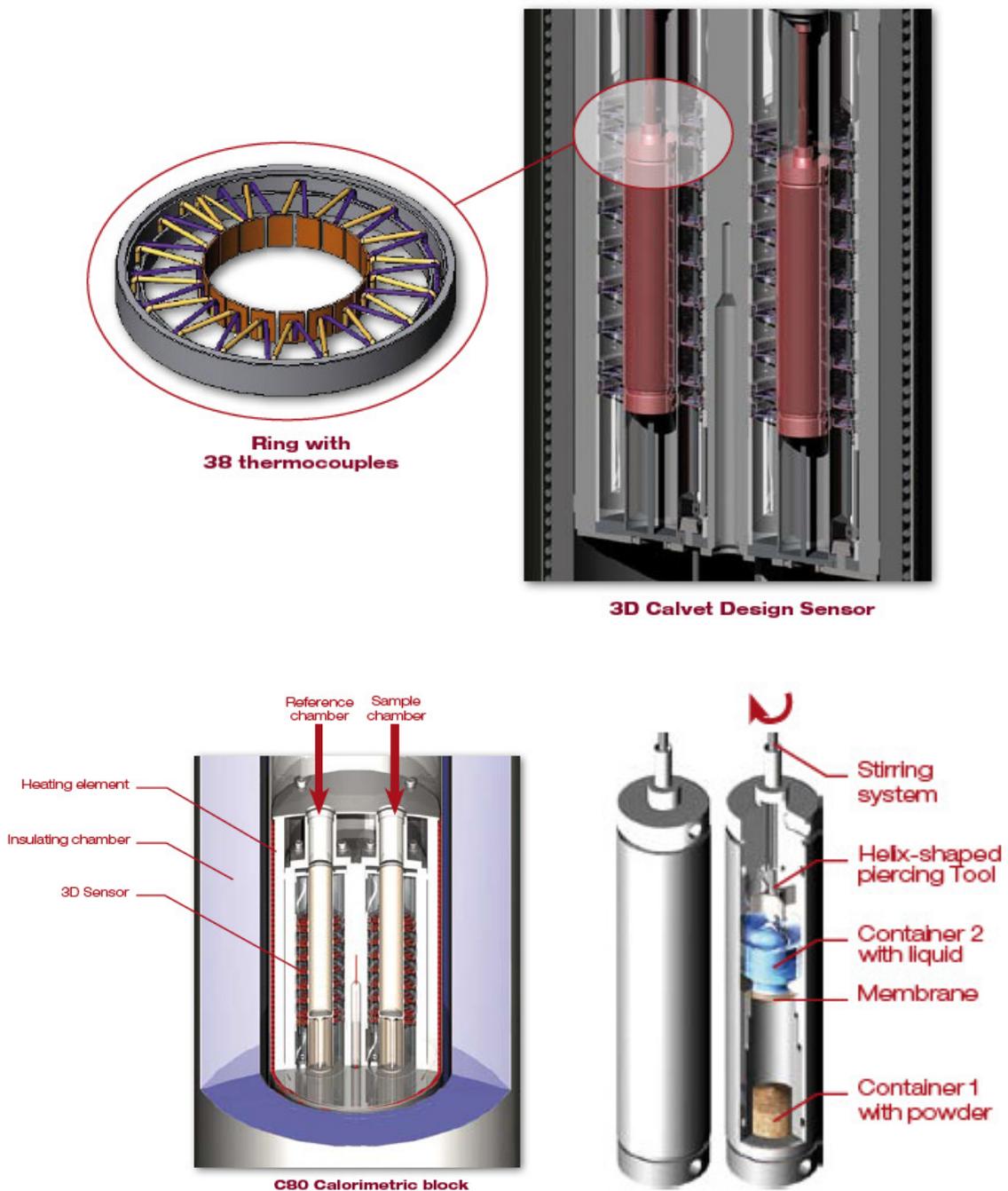


Figure 16 : Calorimètre Tian-Calvet utilisé dans l'étude (Setaram C80)

Les calorimètres de type Calvet utilisés dans ces applications (Figure 16) sont constitués d'un bloc thermostatique enveloppant intégralement la zone expérimentale dans laquelle se trouve le capteur sensible et où est placé l'échantillon. Une sensibilité élevée est obtenue grâce un grand nombre d'éléments thermocouples constituant le fluxmètre: environ 200 thermocouples Pt-PtRh (type S) en série enveloppant chacune des deux cellules de 20 cm<sup>3</sup>

d'un calorimètre Tian-Calvet haute température. Cette sensibilité peut être encore doublée en fonctionnement isotherme, les seuils de sensibilité de mesure étant de l'ordre de 30  $\mu\text{W}$  en programmation de température et de 15  $\mu\text{W}$  pour une expérience à température constante (Laamari, 2008).

A l'aide de ce type de calorimètre, il est possible de suivre le flux de chaleur (exo ou endothermique) apparaissant lors de la mise en contact d'une poudre et d'un solvant, initialement séparé par une membrane qui est percée à  $t_0$ .

### *c) XPS*

La mesure par Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS) est une technique performante et peu destructive pour l'analyse de la surface des particules sur une profondeur d'environ 0,5 à 15 nm. Cette technique est basée sur la photoémission des atomes de surface lors d'un bombardement par rayons X. Le principe consiste à analyser l'énergie cinétique de ces photoélectrons et ensuite de remonter à l'énergie de liaison par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_B = h\nu - E_C - \phi$$

Équation 3

$h\nu$  : l'énergie du photon incident (eV) (avec  $h$  constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde)

$E_B$  : l'énergie de liaison (eV)

$E_C$  : l'énergie cinétique (eV)

$\Phi$  : énergie nécessaire à l'extraction de l'électron (eV)

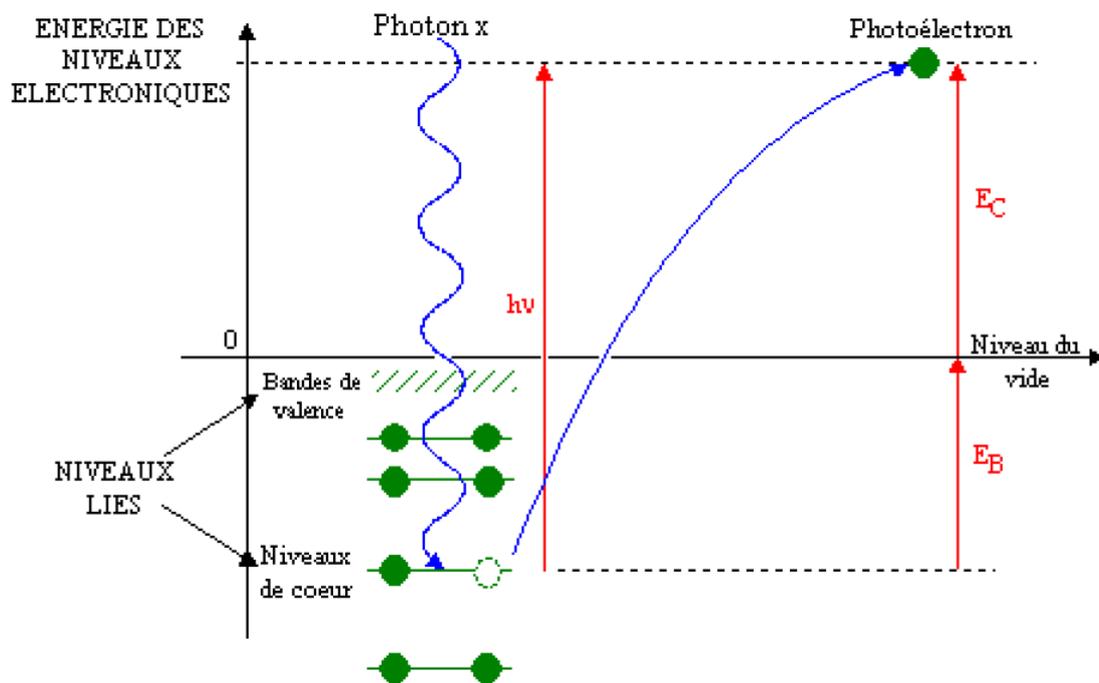


Figure 17 : Diagramme énergétique lors d'une excitation par Rayon X

(Gaiani, 2006)

En pratique, l'échantillon est bombardé par un rayonnement X monochromatique, les atomes sont ionisés et émettent alors des photoélectrons. L'énergie du photon incident est identique à l'énergie de liaison de l'électron de cœur qui est alors expulsé (énergie spécifique et différente pour chaque atome, Figure 17). On obtient alors un spectre caractéristique de l'atome.

Cette technique est applicable à tous les atomes à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium dont l'orbitale atomique est trop petite et implique une probabilité de rencontre proche de zéro.

#### ***d) L'imagerie optique***

Le principe repose sur un faisceau de lumière qui traverse l'échantillon et est plus ou moins atténué en fonction de l'épaisseur des structures. L'image obtenue est alors grossie et observée à travers le jeu de lentilles d'une caméra. Les échantillons trop épais ou opaques ne permettent pas une observation par transmission. Ces échantillons sont observés par réflexion : dans ce cas, l'échantillon est illuminé du même côté que l'observateur. La lumière produite par la source passe une première fois par l'objectif, arrive sur l'échantillon, est réfléchi et repasse par l'objectif pour observation ce qui nécessite plusieurs jeux de miroirs ou prismes. En contrepartie, elle ne peut donner des informations que sur la surface de l'échantillon dans le cas d'observation en lumière blanche.

#### ***e) L'imagerie MEB***

La Microscopie Electronique à Balayage permet l'observation des surfaces avec une résolution se situant entre 0,4 et 20 nanomètres. Les images, de haute définition, sont obtenues par bombardement par un faisceau d'électrons (Figure 18). Les électrons accélérés viennent frapper la surface à analyser qui réémet à son tour des électrons rétrodiffusés et secondaires de basse énergie, du fait des interactions de ceux-ci avec la matière. Ces électrons secondaires sont accélérés et analysés par un détecteur, qui les convertit en signal électrique. Le faisceau balaye tout l'échantillon dans les deux directions du plan. A chaque point d'impact un signal plus ou moins intense est obtenu, permettant ainsi de reconstituer l'image. Les contrastes de l'image peuvent avoir deux origines :

- la première topographique, en fonction du taux d'électrons rétrodiffusés et de leur accessibilité jusqu'aux détecteurs, donnant une impression d'image en 3 dimensions ;
- la deuxième est fonction des atomes de surfaces : plus l'atome sera lourd (numéro atomique élevé), plus la quantité d'électrons disponibles, et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés sera grande et plus la zone sera brillante.

Une des contraintes du MEB est la mise sous vide poussé des échantillons. Cette technique microscopique permet l'obtention de clichés de haute définition sur la structure de surface des poudres (Mimouni et al, 2010).

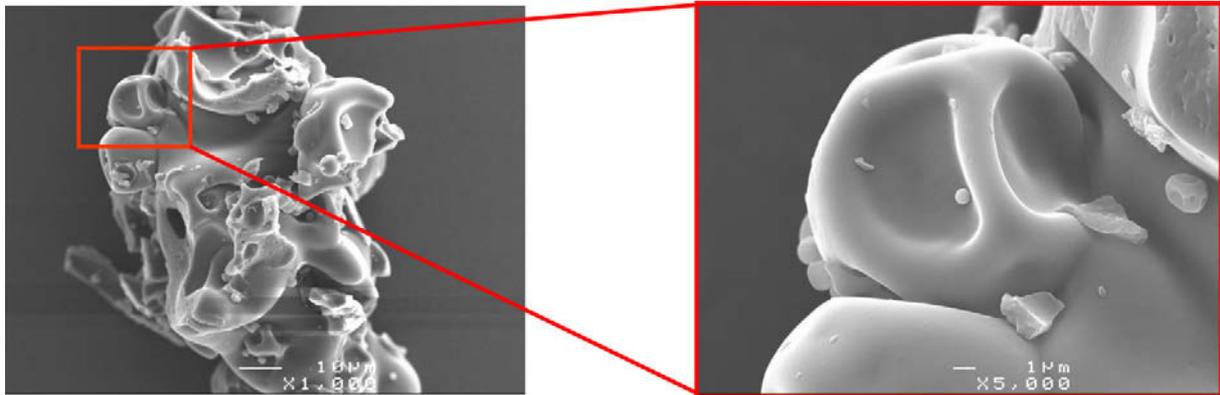


Figure 18 : Observation MEB de concentré protéique de lait après 80 min de réhydratation.

gauche: x1000; droite: x5000 (Mimouni et al., 2009)

### ***f) Microscopie confocale***

La microscopie confocale à balayage LASER permet de réaliser des images à différentes profondeurs de champs. Un rayon LASER vient frapper l'échantillon à travers une lentille, et un rayon lumineux est réémis en présence de fluorochromes (Figure 19). Il repasse par la lentille et converge sur le détecteur (photomultiplicateur). La présence d'un diaphragme (*pinhole*) permet de sélectionner uniquement le rayon convergent au niveau du détecteur, correspondant à un plan précis de l'objet. La reconstitution informatique des images permet d'obtenir une image tridimensionnelle de l'objet. Celui-ci est observé en lumière réfléchie ou en fluorescence.

Le fait de travailler dans un plan focal permet de gagner en définition, puisque de ce fait, les surface/fluorochromes situés à l'extérieur de ce plan ne viennent pas perturber l'acquisition de l'image.

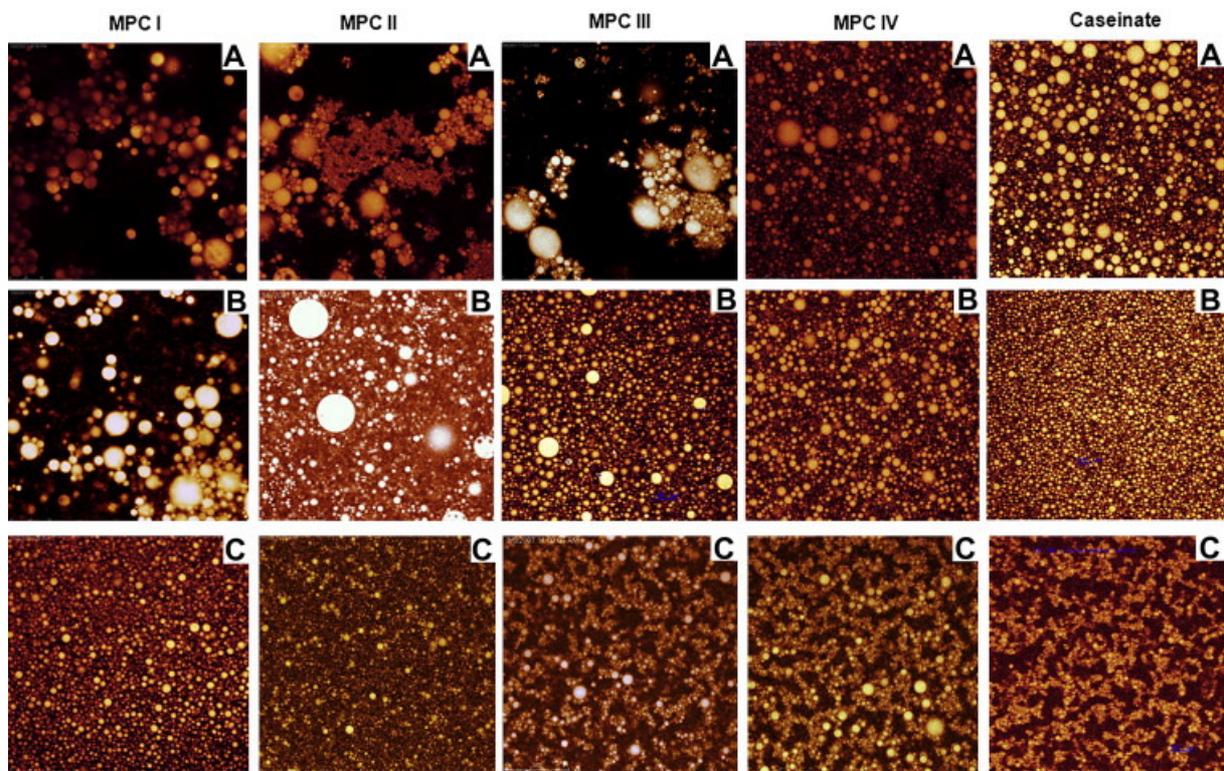


Figure 19 : Microscopie confocale de concentrés protéiques de lait stabilisés en émulsions.

Concentration protéique de 0.5%, p/p (A), 1%, p/p (B) and 5%, p/p (C), (Aiqian, 2011).

## **C. Influence de la composition et des propriétés physiques sur les cinétiques de reconstitution des produits laitiers**

### **1. Influence sur la mouillabilité et l'immersion des poudres**

La mouillabilité des poudres dépend de la surface des particules et de leurs propriétés physico-chimiques (hydrophiles/hydrophobes, angle de contact avec le liquide...). Ces propriétés de la poudre influencent donc grandement cette première étape du processus de dissolution d'une poudre. En regard de la composition globale du concentré, les différents composés seront répartis différemment entre la surface et le cœur de la particule lors du séchage par pulvérisation (Gaiani et al., 2010). Ainsi, la présence de composés hydrophobes en surface (eg, lipides) conduira à un mauvais mouillage de la poudre ; réciproquement, le mouillage sera favorisé par la présence de composés hygroscopiques en surface (eg, lactose). L'ajout de composés de tensio-actif se retrouvant en surface peut donc permettre d'améliorer la mouillabilité d'une poudre (lécithine, Pisecky, 1972 ; Westergaard, 1994). La dénaturation des protéines lors des traitements thermiques peut également augmenter la mouillabilité (Kinsella, 1984).

Les caractéristiques physiques influent également sur le mouillage (tension interfaciale, masse volumique...). Plus la densité des particules est grande, plus le mouillage est rapide. Une poudre contenant des composés de masse volumique élevée comme le lactose, aura donc une meilleure aptitude au mouillage (Pisecky, 1980). La masse volumique d'une poudre laitière dépend également de l'air occlus dans les particules ainsi que de l'air interstitiel entre les particules (Westergaard, 1994). Ces caractéristiques sont affectées par différents paramètres lors de la phase de séchage de la poudre, tels que la température d'air de séchage, du concentré, les capacités moussantes de la poudre, l'humidité résiduelle (Schuck, 2011). De même, une augmentation de la taille accélérera l'immersion de la poudre (Freudig et al., 1999). Cette taille est grandement influencée par la taille des gouttelettes et leur viscosité lors du séchage par pulvérisation. Le recyclage des fines au niveau des buses de séchage entraîne une agglomération des grains et une augmentation de la taille moyenne

des particules favorisant également l'étape de mouillage de la poudre (Murrieta-Pazos et al., 2012).

## **2. Influence sur la dispersibilité des poudres**

La dispersibilité d'une poudre dépend également de la composition et des caractéristiques physiques.

Une augmentation de la concentration protéique dans la poudre induit une diminution de la dispersibilité ; à contrario, une augmentation de concentration de composé hygroscopique tel que le lactose avant séchage peut entraîner une augmentation de la dispersibilité de 20 à 30% pour une poudre de caséine micellaire (Schuck et al., 1994b). Le même effet est obtenu par ajout de sels minéraux (NaCl par exemple) avant séchage du concentré.

Une augmentation de la taille des particules améliore la dispersion (Baldwin et Sanderson, 1973). L'amélioration de la dispersibilité est optimale pour une taille moyenne de particule comprise entre 90 et 250  $\mu\text{m}$  (Pisecky, 1972 et Pisecky, 1986).

Les forces attractives et répulsives créent des instabilités de phase conduisant parfois à une séparation de phases. On peut entre autre citer les contributions entropiques, la réduction des interactions, la cristallisation ou encore le mouvement Brownien des particules conduisant à la formation d'agrégats (Liang & Kendall, 1998, Yodh et al., 2001). Les forces attractives existant entre particules ont tendance à augmenter lorsque celles-ci s'approchent les unes des autres. Ajouté au mouvement Brownien, un phénomène de floculation peut alors être observé. Les interactions majeures entre les particules sont les forces de Van der Waals, les forces de Coulomb (attractives ou répulsives) et les forces répulsives résultantes de la solvation (Russel et al., 1989). Les particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$  seront plus sensibles à ces forces.

### 3. Influence sur la réhydratation

Divers paramètres physico-chimiques influent sur la capacité d'une poudre à se réhydrater. Du point de vue de sa composition, certains éléments présentent une vitesse de dissolution plus grande. L'indice de solubilité des divers composés peuvent être très différents, et avoir un impact important sur la vitesse de dissolution. Un composé à dissolution rapide se situant dans la partie externe d'un grain de poudre à dissolution plus lente peut permettre d'augmenter la surface spécifique du solide en contact avec le liquide et ainsi d'accélérer les cinétiques de transfert de matière entre le solide et le liquide. La notion de surface spécifique est très importante pour la dissolution d'une poudre. En effet, un des paramètres limitant une dissolution est la vitesse du transfert de matière à travers la couche limite entourant la particule. Ce coefficient ne peut être modifié pour un composé donné, mais la surface d'échange peut être accrue, augmentant ainsi la quantité de matière transférée vers le solvant par unité de temps.

Lors de la réhydratation, un phénomène de gonflement des particules peut être observé. Il résulte de l'entrée d'eau dans la particule. Les poudres de phosphocaseinate natif peuvent absorber jusque 5g d'eau par g de poudre durant les 20 premières minutes de réhydratation (Davenel et al., 1997). Ces échanges entre le cœur de la particule et le solvant résultent évidemment de la composition de la poudre, et également de la structure du grain, permettant, l'entrée du solvant (dans le cas des poudres laitières, de l'eau) par des porosités ou par capillarité à travers la structure protéique. Comme évoqué ci-dessus, cette capacité du solvant à pénétrer la poudre conditionne la dissolution plus ou moins rapide de la poudre. En effet, une poudre en partie hydrophobe créera peu de liaison avec le solvant et par conséquent, se dissoudra moins en périphérie ; le solvant pénétrera également moins à travers la structure de la particule, et la surface spécifique d'échange restera faible et cantonnée aux couches les plus externes de la particule.

Dans le cas d'un mélange [phosphocaseinate natif / protéines solubles], un faible ajout de ces dernières entraîne une augmentation du transfert d'eau au sein de la particule. Davenel et al. (2002) supposent un encombrement stérique des protéines solubles à la surface des

particules empêchant les caséines de se replier sur elles-mêmes lors de la phase de séchage. La réhydratation est donc facilitée.

La présence de lactose dans la composition d'une poudre de phosphocaséinate natif entraîne les mêmes conséquences. Composé hygroscopique à dissolution rapide, les analyses XPS montrent qu'il se positionne en partie à la surface des particules (Gaiani et al., 2010) et semble ainsi améliorer les propriétés de mouillabilité des particules et par suite la réhydratation des poudres. De plus, la présence de lactose dans le cœur de la particule permet une meilleure pénétration du solvant et donc une meilleure solvatisation des composés internes de la particule, en parallèle de la solvatisation des composés externes. Lorsque la comparaison est faite entre poudre granulée et non granulée, la quantité de lactose en surface est supérieure pour les poudres granulées et la vitesse de réhydratation est également supérieure (Gaiani, 2006). La granulation a deux impacts sur la réhydratation des poudres : tout d'abord elle permet de diminuer le rapport surface sur masse des particules, entraînant un meilleur mouillage et une meilleure insertion dans le liquide (Baldwin et Sanderson, 1973 ; Schubert, 1993). Par ailleurs, les différents composés se répartissent différemment entre la surface et le cœur des particules selon que le schéma technologique inclue ou non une étape de granulation, modifiant ainsi les propriétés de la poudre.

## D. Influence de l'agitation sur les cinétiques de reconstitution des produits laitiers

### 1. Mise en mouvement des particules en solution

La réhydratation d'une poudre se déroule généralement sous agitation pour accélérer les transferts de masse. La mise en mouvement du milieu agit à différentes échelles. En plus de faciliter l'insertion des poudres, elle permet d'empêcher que les particules ne se déposent au fond de la cuve. Macroscopiquement, elle permet une homogénéisation des particules dans la solution et ainsi, une augmentation de la surface spécifique totale mise au contact du liquide : toutes les particules sont bien entourées par le solvant. Microscopiquement, elle permet de diminuer la couche de diffusion à l'interface solide/liquide, améliorant la diffusion des particules dans le solvant.

Pour disperser les particules dans un liquide, c'est à dire leur faire quitter le fond de la cuve, il faut apporter une énergie suffisante (sous forme de turbulence au sein du liquide) pour contrer l'effet des forces de gravité.

La vitesse de chute d'une particule dans un liquide est régit par la loi de Stokes (Goalard, 2005) :

$$v = \frac{(\rho_p - \rho_l)gd_p^2}{18\mu}$$

Équation 4

$\rho_p$  : masse volumique de la particule ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\rho_l$  : masse volumique du liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$g$  : accélération gravitationnelle =  $9,81 \text{ m.s}^{-2}$

$d_p$  : diamètre des particules (m)

$\mu$  : viscosité du liquide (Pa.s)

Cette vitesse doit être contrée par l'agitation.

L'énergie cinétique apportée par l'agitateur doit être du même ordre que l'énergie potentielle induite par les forces de gravité.

$$\rho_L \frac{v'_{min}}{2} = d_p g |\rho_P - \rho_L|$$

Équation 5

avec  $v'_{min}$  la vitesse minimale de décollage de la particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ) (Goalard, 2005)

Meersman et al. (1998) proposent la relation suivante, associée à la fréquence de rotation et aux caractéristiques de l'agitateur :

$$\frac{v'_{min}}{\pi N d_a} = 0,088 \cdot N_p^{7/18} \left( \frac{d_a}{T} \right)^{3/2}$$

Équation 6

$N$  : fréquence de rotation ( $\text{s}^{-1}$ )

$T$  : diamètre de la cuve (m)

$d_a$  : diamètre de l'agitateur (m)

$N_p$  : nombre de puissance (sd)

En combinant les Équation 5 et Équation 6 on obtient :

$$N_{min} = \frac{5,1}{N_P^{7/18}} \left( \frac{T}{d_a} \right)^{3/2} \left( \frac{d_P g |\rho_P - \rho_l|}{D^2 \rho_l} \right)^{1/2}$$

Équation 7

La mise en dispersion est complète lorsque toutes les particules sont décollées du fond de la cuve. L'énergie apportée par l'agitateur doit donc être suffisante pour qu'aucune particule ne se dépose au fond. La corrélation de Zwietering permet d'obtenir la vitesse minimale de l'agitateur pour que toutes les particules soient en suspension (Ghionzoli et al., 2007) :

$$N_{min} = \frac{S_z}{d_a^{0.85}} \cdot dp^{0.2} \cdot \left( \frac{\mu}{\rho l} \right)^{0.1} \cdot \left( \frac{g \cdot (\rho_s - \rho_l)}{\rho_l} \right)^{0.45} \cdot \phi^{0.13}$$

Équation 8

Calcul de la vitesse minimale de mise en suspension d'une dispersion pour un mobile donnée

$S_z$  = coefficient de Zwittering (forme et position de l'agitateur)

$d_a$  : diamètre de l'agitateur (m)

$d_p$  : diamètre de la particule (m)

$\mu$ : viscosité du fluide porteur (Pa.s)

$\rho_l$ : masse volumique du fluide porteur ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\rho_s$  : masse volumique du solide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$g$  : accélération gravitationnelle =  $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

$\phi$ : Fraction massique solide/liquide(% p/p)

Lors d'une réhydratation en cuve agitée, la vitesse de l'agitateur devra se situer au dessus de cette vitesse de rotation limite, permettant une suspension/dispersion totale des particules dans le liquide.

## **2. Effet de l'agitateur sur la réduction en taille des particules solides**

### ***a) Agitation et insertion de la poudre***

L'agitation a un effet prépondérant sur la dissolution d'une poudre. Elle permet de disperser les particules au sein du liquide, augmentant la surface de dissolution en contact avec le solvant ; elle permet également de faciliter l'insertion de la poudre dans le liquide et influe sur les cinétiques de dissolution par effet mécanique.

La première phase de la dissolution d'une poudre est le mouillage des particules et l'insertion dans le solvant. Selon les caractéristiques physico-chimiques des particules (composition, forme, densité, taille...), cette étape peut être plus ou moins longue. L'agitation permet de faciliter et d'accélérer cette étape.

Schober & Fitzpatrick (2005) ont montré que la présence d'un vortex est favorable à l'insertion de la poudre. Lors de l'insertion d'une poudre, la quantité de solide augmente progressivement au sein du liquide, diminuant la tension de surface et favorisant l'insertion de la poudre.

Les auteurs ont montré que l'agitateur produit un effet de pompage. Une augmentation de la viscosité demande une énergie plus importante pour maintenir le vortex en place, l'effet de succion est ainsi augmenté. La viscosité augmentant au fur et à mesure que les particules entrent dans le liquide, l'insertion de la poudre est donc facilitée. La formation de mousse au niveau du vortex gêne l'insertion de la poudre en se plaçant au milieu de l'interface solide/liquide.

La position radiale / axiale de l'agitateur influe sur la présence du vortex, sur la puissance nécessaire et sur l'insertion de la poudre. Il a été montré qu'il devait se situer juste en dessous du vortex, immergé dans le liquide.

### ***b) Effet de l'agitation sur la fragmentation***

Les variations locales des flux dans les cuves d'agitation influencent le diamètre moyen des particules ainsi que leur distribution : une augmentation de la vitesse d'agitation a pour conséquence de diminuer la taille des particules.

Une particule est soumise à diverses conditions de vitesse, de cisaillement, de turbulence (Platzer et al., 2005). Un changement dans les conditions d'agitation peut avoir une grande influence sur la taille des particules. De même, de grandes différences existent entre les régions proches et éloignées de l'agitateur (Chatzi et al., 1991). Les particules à proximité de l'agitateur subissent des forces de cisaillement élevées, la probabilité de fragmentation est élevée, alors que les zones éloignées présentent de faibles vitesses et de faibles taux de cisaillement.

Les fragmentations de particules sont entre autres la conséquence de tourbillons créés à proximité de l'agitateur. Le taux de fragmentation est la résultante de la collision entre un tourbillon et une particule, à condition que l'énergie fournie par ce tourbillon soit supérieure à l'énergie nécessaire pour induire une rupture au niveau de la particule (Martín et al., 2008). La taille des tourbillons peut être calculée avec la théorie de Kolmogorov :

$$d_t = \left( \frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}$$

Équation 9

$d_t$  : taille minimale d'un tourbillon (m)

$v$  : la viscosité cinématique du fluide ( $m^2.s^{-1}$ )

$\varepsilon$  : la valeur moyenne de l'énergie de dissipation par unité de masse ( $W.kg^{-1}$ )

L'Équation 9 fait référence au cas d'un seul tourbillon. Il faut également prendre en compte leur nombre au sein du liquide : en effet, si un tourbillon isolé, d'énergie moyenne ne fragmentera pas la particule, une succession de plusieurs pourra apporter l'énergie suffisante entraînant la rupture de la particule, au même titre qu'un seul isolé de forte énergie.

Les gradients de vitesse au sein de la phase liquide (continue) induisent des déformations au niveau des particules qui peuvent également être responsables de phénomènes de fragmentation. La particule subit des élongations qui peuvent conduire à une rupture en deux ou plusieurs particules filles si la taille de la particule est trop importante ou si sa tension de surface n'est pas suffisante pour maintenir la forme (Liao & Lucas, 2009).

La forme de l'agitateur a évidemment un impact non négligeable sur les contraintes appliquées aux particules et sur la dissipation de l'énergie. Selon leurs formes, les différents types d'agitateur pourront dissiper beaucoup d'énergie mais très localement, ou au contraire dissiper moins d'énergie, mais de façon beaucoup plus globale. Une turbine Rushton a une dissipation d'énergie très locale, en direction des parois de la cuve. Les fragmentations sont dans ce cas très localisées, mais l'insertion et la dispersion des poudres sont plus difficiles. Dans le cas d'un agitateur en forme d'hélice, l'agitation globale du fluide est plus importante et la dissipation d'énergie plus globale. Ce type d'agitateur permet une meilleure homogénéisation de la dispersion des particules, mais les phénomènes de fragmentation sont moindres. Enfin, si on considère une turbine avec plusieurs pales inclinées, la dissipation d'énergie est intermédiaire entre les deux cas précédents, et est comprise entre l'effet de fragmentation et l'homogénéisation de la dispersion de particules (Martin et al., 2008).

### c) *Effet de la forme de la cuve sur la mise en suspension*

Outre la forme de l'agitateur, la forme de la cuve influe également sur l'écoulement du fluide, et donc sur la mise en mouvement des particules (Dan Tacă et Păunescu, 2000). Les discontinuités dans la forme de la cuve (angles et soudures le long de la paroi et entre la paroi et le fond) induisent des perturbations dans le mouvement du liquide et diminuent l'efficacité de l'agitation (Figure 20). Une énergie supérieure est alors nécessaire pour atteindre la limite de dispersion totale des particules. Ainsi, une cuve cylindrique à fond plat (Figure 20 a) sera moins efficace qu'une cuve à fond hémisphérique (Figure 20 b). Des formes plus recherchées, correspondant aux formes d'écoulement induites par l'agitateur permettent d'améliorer encore la mise en suspension (Figure 20 c et d). Néanmoins, les limites techniques et de coût ne permettent pas de réaliser de façon rentable toutes les formes de cuve, notamment pour les applications industrielles. La réalisation d'agitation en cuve pleine présente également des avantages, permettant d'uniformiser les flux d'agitation (Figure 20 e).

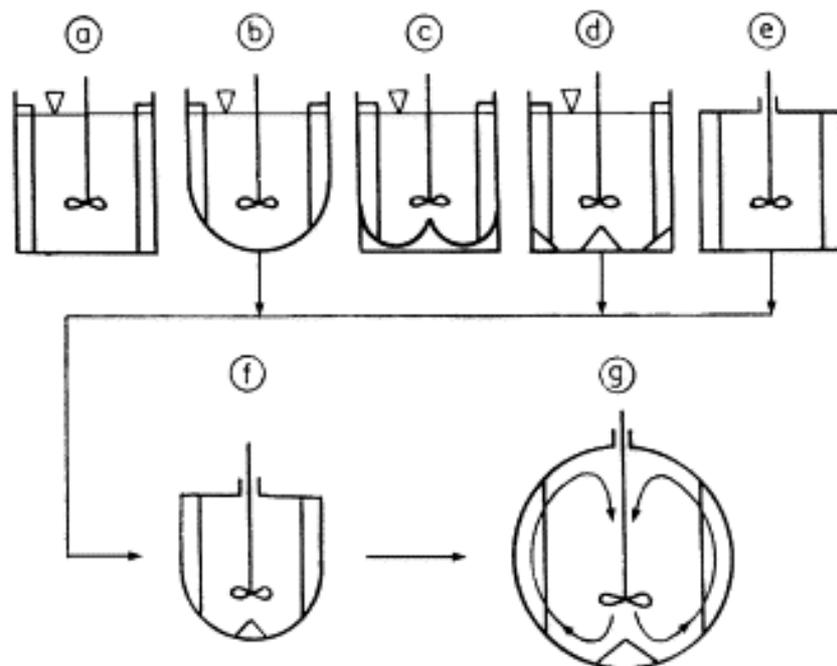


Figure 20 : Construction de cuves d'agitation de formes différentes,

d'après Dan Tacă et Păunescu (2000)

#### ***d) Effet de l'agitation sur le transfert de matière***

La dissolution de poudres / particules, régie par la loi de Fick, montre que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration. La constante de proportionnalité est le coefficient de diffusion dans la couche limite de diffusion autour des particules. L'agitation, en homogénéisant la dispersion, permet d'intervenir simultanément sur le gradient de concentration et la diminution de la couche de diffusion, et d'accroître ainsi le flux de matière de la particule vers le liquide.

Selon différents auteurs, (Nienow, 1975 ; Nienow & Miles, 1978), l'impact de l'agitation a été quantifié à travers la valeur du coefficient de transfert  $k_L$ . Il permet de relier l'effet de l'agitation et la couche limite de diffusion entourant la particule. L'épaisseur de cette couche est liée à la vitesse de l'écoulement autour de la particule, une augmentation de la vitesse du fluide conduit à une réduction de son épaisseur avec pour conséquence une augmentation de l'intensité du transfert. En effet, la diminution de l'épaisseur de la couche entraîne une augmentation du gradient de concentration et les transferts sont d'autant plus grands que le gradient est grand.

Le coefficient de transfert de masse dans un procédé de dissolution est calculé à partir de la différence de masse entre la particule en dissolution et le liquide l'entourant et dépend de la surface de la particule. Cette surface évoluant au cours de la dissolution, elle est à prendre en compte dans les différents calculs. (Masiuk, 2001)

D'un point de vue hydrodynamique, les variables importantes sont la vitesse relative entre le fluide, les particules solides et le taux de renouvellement du liquide à l'interface. Cette vitesse relative est variable en fonction de la position dans la cuve et donc difficile à estimer. Elle est souvent assimilée à la vitesse  $u_t$  de chute libre d'une particule dans le fluide. De façon générale, le débit massique transféré est fonction de la vitesse d'agitation, quand le transfert de matière est limitant d'un point de vue cinétique. Cette influence de l'agitation doit être vérifiée expérimentalement cas par cas.

## **E. Les modèles de dissolution de la littérature (mécanistiques ou non)**

L'étude des modèles (mécanistique ou non) de mélange de deux phases ou de dissolution sont généralement appliqués à des cas simples. Ils peuvent faire intervenir ou non une agitation. La dissolution de particules concerne principalement les érosions de surface et les mélanges sont appliqués à des liquides non miscibles entre eux ou à deux phases, liquide et gazeuse. Les propriétés physico-chimiques observées sont assez éloignées des poudres laitières, dont la structure est poreuse.

Différentes approches sont généralement considérées.

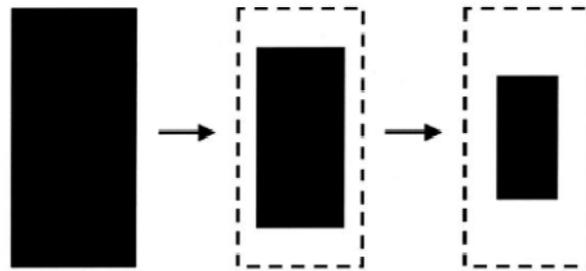
Certains modèles cherchent à comprendre les mécanismes dans leurs moindres détails et se basent sur des faits réels, des équations connues et fondées. On retrouve les modèles mettant en jeu les lois de Fick sur la diffusion, ceux considérant l'effet de l'agitation et le transfert de masse, ou ceux considérant l'effet de l'agitation et des forces mécaniques associées dans le cas des réductions en taille par fragmentation.

D'autres modèles se basent seulement sur certains paramètres et englobent les autres dans des constantes (modèles semi-empiriques) ou englobent l'ensemble des paramètres dans différentes constantes, sans pouvoir identifier clairement des phénomènes ni isoler l'influence d'un paramètre en particulier (modèle empirique). Certains modèles divisent la surface des particules en un maillage de zones de dissolution potentielles et utilisent des lois de probabilités.

Globalement, Les modèles empiriques sont plus faciles à utiliser mais les modèles mécanistiques sont plus précis et plus puissants pour la modélisation des cinétiques.

Lors de la dissolution d'une particule, deux scénarii de dissolution peuvent être considérés : soit uniquement au niveau de la surface (*surface erosion*), soit à travers l'ensemble du matériau (*bulk erosion* ; Figure 21). La plupart des modèles et des dissolutions se réfèrent au premier cas.

### Surface erosion



### Bulk erosion

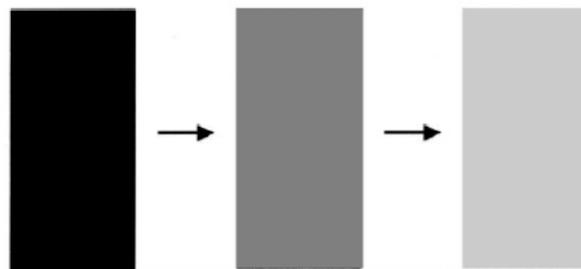


Figure 21 : Schématisation de deux types de dissolution possible de la matière

(Siepmann & Göpferich, 2001)

Les modèles mécanistiques sont basés sur des équations décrivant des phénomènes réels se déroulant durant la dissolution des particules, comme le transport de matière par diffusion ou par dissolution (modèles de Fick et de Noyes et Whitney). Les solutions de ces équations sont dites explicites lorsque la vitesse de dissolution peut-être séparée des autres variables et paramètres. L'effet des paramètres de procédés peut alors être directement déduit de ces solutions. A l'inverse la solution est implicite s'il n'est pas possible de séparer les variables de la quantité de matières dissoutes. Enfin, si les équations mathématiques sont trop complexes, aucune solution analytique ne peut être obtenue et les seules conclusions se résument à des approximations.

Dans le domaine industriel, les modélisations sont souvent empiriques ou semi-empiriques. Elles se basent sur des équations faisant intervenir non pas un ensemble de conditions propres à l'installation étudiée, avec des analogies et/ou approximations possibles pour d'autres installations.

## 1. Modèle de Noyes et Whitney.

Classiquement, les dissolutions de particules solides sont régies par les équations de Noyes et Whitney (1897) :

$$\frac{dC}{dt} = k.(C_s - C)$$

Équation 10

Cette équation lie le taux de dissolution à la différence entre la concentration ( $C$ , en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) dissoute au temps  $t$  et la concentration de saturation du composé dans le solvant ( $C_s$ , en  $\text{kg.m}^{-3}$ ). Le taux de dissolution ( $k$ , en  $\text{s}^{-1}$ ) est constant.

L'évolution de la concentration suit donc une évolution exponentielle jusqu'à la valeur asymptotique de la concentration de saturation. La vitesse de dissolution est importante à  $t_0$  et diminue au cours de la dissolution, au fur et à mesure que la concentration en éléments dans la solution s'approche de la valeur de saturation  $C_s$ .

Néanmoins, ce modèle ne prend pas en considération la diminution de la surface d'échange ( $A$ ) au cours de la dissolution. En effet, plus la quantité de matière dissoute est importante, plus la taille des particules et donc la surface d'échange solide / liquide diminuent.

## 2. Modèle de Hixon et Crowell.

Hixon et Crowell (1931) modifient l'équation de Noyes et Whitney et incluent la réduction en taille de la particule.

$$-\frac{dW}{dt} = k_L.A.(C_s - C) \quad \text{avec} \quad A = A_0 \cdot \left( \frac{W_t}{W_0} \right)^{2/3}$$

Équation 11

$W_t$  et  $W_0$  correspondent à la masse de solide (kg) à l'instant  $t$  et initialement,  $A$  et  $A_0$  à la surface d'échange ( $m^2$ ) entre le solide et le liquide au temps  $t$  et initialement,  $k_L$  étant le coefficient de transfert de matière ( $m.s^{-1}$ ).

### 3. Modèles dérivés d'Hixon et Crowell.

Trois expressions du taux de dissolution sont classiquement utilisées, dérivant de l'équation de Hixon et Crowell. Elles considèrent la deuxième phase de la dissolution d'un composé : la diffusion des molécules de l'interface jusque dans le milieu, ie son transfert à travers la couche de diffusion est généralement l'étape limitante. Chaque expression s'applique à différentes configurations de taille de particule et d'épaisseur de couche de diffusion (Wang et Flanagan, 1999).

La loi de la racine cubique (Cube-root law) est utilisée principalement lorsque la taille de la particule est plus importante que l'épaisseur de la couche de diffusion

$$w^{1/3} = w_0^{1/3} - k_{1/3}t \quad k_{1/3} = \left(\frac{4\pi\rho_p}{3}\right)^{1/3} \frac{DC_s}{\rho_p h}$$

Équation 12

Avec  $w_0$  et  $w$  la masse (kg) de la particule initial et au temps  $t$ ,  $k_n$  les constantes de transfert,  $\rho_p$  la densité de particules ( $kg.m^{-3}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ),  $C_s$  la solubilité ( $kg.m^{-3}$ ),  $h$  l'épaisseur de la couche de diffusion (m).

L'expression en racine 2/3 (two-thirds root expression) est à considérer lorsque la taille de la particule est plus petite que la couche de diffusion.

$$w^{2/3} = w_0^{2/3} - k_{2/3}t \quad k_{2/3} = \left(\frac{4\pi\rho_p}{3}\right)^{2/3} \frac{2DC_s}{\rho_p}$$

Équation 13

Enfin l'expression en racine carré est intermédiaire entre les deux modèles.

$$w^{1/2} = w_0^{1/2} - k_{1/2}t \quad k_{1/2} = \left(\frac{3\pi\rho_p}{2}\right)^{1/2} \frac{DC_s}{k'\rho_p}$$

Équation 14

Avec  $k'$  une constante.

Wang et Flanagan (1999) ont étudié les problèmes de diffusion à travers la couche de diffusion et se sont principalement intéressés au problème de non-linéarité du gradient de concentration au travers cette couche dans le cas des particules sphériques par rapport aux modèles plan ; par la même occasion, ils ont étudié l'influence de la taille et donc du rayon de courbure de la particule sur la vitesse de la diffusion au travers la couche limite.

Leur étude les a conduits à définir une loi générale :

$$w^{1/n} = w_0^{1/n} - k_{1/n}t$$

Équation 15

Dans cette expression, l'indice  $n$  n'est plus cantonné à 3/2, 2 ou 3 mais peut prendre toutes les valeurs entre 3/2 et 3. Ces auteurs ont montré que cet indice dépendait du rapport entre le rayon initial de la particule et l'épaisseur de la couche de diffusion. Néanmoins, cette expression est valable pour les cas simples de diffusion, mettant en œuvre une seule particule ou pour une population monodisperse (Wang et Flanagan, 2002) et considérant

une couche de diffusion constante. Le rapport entre le rayon et l'épaisseur de cette couche contrôle la forme du profil de dissolution.

Pour les particules inférieures à 25  $\mu\text{m}$ , la modification de l'expression en puissance 2/3 par Higuchi a conduit à un modèle s'accordant bien aux données expérimentales.

#### 4. Modèle d'Higuchi.

Higuchi (1961) propose une équation mathématique très utilisée pour décrire la libération de composé depuis une matrice. Initialement appliquée pour les systèmes plans, elle fut modifiée pour différentes géométries incluant des pores. L'équation de base est :

$$\frac{M_t}{A} = \sqrt{D(2c_0 - c_s)c_s t} \quad \text{avec } c_0 > c_s$$

Équation 16

$M_t$  est la quantité totale de solide dissout (kg) à t, A la surface d'échange avec le milieu ( $\text{m}^2$ ), D l'indice de diffusivité du composé dans la matrice ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $c_0$  et  $c_s$  les concentrations initiales et la concentration maximale de solubilité du composé ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

#### 5. Modèle d'Hopfenberg

Hopfenberg (1976) propose un modèle semi-empirique de dissolution prenant en compte la diminution de la surface d'échange au cours du temps. Il considère un processus de dissolution d'ordre zéro (constante de dissolution  $k_0$  constant), correspondant à un seul phénomène physique ou chimique, mais pouvant résulter de la superposition de plusieurs processus comme la dissolution, le gonflement, le clivage de chaînes polymériques.

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - \left(1 - \frac{k_0 t}{C_0 a}\right)^n$$

Équation 17

$C_0$  est la concentration initiale uniforme du composé dans le système ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $a$  le rayon de la particule cylindrique ou sphérique ou l'épaisseur dans le cas d'une plaque/plaquette (m),  $n$  est un « facteur de forme » ( $n=3$  pour une sphère,  $n=2$  pour un cylindre,  $n=1$  pour une plaque),  $M_0$  et  $M_t$  les quantités totales de solide dissoutes initialement et à  $t$  (kg).

### 1. Modèle de Peppas.

Un des modèles empirique utilisé est l'équation de la loi de puissance ou équation de Peppas (Siepmann & Peppas, 2001) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k' . t^n ,$$

Équation 18

Avec  $M_t$  et  $M_\infty$  les quantités totales de solide dissoutes à  $t$  et à l'infini ( $M_t = W_0 - W_t$ , en kg),  $k'$  une constante intégrant les paramètres géométriques et structuraux de l'installation et enfin  $n$  un exposant de libération, relatif au facteur limitant de la diffusion : 0,5 lorsque la dissolution est contrôlée par la diffusion, 1 lorsqu'elle l'est par le gonflement de la particule. Entre ces deux valeurs extrêmes, la dissolution est contrôlée par les deux mécanismes simultanément. Cette équation est une approximation d'une relation plus complexe et se limite à la première moitié de la courbe de libération.

## 2. La fonction de Weibull.

Une autre modélisation empirique connue est la fonction de Weibull :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp(-a.t^b)$$

Équation 19

Avec  $M_t$  et  $M_\infty$  les quantités totales de solide dissoutes à  $t$  et à l'infini (kg),  $a$  et  $b$  des constantes.

Cette relation est souvent utilisée pour modéliser les dissolutions, mais elle est très critiquée principalement pour deux raisons : le manque de fondement sur les mécanismes gouvernant la cinétique et le caractère non physique de ses paramètres.

Peu de modèles existant décrivent le rôle des conditions hydrodynamiques sur les cinétiques de dissolution. l'impact de l'agitation est souvent intégré dans le  $k_L$ .

## 3. Modèle « Monte-Carlo »

Zygourakis (1989, 1990) a proposé le premier modèle « Monte-Carlo » pour la simulation de la dissolution.

Le principe de cette méthode est de diviser la surface en différents pixels (maillage) représentant les différents composés à dissoudre. Chaque composé a une « espérance de vie » face à la dissolution, c'est à dire un temps de contact avec le milieu avant dissolution. A chaque fois qu'un pixel entre en contact avec le solvant, son temps de vie commence à diminuer jusqu'à ce qu'il soit entièrement écoulé : à ce moment là précisément, le composé est considéré comme dissout.

Différentes valeurs d'espérance de vie peuvent être définies en fonction des composés, ou de leur histoire (modification, dénaturation éventuelle de protéines de surface plus exposées par exemple). L'espérance de vie d'un composé peut être définie comme constante, ou suivre une loi de probabilité (eg, selon une distribution de Poisson). La Figure 22 montre un exemple de modélisation de dissolution par la méthode « Monte-Carlo » (Siepmann & Göpferich, 2001), dans lequel l'interface – siège de la dissolution est le côté supérieur des carrés représentés. Cependant, ce modèle considère la dissolution des pixels (représentatif des composés) un à un, mais ne considère pas la dissolution globale, et donc, ne prends pas en compte les différents phénomènes comme le transport de masse ou d'éventuelles concentrations limites.

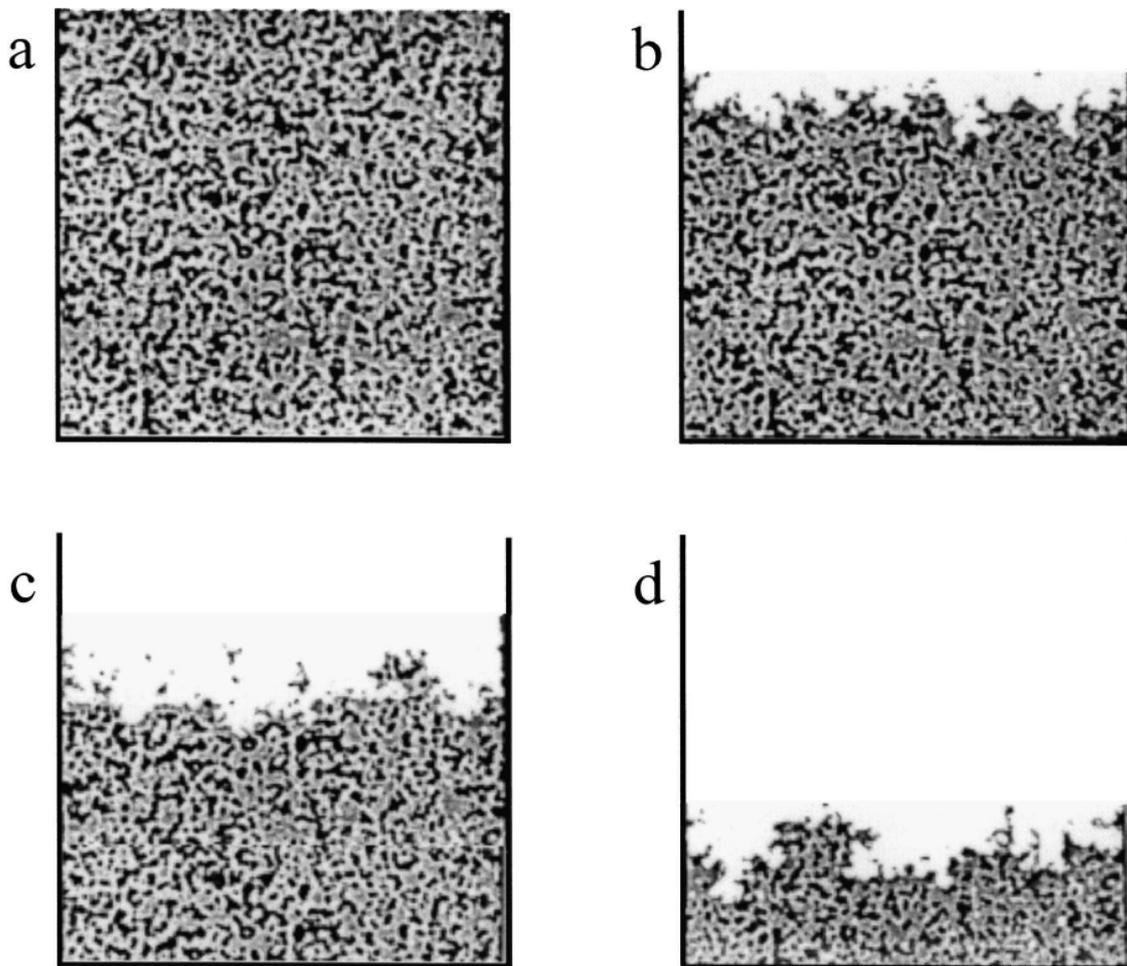


Figure 22 : Exemple de simulation de dissolution par le modèle de Zygourakis

a : état initial ; b : 25% de dissolution ; c : 50% de dissolution ; d : 75% de dissolution.

(Siepmann et Göpferich, 2001)

Göpferich et Langer (1995) ont amélioré le modèle afin de prendre en compte le transport de masse par diffusion. L'espérance de vie des composés est cette fois estimée de façon aléatoire par une distribution de Erlang. Dans cet exemple, les polymères considérés peuvent être cristallins ou amorphes, avec par conséquent une facilité de dissolution plus ou moins grande. La Figure 23 montre l'évolution de la matrice en érosion au cours du temps. Les pixels noirs représentent la matière non-érodée. Compte-tenu de la différence possible de vitesse de dissolution, une porosité  $\epsilon$  est créée dans le matériau et peut être estimée.

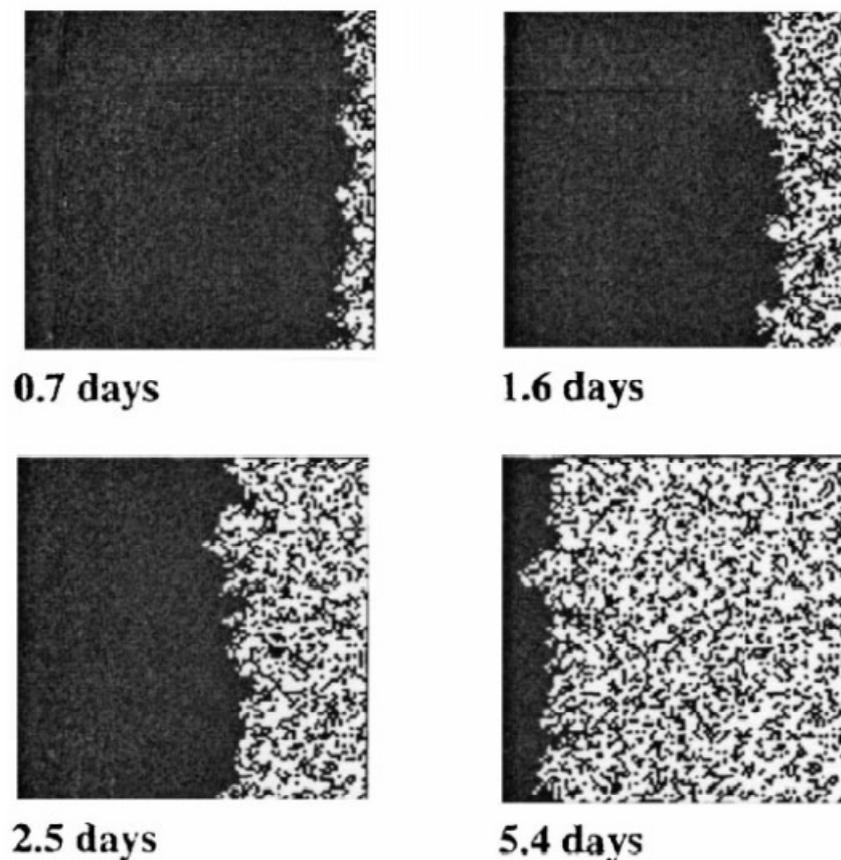


Figure 23 : Simulation de dissolution « Monte-Carlo » par le modèle de Göpferich et al. pour l'érosion d'une matrice de polymère

(Siepmann et Göpferich, 2001)

La Figure 24 schématise la dissolution de la matière en deux dimensions. Pour une position  $i$  (sur l'axe  $x$  par rapport au front de dissolution) à l'instant  $t$ , la porosité  $\epsilon$  peut être définie par la somme suivante, sur toute la largeur du front  $y$  :

$$\varepsilon(i, t) = \frac{1}{n_y} \cdot \sum_{j=1}^{n_y} s(i, j) \quad s(i, j) = \begin{cases} 1 \text{ lorsque le pixel est érodé} \\ 0 \text{ quand le pixel est encore présent} \end{cases}$$

Équation 20

Connaissant la porosité à un instant t et une position définie par rapport au front de dissolution, et le coefficient de diffusion des espèces en jeu, il est possible de calculer à partir de la deuxième loi de Fick la vitesse de diffusion des composés dissouts.

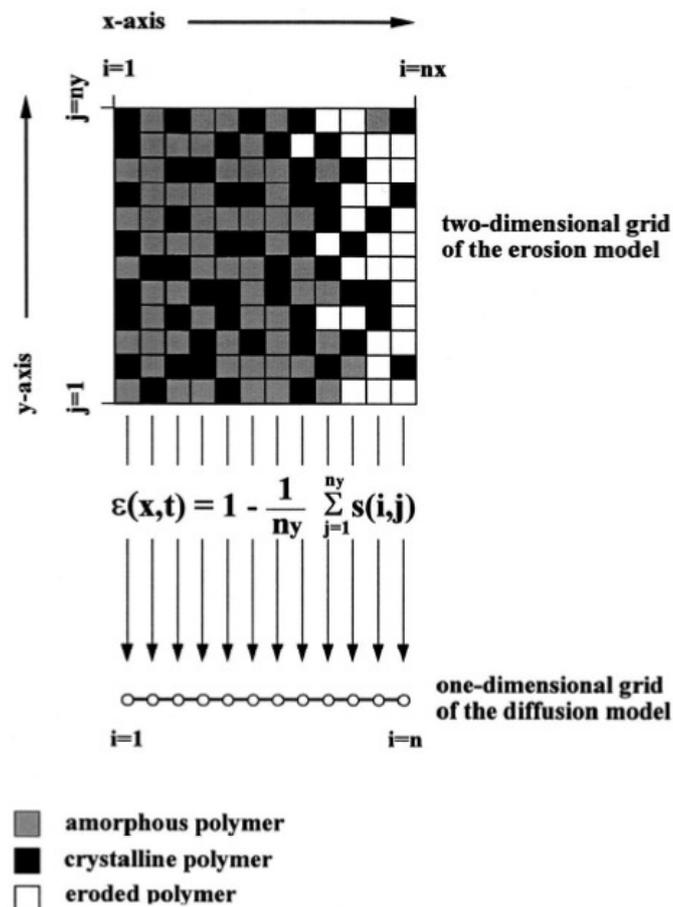


Figure 24 : Schématisation de la modélisation « Monte-Carlo » et calcul de la porosité

(Siepmann et Göpferich, 2001)

La Figure 25 montre de manière schématique les configurations possibles lors de la dissolution.

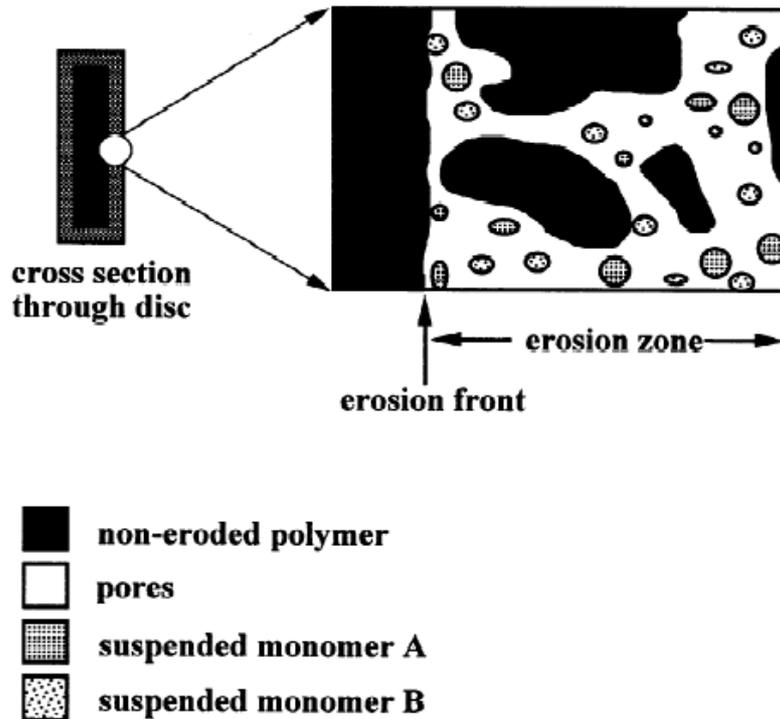


Figure 25 : Illustration schématique de dégradation d'un polymère à la surface d'un cylindre par le modèle « Monte-Carlo »

(Siepmann et Göpferich, 2001)

La région sombre correspond à la matrice non érodée, et la zone grisée à la matrice en cours de dissolution.

Différents types de modélisation existent, selon les connaissances plus ou moins approfondies des phénomènes observés. Les modèles empiriques et semi-empiriques manquent de fondement mécanistique et ne permettent pas d'améliorer la compréhension des phénomènes. Ces modèles sont bien souvent utilisés par les industriels pour leur facilité de mise en œuvre.

Dans cette étude, nous utiliserons un modèle mécanistique décrivant les transports de matière. Le modèle d'Hixon et al. sera considéré. Il permet d'intégrer la diminution en taille des particules, paramètre suivi par granulométrie LASER et adaptable aux poudres laitières. Son utilisation donne de bonne corrélation dans la modélisation de dissolution de poudre minérale (comme la soude).

## **F. Conclusion bibliographique**

Les suivis de reconstitution des produits laitiers en phase aqueuse manquent de connaissances et de techniques d'observations.

Les suivis effectués sur les poudres en dispersion dans l'eau sont réalisés avec des techniques donnant des informations macroscopiques et peu indicatives des processus intervenant dans la réduction en taille des particules. Le suivi turbidimétrique (Gaiani et al. 2005) nous donne des valeurs liées à la réduction en taille mais n'apporte pas d'information sur les mécanismes. De même en ce qui concerne les techniques granulométriques LASER, dont la sortie est une distribution en taille de particules avec une valeur évoluant au cours du temps. Aucune information n'est extractible sur les phénomènes présents : une augmentation du  $Dv_{50}$  est-elle la conséquence d'un gonflement des particules ou d'une agglomération ? L'origine de certains phénomènes ne peut être conclue avec certitude. De plus, bien souvent, les analyses effectuées ne considèrent que 70% de réduction en taille des particules, valeurs facilement définissable selon l'appareil utilisé, mais ne rendant pas compte de l'ensemble des mécanismes. (Jeantet et al 2010)

Les études menées sur les poudres laitières restent bien souvent formelles. Elles s'intéressent peu aux paramètres régissant les procédés industriels en places dans les installations (impact de paramètres contrôlable tels que la température, les géométries de mise en solution).

Le but de ce travail est donc de répondre à ces problématiques : donner des lignes directrices aux industriels concernant les paramètres opératoires, leurs influences pour leur permettre d'améliorer les process de réhydratation des poudres en fonction de leur besoin, et également, de s'intéresser au comportement de la particule en tant que telle et de ses dynamiques face à diverses conditions (composition, structure, vitesse d'agitation, géométrie de la mise en suspension, température) et ainsi de mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu tout au long de la réduction en taille des particules.

## **II. Matériels et méthodes**

### **A. Fabrication des poudres**

La fabrication des poudres s'est effectuée dans les installations Bionov® de l'UMR STLO à Rennes. 4 types de concentrés ont été réalisés pour cette étude afin d'avoir différentes propriétés de réhydratation.

#### **1. Préparation des solutions laitières à déshydrater**

Les poudres laitières commerciales utilisées pour la préparation des concentrés sont de 3 sortes. Elles contiennent chacune majoritairement un des 3 ingrédients suivants. : les phosphocaséinates natifs (PPCN), les protéines solubles (PS) et l' $\alpha$ -lactose pur monohydrate.

Les phosphocaséinates natifs (PPCN – Promilk 872 B1) sont fournis par Ingredia (Arras, France) et obtenus par microfiltration tangentielle à 0,1 $\mu$ m de lait écrémé.

L'isolat de protéines solubles (Prolacta) est fourni par Lactalis ingrédient (Bourgbarré, France) et obtenu par ultrafiltration et diafiltration du perméat de microfiltration généré lors de la fabrication de PPCN.

Enfin l' $\alpha$ -lactose est fourni par Lactalis Ingrédient (Lactosérum, France, Baleycourt, France).

Les 3 concentrés ont été obtenus en réhydratant les 3 poudres commerciales à 15% (p/p) à 40°C pendant 2h puis en les refroidissant et les maintenant à 10°C pendant 12h.

Les concentrés ont ensuite été soit directement séchés pour obtenir les solutions « pures » à réhydrater

- [PPCN]
- [PS]

soit remélangées préalablement entre elles pour obtenir les solutions suivantes :

- [PPCN/Lactose]        70/30 (p/p)
- [PPCN/PS]<sub>1</sub>         90/10 (p/p)
- [PPCN/PS]<sub>2</sub>         80/20 (p/p)

Ce dernier mélange (80/20) correspond aux proportions de PPCN et de PS retrouvés dans le lait.

## **2. Séchage**

Toutes ces solutions laitières ont ensuite été séchées directement sur une tour de séchage par pulvérisation ou atomisation MSD (Multi Spray Drying) de la société Gea-Niro (Saint Quentin en Yvelines, France)) dont la capacité évaporatoire est de 70 à 120 kg.h<sup>-1</sup> (Figure 26).

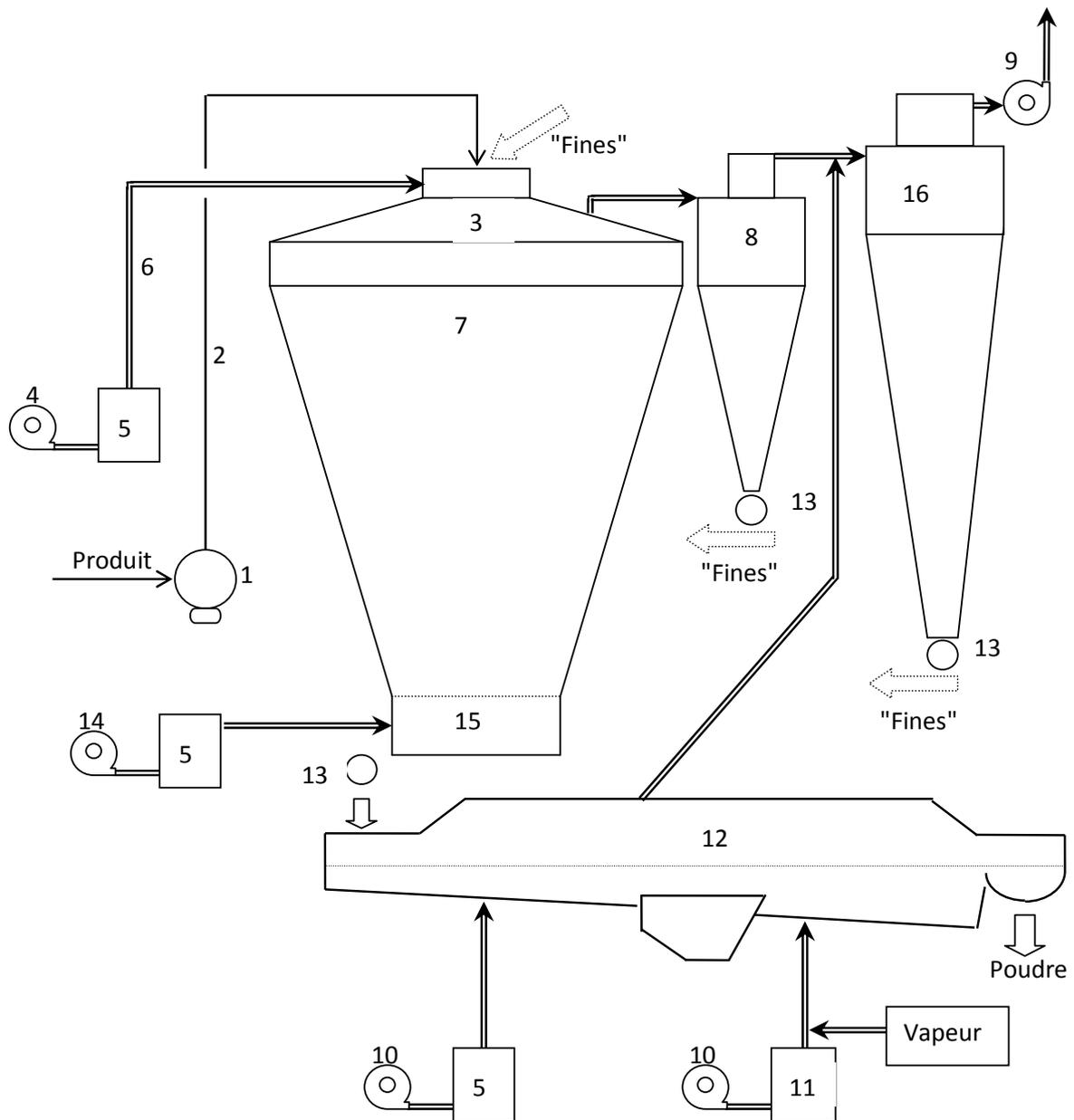


Figure 26 : Sécheur multiple effet Bionov.

Pompe d'alimentation (1), Circuit d'alimentation (2), Pulvérisateur (3), Ventilateur air amont (4), Réchauffeur d'air (5), Canalisation d'air chaud (6), Chambre de séchage (7), Cyclone primaire (8), Ventilateur air aval (9), Ventilateur air vibro-fluidiseur (10), Refroidisseur d'air (11), Vibro-fluidiseur (VF) ou lit fluidisé externe (12 ; VF1 : 1ère section et VF2 : 2ème section), Vanne rotative (13), Ventilateur air lit statique (14), Lit statique ou lit fluidisé interne (15), Cyclone secondaire(16)

Les températures des concentrés avant séchage sont comprises entre 20 et 24°C (Tableau 1).

L'atomiseur est composé de buses de 0,51mm et de 4 pointeaux de 0,73mm. La pulvérisation du liquide est faite à 16 MPa par une pompe à haute pression (Gea-Niro-Soavi, Copenhague, Danemark).

La pulvérisation est réalisée par buse sous pression de liquide 16 MPa avec un orifice n°69 (diamètre intérieur de 0,73mm) et un pointeau n°421 entraînant un angle de pulvérisation de 60° pour les solutions à sécher.

La température de l'air d'entrée de la chambre de séchage (Figure 26, [6]) est de  $215 \pm 5^\circ\text{C}$ , celle du lit statique (Figure 26, [15]) est de  $70 \pm 1^\circ\text{C}$  et celle de l'air de sortie de  $77 \pm 2^\circ\text{C}$  (Tableau 1). Les températures d'air de la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> parties du vibro-fluidiseur sont respectivement de  $65 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Les pressions régnant dans les différents éléments de séchage ainsi que les débits d'air sont reportés dans le Tableau 2.

Les particules fines issues des cyclones donne une poudre dite non granulée. Leur recirculation sur le cône de pulvérisation au niveau de la buse d'atomisation (Figure 26) permet de produire des particules agglomérées et donc une poudre dite granulée.

	type de granulation	Concentré		Températures (°C)			
		Temp. (°C)	Débit (L.h <sup>-1</sup> )	Air entrée	Air Lit Statique	Poudre	Air sortie
PPCN	NG	21	110	210	70	71	78
	G	20	110	220	70	67	78
PPCN + Lactose	NG	22	110	210	70	71	75
	G	21	110	220	70	68	78
PPCN + PS (90/10)	NG	23	110	215	70	72	77
	G	23	110	220	70	66	77
PPCN + PS (80/20)	NG	23	110	210	70	72	77
	G	23	110	215	70	66	76
PS	NG	24	112	210	70	71	76
	G	24	100	215	70	60	78

Tableau 1 : Température des différentes phases de séchage

	type de granulation	Hauteur du lit (cm)	Pression (mm H <sub>2</sub> O)			Débit d'air (kg.h <sup>-1</sup> )		
			Chambre de séchage	Cyclones	Vibro-fluidiseur	Air entrée	Air lit statique	Air refroidisseur
PPCN	NG	5	-4	145	45	2430	647	504
	G	5	-1	145	80	2430	619	611
PPCN + Lactose	NG	5	-4	145	80	2415	636	479
	G	5	-1	145	75	2430	636	606
PPCN + PS (90/10)	NG	5	-4	140	90	2399	653	484
	G	5	-1	135	75	2461	614	611
PPCN + PS (80/20)	NG	5	-4	150	90	2477	653	479
	G	5	-1	145	80	2492	614	611
PS	NG	5	-4	135	85	2399	653	469
	G	5	-1	140	75	2461	614	602

Tableau 2 : Conditions de pression et de débit des différentes phases de séchage

### 3. Stockage / mesures préventives

Les poudres de laits ainsi fabriquées ont été conditionnées en sachets individuels après leur expédition sur le site de PIHM.

Pour ce faire, chaque poudre a été échantillonnée en sachets de 300 g, vidés de la majeure partie de l'air. L'air est évacué manuellement, sans mise sous vide. Ils sont ensuite thermocollés et annotés.

Ces sachets ont ensuite été placés en chambre froide à 4°C à l'abri de la lumière pour limiter les altérations de structure des poudres.

Une heure avant chaque test de réhydratation, les sachets sont déstockés de la chambre froide puis ouverts.

Le mélange PPCN/PS non granulé a servi de témoin pour suivre l'influence de la température de stockage sur les changements de propriétés d'usage des poudres (ici aptitude à la réhydratation, morphologie...). Un lot de sachets de cette poudre a été laissé à température ambiante sciemment à cet effet.

## B. Caractérisation des poudres

### 1. Composition chimique

Diverses analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les poudres obtenues. La composition chimique est reportée dans le Tableau 3.

La masse de solide totale a été calculée par perte de masse après séchage d'un échantillon mélangé à du sable, dans un four à air pulsé à 105°C pendant 5h. Les caséines, les protéines solubles et la teneur en azote non protéique (NPN) ont été déterminées par la méthode d'Aschaffenburg et Drewry (Garnier, 1964). La teneur en lactose a été déterminée par réaction enzymatique (Boehringer, Allemagne). La teneur en cendre a été mesurée après incinération à 550°C pendant 5h.

	type granulation	Masse solide totale	a <sub>w</sub>	Protéines	Caséine	PS	NCN	NPN	Cendres
		(g.100g <sup>-1</sup> ) ± 0,1	(-) ± 0,01	(%) ± 0,1	(%) ± 0,3	(%) ± 0,2	(%) ± 0,2	(%) ± 0,05	(%) ± 0,02
PPCN	NG	95,3	0,19	85,6	79,4	5,8	6,3	0,46	8,4
	G	96,9	0,08	86,2	79,6	6,2	6,6	0,44	8,3
PPCN + Lactose	NG	95,4	0,19	67,1	62,3	4,4	4,8	0,39	6,5
	G	96,9	0,08	66,1	61,3	4,5	4,9	0,39	6,4
PPCN + PS (90/10)	NG	95,4	0,20	85,1	68,4	16,4	16,6	0,22	7,6
	G	97,1	0,06	86,2	69,1	16,9	17,2	0,33	0,0
PPCN + PS (80/20)	NG	95,5	0,18	87,5	63,2	23,6	24,2	0,63	7,1
	G	96,9	0,07	86,9	62,2	24,1	24,7	0,64	7,1
PS	NG	95,0	0,19	93,3	-	79,1	79,7	0,65	2,2
	G	97,2	0,06	93,7	-	77,8	78,4	0,61	2,1

Tableau 3 : Composition chimique des poudres fabriquées

## 2. Propriétés structurelles

Différentes propriétés physiques des poudres ont été également analysées, notamment la distribution granulométrique, la densité, la quantité d'air interstitiel, occlus. Ces propriétés sont reportées dans le tableau 4. Des images de Microscopie Electronique à Balayage MEB ont été acquises pour illustrer l'aspect des poudres obtenues.

L'analyse granulométrique a été effectuée avec un granulomètre LASER Malvern MasterSizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Angleterre) par voie sèche. Les paramètres classiques issus de cette distribution monomodale comme le Dv50, Dv10 et Dv90 sont donnés dans le Tableau 4. Le DvX représente la taille telle que X% de la totalité des particules possède un diamètre inférieur, valeur pondérée par le volume occupé par chaque particule. Le Dv50 exprime la tendance centrale de la distribution, Le Dv10 et le Dv90 rendent compte de l'étalement de la distribution. L'analyse de taille montre que la granulation permet de multiplier en moyenne par 5 la taille des particules.

La masse volumique apparente dépend de plusieurs facteurs comme la masse volumique vraie, la quantité d'air occlus (à l'intérieur des particules) ainsi que la quantité d'air interstitiel (entre les particules). Elle est mesurée par remplissage d'un récipient de volume connu et par pesée. Le tassement permet de réduire la quantité d'air interstitiel, la masse volumique tassée est mesurée également par pesée d'un volume connu de poudre, mais après un tassement par vibration à 60Hz, durant 180 secondes. La masse volumique vraie est fonction de la composition chimique de la poudre et dépend de la masse volumique vraie de chacun de ses constituants. Elle a été mesurée par pycnométrie gazeuse avec un mélange azote et hélium sur un pycnomètre ATC Pycnomatic thermo (Thermo Fisher Scientific, Courtaboeuf, France).

Les teneurs en air interstitiel et occlus sont déterminés par calcul selon les Équation 21 et Équation 22

$$AI = \left( \frac{1}{\rho_A} - \frac{1}{\rho_T} \right) \times 100000$$

Équation 21 teneur en air interstitiel

$$AO = \left( \frac{1}{\rho_T} - \frac{1}{\rho_V} \right) \times 100000$$

Équation 22 teneur en air occlus

	type granulation	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )			MV App.	MV Tassée	MV Vraie	Air Interst.	Air Occlus
		Dv10 $\pm 1$	Dv50 $\pm 3$	Dv90 $\pm 10$	( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) $\pm 4$	( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) $\pm 3$	( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) $\pm 3$	( $\text{cm}^3\cdot 100\text{ g}^{-1}$ ) $\pm 2$	( $\text{cm}^3\cdot 100\text{ g}^{-1}$ ) $\pm 1$
PPCN	NG	21	49	70	159	350	1196	343	202
	G	165	245	362	417	498	1127	39	112
PPCN + Lactose	NG	16	35	75	208	456	1236	261	138
	G	151	225	334	487	573	1226	31	93
PPCN + PS (90/10)	NG	14	39	79	194	359	1253	237	199
	G	131	211	337	346	405	1123	42	158
PPCN + PS (80/20)	NG	16	38	79	161	345	1253	331	210
	G	136	211	327	364	433	1127	44	142
PS	NG	11	26	51	167	327	1298	293	229
	G	97	166	271	377	473	1289	54	134

Tableau 4 : Propriétés physiques des poudres fabriquées

La Figure 27 donne des images obtenues par microscopie électronique à balayage de 4 des 5 poudres NG fabriquées. La poudre de PPCN 90/10 très similaire à la poudre PPCN 80/20 n'est pas reportée, l'aspect macroscopique des particules est comparable.

Notons que la préparation des échantillons nécessite une métallisation sous vide d'un dépôt de poudre sur une lame. La majorité des images montre des sphères semblant être totalement vidées, avec apparition de concavités. Ce phénomène est la conséquence du phénomène de croutage de la surface durant le processus de séchage. Les différences de pression partielle entraînent alors une déformation de la structure.

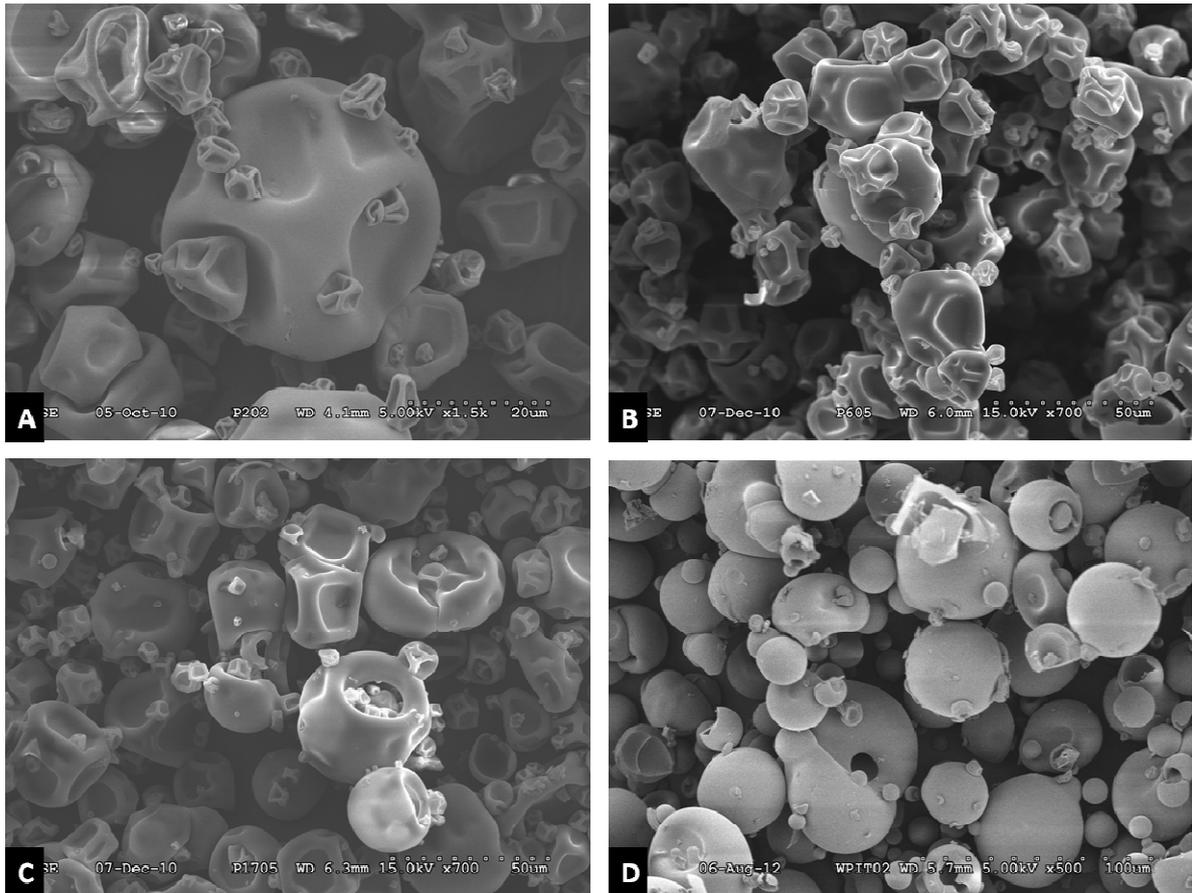


Figure 27 : Images de poudres observées par microscopie électronique à balayage.

A : PPCN NG, B : PPCN/Lactose NG, C : PPCN/PS 80/20 NG, D : PS NG

Nous avons vérifié que le protocole de préparation de l'échantillon (sous vide) n'était pas à l'origine de ces concavités. La Figure 28 obtenue au microscope optique (moins nette) montre la présence de ces mêmes concavités, malgré l'absence de préparation. La présence de concavité est donc une conséquence directe du processus de séchage des poudres et de leur composition et non un artefact de préparation de l'échantillon d'analyse.

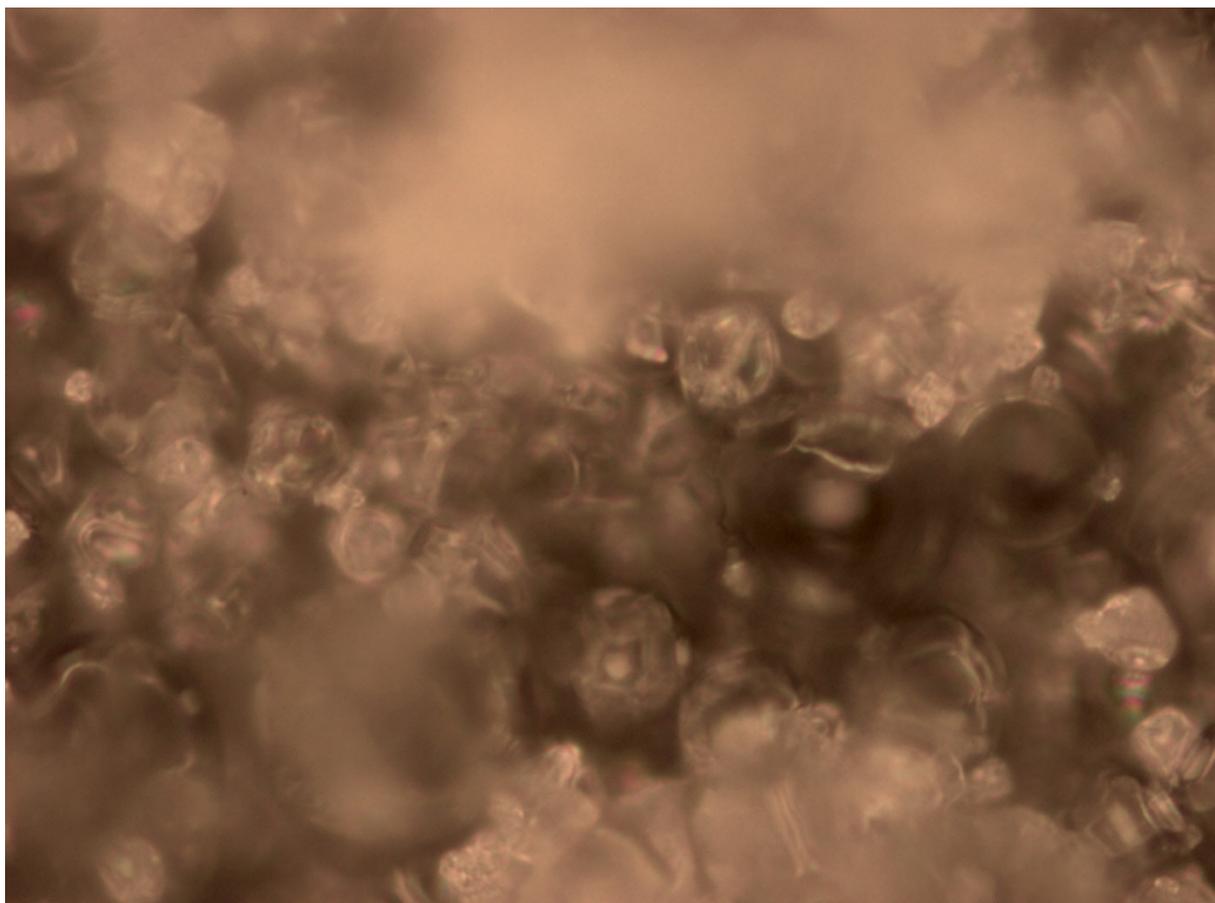


Figure 28 : Image obtenue par microscopie optique d'une poudre de PPCN/PS 80/20 NG.

### **C. Agitateurs et cuves utilisés**

Les tests de réhydratation ont été majoritairement réalisés dans une cuve agitée d'un diamètre de 16cm et d'une contenance totale de 4 Litres. Cette cuve en verre, dispose d'un fond hémisphérique (Figure 29) et est dotée d'une double enveloppe dans laquelle circule un liquide caloporteur (ici de l'eau) pour la thermostatier. Un thermocouple situé dans la cuve à proximité de la paroi permet de contrôler la température au sein du liquide. Un groupe réfrigérant avec contrôle numérique de température à 0,1°C près (Thermo haake K15 associé au module DC10, Haake) assure le maintien en température de la cuve à la température de consigne (entre 20°C et 40°C, comme nous le verrons ultérieurement).

3,5L d'eau distillée sont utilisés pour réaliser les dispersions. L'eau distillée permet une constance des propriétés de l'eau (minéraux, pH...) sans que le coût soit trop important, comparée à une eau minérale. La cuve est équipée d'une contre-pale pour limiter la formation d'un vortex. L'agitateur est positionné verticalement au centre de la cuve, à mi hauteur entre le fond et la surface du liquide. Il est mis en action par un moteur électrique d'une puissance de 160W avec contrôle digital de la vitesse d'agitation (type RGI 100, Fisher Bioblock, Scientific, Illkirch, France).

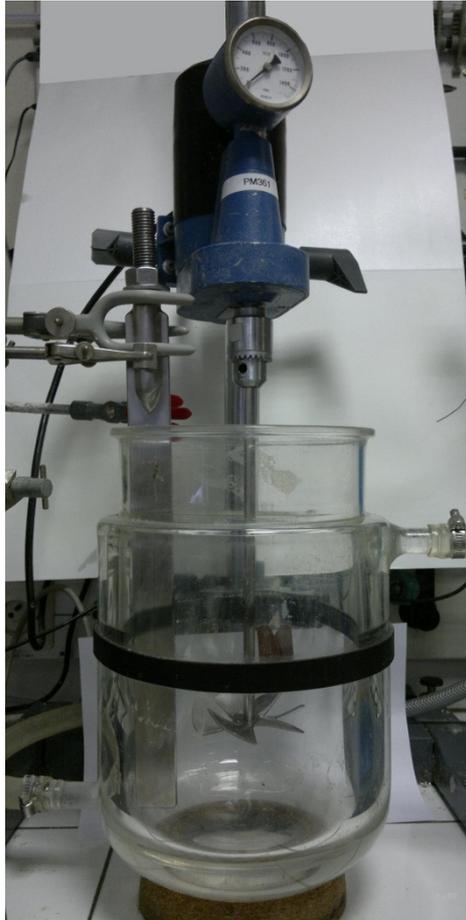


Figure 29 : Dispositif de réhydratation en cuve utilisé.

Dans cette étude, trois modèles d'agitateurs de géométrie différentes ont été utilisés :

Le premier agitateur (Figure 30 A) est constitué de 6 pales inclinées de 8cm de diamètre. Le deuxième agitateur (Figure 30 B) est un mobile constitué de deux étages hélices, également de 8cm de diamètre, positionnées verticalement à 5cm l'une de l'autre. Le dernier agitateur (Figure 30 C) est constitué d'un système dilacérateur de 3,5cm pour le plus petit et 5,5cm pour le second.

Seuls les deux premiers modèles seront conservés tout au long de l'étude puisqu'à vitesse égale, le dernier type d'agitateur ne permet pas de mettre correctement en suspension les poudres (vitesse minimale de mise en suspension trop importante, supérieure aux capacités du dispositif).

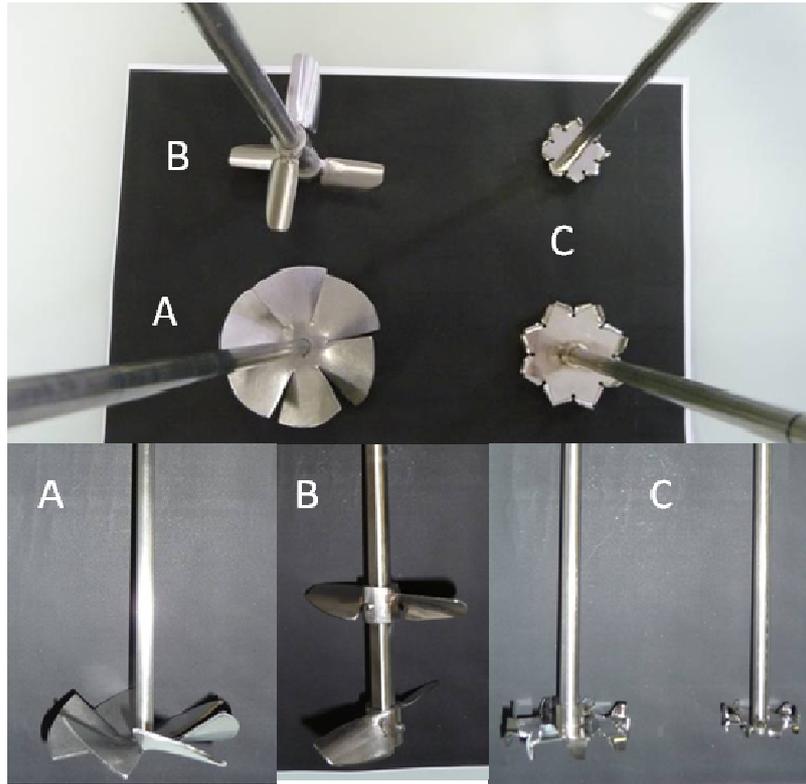


Figure 30 : Différents types de mobiles testés

La vitesse minimale de mise en suspension a été déterminée pour chaque agitateur (A et B ; C étant visiblement incapable d'assurer un pompage axial des particules). Pour cela, on a mesuré la vitesse nécessaire à la mise en suspension de billes de verre de différents diamètres et masses volumiques vraies connus.

Les paramètres physiques des solides à suspendre sont donnés dans le Tableau 5. Le fluide porteur utilisé est l'eau.

	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	taille moyenne des particules (mm)	symbol représentatif
Solide 1	2437	5,15	■
Solide 2	2657	3,90	▲
Solide 3	2514	3,05	●
Solide 4	2699	1,29	✱

Tableau 5 : Masse volumique et diamètre moyen des billes de verre utilisées pour la détermination des constantes géométriques des mobiles.

Pour chaque type de bille, la vitesse minimale est mesurée. Ensuite la constante géométrique propre à l'agitateur est déduite en ajustant par une méthode des moindres carrés la constante de l'équation de Zwietering de telle sorte à faire correspondre la vitesse mesurée expérimentalement à celle prédite par l'Équation 8.

La Figure 31 et la Figure 32 illustrent, pour les 2 mobiles, la bonne concordance entre la corrélation de Zwietering et nos résultats expérimentaux quand la constante a été ajustée

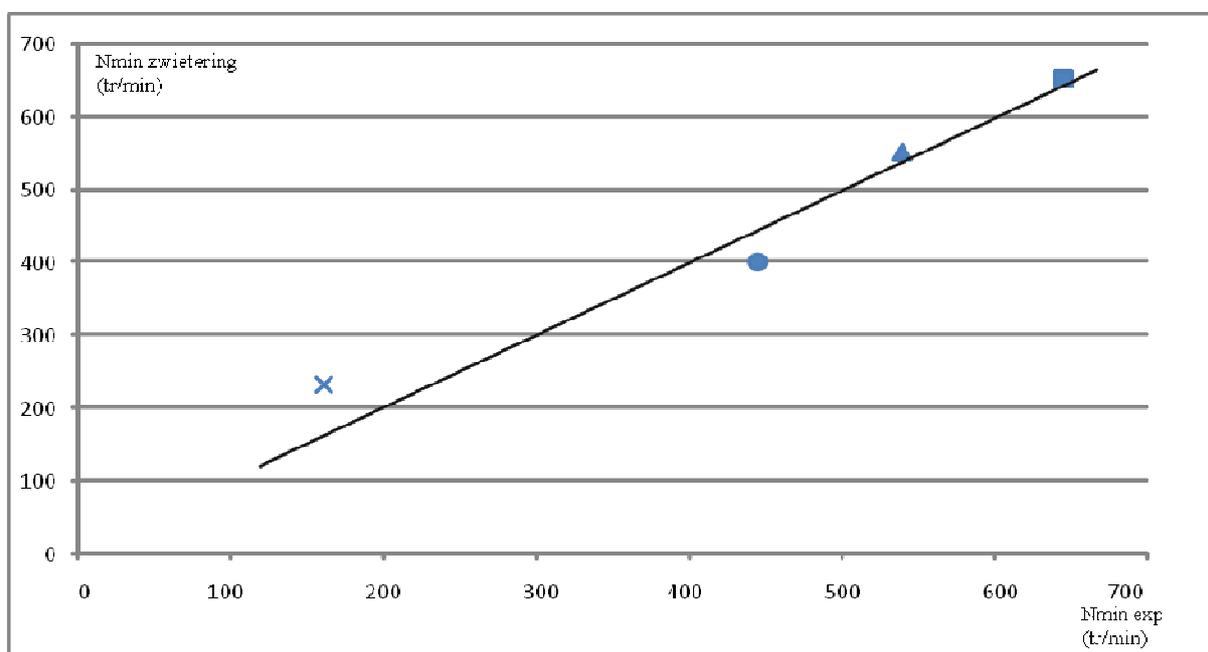


Figure 31 : Corrélation entre les vitesses minimales de mise en suspension théoriques et mesurées pour le mobile A.

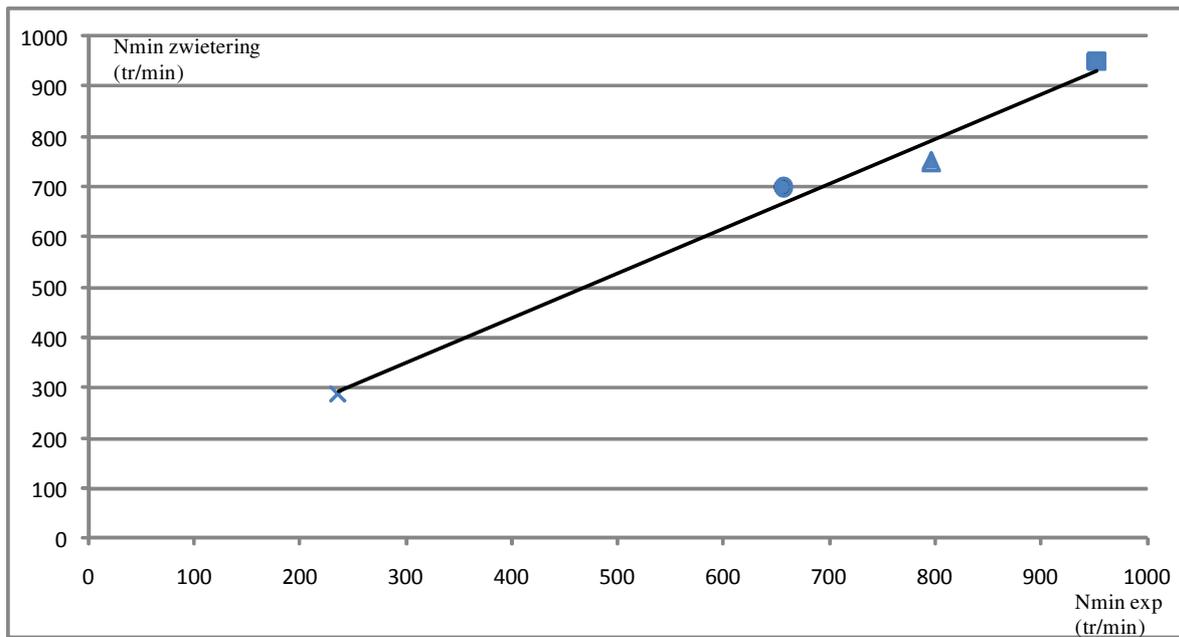


Figure 32 : Corrélation entre les vitesses minimales de mise en suspension théoriques et mesurées pour le mobile B.

Ces constantes géométriques, pour les mobiles étudiés, ont ensuite été utilisées pour extrapoler la vitesse minimale permettant de mettre en suspension les poudres laitières utilisées à une concentration de 8%. Ces valeurs sont données dans le Tableau 6, ainsi que la vitesse minimale de mise en suspension pour l'agitateur A et pour différentes concentrations solide/liquide. On constate que pour nos conditions opératoires, la concentration solide/liquide influe peu sur la vitesse minimale. Les vitesses étudiées (500, 700, 900  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) se situent dans une plage de régimes largement supérieure aux vitesses minimales, attestant d'une bonne homogénéité de la dispersion dans la cuve. Les particules sont toutes en parfaite suspensions dans le milieu.

	Constante géométrique	Vitesse minimale à 8% (p/p) en $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$
Agitateur A	8,73	271,3
Agitateur B	5,98	183,6

Agitateur A	Vitesse minimale ( $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ )
poudre à 4% (p/p)	247,9
poudre à 8% (p/p)	271,3
poudre à 12% (p/p)	285,9

Tableau 6 : Constante géométrique et vitesse minimale de mise en suspension pour les poudres laitières.

Ces différences entre les vitesses minimales de mise en suspension pour les deux agitateurs s'expliquent par leur forme et le type de débit : l'agitateur A a de nombreuses pales mais larges et peu inclinées par rapport au plan de l'agitateur alors que l'agitateur B dispose de deux hélices avec une inclinaison plus importante, et une forme plus travaillée. Il en résulte deux écoulements différents du fluide autour de l'agitateur.

L'agitateur A aura un écoulement plutôt de type radial, où une grande partie de l'énergie sera dissipée localement et avec une éjection de liquide radiale en sortie.

L'agitateur B aura un débit axial, avec une dissipation d'énergie plus homogène au sein de la cuve, avec une éjection axiale en direction du fond de la cuve, comme l'illustre la Figure 33, expliquant un décollement plus rapide des particules.

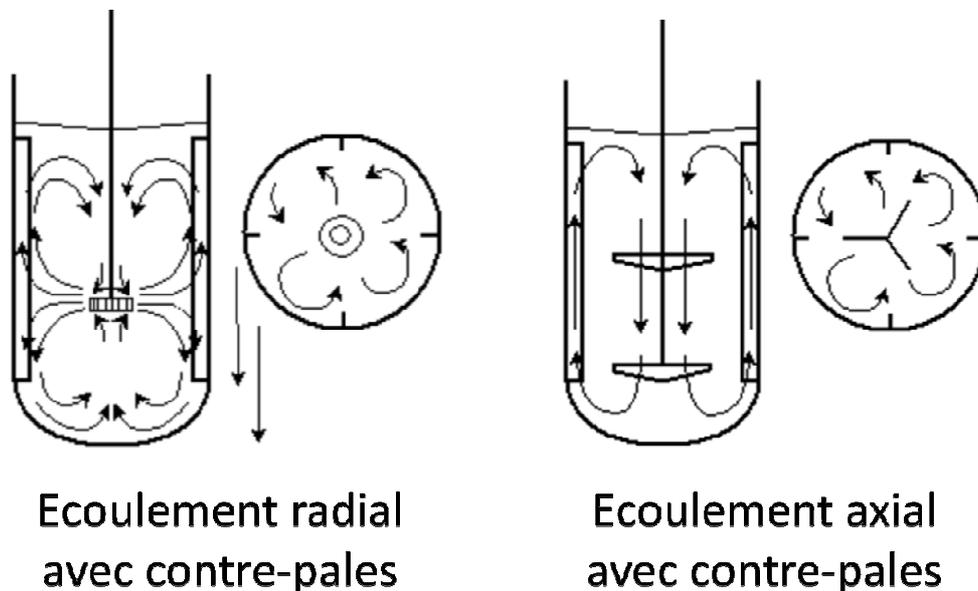


Figure 33 : Schématisation du débit axial et radial induit par la géométrie de l'agitateur.

[http://www.azprocede.fr/Cours\\_GC/agitation\\_écoulements.html](http://www.azprocede.fr/Cours_GC/agitation_écoulements.html)

En complément de la vitesse minimale de mise en suspension, une mesure de la vitesse minimale permettant l'insertion et la dispersion de 2g de talc depuis la surface du liquide a été effectuée. Le talc présente l'avantage d'être difficilement mouillable et se dépose à la surface du liquide. Seule l'agitation peut permettre de le faire pénétrer au sein de la cuve. Sa densité est de  $2,79 \text{ g/cm}^3$  et son diamètre moyen de  $20,7 \text{ }\mu\text{m}$ .

Un début d'aspiration (insertion en paquet) est observé à  $400 \text{ tr.min}^{-1}$  pour l'agitateur A contre  $350 \text{ tr.min}^{-1}$  pour l'agitateur B. De même une insertion et une dispersion rapide de la poudre dans le liquide sont observées pour une vitesse minimale de  $600 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $500 \text{ tr.min}^{-1}$ , respectivement pour l'agitateur A et B.

Ces résultats préliminaires visant à préciser les conditions de fonctionnement de nos systèmes d'agitation pour effectuer les tests de réhydratation montrent d'emblée que la géométrie de l'agitateur influe à la fois sur la mise en suspension des particules au sein du liquide, mais également sur l'incorporation de la poudre au sein du milieu agité.

Des tests de réhydratation ont parfois été effectués dans certains cas sur des volumes plus faibles (notamment les tests ultrasonores et pour les poudres se dissolvant instantanément ; celles-ci posant moins de problème faisant l'objet d'une analyse plus succincte). Pour cela, un bécher de 1L avec agitateur magnétique et un dispositif chauffant pour contrôler la température (SI Analytics GmbH, Mainz, Allemagne) sont utilisés.

## **D. Protocoles d'analyses utilisés**

### **1. Le protocole de réhydratation isotherme adopté**

Les tests de réhydratation sont réalisés à vitesse et température contrôlée. L'influence de la vitesse est étudiée sur trois vitesses différentes : 500, 700 et 900 tr.min<sup>-1</sup> et deux températures (25 et 30°C) à une concentration solide/liquide de 8% en masse, soit 280g de poudre. Les vitesses choisies sont toutes largement supérieures à la vitesse minimale de mise en suspension des poudres, assurant ainsi une bonne homogénéité au sein de la cuve.

Tout d'abord, la cuve est mise en équilibre thermique, à la température désirée, sous une légère agitation. Un thermocouple présent dans la cuve permet de contrôler la stabilité de la température et également de suivre son évolution au cours de la dissolution. A To, la poudre est insérée assez rapidement, avec une agitation de 1200 tr.min<sup>-1</sup> pendant 45 secondes pour faciliter la mise en solution et la dispersion et ainsi avoir un temps de mouillage constant pour les différentes poudres (recommandations issues des essais d'incorporations avec le talc). L'agitation est ensuite ralentie jusqu'à la vitesse désirée.

Pour les réhydratations en bécher, le protocole est sensiblement le même, le liquide est mis à température, et agité à 450 tr.min<sup>-1</sup>. La vitesse d'agitation en bécher reste constante même durant la phase d'insertion pour éviter le décollement du barreau magnétique. Les concentrations utilisées en bécher sont plus faibles (pour des analyses directes sans dilutions intermédiaires) ce qui explique que l'incorporation ne nécessite pas de précautions particulières.

### **2. Analyse granulomètre LASER (SLS) réalisée et traitement des distributions pour suivi de la taille**

La distribution en taille est suivie tout au long de la réhydratation des poudres. Elle est déterminée à partir de prélèvements réguliers par diffusion statique de la lumière en utilisant un granulomètre MasterSizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Angleterre). Il est équipé d'un LASER He-Ne de 5mW dont la longueur d'onde est de 633nm.

L'échantillon est dilué avec de l'eau distillée dans une cellule d'agitation Malvern Cell d'un volume de 100mL afin d'avoir l'obscurité désirée (fonction de l'opacité de la solution et du nombre de particules, obscurité visée autour de 20%). L'obscurité est un critère permettant d'avoir une mesure fiable en évitant les réflexions multiples pouvant avoir lieu entre les particules si elles sont trop nombreuses. L'échantillon dilué passe alors dans la cellule de mesure de 0,5mm, équipée d'une lentille de distance focale 0,45mm (type 300RF). Le LASER vient frapper l'échantillon qui diffuse alors l'onde lumineuse dans les différentes directions de l'espace. 42 photodiodes réparties viennent recueillir les informations concernant la figure de diffusion (angles et intensité lumineuse). La figure de diffusion est fonction de la taille des particules : plus elles seront de taille importante, plus la quantité de lumière déviée sera importante et avec un angle de déviation faible. Inversement plus les particules seront petites, moins la lumière sera déviée et pour des angles importants. Les indices de réfraction sont définis ainsi : 1,33 pour le solvant, 1,3 pour les particules (présentation 3QHD dans le logiciel Malvern).

La théorie de Mie permet de remonter jusqu'à la distribution en taille des particules. L'acquisition s'effectue avec le logiciel de traitement Malvern et le Dv50 (diamètre moyen volumique des particules) est relevé.

Les analyses granulométriques de la réhydratation commencent immédiatement après l'insertion de la poudre. Un prélèvement manuel de 0,5mL est effectué avec une seringue de 16mm de diamètre (type BD Discardit II, Becton Dickinson, Le Pont de Claix, France) à plusieurs centimètres de la surface et à mi chemin entre le centre de la cuve et la paroi, permettant d'éviter la présence de mousse et d'avoir un échantillon représentatif de la distribution au sein de la cuve. Les prélèvements s'effectuent toutes les 3min initialement, puis toutes les 5min et 15min après respectivement 25min et 45min de réhydratation. L'intervalle entre les prélèvements est de nouveau réduit à 3min lorsque le Dv50 devient inférieur à 15 $\mu$ m : la réduction en taille s'accélère en dessous de cette taille. Cette fréquence des prélèvements dépend de différents facteurs : le type de poudre (réhydratation plus ou moins rapide) et le couple température/vitesse qui modifie de façon notable les vitesses de réduction en taille.

### 3. Analyse granulométrique développée pour visualiser les mécanismes et dénombrer les particules

#### a) Principe du granulomorphomètre et paramètres utilisés

Le principal attrait du granulomorphomètre est l'acquisition d'images en ligne au cours du processus de réduction en taille. L'appareil utilisé est un granulomorphomètre produit par Occhio (Angleur, Belgique) qui permet l'acquisition d'image de haute définition des particules dispersées dans le solvant par l'intermédiaire d'un jeu de lentilles (Figure 34).



Figure 34 : Granulomorphomètre utilisé lors des mesures.

Pour cela, l'échantillon est pompé jusqu'à une cellule avec paroi en quartz, d'une épaisseur de 300 $\mu$ m (système Flow-cell 200S-M). Le pompage s'arrête le temps de l'acquisition de

l'image pour avoir une bonne définition au niveau du contour des particules. Un flash lumineux bleu, d'une longueur d'onde de 440nm est émis, passe à travers la cellule et l'image est acquise par une caméra haute résolution. La résolution spatiale est de 0,58 $\mu$ m par pixel lorsque le jeu de lentilles utilisé agrandit l'image d'un facteur 6. Une série de 10 images est effectuée pour chaque prélèvement afin d'avoir un nombre statistique de particules suffisant pour l'analyse des distributions en tailles (représentant une moyenne de 10000 particules, selon le type de poudre et les conditions opératoires).

Le jeu de lentilles permet d'augmenter la résolution quand un agrandissement de 9 est utilisé, soit 0,38 $\mu$ m par pixel. Des essais de suivi de réduction en taille ont montré que dans notre cas, la différence de résolution n'impactait pas le Dv50 (pas de différences significatives suffisantes), mais le nombre de particules analysées par image avec un agrandissement de 9 était moindre (fenêtre de visualisation plus petites). Il a donc été choisi d'effectuer les mesures avec la résolution de 0,58 $\mu$ m par pixel.

Les différentes images acquises sont ensuite traitées par le logiciel associé Callisto® software (Angleur, Belgique). Chaque particule présente sur l'image est analysée et différentes données caractéristiques d'ordre morphologique sont calculées (aire, circularité, élongation, diamètre interne...).

L'analyse des particules s'effectue par différence de contraste sur une échelle de niveaux de gris avec le solvant. Le blanc est effectué sur le solvant avec un niveau de gris associé de 200, la valeur 0 correspondant au noir, le seuil d'analyse est défini entre ces deux valeurs. Chaque pixel dont le niveau de gris est inférieur à la valeur seuil est analysé par le logiciel et est considéré comme étant une particule ou une partie de particule.

Les particules des poudres laitières ne sont pas entièrement noires comme pourraient l'être des particules minérales homogènes et apparaissent en niveaux de gris plus ou moins foncés avec un intérieur marbré. Le seuil de détection entre le solvant et les particules est difficile à définir. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un seuil de 165, observés sur plusieurs analyses préliminaires en comparaison avec les mesures obtenues par granulométrie LASER. La Figure 35 montre le schéma de fonctionnement du granulomorphomètre.

Les images pouvant contenir des éléments indésirables (comme la superposition évidente de particules, ou la présence de bulles d'air), une vérification manuelle et un retraitement éventuel sont effectués systématiquement. Le logiciel permet de sélectionner les particules analysées une à une et de les supprimer de l'analyse et des calculs.

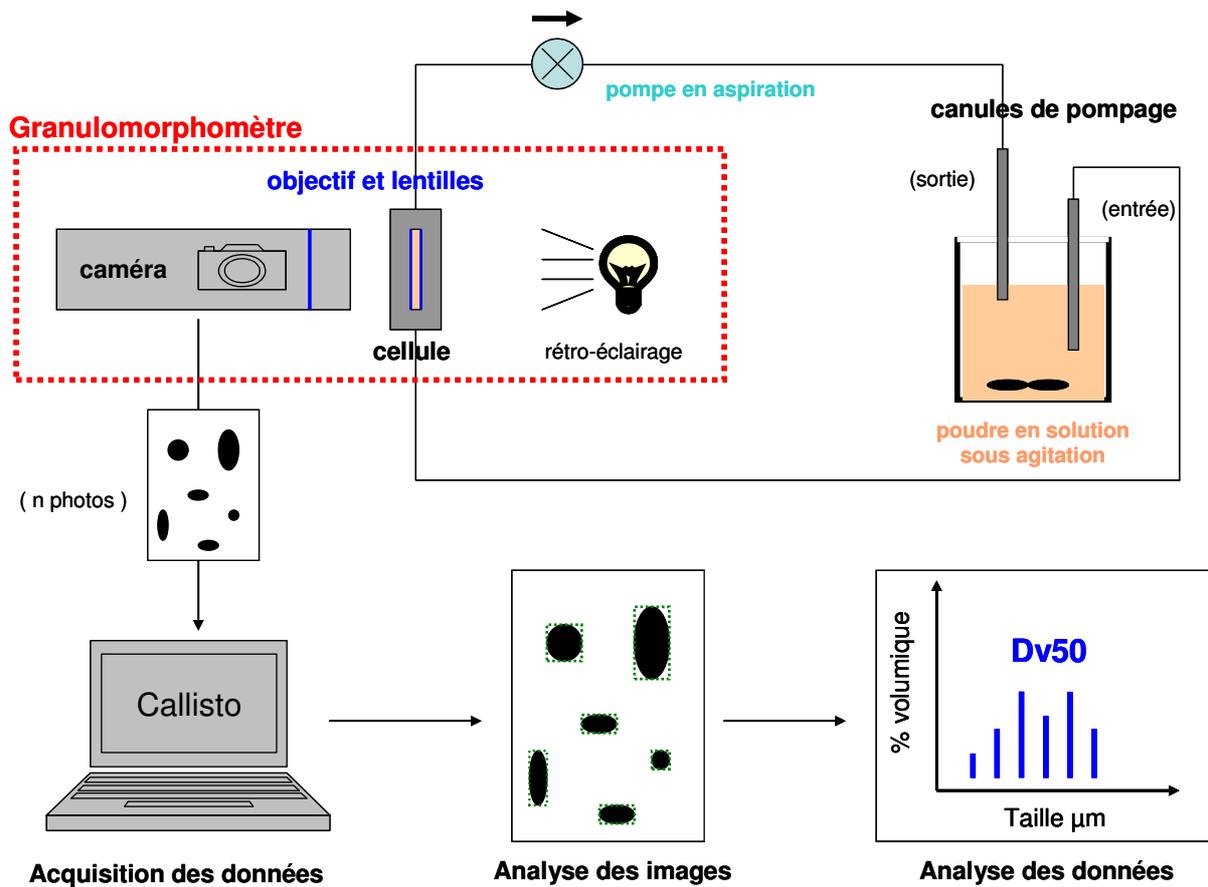


Figure 35 : Schéma de fonctionnement du granulomorphomètre.

La taille des particules, est donnée par l'inner-diameter (diamètre interne), défini comme le diamètre équivalent d'une sphère pouvant s'inscrire dans la particule. Ce critère est préféré à l'area-diameter qui surestime les tailles et qui est défini comme le diamètre équivalent d'une sphère ayant la même aire que la particule (Figure 36).

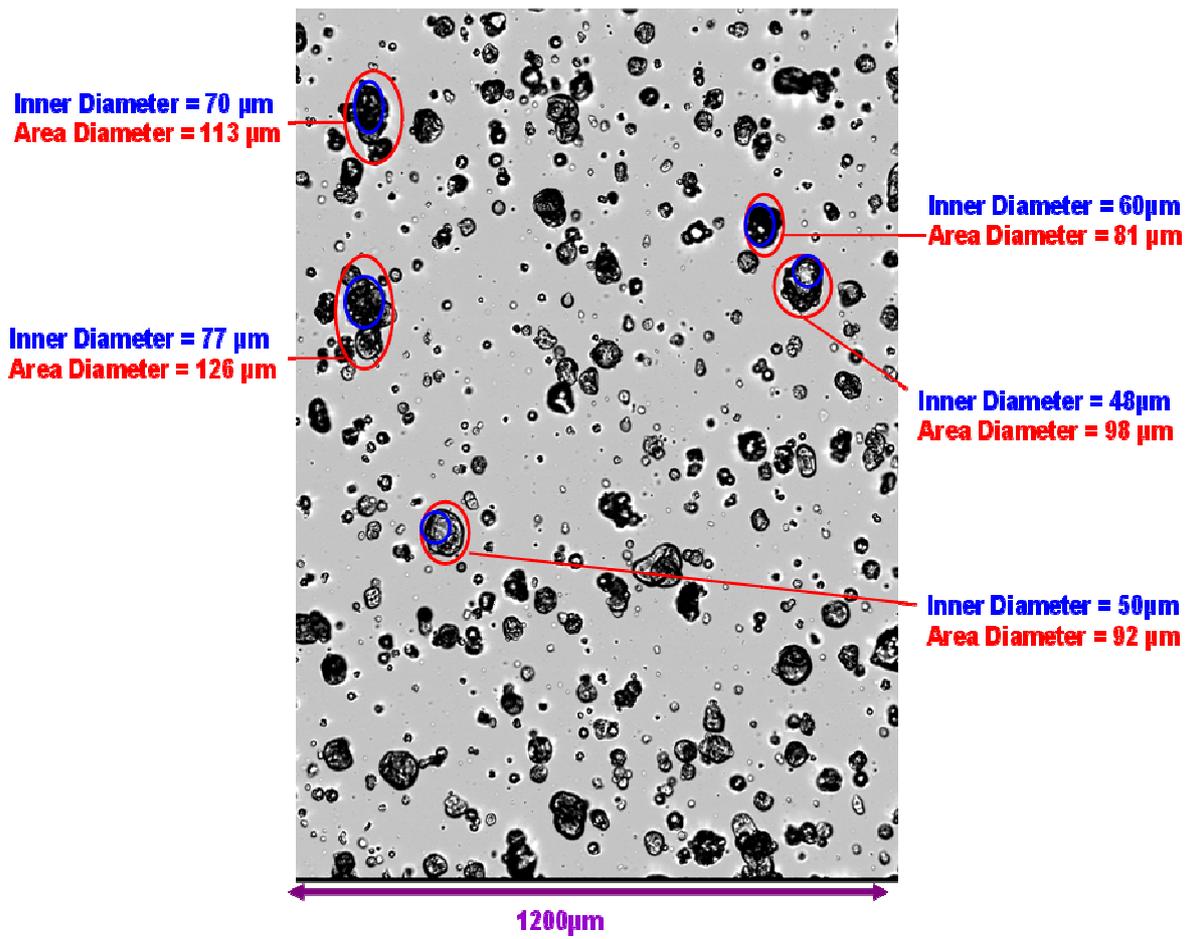


Figure 36 : Représentation de l'analyse par area diameter et inner diameter

Le diamètre moyen des particules (Dv50) est calculé en effectuant la médiane volumique des inner-diameter de l'ensemble des particules analysées. La Figure 37 donne un exemple d'analyse d'une image acquise avec le granulomorphomètre. Chaque détourage vert correspond à l'analyse d'une particule.

L'analyse de la série d'images acquise sur un même échantillon permet l'obtention des distributions de taille et des différentes valeurs caractéristiques.

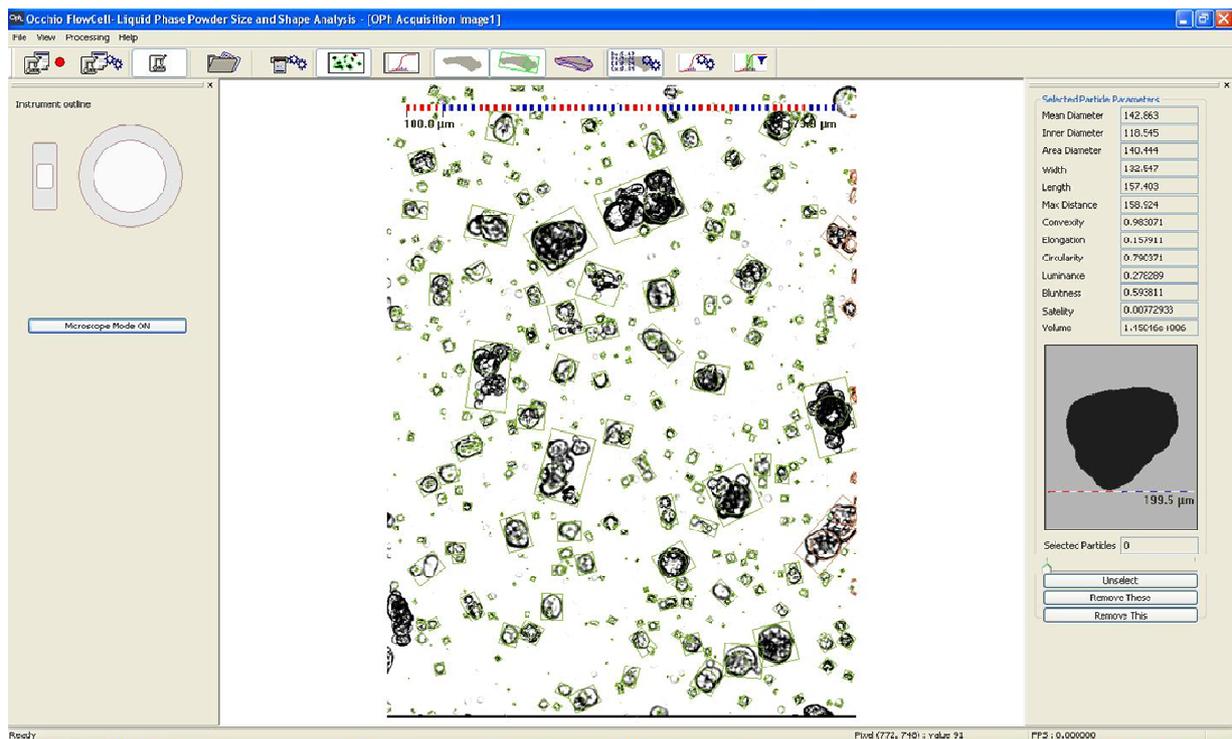


Figure 37 : Exemple d'analyse d'une image au granulomorphomètre.

### ***b) Automatisation de la dilution***

La concentration en particules de la dispersion effectuée en cuve est trop importante pour être analysée directement. En effet, comme l'appareil travaille sur le contraste entre les particules et le solvant sur une image en 2 dimensions, une concentration trop importante en particules entraîne une trop grande superposition des particules entre elles et la différenciation entre deux particules devient alors difficile. Pour cela un système de pompe a été mis au point afin d'effectuer une dilution automatique (reproductible tout au long de l'analyse) et rapide de la solution de la cuve agitée.

Tout d'abord, une tentative fut faite pour utiliser la pompe du granulomorphomètre (en sortie de cellule d'analyse) pour effectuer la dilution. Une dérivation présente en amont de la cellule d'analyse, avec des tuyaux de sections différentes devait permettre l'aspiration en parallèle d'eau distillée et de liquide à analyser (proportion plus importante d'eau distillée), l'homogénéisation de la dilution s'effectuant alors dans les tuyaux allant à la cellule. Ce système avait pour but de ne pas perturber l'échantillon (passage par une pompe) avant

analyse. Mais son fonctionnement était trop problématique (besoin de clapet anti-retour, hauteur des niveaux des liquides, agrégation des produits laitiers, aspiration par l'agitation de la cuve....)

Le choix s'est alors porté sur des pompes péristaltiques qui ont l'avantage de mettre en mouvement le liquide par passage d'un galet sur un tuyau. Ainsi, l'échantillon n'est pas soumis à des contraintes mécaniques (pales, clapets...) et est simplement déplacé dans un tuyau. L'utilisation de deux pompes péristaltiques en amont de la cellule d'analyse permet de s'affranchir des problèmes précédents et de contrôler facilement le taux de dilution.

Une première pompe à débit constant ( $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  avec le tube utilisé,  $20\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) permet de prélever la dispersion à analyser, une deuxième, à débit important et variable permet l'ajout d'eau distillée, son débit est réglé sur  $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les deux pompes sont commandées par un même interrupteur (simultanéité de la mise en route pour un parfait contrôle de la dilution) et une dérivation relie les deux sorties. Le mélange est récupéré dans un béccher dans lequel la canule du granulomorphomètre vient effectuer son prélèvement, commandé par la pompe en sortie de cellule. Le produit analysé est ensuite éliminé puisque dilué.

Les mesures s'effectuent en ligne, le béccher servant uniquement de réservoir tampon pour l'association des pompes péristaltiques (pompage continu lors de la préparation de l'échantillon) avec celle du granulomorphomètre (pompage discontinu durant l'analyse).

Une troisième pompe est utilisée pour le recyclage du produit restant dans les tuyaux.

La Figure 38 montre le schéma de fonctionnement de la dilution.

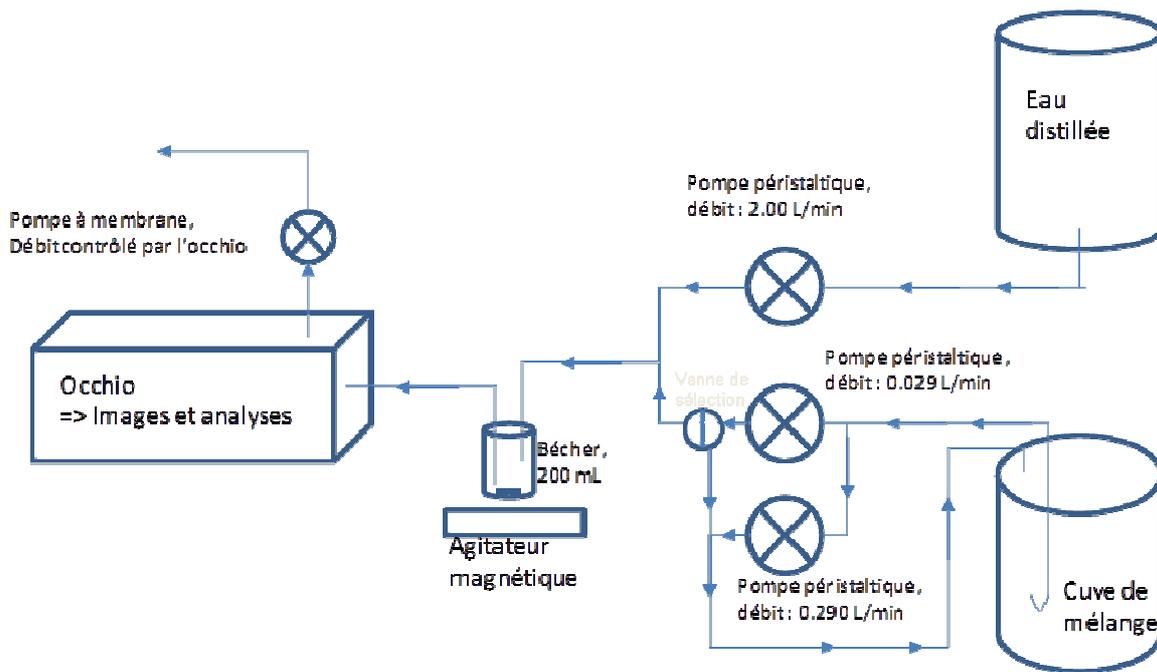


Figure 38 : Schéma de fonctionnement de la dilution automatique pour analyse granulométrique.

Des tests ont été effectués sur le produit pour attester de la non modification de la distribution de taille et aspect des particules ayant été diluées à travers le système de dilution automatique. Pour cela, une poudre laitière à dissolution extrêmement lente est mise en solution dans un faible volume d'eau (réduction en taille non perceptible, même après plus de 250min sous agitation magnétique). Ce volume de dispersion de particules est mis en recirculation dans la pompe en circuit fermé afin d'effectuer un grand nombre de passages à travers le système de pompage et analyser l'effet d'un pompage de type péristaltique sur les particules laitières. Ils montrent qu'il n'y a pas d'agréments/dépôts dans les tuyaux de la pompe au court du temps, ni de modification de la cinétique et/ou de l'échantillon lors du passage à travers la pompe.

Le Tableau 7 montre l'évolution du Dv50 au cours des recirculations.

temps de recirculation (min)	0 (sans)	0 (avec)	25	35	60	120	250
Nb de recirculations estimés	0	1	36	51	87	174	363
Dv50 (µm)	59,09	61,32	62,5	62,44	64,11	59,98	57,08

Les mesures effectuées avec ce dispositif sont concluantes, les mesures sont régulières, répétables.

Ce dispositif présente deux grands avantages, tout d'abord le temps minimum entre deux analyses successives est abaissé à 1 min (par rapport à une dilution manuelle par prélèvement), utile pour les dissolutions rapides, ensuite, il permet une dilution constante et précise de la dispersion ce qui autorise la comparaison entre les nombres totaux de particules analysées par échantillon tout au long du test de réhydratation.

#### **4. Analyse ultrasonore développée**

Dans cette étude, nous avons réalisé des suivis de propagation d'ondes ultrasonores dans les suspensions solide/liquide en cours de réhydratation. En particulier, nous avons mesuré l'atténuation de l'amplitude du signal ultrasonore au cours du processus de réhydratation. Ce test et dispositifs ultrasonores sont des réalisations majeures de ce travail de thèse. Rien n'existait sur ces aspects auparavant. La publication de Richard et al. (2012) traite aussi en détail de ces tests. Pour être concis sur le sujet, nous verrons que la libération de bulles d'air au premier instant de la réhydratation dans le milieu va contribuer à atténuer la transmission des ondes sonores. La libération d'air est un indicateur que le solvant parvient à pénétrer les particules constitutives de poudre et remplacer l'air occlus contenu au sein de la poudre. Selon l'allure du signal (et notamment le temps nécessaire à la relaxation du signal après introduction de la poudre), ce test nous renseigne sur l'aptitude du solvant à interagir avec la poudre

Pour effectuer ces suivis, une sonde en U générant et collectant des ondes ultrasonores est plongée dans le bécher agitée contenant la suspension solide/liquide à réhydrater. Elle est composée de deux transducteurs, un émetteur et un receveur, positionnés de part et d'autre de la sonde, à 2cm l'un de l'autre, comme l'illustrent la Figure 39 et la Figure 41.

Dans notre étude, les tests seront effectués dans un bécher d'un litre, la sonde est positionnée de la même façon dans les différents tests.

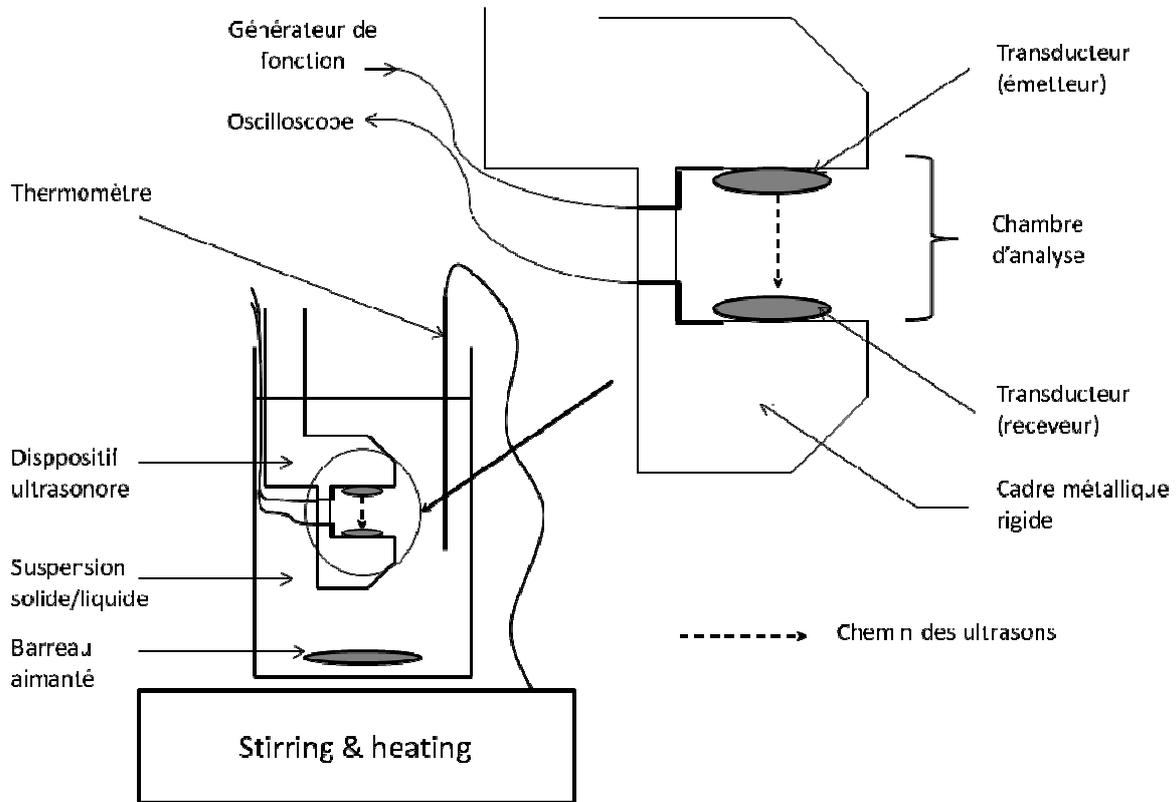


Figure 39 : Schéma du système ultrasonore utilisé

Le principe de fonctionnement de cette sonde en U est simple. Une onde sinusoïdale est produite par un générateur de fonction et envoyée sous forme de burst (train d'onde) à l'émetteur qui la transforme en onde ultrasonore. Cette onde traverse le milieu à analyser au niveau de la sonde où elle sera plus ou moins atténuée par la présence du solvant et des particules en dispersion. Elle sera ensuite mesurée par le transducteur récepteur, situé de l'autre côté de la sonde (Figure 40).

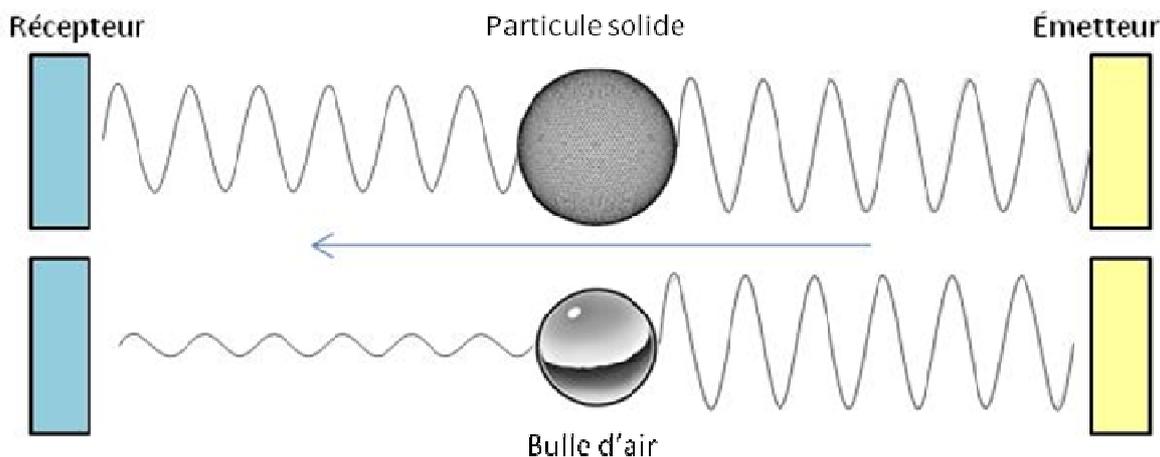


Figure 40 : Principe de fonctionnement de l'analyse ultrasonore.

Les transducteurs sont de fines céramiques piézoélectriques travaillant à une fréquence de 1MHz. Le générateur de fonction utilisé pour générer l'onde est un synthétiseur multifonction (Rigol, Trappes, France) et le signal reçu est acquis et numérisé par un oscilloscope deux voies Rigol de 50MHz, 1Gsamples/sec. Les données numérisées sont transférées vers un ordinateur via USB.

La Figure 41 C montre le signal émis (en haut) et le signal atténué reçu (en bas).

Les tests sont effectués en bécher contenant 1L de solvant et agité par barreau aimanté à 450 tr.min<sup>-1</sup>. La position de la sonde dans le bécher n'a pas variée au cours des tests.

L'agitateur magnétique utilisé (SI Analytics GmbH, Mainz, Allemagne) permet de contrôler la température (Figure 41 A). Les tests sont réalisés à 30°C et la température est contrôlée au cours des analyses. Les ultrasons sont très sensibles à la température du milieu, la mise en équilibre thermique s'effectue 30min avant le début des mesures afin de bien stabiliser les échanges.

Une fois la sonde insérée et l'équilibre thermique effectué, l'analyse commence dans le solvant seul, sous agitation, quelques minutes avant l'insertion de la poudre. Ces premières minutes d'analyse permettent l'obtention d'une ligne de base prenant en compte l'agitation, le solvant, la température. Ensuite, seulement 2g de poudre sont insérés (soit 0,2% p/p).

Cette quantité test est suffisante pour permettre l'obtention d'un changement significatif de l'amplitude ultrasonore mesurée, et permet d'observer une évolution du signal immédiatement après l'insertion, sans extinction prolongée.

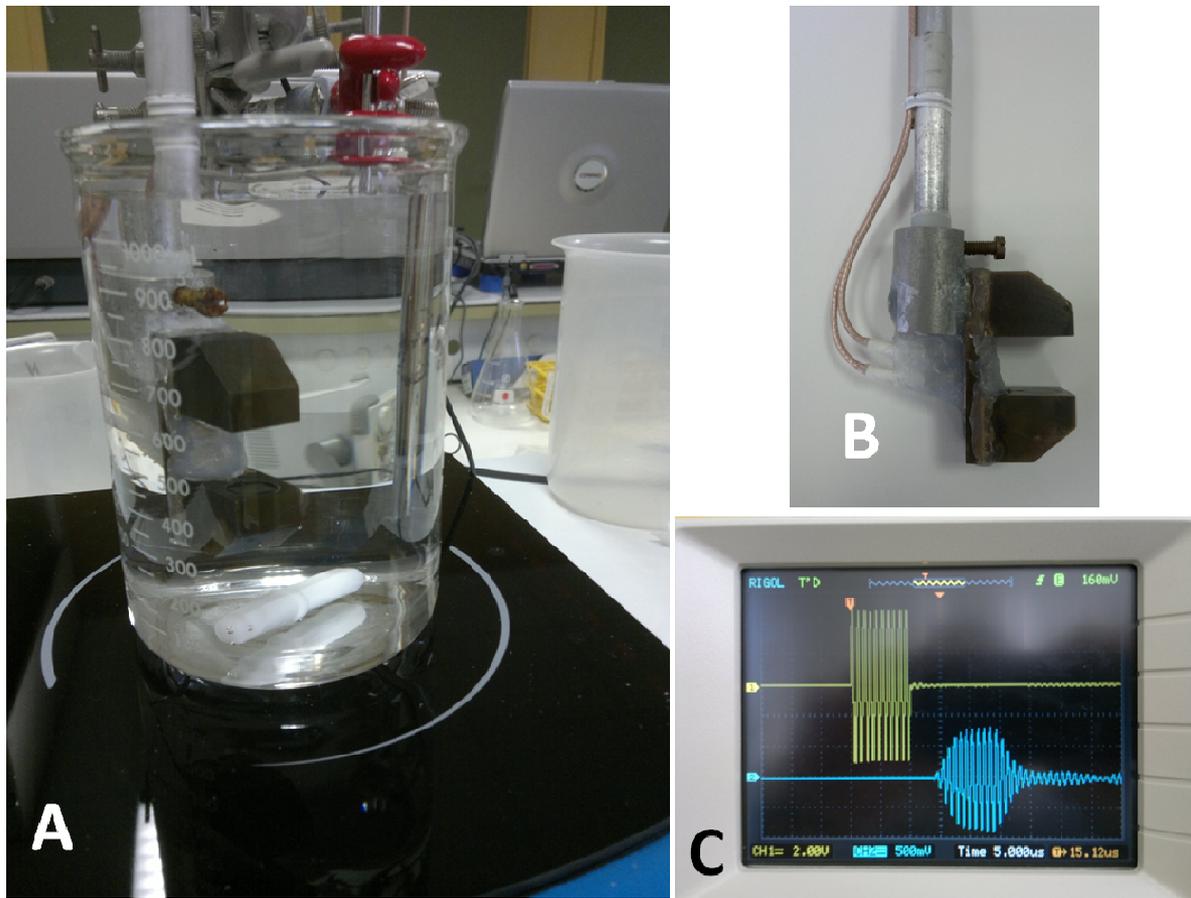


Figure 41 : Dispositif ultrasonore utilisé.

A : sonde et béccher utilisé, B : sonde ultrasonore, C : signal ultrason émis/reçu sur l'oscilloscope

L'amplitude du signal ultrasonore,  $S(t)$  (en Volt), est suivie tout au long de la réhydratation des poudres et normalisée par l'amplitude initiale du signal  $S_0$ , avant insertion de la poudre. Le paramètre d'atténuation du signal ultrasonore s'exprime donc en  $S(t)/S_0$  et n'a pas d'unité. On exprime ce paramètre en pourcentage en le multipliant par 100.

Il est important de noter que le dispositif d'analyse ultrasonore travaille avec une faible densité de puissance, ce qui n'affecte pas les caractéristiques du solvant, à contrario des processus de sonication.

Cela est confirmé par l'absence d'augmentation de température au cours de la réhydratation. Arzeni (2012) et Jambrak (2008) ont montré que la solubilité des concentrés de protéines solubles n'était pas modifiée par le traitement ultrasonore. De plus, dans notre étude, les ultrasons sont pulsés, et compte-tenu des différentes pertes d'énergie acoustique (comme la conversion électro-acoustique), la partie transférée au milieu n'affecte pas les caractéristiques du solvant.

## **E. Cinétiques de réhydratation réalisées et grandeurs suivies**

La réhydratation des différentes poudres est testée systématiquement à la fois en cuve et en bécher. Le lot de poudre de PPCN/PS non granulé laissé à température ambiante est également testé, mais dans une seule condition de température et d'agitation, et tous les 6 mois pour contrôler l'état de vieillissement par rapport à la poudre conservée à 4°C, également testée aux mêmes instants.

Les réhydratations en cuve s'effectuent avec les deux agitateurs, aux trois vitesses d'agitation (500, 700 et 900 tr.min<sup>-1</sup>). Les paramètres suivis sont l'évolution : de la taille au cours du temps (mesure granulométriques LASER), du nombre de particules par échantillon, de la distribution en taille de la dispersion et des images au cours de la réduction en taille pour la compréhension des mécanismes (mesure granulomorphométrique).

La Figure 42 donne un exemple de suivi de réhydratation au granulomètre LASER pour une poudre de PPCN non granulée. Comme attendu, le Dv50 diminue au cours du temps, jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro.

A l'issue de ces tests en cuve, un temps de réhydratation total est défini comme l'illustre la Figure 42. Il correspond au temps nécessaire, à partir de l'insertion de la poudre, pour atteindre une taille de 0,2µm, correspondant à la taille moyenne de la micelle de caséine, taille minimale atteignable. Ce temps, permet pour les différentes conditions opératoires (type de poudre, vitesse d'agitation, mobile, température), de calculer un nombre total de tours effectués par l'agitateur depuis l'insertion de la poudre pour atteindre la dispersion finale.

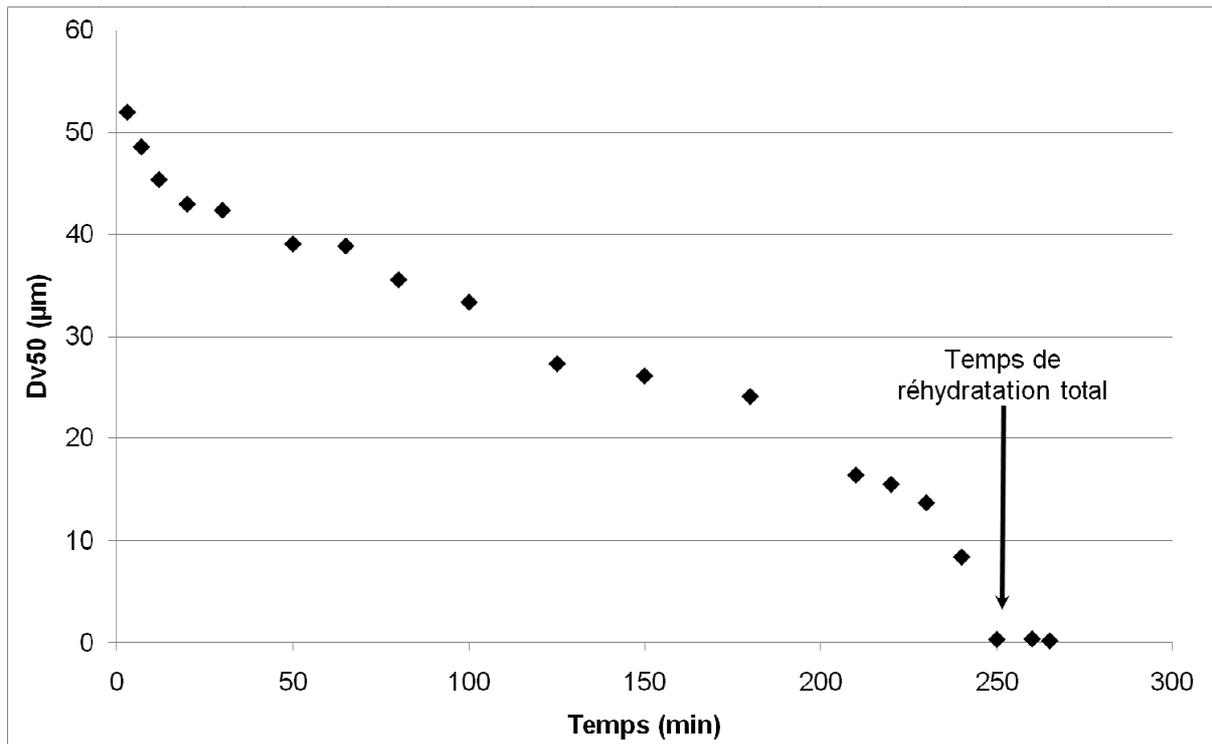


Figure 42 : Courbe typique d'évolution du Dv50.

Dispersion de PPCN NG à 8% (p/p) dans l'eau, à 700 tr.min<sup>-1</sup>, 25°C.

Les analyses en bécher concernent principalement les mesures ultrasonores.

Comme nous l'avons vu, il s'agit de suivre l'évolution de l'amplitude ultrasonore au cours du temps, avant l'insertion et durant la réhydratation. La Figure 43 donne un exemple de suivi ultrasonore. L'amplitude est normalisée, la ligne de base est obtenue avant insertion de la poudre et correspond au 100%. Dès l'insertion de la poudre, une extinction du signal est observée, puis une relaxation jusqu'à revenir à une valeur proche mais inférieure au signal initial. Le léger décalage entre les valeurs asymptotiques initiales et finales de la courbe est lié à la présence des particules dispersées qui modifie l'atténuation des ultrasons par le milieu. L'extinction du signal rend compte de l'aptitude du solvant à interagir avec les particules constitutives de la poudre.

Un temps caractéristique est déduit de ces courbes ; il s'agit du temps de relaxation du signal ultrasonore. Le temps de relaxation du signal ultrasonore est défini comme le temps nécessaire pour retrouver 90% du signal initial, depuis l'insertion de la poudre comme le

montre la Figure 43. Sa valeur est représentative du temps nécessaire au solvant pour remplacer l'air occlus dans les particules constitutives de la poudre.

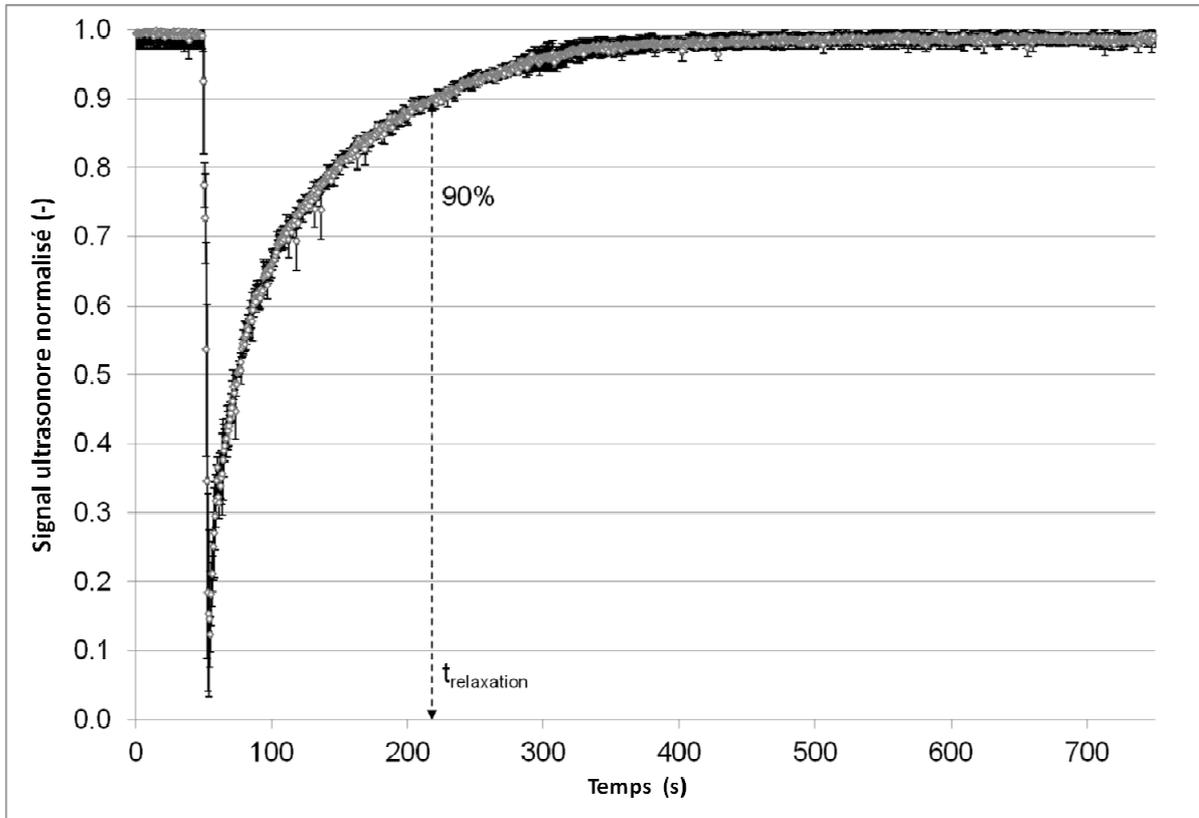


Figure 43 : Courbe typique d'évolution de l'amplitude ultrasonore lors d'une insertion de poudre laitière.

Dispersion de PPCN/Lactose non granulée à 30°C et 0,2% (p/p)

Simultanément, des analyses granulomorphométriques peuvent être effectuées. La concentration de 0,2% (p/p) en poudre utilisée pour les analyses ultrasonores permet d'effectuer les mesures sans dilution et donc de travailler en circuit fermé directement dans le bécher. Ainsi, le volume n'est pas modifié, ne perturbant pas les analyses et les réhydratations.

Les images obtenues au granulomorphomètre permettent d'observer l'évolution de la forme et de la structure interne des particules, de compléter les hypothèses sur les mécanismes entrant en jeu durant la réduction en taille. L'analyse de ces images par le logiciel de

l'appareil donne diverses informations, dont notamment le nombre de particules total et l'instant où les fragmentations se produisent.

Les analyses granulomorphométriques s'effectuent aussi sur les tests en cuves, mais avec une dilution. L'analyse en nombre de la distribution et de son évolution au cours du temps, donnent des indications supplémentaires sur l'influence des paramètres opératoires sur les cinétiques de réhydratation comme par exemple l'influence de la forme de l'agitateur. Le logiciel possède une fonction ressortant les valeurs brutes concernant les mesures sur un échantillon en fichier texte.

Ce fichier comporte 5 colonnes. Une colonne avec la taille des particules dont les valeurs sont fonction des particules présentes (pas de classement en catégories ou de pas de taille constant). A cette taille sont associées 4 colonnes : le nombre de particules pour une taille donnée, le pourcentage cumulé en nombre que représente cette tranche de taille (cumulé car la valeur s'ajoute au pourcentage en nombre de la taille inférieure), le pourcentage en volume et le pourcentage en volume cumulé de cette même taille.

Les valeurs de tailles n'étant pas normalisées, il est fastidieux de comparer l'évolution des valeurs au cours du temps pour une même réhydratation ou entre différentes réhydratations. Pour cela, un programme Matlab® (Annexe 1) a été développé, permettant de retrier les différentes valeurs et de les normaliser entre elles selon un pas de taille défini. De plus, il permet d'effectuer le traitement de plusieurs analyses en une seule opération et de les ressortir dans un même fichier Excel.

Il ajoute également 5 nouvelles feuilles au document Excel (en plus des n feuilles d'analyses) :

- regroupement des valeurs de nombre
- pourcentage en nombre
- pourcentage cumulé en nombre
- pourcentage en volume
- pourcentage cumulé en volume des différentes analyses.

Le fichier obtenu est alors prêt pour la création de graphes divers et pour analyse.

## **F. Calorimétrie**

### **1. Préparation des glucides (lactose et saccharose) utilisés pour les mesures calorimétriques**

Le lactose amorphe vitreux est obtenu par séchage par spray drying d'une solution de lactose dont la concentration est bien en dessous de la limite de solubilité pour éviter la cristallisation. L' $\alpha$ -lactose monohydrate (lactosérum France, Baleycourt, France) est réhydraté à 15% (p/p) à 40°C pendant 2h avant d'être séché. La poudre obtenue est immédiatement refroidie à 20°C.

L'amorphisation du saccharose est obtenue par chauffage des cristaux (Rectapur, VWR, Fontenay sous bois, France) dans un four à 180°C pendant 2h, puis le saccharose fondu est refroidi par trempage dans un bain d'azote liquide.

Pour éviter la recristallisation des glucides amorphes, les solides obtenus sont placés immédiatement après leur fabrication dans un dessiccateur contenant un absorbeur d'humidité permettant de conserver une  $a_w$  de 0,05 à 20°C.

Le saccharose cristallisé anhydre est obtenu par chauffage à 102°C dans un four, suivi d'un refroidissement sous vide. Le tout est également placé dans un dessiccateur.

Le vieillissement du saccharose amorphe est obtenu par stockage à 15°C (inférieur à la température de transition vitreuse qui est de 45°C) pendant des durées plus ou moins longues (1h, 12h, 24h, 48h et 120h).

### **2. Mesure de l'enthalpie de réhydratation**

Un microcalorimètre Tian-Calvet (Figure 16, SETARAM C80-S60, Caluire, France) a été utilisé pour effectuer les mesures d'enthalpie de dissolution. Il est composé de deux cellules positionnées symétriquement à l'intérieur du bloc, l'une sert à effectuer la mesure, l'autre sert de référence.

Des thermopiles à hautes conductivité thermique et des éléments chauffant surplombent les zones d'analyses. La température est contrôlée à  $\pm 10^{-3}\text{°C}$  et les puissances sont mesurées à  $\pm 1\mu\text{W}$  près. La cellule de mélange présente deux compartiments (disposés verticalement) séparés par une paroi en téflon.

Pour réaliser une mesure calorimétrique, 40mg de poudre sont placées dans le compartiment inférieur et 2mL d'eau distillée sont placées dans le compartiment supérieur, pour obtenir une concentration finale de 2% (p/v), largement inférieure aux limites de solubilité des poudres. La cellule de référence est également remplie des 2mL de liquide uniquement dans le compartiment du bas.

Après l'équilibre thermique du calorimètre à 30 ou 40°C, le test commence par le perçage de la paroi en téflon, en mettant en contact la poudre et le liquide. La tige permettant de percer la membrane sert également à l'agitation du milieu. Les dissolutions sont effectuées avec et sans l'appareil de mélange (Setaram, Caluire, France). Une agitation à  $32\text{ tr.min}^{-1}$  à une température de 40°C permet d'améliorer le mélange. Toutefois le régime au sein de la cellule reste laminaire limitant la réhydratation.

La réhydratation de la poudre au sein de la cellule entraîne un flux thermique entre la cellule et les thermocouples. Le signal obtenu est amplifié et analysé par le logiciel Callisto associé (Setaram, Caluire, France). La Figure 44 présente le schéma de principe du calorimètre. Lors de l'insertion de la poudre dans le solvant, une différence de réponses thermiques se produit entre la cellule de référence et la cellule échantillon, mesurée par des thermocouples; le rétrocontrôle effectué par le calorimètre permet d'obtenir la réponse enthalpique.

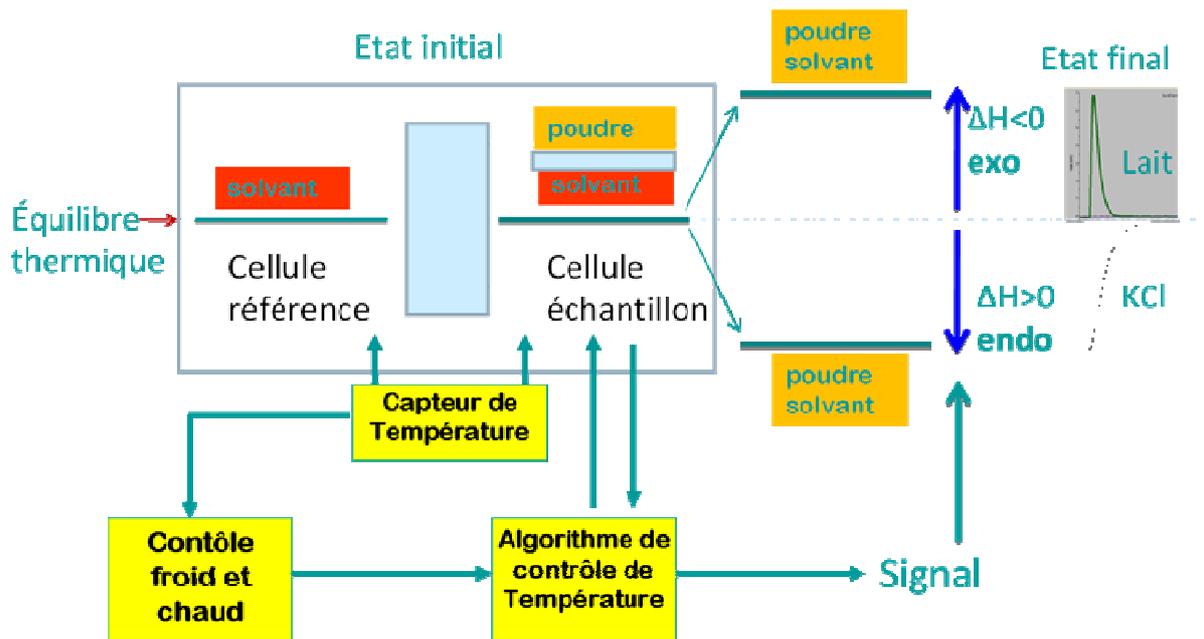


Figure 44 : Schéma de principe de l'analyse calorimétrique.

Le calorimètre a été initialement calibré par le fabricant mais des calibrations à base d'indium sont régulièrement réalisées. Les valeurs obtenues sont de  $28,66 \text{ J.g}^{-1}$  à  $157,3^\circ\text{C}$  pour  $28,51 \text{ J.g}^{-1}$  à  $156,6^\circ\text{C}$  données par la littérature (Eysel et Breuer, 1982). L'incertitude globale, incluant les différentes opérations et paramètres est de  $\pm 2 \text{ J.g}^{-1}$  sur les mesures enthalpiques. La Figure 45 montre une réponse calorimétrique type pour une réhydratation de poudre.

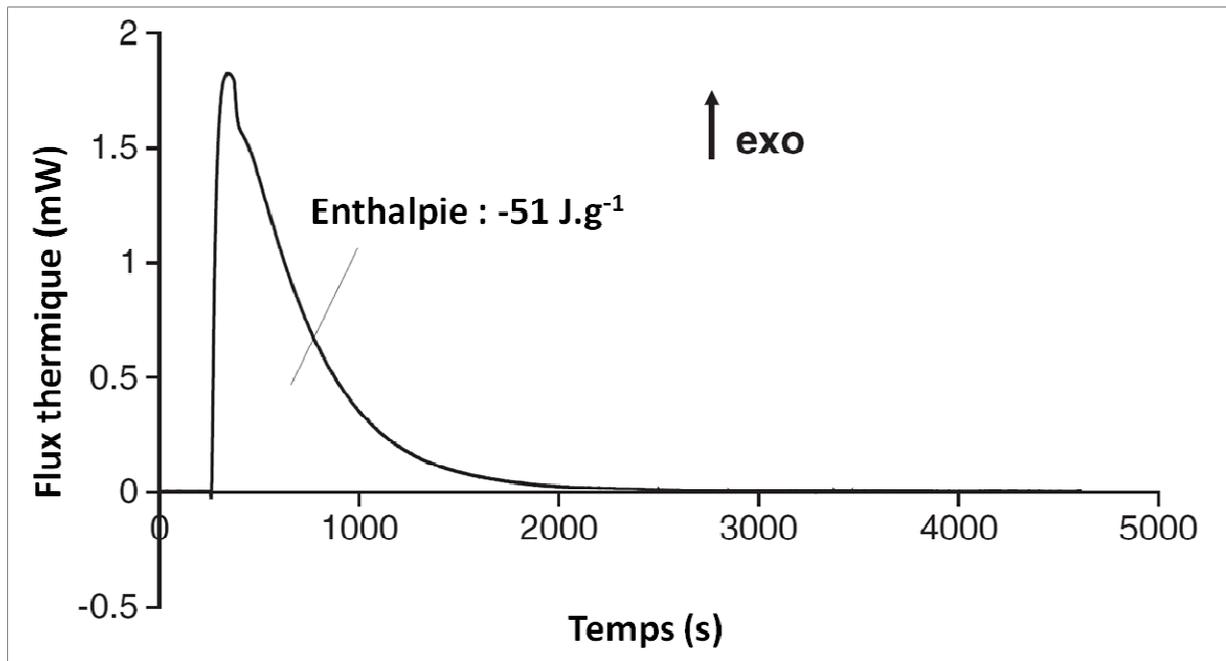


Figure 45 : Suivi calorimétrique type de mélange de PPCN/PS.

PPCNPS 80/20 à 2% (p/v), 30°C,  $a_w=0,05$

Afin de confirmer que l'enthalpie de réhydratation correspond à la dissolution totale de la poudre, la solution obtenue est immédiatement placée dans une cellule de mesure Malvern pour en mesurer la distribution en taille de la suspension.

Avant de réaliser les mesures d'enthalpie, les activités de l'eau des poudres ont été préalablement imposées en plaçant les poudres dans un tube étanche à diverses humidités relatives en présence d'un agent de sorption ou d'une solution de sels saturés. De la silice est utilisée pour obtenir une  $a_w$  (activité de l'eau) de 0,05, une solution en sel saturé de  $\text{CH}_3\text{COOK}$  pour obtenir une  $a_w$  de 0,23, de  $\text{NaI}$  pour une  $a_w$  de 0,45 et de  $\text{NaNO}_3$  pour une  $a_w$  de 0,66 (à 25°C). Une mesure de l'activité de l'eau ( $a_w$ -mètre, Novasina RTD 200/0 et RTD 33, Pfäffikon, Suisse) permet de contrôler.

### **3. Mesure de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de capacité calorifique ( $C_p$ ) par calorimétrie différentielle à balayage**

Les mesures de températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) ont été effectuées sur du saccharose amorphe par calorimétrie différentielle à balayage (DSC Differential Scanning Calorimetry). Le calorimètre utilisé (Q-1000, TA Instruments, Saint-Quentin en Yvelines, France) a été préalablement calibré avec l'Indium (fusion à 156,6°C).

Les tests sont réalisés avec  $10 \pm 1$  mg d'échantillon disposé dans une capsule en aluminium fermée hermétiquement. Elle est ensuite refroidie à 10°C, à une vitesse de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La température de transition vitreuse est déterminée lors du premier scan de + 10°C à + 150°C à une vitesse de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La perte enthalpique lors de la chauffe de l'échantillon est déterminée par mesure de l'enthalpie associée au pic endothermique terminant le saut de capacité calorifique à  $T_g$ , comme le montre la Figure 46.

La perte enthalpique correspond à la surface du pic du saut de capacité calorifique.

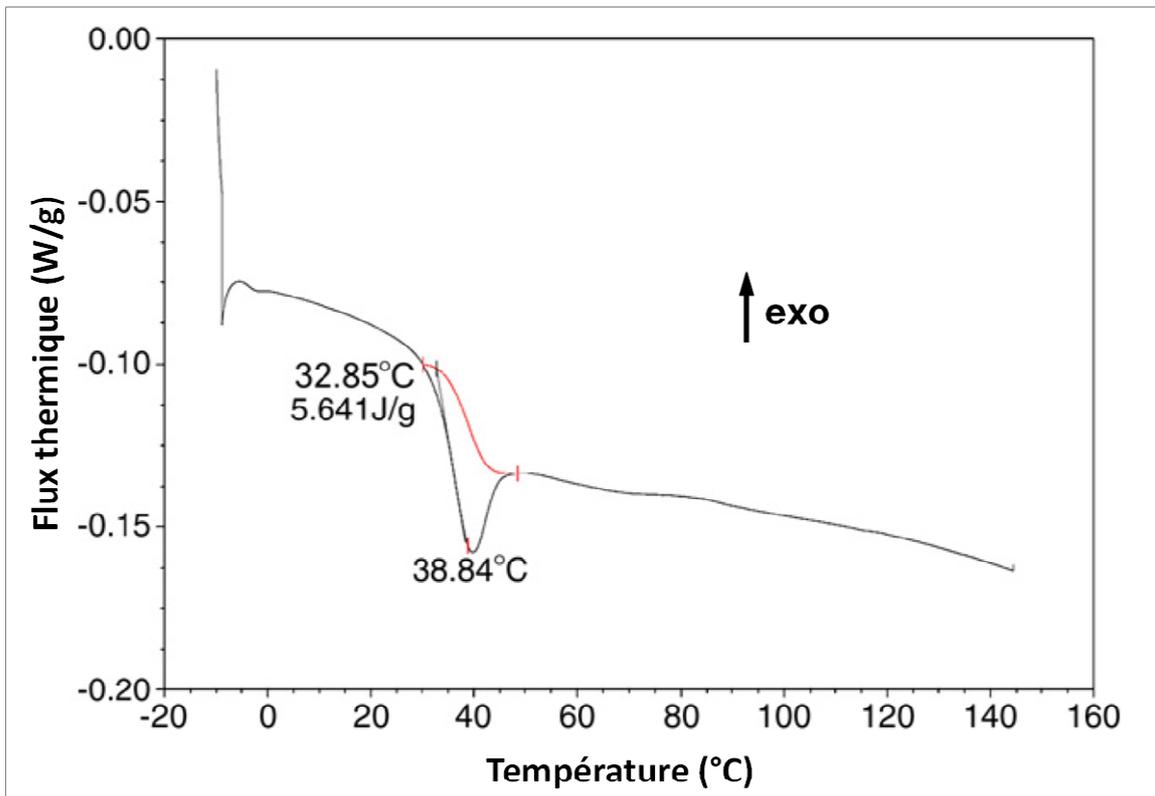


Figure 46 : Courbe typique de suivi par DSC d'un échantillon de saccharose

### III. Résultats et discussions

#### A. Analyse des profils de réduction de taille obtenus pour les différentes poudres

##### 1. Mesure granulométrique LASER

La Figure 47 donne un exemple de suivi de réduction en taille des particules pour une poudre issue du mélange PPCN/PS non granulé. Les mesures ont été effectuées sur trois répétitions, à 700 tr.min<sup>-1</sup>, 25°C et avec l'agitateur A. En moyenne, les mesures sont précises à 1µm près. Sur la figure, le troisième point plus faible est seulement la conséquence d'une valeur plus basse sur les trois répétitions effectuées.

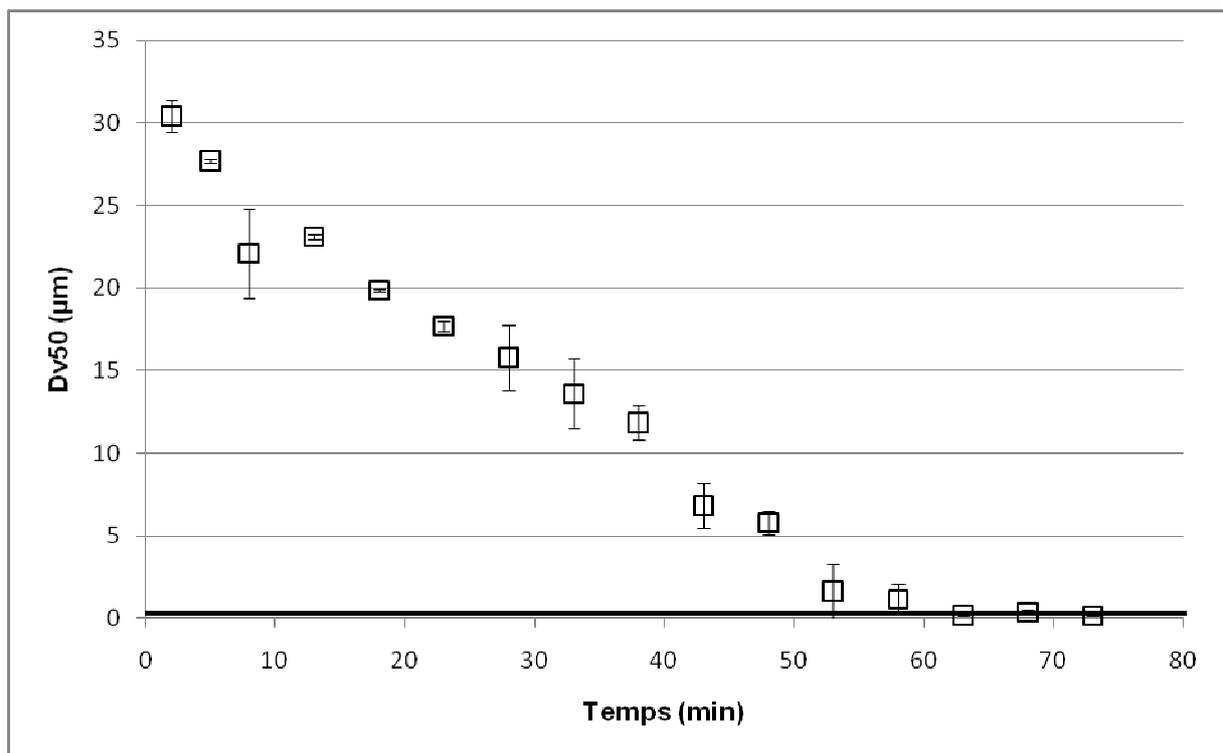


Figure 47 : Cinétique de réduction en taille obtenue lors d'une réhydratation de poudre

Mélange PPCN/PS non granulé, 700 tr.min<sup>-1</sup>, 25°C, agitateur A.

Comme il est attendu, après l'insertion de la poudre dans l'eau, la taille moyenne des particules diminue jusqu'à atteindre une valeur asymptotique, proche de la taille moyenne de la micelle de caséine unitaire (soit 0,2 $\mu\text{m}$ ).

En général, quelles que soient la vitesse d'agitation et la poudre de PPCN utilisées, l'allure des suivis de réduction de taille reste similaire comme en témoigne la Figure 48 (dans le cas présent pour une poudre de PPCN pure non granulée et trois vitesses d'agitation)

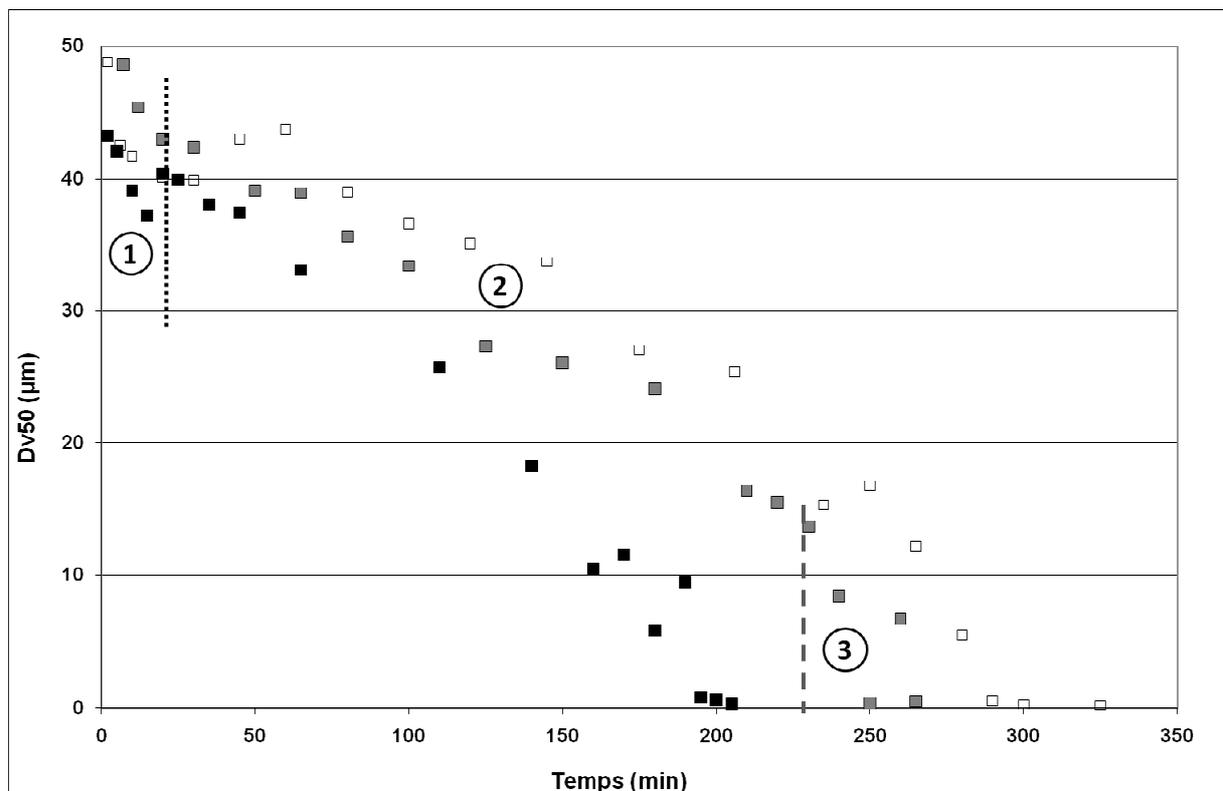


Figure 48 : Suivi de cinétique de dissolution en cuve pour une dispersion de PPCN NG pour trois vitesses différentes.

25°C, dispersion à 8% (p/p), ■ : 900 tr.min<sup>-1</sup>, ■ : 700 tr.min<sup>-1</sup>, □ : 500 tr.min<sup>-1</sup>

Généralement trois phases distinctes sont identifiables sur les différentes courbes de suivi de réduction en taille de PPCN (séparées par les pointillés sur la Figure 48 pour la cinétique à 700 tr.min<sup>-1</sup>) :

- Une phase initiale (1) pour laquelle le diamètre moyen des particules diminue rapidement ; sur une période de 10 à 15min pour les poudres de PPCN NG (représentant 5 à 10% du temps total de réhydratation).

Cette étape correspond au mouillage des particules, à la réduction en taille rapide des grosses particules à faible cohésion interne et la dispersion des petits agglomérats de particules subsistant, le  $Dv50$  évolue de 55-60 $\mu\text{m}$  à 35-40 $\mu\text{m}$  ( $\pm 5\mu\text{m}$ , selon la composition de la poudre). La durée de cette phase de mouillage est connue pour être dépendante de la vitesse d'agitation (Fitzpatrick et al. (2005).

- Une seconde phase (2) où le diamètre moyen diminue plus progressivement, presque linéairement. Hixon et Crowell, en 1931 évoquent pour cette période une dissolution de la couche externe des particules par le liquide.
- Enfin, une dernière phase (3) conduisant à l'état de dispersion final. Au cours de cette phase la réduction en taille est soudainement accélérée : le  $Dv50$  chute brusquement d'environ 10-15 $\mu\text{m}$  ( $\pm 5\mu\text{m}$ ) jusqu'à la taille micellaire moyenne de 0,2 $\mu\text{m}$ . Cette dernière étape suggère l'existence d'une dislocation soudaine des entités solides encore présentes, pouvant être expliquée par une diminution brutale des forces de cohésion entre les micelles de caséines, qui ne seraient plus suffisantes pour maintenir l'intégralité de l'entité.

Cette dernière étape ne se retrouve pas pour les poudres minérales dont les forces de cohésion restent suffisamment importantes tout au long de leur dissolution, contrairement aux particules de poudres laitières qui sont constituées d'un agglomérat de micelles, incluant des phénomènes de fragmentations.

Dans la littérature, le temps caractéristique de dissolution est parfois défini comme le temps pour atteindre 70% ou 90% de réduction en taille ; mais ces définitions présentent l'inconvénient de sous estimer les temps réellement nécessaires à une réhydratation totale. Notamment avec les poudres laitières la présence d'insolubles de quelques  $\mu\text{m}$  peut considérablement allonger le temps nécessaire à une réhydratation totale et un temps de réduction de taille de 70% ou 90% ne serait pas un critère recevable pour rendre compte du temps nécessaire à la dissolution. La présence d'insolubles peut être due à un problème de conservation ou de fabrication de la poudre, paramètres importants pour les stratégies industrielles.

Le temps total de réhydratation mesuré par granulométrie LASER est suivi dans cette étude pour comparer les cinétiques de réduction en taille des différentes poudres. Il permet de s'assurer que le processus de réhydratation est complètement achevé. Dans cette étude, il est défini comme le temps nécessaire pour atteindre la taille moyenne ( $Dv_{50}$ ) de  $0,2\mu\text{m}$ , taille micellaire minimale pouvant être obtenue avec des dispersions de poudre contenant des caséines.

La précision obtenue sur la mesure du temps total de réhydratation est de  $\pm 10\%$  de la valeur (Figure 48). Cette valeur est une moyenne sur les différentes expériences réalisées. Elle dépend de la rapidité de la réduction en taille de la poudre et du temps entre deux échantillonnages, mais également de la poudre elle-même (présence par exemple de quelques particules subsistant à des tailles importantes). Compte-tenu de la quantité limitée de poudre produite et de la quantité non négligeable utilisée à chaque test de réhydratation, les mesures ont été dupliquées principalement en cas de doute ou de non concordance avec les autres tests effectués.

Le temps de réhydratation total de la poudre de PS pure (granulée ou non) n'a pas été suivi. La réduction en taille de ces particules ne dure que quelques secondes et ne permet pas d'effectuer de mesures fiables. Les cinétiques ne peuvent être suffisamment ralenties et la présence d'un foisonnement de bulles rend les mesures laborieuses.

## **2. Mesure granulomorphométrique**

Le granulomorphomètre permet également d'effectuer le suivi en taille, mais la valeur minimale asymptotique obtenue en fin de réhydratation est différente de celle obtenue avec le granulomètre LASER et se situe généralement entre  $5$  et  $10\mu\text{m}$  (Figure 49).

Cela s'explique par les caractéristiques de l'appareil.

En effet, la limite de détection du granulomorphomètre est différente et supérieure à celle du granulomètre LASER : respectivement  $0,58\mu\text{m}$  contre  $0,05\mu\text{m}$ . Seules les particules dont la taille est supérieure à  $0,58\mu\text{m}$  sont visibles et analysées.

Toutes les particules de taille inférieure (les fines) ne sont pas prises en considération et ne compensent donc plus la présence de grosses particules dans le calcul du Dv50. Si pour les Dv50 importants, cette balance entre petites et grosses particules peut être négligeable, pour les Dv50 faibles, les valeurs obtenues deviennent inexactes. Le bilan de population est au fil du temps de plus en plus faussé. Les mesures correspondent alors à une taille moyenne de la distribution de particules n'ayant pas encore atteint la taille micellaire.

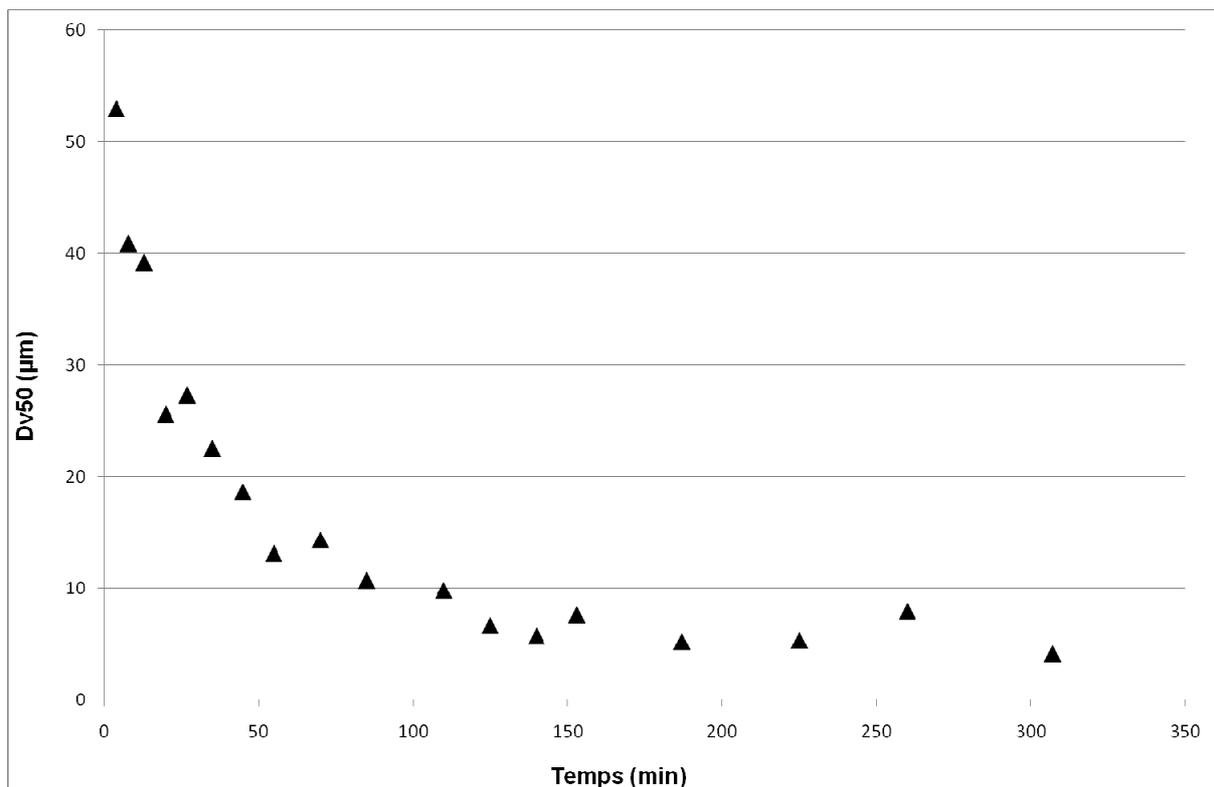


Figure 49 : Exemple de suivi granulométrique de la taille et limite asymptotique.

Dispersion de PPCN NG à 8% (p/p) en cuve, 900 tr.min<sup>-1</sup>, 30°C, agitateur A.

Notons que la limite asymptotique de taille indiquée par le granulomorphomètre n'est pas seulement liée à la nature de la poudre mais aussi aux conditions d'agitation régnant dans la cuve. En effet, plus la micro-échelle de kolmogoroff est basse plus la limite asymptotique de taille obtenue au granulomorphomètre est basse.

Le Tableau 8 reporte les calculs des dimensions minimales des tourbillons selon la théorie de Kolmogorof (Équation 9) pour différentes conditions d'agitation avec l'agitateur A utilisé.

<b>diamètre agitateur (m)</b>	<b>vitesse (tr.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>N (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>P (W)</b>	<b>Epsilon (W.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>viscosité (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>kolmogoroff (m)</b>
0,08	500	8,33	4,49	1,67	2,E-06	3,77E-05
0,08	700	11,67	12,32	4,59	2,E-06	2,93E-05
0,08	900	15,00	26,18	9,76	2,E-06	2,43E-05

Tableau 8 : Calcul de la dimension des tourbillons d'après la théorie de Kolmogorov.

La Figure 50 présente les suivis de réduction en taille obtenus au granulomorphomètre pour une même poudre et pour trois vitesses d'agitation différentes.

On s'aperçoit que plus les tailles des tourbillons sont faibles plus les valeurs asymptotiques obtenues par granulomorphométrie le sont également.

Cette concordance est une façon indirecte d'établir que l'agitation impacte significativement la cinétique de réhydratation, initiant des contraintes mécaniques différentes sur les particules.

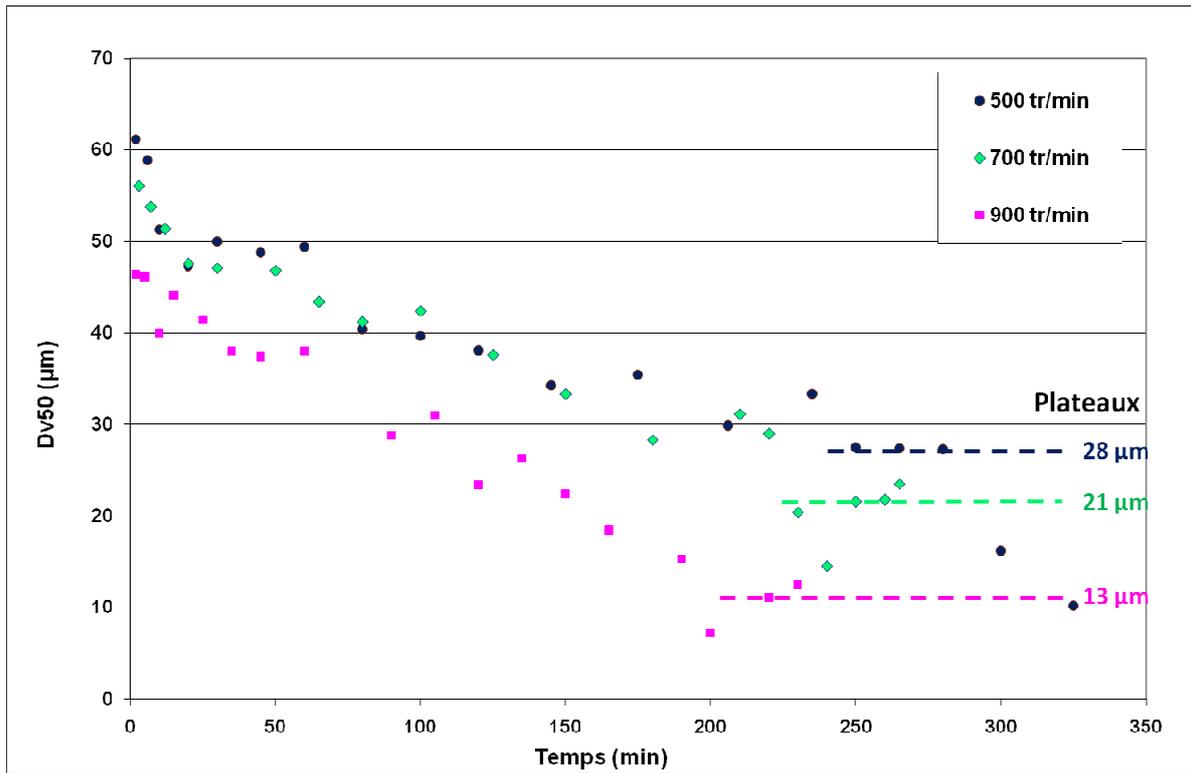


Figure 50 : Effet de l'agitation et suivi granulomorphométrique d'une dispersion de poudre, valeurs asymptotiques associées.

Dispersion de PPCN NG en cuve à 8% (p/p) à 25°C, agitateur A.

Du fait d'un bilan de population tronqué, les mesures de taille au granulomètre LASER sont préférées pour déterminer le temps total de réhydratation.

Néanmoins, contrairement au granulomètre LASER, le granulomorphomètre permet d'obtenir un comptage des particules présentes dans les échantillons analysés. On peut ainsi suivre au cours de la réhydratation l'évolution de ce nombre de particules et par ce suivi détecter si des phénomènes de fragmentations des particules et/ou d'érosion contrôlent la réduction en taille des particules lors de la réhydratation. Compte tenu de la limite de détection du granulomorphomètre, ce bilan en nombre peut s'avérer faussé quand les fragments de particules de tailles inférieures à la limite de détection ne sont plus pris en considération.

Comme le montre la Figure 51, typiquement, le nombre de particules agglomérées augmente juste après l'insertion de la poudre jusqu'à un maximum, correspondant à une

dislocation des particules de poudres primaires. Ce nombre diminue ensuite jusqu'à la fin de la réhydratation.

Ainsi, la comparaison simultanée de l'évolution du nombre de particules et le Dv50 donne des indications sur les étapes qui entrent en jeu dans le mécanisme de réduction en taille. Suite à l'incorporation des poudres une fragmentation se produit (ici 500 secondes après l'incorporation des poudres) puis graduellement de l'érosion/abrasion dirige la réduction en taille.

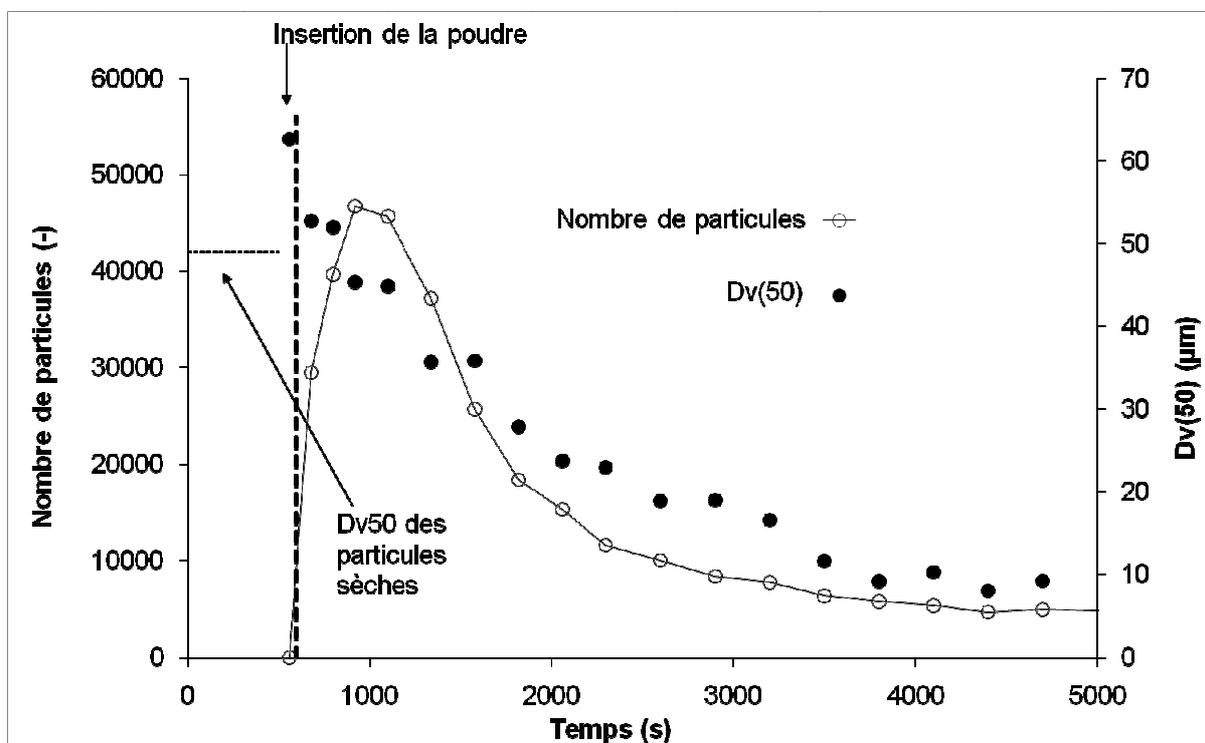


Figure 51 : Suivi du nombre de particules et du Dv50 au granulomètre.

Dispersion de PPCN NG à 0,2% (p/p) dans l'eau, en bécher, à 30°C

La Figure 51 montre également une phase de gonflement des poudres. Simultanément à l'insertion, la taille moyenne des particules est supérieure à celle observée avec la poudre sèche. Nos instruments de suivi (temps d'échantillonnage et d'analyse ...) sont d'une manière générale trop lents pour appréhender ce phénomène. C'est pourquoi cette étape du mécanisme de réhydratation n'a pas fait l'objet, de notre part, d'une étude plus poussée.

### 3. Influence de la vitesse d'agitation sur la réhydratation

Des tests de réhydratations ont été effectués sur les différentes poudres, dans les mêmes conditions, à savoir une dispersion de poudre à 8% (p/p) en cuve agitée, à 25°C, avec les deux mobiles notés A et B sur la Figure 30, et cela, à trois vitesses différentes : 500, 700, 900 tr.min<sup>-1</sup>.

La Figure 48 illustre à titre d'exemple l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques de réhydratation d'une poudre de PPCN. Plus la vitesse d'agitation est importante plus le temps de réhydratation total est court.

Agitateur A					Temp. eau 25°C	Agitateur B					
	Vitesse d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Temps de réhydratation Total (min)	N.tr	Ecart- type N.tr (%)			Vitesse d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Temps de réhydratation Total (min)	N.tr	Ecart- type N.tr (%)	
NG	500	290	145000	15,5	PPCN	NG	500		448000	12,0	
	700	260	182000				640				
	900	220	198000				420				
G	500	750	375000	5,3		G	500	870	435000	4,7	
	700	490	343000				570	399000			
	900	380	342000				450	405000			
NG	500	80	40000	14,7		PPCN/PS (80/20)	NG	500	108	54000	8,0
	700	60	42000					90	63000		
	900	35	31500					63	56700		
G	500	450	225000	7,0	G		500	450	225000	12,0	
	700	280	196000				360	252000			
	900	230	207000				220	198000			
NG	500	65	32500	5,5	PPCN/Lact.		NG	500	58	29000	19,6
	700	50	35000					55	38500		
	900	35	31500					48	43200		
G	500	38	19000	10,7		G	500	43	21500	12,8	
	700	32	22400				38	26600			
	900	26	23400				30,5	27450			

Tableau 9 : Temps totaux de réhydratation obtenus et calcul du nombre de tours de l'agitateur associé.

Cette tendance est identique pour l'ensemble des poudres de PPCN testées (granulée, G ou non, NG) et les 2 agitateurs comme le montre le Tableau 9. Dans ce tableau le nombre de tours effectués par l'agitateur (N.tr) pour atteindre la dissolution totale a également été calculé ainsi que l'écart-type sur ces trois valeurs du nombre de tours obtenus pour les trois vitesses d'agitation.

L'analyse du Tableau 9 révèle qu'à 500 tr.min<sup>-1</sup>, 290 min sont nécessaires pour atteindre la taille micellaire pour la PPCN non granulé, tandis qu'à 900 tr.min<sup>-1</sup>, 220 min sont suffisantes. En moyenne, une augmentation de 200 tr.min<sup>-1</sup> de la vitesse d'agitation (de 700 tr.min<sup>-1</sup> à 900 tr.min<sup>-1</sup>) permet de diminuer le temps de réhydratation de 25%.

Le Tableau 10 illustre pour l'agitateur A le gain de temps obtenu pour le temps de dissolution totale quand on passe de 700 tr.min<sup>-1</sup> et 900 tr.min<sup>-1</sup> pour chaque poudre de PPCN.

	<b>500</b> <b>(tr.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>700</b> <b>(tr.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>900</b> <b>(tr.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Gain</b> <b>700 =&gt; 900</b>
<b>PPCN NG</b>	290	260	220	15,4%
<b>PPCN G</b>	750	490	380	22,4%
<b>PPCN-PS NG (80/20)</b>	80	60	35	41,7%
<b>PPCN-PS G (80/20)</b>	450	280	230	17,9%
<b>PPCN-Lactose NG</b>	65	50	35	30,0%
<b>PPCN-Lactose G</b>	38	32	26	18,8%

Tableau 10 : Temps de réhydratation et gains de temps lors d'une modification de la vitesse de 700 à 900 tr.min<sup>-1</sup>.

Dispersion à 25°C, pour les trois vitesses et différentes poudres, agitateur A.

L'augmentation de la vitesse d'agitation contribue à une meilleure dispersion du solide au sein du liquide, par augmentation des turbulences autour des particules, favorisant les

échanges de matières et donc la réhydratation et le processus de dissolution. Ces mécanismes ont été évoqués par Hixon et al. dès 1931.

Quelles que soient les caractéristiques physico-chimiques des poudres et les conditions opératoires (systèmes d'agitation, température...), on observe une augmentation de la vitesse qui induit une diminution proportionnelle du temps total de réhydratation.

Les résultats montrent que, pour une poudre donnée et un système d'agitation fixé, le nombre de tours total effectué par l'agitateur ( $N.tr$ ) est relativement constant et indépendant de la vitesse d'agitation. Cela indique que dans la gamme de Reynolds testée ( $50000 < Re < 100000$ ) et pour la concentration solide/liquide de 8%, c'est le nombre de tour effectué par l'agitateur qui gouverne l'état d'avancement de la cinétique de réduction de taille.

Cette loi signifie que l'agitateur A doit effectuer 353330 rotations à une température de 25°C, pour le système de cuve considéré et une poudre de PPCN G, pour atteindre la fin de la réduction en taille, quelle que soit la vitesse d'agitation (sous condition de mise en suspension totale des particules).

Pour les poudres testées, l'écart-type moyen du  $N.tr$  est de 10,6%. Calculé à partir des différents écart-type obtenus dans le Tableau 9, cet écart-type est acceptable au regard du génie des procédés.

Le temps de réhydratation, inversement proportionnel à la vitesse d'agitation, est cohérent avec les travaux de Jeantet et al. (2010) qui étaient parmi les premiers à avoir proposé cette relation de procédé pour la réhydratation des poudres laitières.

Nos travaux généralisent donc cette relation de procédé à d'autres poudres de PPCN et pour un autre système d'agitation donné.

Malgré l'utilisation du même système d'agitation (agitateur A) que Jeantet et al., les valeurs de  $N.tr$  obtenues par ces auteurs et les nôtres ne peuvent être comparées car les poudres avaient des compositions chimiques différentes et avaient subis des conditions de spray drying et de vieillissement non similaires.

Dans le cadre de cette thèse, j'ai collaboré avec C. André afin d'évaluer si cette relation de procédé issue de la réhydratation des poudres laitières ( $N \cdot tr = \text{constante}$ ) pouvait trouver d'autres domaines d'application, notamment pour la dissolution des poudres minérales.

Les temps nécessaires pour atteindre un degré de dissolution  $x\%$  ( $td_x$ ) ont été mesurés pour des particules très solubles de soude dispersées dans l'eau.  $X$  est le pourcentage de réduction de taille atteint.

En utilisant une approche similaire (C. André, Richard et al. 2012), nous avons montré que le nombre de tours à réaliser pour atteindre le degré de réduction de taille souhaité était non plus constant mais dépendant du Reynolds d'agitation, comme le montre la Figure 52.

Pour cet autre système d'agitation, dont les Reynolds évoluent de 10000 à 50000, il est à noter que l'exposant de la loi puissance reste faible (inférieur à 0,5) et que les temps nécessaires à l'homogénéisation de la solution sont du même ordre de grandeur que les temps de dissolution des particules. Dans le cas des poudres laitières, ces deux temps caractéristiques sont très différents l'un de l'autre. Le temps d'homogénéisation devient négligeable devant le temps de dissolution et peut expliquer les différences entre les relations de procédés.

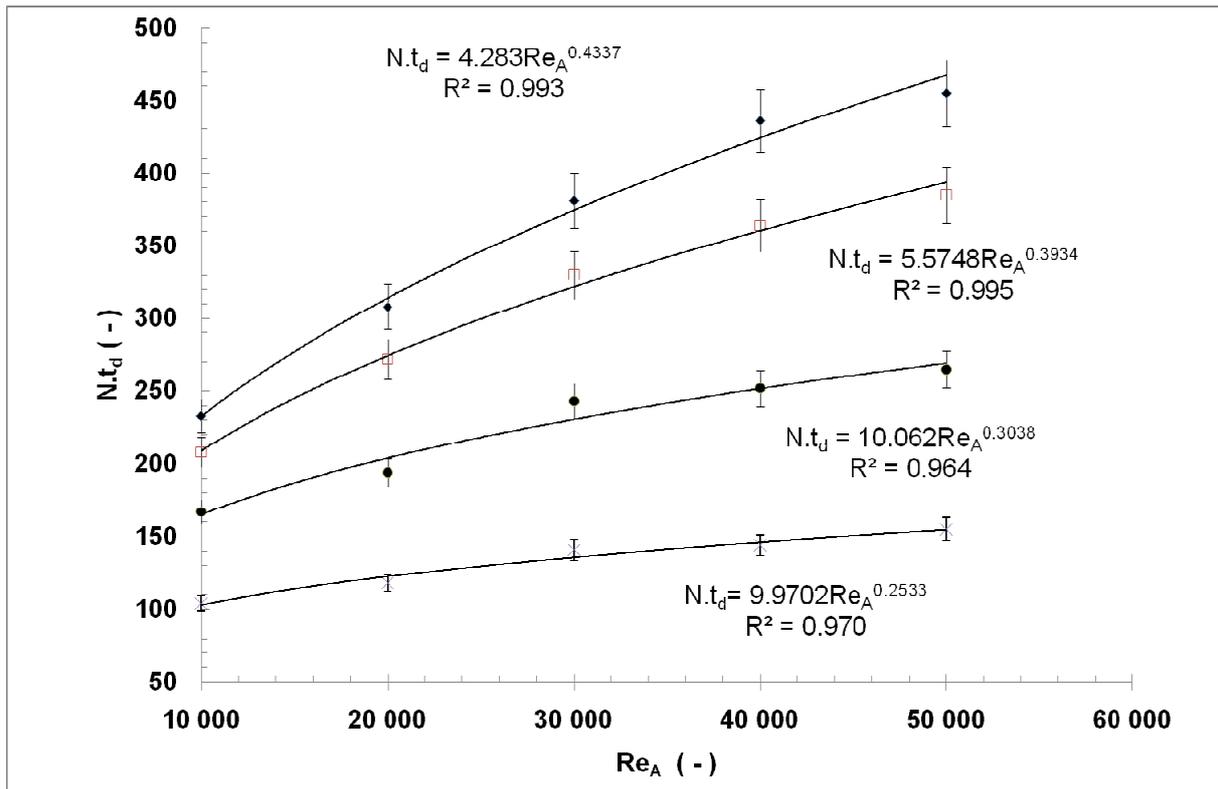


Figure 52 : Evolution du Nombre de tour (Nt<sub>d</sub>) pour un taux de dissolution donné en fonction du Reynolds

Taux de dissolution respectivement de bas en haut, de 0,5 ; 0,75 ; 0,90 ; 0,95 ; pour des particules de soude.

Un autre test complémentaire a été effectué un peu plus tard par des stagiaires sur des particules d'acide benzoïque commerciales, dont la distribution en taille a été déterminée. Leur dissolution est lente et leur temps de dissolution se situe entre celui des particules de soude et celui de la réhydratation des poudres laitières. Ce test a révélé que le produit de la vitesse d'agitation par le temps de dissolution (N.t<sub>d</sub>, équivalent du N.tr défini pour les poudres laitières) suit également une loi puissance en fonction du Reynolds, mais dont l'exposant, inférieur à 0,2, rapproche cette loi d'une constante.

Ces différents résultats montrent, que lorsque le temps de mélange est négligeable devant le temps de dissolution ou de réhydratation des particules, le nombre de tours effectué par l'agitateur est un critère simple pour apprécier l'état d'avancement d'un processus de dissolution ou de réhydratation

D'autres travaux plus exhaustifs méritent d'être réalisés sur le sujet avant de généraliser de façon certaine cette loi à d'autres poudres.

#### 4. Influence de la composition et de la granulation sur la réhydratation

L'analyse des temps de réhydratation totale du Tableau 9 montre clairement l'influence de la composition chimique et de la structure granulée ou non sur le temps de réhydratation totale.

La Figure 53 complète les données du tableau en montrant la cinétique de réduction en taille de la PPCN non granulée (les carrés), en comparaison avec la PPCN/Lactose non granulée (les croix), et la PPCN/lactose granulée (les triangles). Ainsi en comparant les croix et les carrés, on remarque nettement qu'une variation de composition chimique a des effets importants sur la cinétique de réhydratation. De même, une granulation (les triangles) ou non (les croix), a des effets significatifs sur la cinétique de réduction de taille.

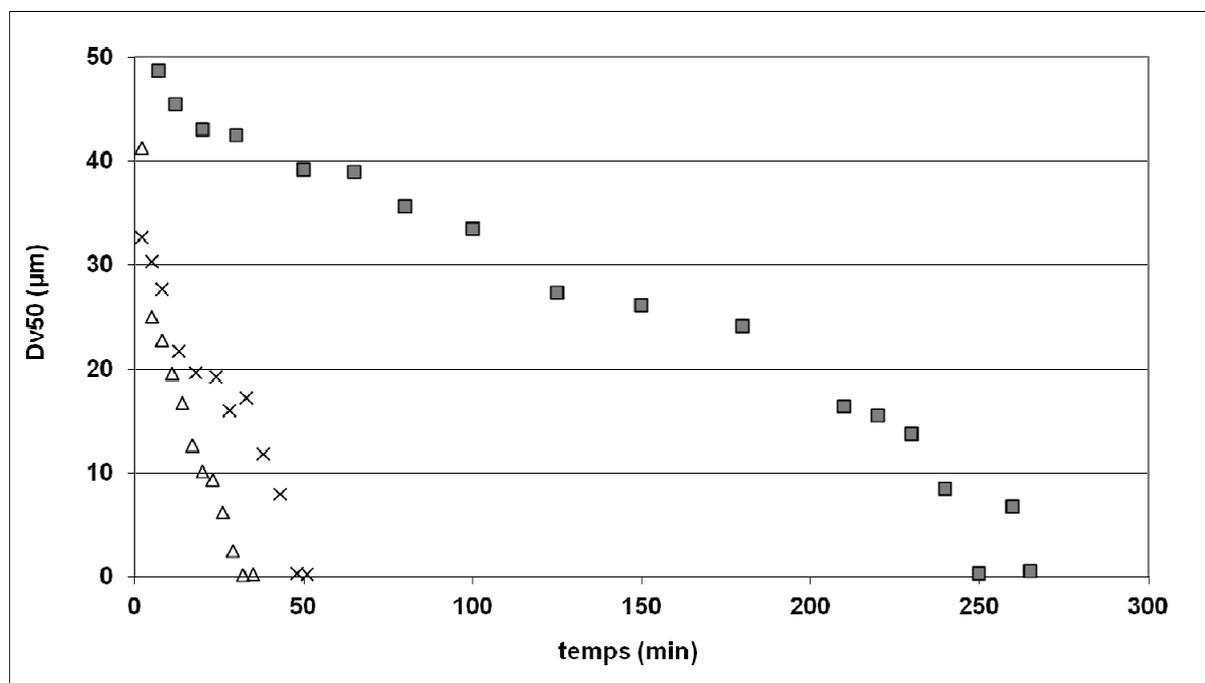


Figure 53 : Suivi de cinétique de dissolution pour différentes dispersions de poudres

En cuve à  $700 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\square$  : PPCN NG,  $\times$  : PPCN/Lactose NG et  $\Delta$  : PPCN/Lactose G, agitateur A.

Les résultats montrent que l'addition de lactose à la PPCN diminue le temps de réhydratation par 5,2 : 260 min pour la PPCN contre 50 min pour le mélange PPCN/Lactose. La réduction du temps de réhydratation peut aller jusqu'à un facteur 10, comme par exemple, pour les poudres granulées, lorsque des PS sont ajoutées à des PPCN : 750 min sont alors nécessaires pour achever la réduction en taille de la PPCN pure granulé contre 450 min pour un mélange de PPCN/PS granulé (à 500 tr.min<sup>-1</sup> avec l'agitateur A).

Une des hypothèses est la création de pores dans la structure de la particule suite à dissolution quasi-instantanée du composé à dissolution rapide, facilitant ainsi la déconstruction du réseau de micelles de caséines. Ces résultats sont cohérents avec les observations de Gaiani et al. (2010) qui ont montré que la présence de certains composés (PS, Lactose) influait sur la distribution spatiale des éléments chimiques à la surface des particules, et donc entraînait une modification d'aptitude à la réhydratation.

Par exemple, lors d'un ajout de lactose, ce dernier se regroupe dans des proportions identiques à la surface et l'intérieur de la particule. La présence de lactose en surface, qui est un sucre à dissolution rapide facilite la pénétration de l'eau jusqu'au cœur de la particule et accélère ainsi la dissolution des particules.

Le

Tableau 11 illustre les gains de temps total de réhydratation réalisés lorsque la composition chimique d'une poudre est modifiée. Le gain de temps sur la réhydratation totale des poudres peut atteindre 93,5% dans le cas d'ajout de lactose à une PPCN granulée.

La comparaison des résultats sur les temps de réhydratation, pour une même vitesse d'agitation et une même structure de poudre, montre que la formulation telle que l'ajout d'un composé à dissolution rapide (PS, Lactose) peut être une voie pour accélérer la dissolution d'une poudre (PPCN), et améliorer sa capacité à s'instantanéiser.

	Granulée	Non Granulée	Gain de temps G => NG
PPCN	490	260	46,9%
PPCN-PS90 (80/20)	280	60	78,6%
PPCN-Lactose	32	50	-56,3%

Gain de temps	PPCN => PPCN-PS90	42,9%	76,9%
	PPCN => PPCN-Lact.	93,5%	80,8%

Tableau 11 : Temps de réhydratation et gains de temps lors de la modification physico-chimique des poudres.

Dispersion à 25°C, 700 tr.min<sup>-1</sup>, agitateur A.

Le Tableau 9 et la Figure 53 mettent également en évidence l'importance considérable de la structure de la particule, granulée ou non, sur la cinétique de réduction de taille. Le temps total de réhydratation diminue d'un facteur 1,6 lorsque le mélange PPCN/Lactose est granulé ; le temps total de réhydratation passe alors de 50 min à 32 min.

Le

Tableau 11 indique les différents gains de temps pour la PPCN seule et les mélanges PPCN/PS (80/20) et PPCN/Lactose. En moyenne, un changement de structure entraîne une modification du temps de l'ordre de 60%.

Il est considéré que la granulation facilite l'étape d'immersion par une diminution du rapport surface sur masse de la particule. La structure granulée permet une immersion rapide et donc un mouillage des particules primaires agglomérés plus efficace. A contrario, les poudres non granulées ont tendances à rester à la surface libre du liquide en agitation (Hall et Hedrick, 1971).

Quand l'étape de mouillage n'est pas négligeable dans le processus global de réhydratation, une structure en granule peut améliorer la réhydratation. Ainsi par exemple, quand le mélange PPCN/Lactose est granulé, le temps total de réhydratation est diminué. Ce gain par granulation n'est toutefois pas automatique. Il est très dépendant de la composition chimique de la poudre et des traitements thermomécaniques additionnels ayant conduit aux granules, comme le montre le

Tableau 11.

Quand des PS sont ajoutées aux PPCN, les temps obtenus, lorsque la poudre est granulée, sont 2 à 5 fois plus importants que la non granulée (280min contre 60min, voir Tableau 9). Cette tendance peut s'expliquer par le fait que le spray drying impacte la structure des particules : le nombre de passages dans la tour de séchage est radicalement différent entre les poudres granulées et non granulées.

La poudre subit un traitement thermique plus important lors de la granulation induisant des changements de propriété de surface ; le principe de la granulation consistant à recycler les fines pour les agglomérer. Les particules, initialement non granulées, sont au final plusieurs fois partiellement réhydratées puis re-séchées.

La taille moyenne des particules granulées est de l'ordre de 200-250 $\mu$ m. On constate (Figure 53), que dès la première prise d'échantillon (2 min après l'insertion de la poudre) les particules ont atteint un  $Dv_{50}$  équivalent à celui des particules non granulées. Les tailles des particules granulées et non granulées après les 2 premières minutes de réhydratation deviennent quasi similaires pour les deux types de structuration. Ainsi, le temps nécessaire pour une poudre granulée à séparer ses agglomérats de particules primaires et atteindre la taille des poudres non granulées est négligeable par rapport au temps de réhydratation total. C'est donc bien un mouillage plus efficace qui est obtenu d'une façon générale par la granulation. Ce gain au mouillage est utile uniquement lorsque celui-ci est difficile à réaliser et quand le procédé de granulation ne génère pas une altération de la structure trop importante, la rendant plus difficile à dissoudre.

Ce phénomène a récemment été observé par Mimouni et al. (2009), qui précise que la séparation des particules ne peut expliquer seule l'importance de la modification de temps qui est observée.

La granulation doit être envisagée seulement si l'étape de mouillage est l'étape limitante et que les propriétés de surface sont peu modifiées.

## 5. Influence du mobile d'agitation sur la réhydratation

Il a été montré que l'agitateur B ne produisait pas le même type d'écoulement que le A, d'où des vitesses de mise en suspension différentes. Il a été évoqué que ces deux hydrodynamiques distinctes avaient pour principale conséquence une distribution différentes des contraintes mécaniques. La granulomorphométrie permet d'aller plus loin sur ces aspects, et notamment, de visualiser les conséquences de ces patrons d'écoulement différents sur le processus de fragmentation et de réduction en taille des particules.

La Figure 54 donne les images obtenues pour les deux agitateurs à différents instants de la réhydratation lors d'une dispersion de PPCN non granulée effectuée à  $900 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $25^\circ\text{C}$ . Elles correspondent, de la gauche vers la droite, au début, au milieu et à la fin de la réhydratation. On constate que l'évolution dans le temps des tailles de particules est radicalement différente selon l'agitateur.

Avec l'agitateur A, l'arrière plan des images devient plus foncé au cours du temps par rapport à l'agitateur B. Après 180 min il apparaît d'un gris beaucoup plus foncé dans le premier cas. Ce critère indique qu'une grande quantité de petites particules sont en dispersion, diminuant la quantité de lumière pouvant passer à travers l'échantillon au niveau de la cellule d'analyse. De plus la taille moyenne de ces particules est inférieure au seuil de l'appareil, soit 580nm.

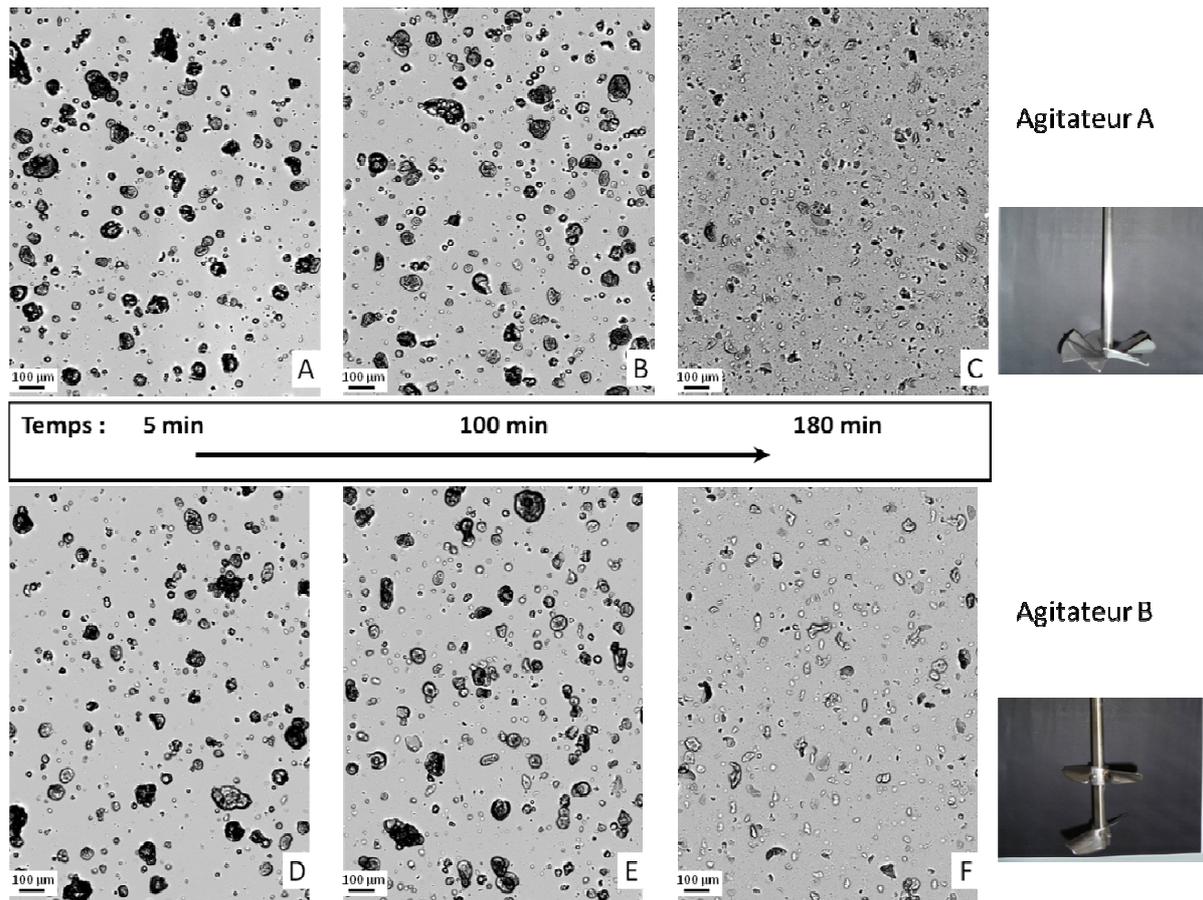


Figure 54 : Images de dispersion de poudre avec deux agitateurs différents à plusieurs temps de réhydratation.

Dispersion de PPCN, 8% (p/p), 25°C, avec les agitateurs A et B vu au granulomorphomètre

L'observation du  $Dv_{50}$  de ces particules à 55min (25µm pour l'agitateur A contre 33µm pour le B) confirme la dépendance du temps de dissolution au type d'agitateur.

La Figure 55 montre le suivi de l'évolution de la distribution des particules pour les deux agitateurs au cours de la réhydratation. Chaque point du graphe indique la présence d'au moins une particule dans la classe de taille donnée. Cette représentation permet de suivre l'évolution dans le temps de la fragmentation des particules obtenue avec chaque agitateur. Elle a été adoptée plutôt qu'une représentation en histogramme qui aurait été plus chargée et moins explicite.

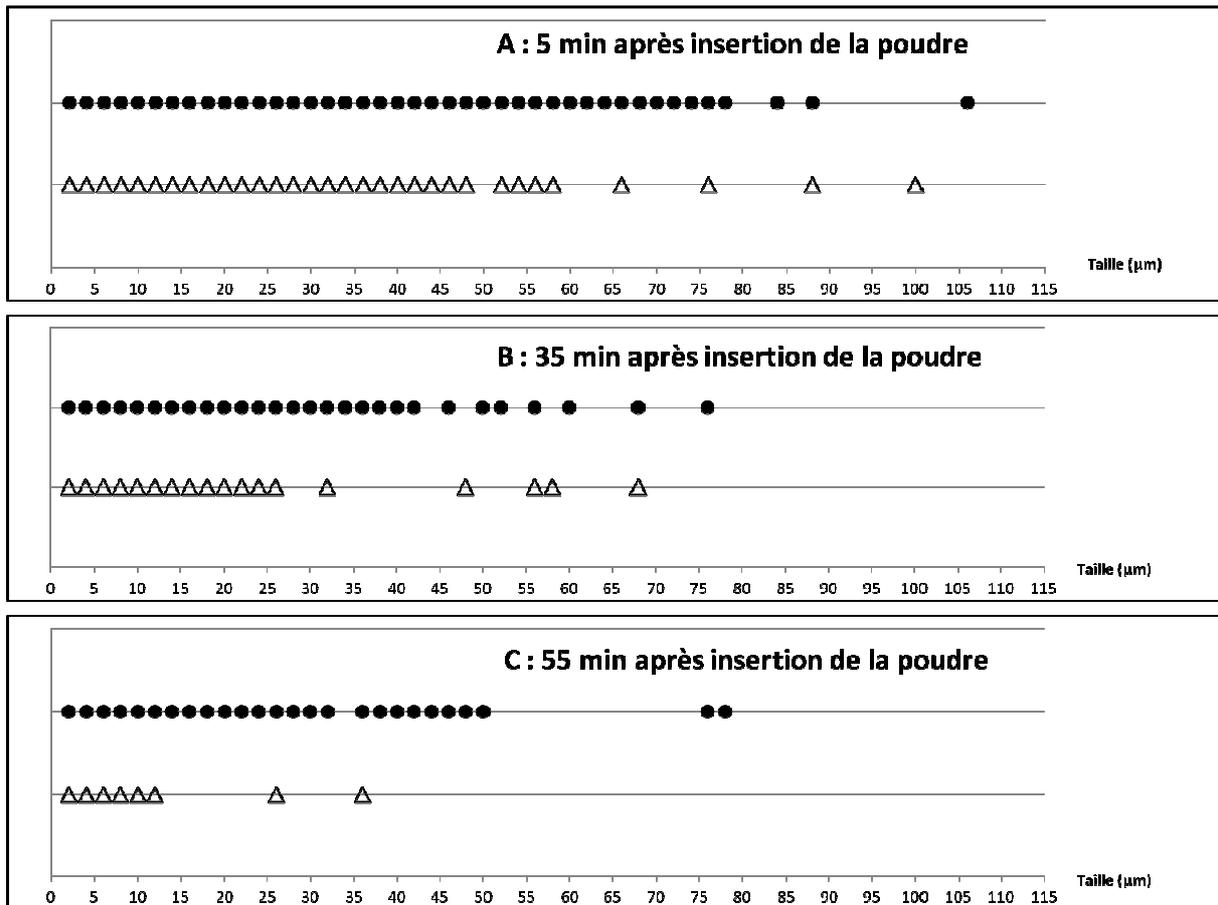


Figure 55 : Analyse de la présence de particule par classe de taille, pour les deux agitateurs, à trois temps de réhydratation.

PPCN non granulée à 8% (p/p), 30°C, 900 tr.min<sup>-1</sup>, Δ : Agitateur A, ● Agitateur B

L'analyse des données (présence ou non de particules pour une classe de taille donnée) montre une faible différence après 5 min de réhydratation entre les deux agitateurs. Les distributions montrent la présence de quelques grosses particules supplémentaires pour l'agitateur B, comparé au A (quantité de point plus importante entre 60 et 110 µm). Par contre, après 55 min, la différence est plus importante : un grand nombre de grosses particules sont encore présentes pour l'agitateur B, alors qu'elles ont disparu avec l'agitateur A.

La distribution en taille, pour l'agitateur A, est principalement concentrée entre 0 et 15µm avec seulement quelques particules entre 25 et 35µm, alors que pour l'agitateur B, cette distribution s'étale jusque 50µm, avec plusieurs particules entre 75 et 80µm. Néanmoins,

dans les différents cas, au moins 90% du nombre total de particules ont un diamètre inférieur à 6 $\mu$ m.

Ces résultats montrent un meilleur effet de fragmentation et/ou dissolution des grosses particules de l'agitateur A comparé au B, ce qui met en évidence l'importance du système d'agitation sur la réduction en taille des particules.

L'agitateur A avec ses 6 pales possède une dissipation d'énergie importante mais localisée, favorisant la fragmentation des grosses particules, alors que l'agitateur B dissipe son énergie plus globalement dans le fluide, favorisant davantage la circulation des particules, ainsi que la mise en suspension et l'insertion de la poudre (phénomène de succion plus important).

Ainsi, même si l'agitateur B accélère l'insertion de la poudre dans le liquide, l'agitateur A sera plus efficace pour réduire en taille les particules et donc achever le processus de réhydratation/dissolution plus rapidement.

Notre objectif n'est pas d'aller vers la recommandation d'un système d'agitation plutôt qu'un autre car les transformateurs laitiers impliqués dans ce programme de thèse disposent chacun de systèmes d'agitation bien différents des nôtres. L'objectif est de montrer que le processus de réhydratation des poudres laitières est dépendant des équipements de mélange mis en œuvre et que leurs dimensionnement/design méritent d'être analysés.

## **6. Influence de la température sur la réhydratation**

Une étude préliminaire a été effectuée sur la PPCN non granulée pour identifier l'impact de la température sur la cinétique de réhydratation.

Trois températures ont été choisies : 20°C, 25°C, 30°C, soit « l'ambiante » plus ou moins 5°C.

La Figure 56 montre les résultats obtenus avec l'agitateur A, pour une dispersion de PPCN non granulée à 8% (p/p) et une vitesse d'agitation de 700 tr.min<sup>-1</sup>. La PPCN NG fait partie des poudres dont la dissolution est la plus lente.

Cette étude avait pour but de cibler une température de réhydratation pour laquelle les temps de réhydratation totaux soient raisonnables : ni trop long (pour éviter entre autres les phénomènes d'agrégation), ni trop court afin d'être en mesure de suivre l'intégralité de la cinétique.

L'influence de la température sur la réhydratation est considérable. Une diminution de seulement 5°C entre 30 et 25°C multiplie le temps total de réhydratation d'un facteur 3,5, et passe d'environ 60 min à 220 min. A 20°C, les temps de réhydratation deviennent trop importants. Passé un délai de 8 à 10 heures en cuve, des phénomènes d'agrégation commencent à apparaître.

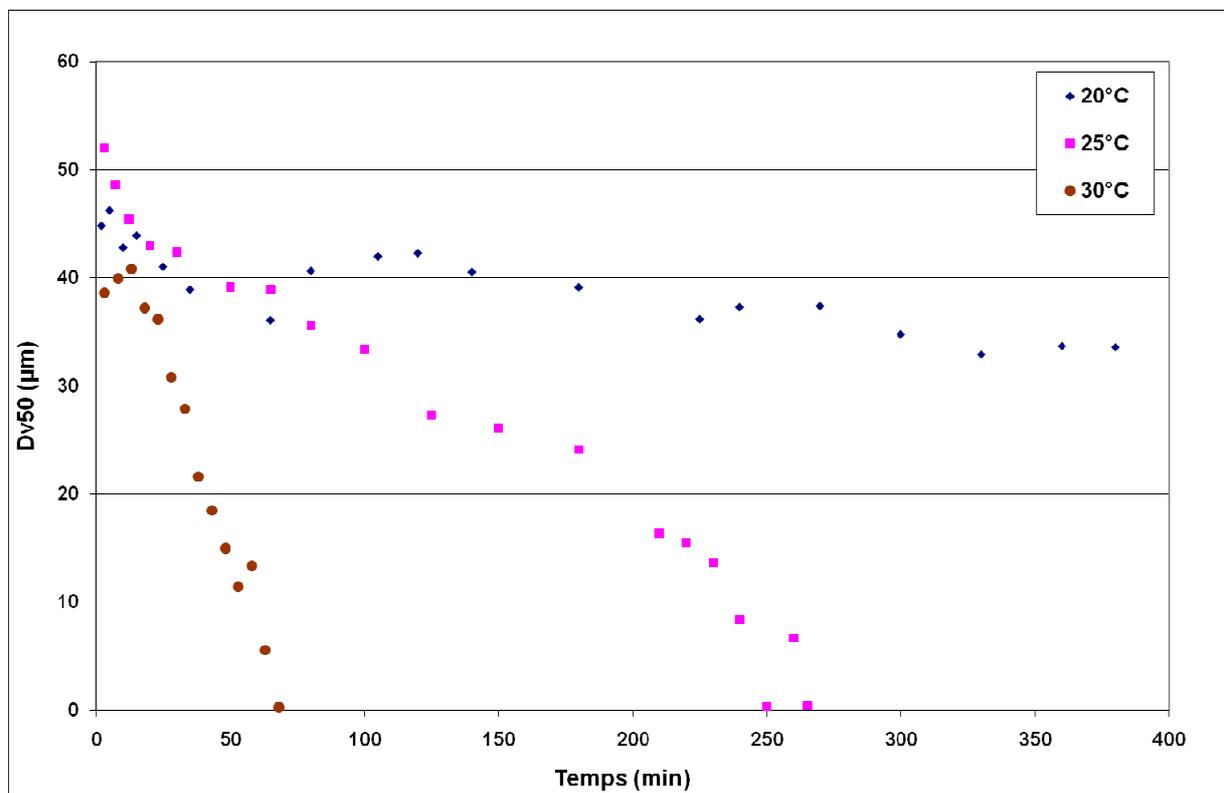


Figure 56 : Suivi de la cinétique de réduction en taille pour trois températures différentes

PPCN non granulée, 8% (p/p), agitateur A, 700 tr.min<sup>-1</sup>.

Cette étude sur la réhydratation des poudres n'a donc été effectuée principalement qu'à 25°C et 30°C. Les cinétiques effectuées à 30°C nous ont permis de déterminer un temps total de réhydratation et d'analyser l'impact de la température sur la relation de procédé.

Les différents temps de réhydratations et les gains obtenus lors d'une augmentation de la température de réhydratation de 25°C à 30°C ont été reportés dans le Tableau 12. Les gains de temps pour réhydrater une poudre lors d'une augmentation de seulement 5°C ne sont pas négligeables. Pour la PPCN la réduction du temps de réhydratation atteint 70%.

	20°C	25°C	30°C	Gain 25 => 30°C
PPCN NG	>400	220	60	72,7%
PPCN G		380	120	68,4%
PPCN/PS (80/20) NG		40	30	25,0%
PPCN/PS (80/20) G		230	180	21,7%

**Tableau 12 : Mesure des temps de réhydratation à deux températures et gains associés lors d'une augmentation de la température.**

*Dispersion à 8% (p/p) de PPCN et PPCN/PS (80/20) granulée et non granulée, agitateur A à 90 tr.min<sup>-1</sup>.*

Le nombre de tours nécessaire aux agitateurs A et B pour atteindre la réhydratation totale à la température de 30°C est reporté pour chaque vitesse d'agitation dans le Tableau 13.

Nombre total de tours effectués par l'agitateur				
	Agitateur A	Agitateur A	Agitateur B	Agitateur A
Reynolds	PPCN NG 25°C	PPCN-Lact NG 25°C	PPCN NG 30°C	PPCN NG 30°C
<b>54217</b>	145000	32500	45000	50000
<b>75904</b>	182000	35000	51100	58100
<b>97590</b>	198000	31500	52200	61200

Tableau 13 : Nombre de tours effectués par l'agitateur dans différentes conditions en fonction du Reynolds.

L'analyse de ce tableau montre que :

- la relation de procédé (N.tr constant) reste valable pour d'autres températures de réhydratation
- le nombre de tours pour atteindre la réhydratation est comme attendu moins élevé lorsque la température augmente (effet important de la température)

De cette observation sur l'importance de l'effet de la température sur la réhydratation, une évaluation de la consommation énergétique a été effectuée. La consommation instantanée et moyenne des organes de maintien en température et d'agitation de la cuve (énergie nécessaire au chauffage de la cuve et à la mise en rotation du moteur de l'agitateur) ont été réalisées par un Wattmètre, pour deux températures différentes et deux vitesses d'agitation. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14.

Température (°C)	Vitesse (tr.min <sup>-1</sup> )	temps réhydratation (min)	consommation agitation (J)	consommation chauffage (J)	consommation totale (J)
30	900	58	0,0182	0,263	0,281
30	500	73	0,0140	0,306	0,320
25	900	210	0,0660	0,447	0,513
25	500	275	0,0527	0,586	0,638

Tableau 14 : Consommation énergétique des appareils d'agitation et de chauffage lors des réhydratations en cuve.

PPCN NG, 8% (p/p), Agitateur A.

Les résultats montrent que la consommation énergétique totale peut être divisée par un facteur 2 et le temps total de réhydratation par un facteur 4,7 lors d'une augmentation de la température à 30°C et de la vitesse d'agitation à 900 tr.min<sup>-1</sup>. L'augmentation simultanée de ces deux paramètres, accroît certes la consommation de puissance instantanée, mais l'accélération de la cinétique de réhydratation est telle que l'énergie totale dépensée pour atteindre réduction en taille finale est moindre.

Dans un contexte de développement durable, ces recommandations, vers une plus grande efficacité énergétique des opérations de réhydratation, ont leur importance.

Il nous appartenait alors de déterminer les élévations de température de réhydratation admissibles par le produit. Cela a été effectué sur des PPCN/PS (80/20) G. La poudre était alors conservée depuis 2ans dans des sachets individuels en chambre froide (4°C, comme décrit dans Matériels et Méthodes).

Les Figure 57 (plage totale de température couverte) et Figure 58 ( zoom sur une plage partielle de température) montrent l'évolution des cinétiques de réhydratation obtenues pour différentes températures.

Les résultats montrent une accélération de la cinétique lorsque la température augmente de 25°C à 35°C.

A partir de 37°C et au-dessus, un phénomène d'agrégation apparaît, perturbant le processus de réduction en taille. Dès cette température, la taille minimale atteinte est de 6µm et une augmentation de la température conduit à une augmentation de cette taille minimale. Au dessus de 55°C, il devient difficile d'obtenir un Dv50 inférieur à 100µm, la taille moyenne en solution se maintient autour de la taille moyenne des particules sèches (poudre granulée). Les particules sont seulement dispersées dans le liquide sous l'effet de l'agitation, les dénaturations limitent les réductions en taille voir les rendent impossibles.

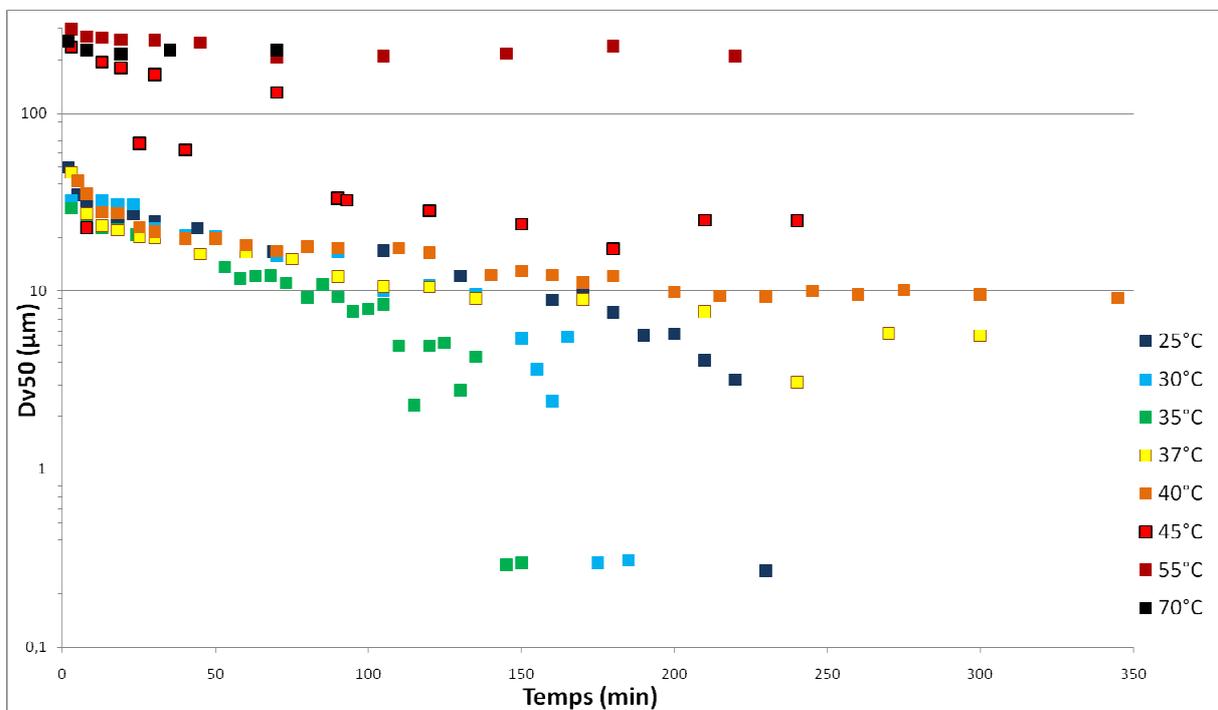


Figure 57 : Effet de la température sur la dissolution, de 25°C à 70°C, échelle semi-log.

PPCN/PS (80/20) G, 8% (p/p), agitateur A, 900 tr.min<sup>-1</sup>.

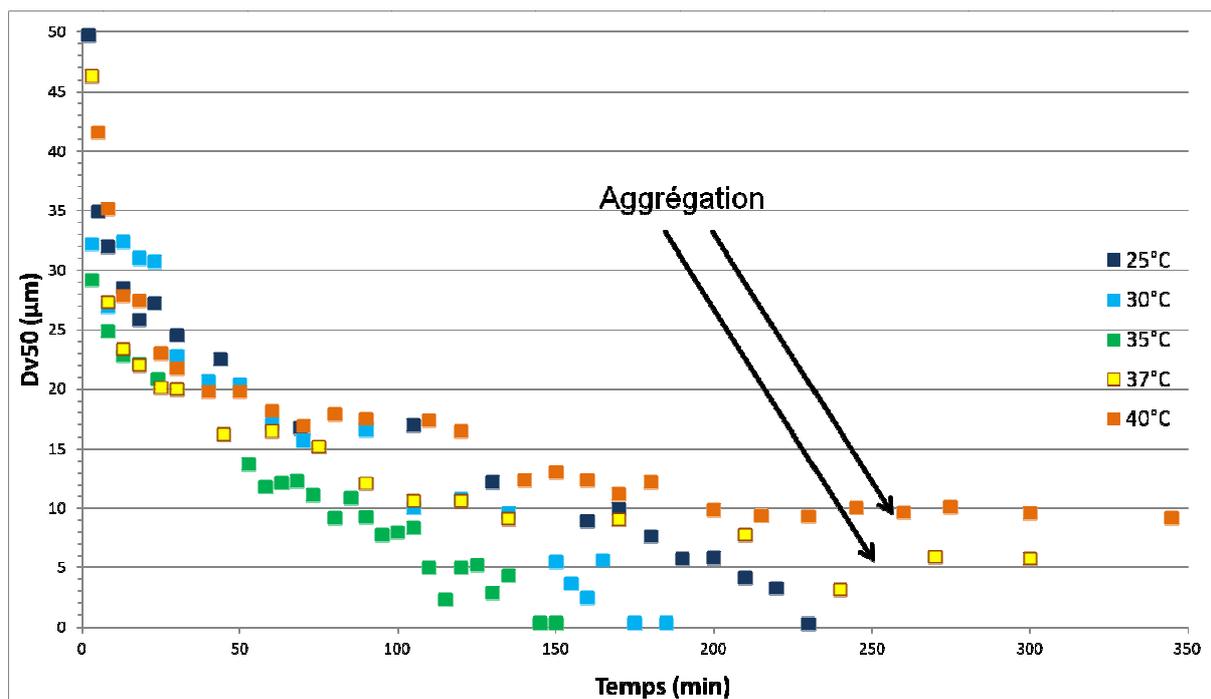


Figure 58 : Effet de la température sur la dissolution, de 25°C à 40°C.

PPCN/PS (80/20) G, 8% (p/p), agitateur A, 900 tr.min<sup>-1</sup>.

L'augmentation de la température du milieu dispersant permet donc une diminution du temps total de réhydratation et de la consommation énergétique associée. Cette température doit rester inférieure à 35°C.

Ce résultat illustre bien la complexité des poudres laitières utilisées qui se distinguent des solutions chimiques idéales. En effet, contrairement aux cinétiques de chimie minérale, l'élévation de température procure un bénéfice uniquement en dessous d'une certaine valeur. Ceci est dû à la composition des poudres laitières comportant des protéines sensibles à la température (dénaturation).

## B. Images, suivi ultrasonore et processus de dissolution

### 1. Imagerie et pénétration du solvant au sein des particules constitutives de la poudre

La Figure 59 donne un exemple d'images acquises au granulomorphomètre lors de la réhydratation d'une poudre de PPCN non granulée en cuve agitée, équipée de l'agitateur A. Ces images sont acquises à différents instants du processus de réhydratation.

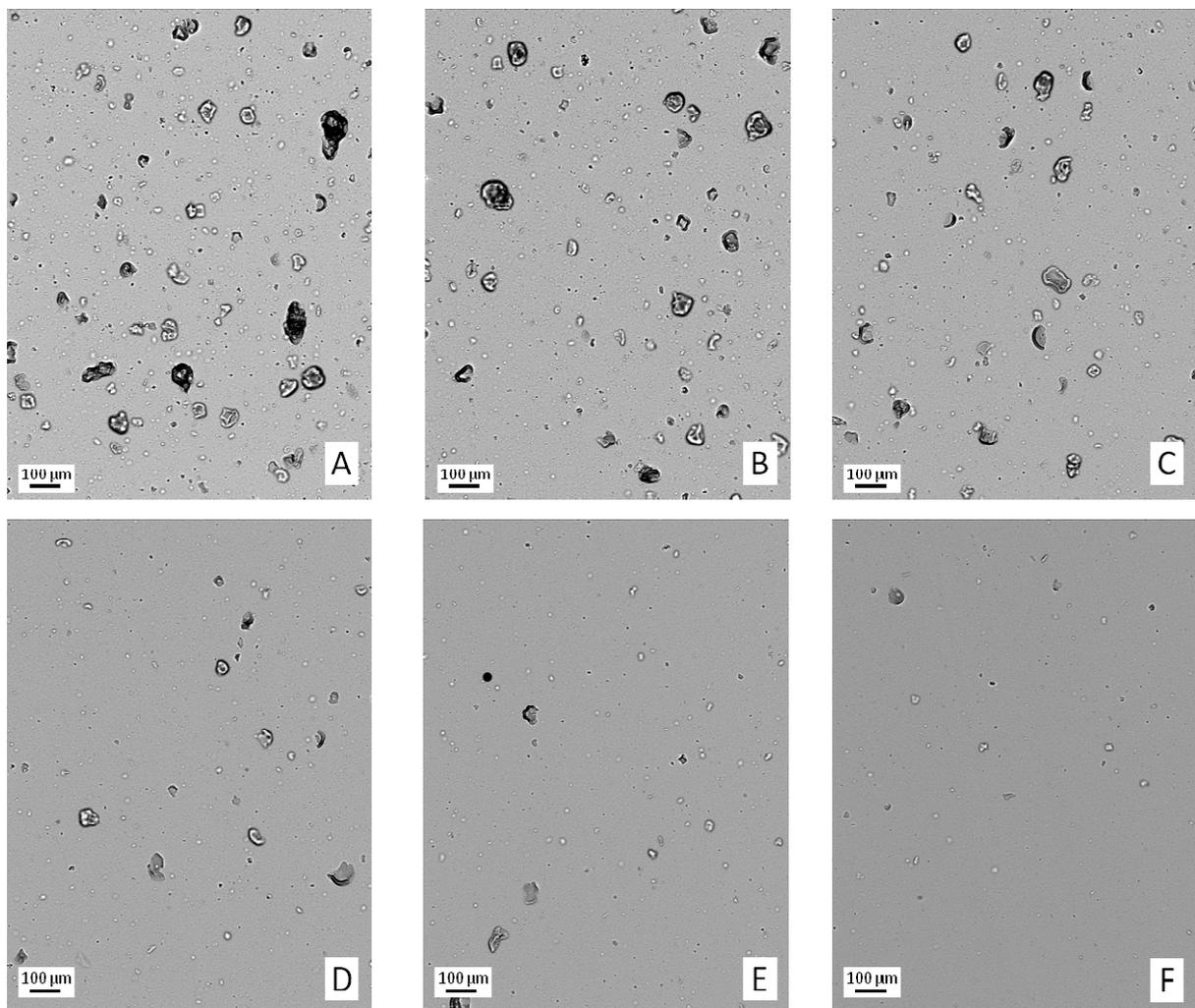


Figure 59 : Images d'un suivi de dissolution au granulomorphomètre.

PPCN NG à 8% (p/p), 25°C, agitation de 700 tr.min<sup>-1</sup> en cuve pour différents temps :

A : 3min, B : 10min, C : 20min, D : 70min, E : 120min, F : 250min.

Nous avons montré dans la partie précédente que différentes informations peuvent être extraites de ces images :

- la distribution en taille des particules
- les caractéristiques morphologiques des particules.

L'analyse de la Figure 59 montre que des contrastes importants existent entre particules et solvant (fond d'image). Ces contrastes particules-solvant ou intra-particules évoluent significativement au cours du processus de dissolution.

Nous allons détailler comment ces contrastes peuvent être mis en lien avec la migration du solvant au sein des particules et avec le processus de fragmentation.

Le granulomorphomètre permet de suivre la pénétration (ou non pénétration) du solvant à l'intérieur des particules. En effet, la calibration de la lumière s'effectue sur le solvant seul, avec un niveau de gris associé de 200. C'est pourquoi, quel que soit le solvant utilisé (eau, éthanol, mélange des deux), un contraste important est présent sur les images, entre les particules et le fond (solvant) lors de l'incorporation des particules. Lorsque le solvant pénètre graduellement dans les particules (lors de la mise en contact des particules solide et du liquide), le contraste particule-solvant diminue et les particules apparaissent de plus en plus claires.

La Figure 60 montre les images obtenues au granulomorphomètre d'une dispersion de PPCN NG dans trois solvants différents (Ethanol absolu, mélange Eau/Ethanol 50/50, Eau), 5 min après l'insertion de la poudre.

Dans l'éthanol absolu (Figure 60 A), les particules apparaissent totalement noires. Le solvant (en gris clair) n'a donc pas encore pénétré au sein des particules.

Par contre, dans le mélange eau/éthanol (Figure 60 B), et dans l'eau seule (Figure 60 C), certaines particules sont noires, d'autres sont totalement claires (comme le solvant) ou sont marbrées (alternance de zones claires et noires). Ces nuances signifient que le solvant à pénétré tout ou une partie de la particule.

Ces observations mettent en évidence les possibilités offertes par le granulomorphomètre pour identifier les interactions entre solvant et particules.

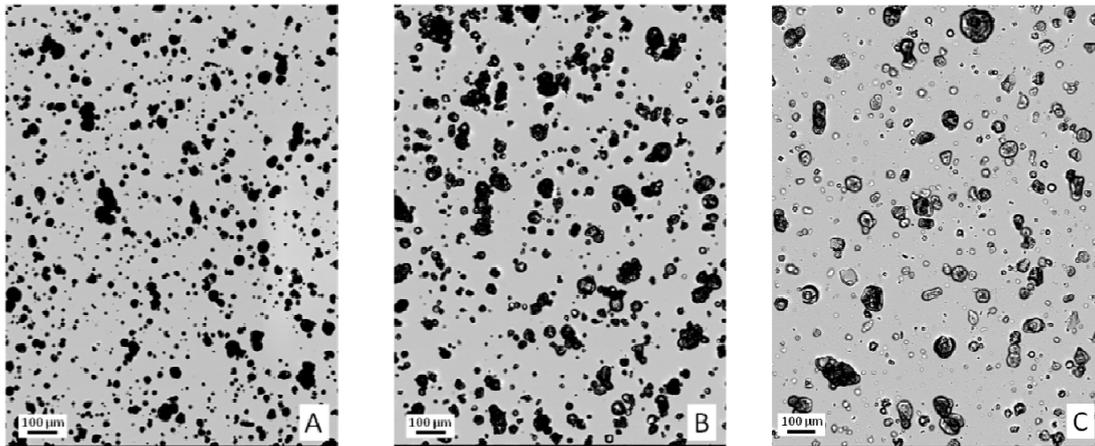


Figure 60 : Comparaison d'image granulométrique dans trois solvants différents.

A : Ethanol absolu, B : Mélange Eau/Ethanol (50/50), C : Eau.

Dispersion de PPCN NG à 8% (p/p), agitateur A, 900 tr.min<sup>-1</sup>, 5min après insertion de la poudre.

## 2. Physique associée aux signaux ultrasonores

La Figure 61 montre une évolution type du signal ultrasonore lors de l'insertion d'une poudre de PPCN NG à 0,2% (p/p) dans l'eau à 30°C, mesuré en bécher.

L'observation du signal acoustique montre une atténuation brutale du signal au moment de l'insertion de la poudre. Cette extinction du signal est immédiatement suivie par une relaxation du signal jusqu'à une valeur asymptotique, proche de la valeur initiale.

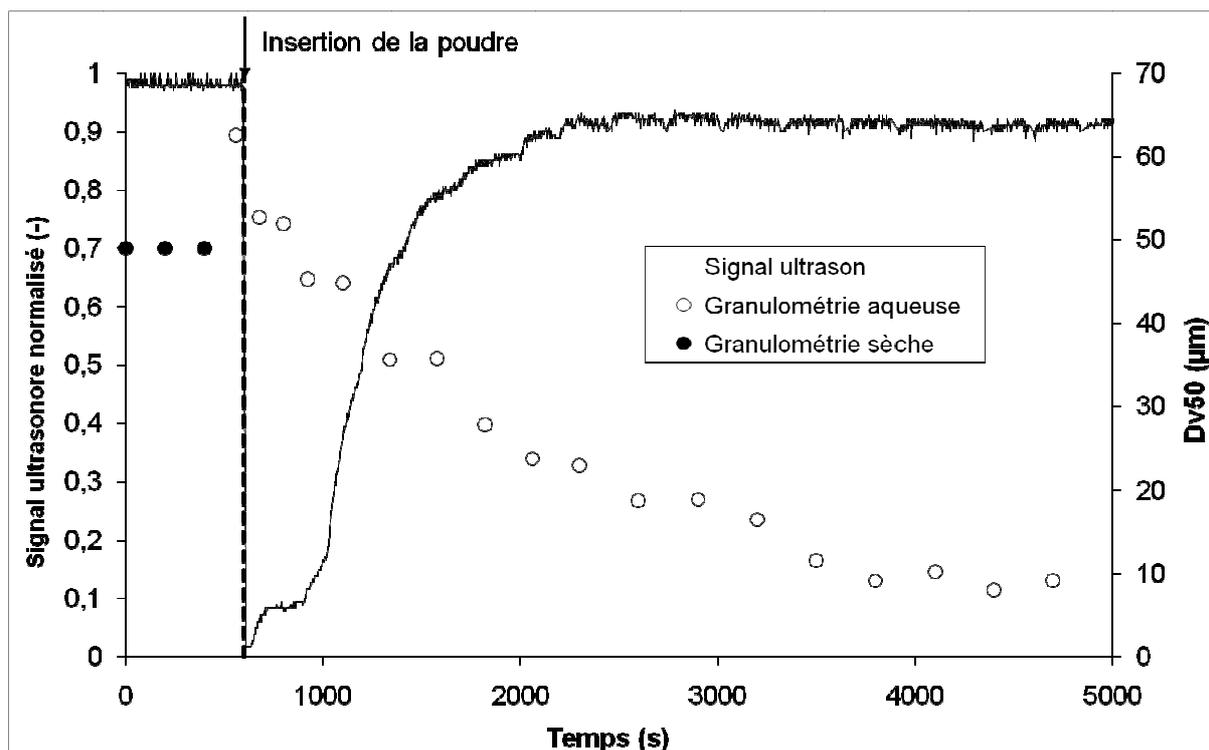


Figure 61 : Courbe type d'évolution du signal ultrasonore au cours de la réhydratation.

PPCN NG à 0,2% (p/p) en bécber, 30°C, et Dv50 associé.

La Figure 61 donne également l'évolution du Dv50 avec le temps pour cette même poudre après insertion dans l'eau. Ceci nous permet de constater que l'atténuation et la relaxation du signal acoustique rend compte d'un phénomène physique dont la durée est beaucoup plus courte que la réduction en taille des particules. En effet, le signal acoustique termine sa relaxation avant que la réduction en taille ne s'achève. La relaxation du signal acoustique ne concerne donc que les premières étapes du processus de réhydratation

Nous avons cherché à mieux comprendre les raisons expliquant cette extinction du signal ultrasonore et sa relaxation, suite à l'introduction des poudres. Une des raisons bien connue empêchant la transmission du signal ultrasonore est la présence de bulles d'air dans le milieu. Il est exclu d'emblée que la mise en route de l'agitateur produise cette entrée d'air dans le milieu car l'agitation débute bien avant l'incorporation de la poudre et aucune évolution du signal ultrasonore n'est observée durant cette phase transitoire. De même, l'insertion d'un composé solide sous forme de poudre n'implique pas d'extinction du signal ultrasonore, confirmé dans la partie III.B.3. par l'utilisation d'un milieu dispersif différent.

Pour confirmer l'hypothèse de l'atténuation du signal par la présence de bulles d'air dans le milieu en agitation, de l'air a été injecté dans le milieu par l'intermédiaire d'une seringue et de six aiguilles disposées à mi-hauteur entre la surface et le fond. Cinq ont été réparties à la périphérie du bécher et une au centre, afin d'avoir une injection homogène. L'évolution de la réponse ultrasonore a été observée sur plusieurs injections.

La Figure 62 montre la réponse ultrasonore lors de l'insertion d'air dans le milieu.

On observe, comme lors de l'insertion de la poudre dans le milieu, une atténuation de l'amplitude du signal ultrasonore à chaque injection d'air.

L'atténuation est moins importante avec l'air pour plusieurs raisons. Les bulles sont de tailles importantes, remontent rapidement à la surface et la quantité passant devant le capteur est plus faible.

La hauteur du premier pic visible sur la figure 59 est moins élevée que les suivantes car le volume d'air introduit lors de cette injection a été 2 fois plus faible. Le capteur ultrasonore est donc sensible au volume d'air présent dans la solution, du moins à celui passant entre émetteur et récepteur.

L'observation des signaux concernant l'air injecté (pulsé) montre également que la durée de relaxation du signal ultrasonore est beaucoup plus courte que pour la poudre laitière. Ce phénomène découle du fait que l'air occlus dans les poudres ne peut se libérer aussi spontanément que lors d'une injection par seringue. L'analyse des poudres (Tableau 4) confirme par ailleurs la présence d'air occlus dans la poudre.

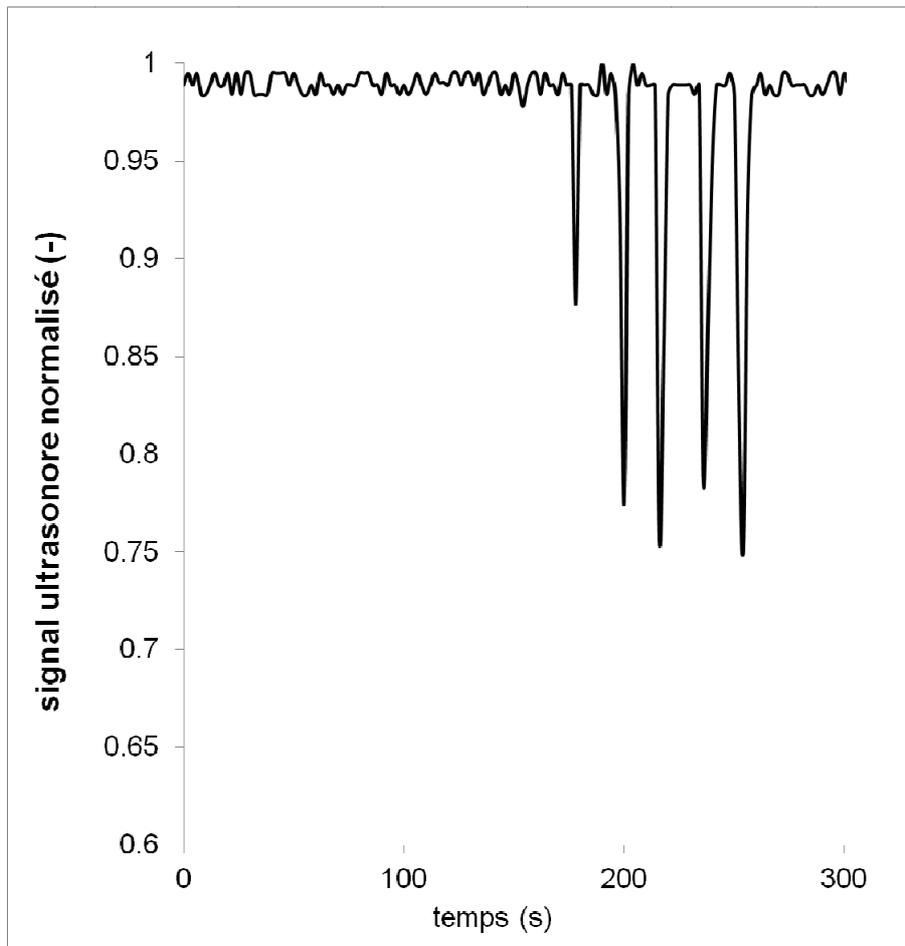


Figure 62 : Suivi du signal ultrasonore lors d'injections manuelles d'air en solution.

Suite à ces expériences préliminaires, les signaux ultrasonores ont été observés pour l'incorporation de différentes quantités d'une même poudre.

Suite à ces expériences préliminaires, différentes quantités d'une même poudre ont été incorporées et les signaux ultrasonores résultant observés.

La Figure 63 donne l'intensité de l'extinction du signal ultrasonore en fonction de la concentration solide/liquide de poudre utilisée. Les résultats montrent que plus la quantité de poudre insérée est importante, plus l'amplitude du signal acoustique transmis chute. Cela est cohérent avec l'hypothèse que l'air est apportée par la poudre. On observe d'ailleurs une extinction totale du signal transmis lorsque la concentration de poudre introduite dépasse 2,5g/l. Une augmentation du nombre de particules implique une augmentation de la

quantité d'air relarguée au sein de la solution, même à des stades avancés du processus, repoussant ainsi la remontée du signal et la désaturation du capteur.

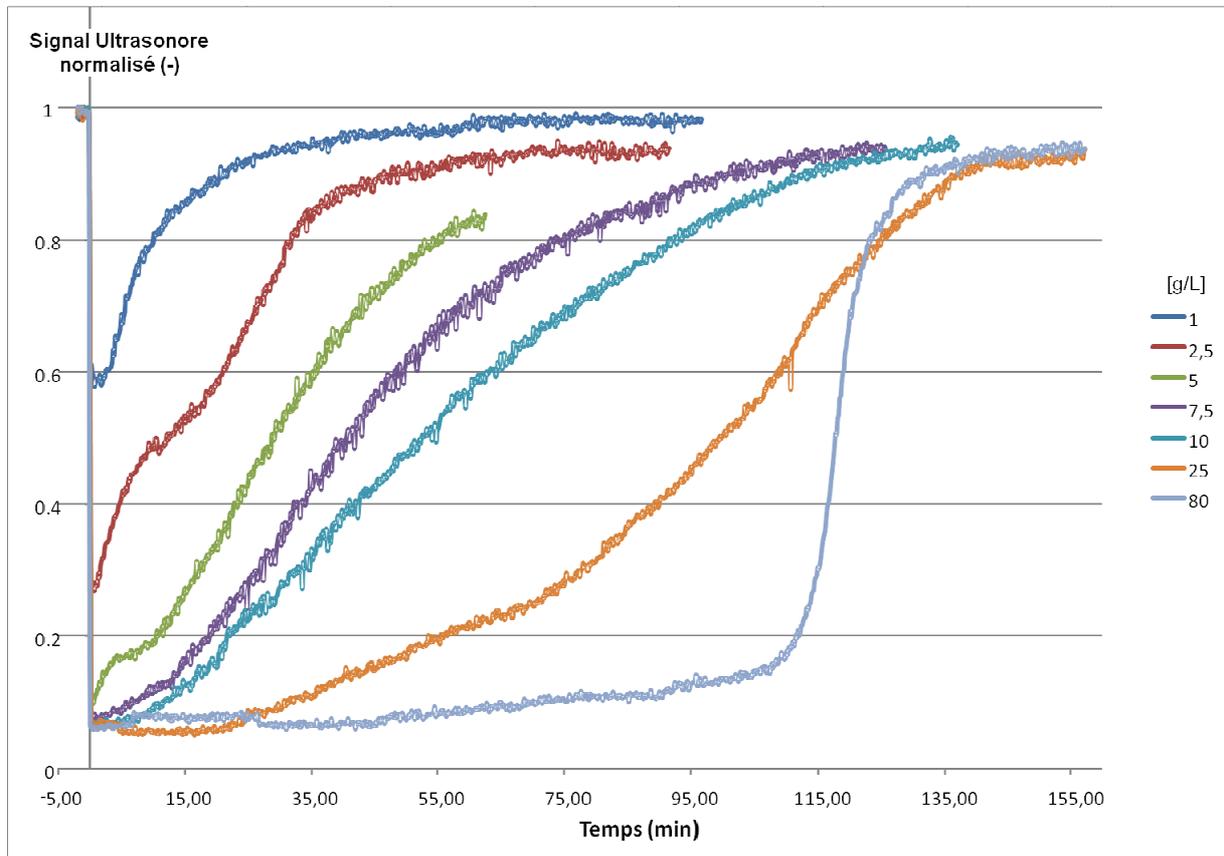


Figure 63 : Influence de la concentration en poudre sur l'extinction du signal ultrasonore.

PPCN/PS G (80/20), mesure en bécher

Ces observations nous ont amené à émettre deux hypothèses. Premièrement, la libération d'air au sein du milieu entraîne une diminution de l'amplitude acoustique. Deuxièmement, cette libération d'air est la conséquence de la pénétration du solvant au sein des particules de poudre entraînant la sortie de l'air occlus.

### 3. Analyses croisées des signaux ultrasonores et des images granulométriques dans différents solvants.

Pour valider les hypothèses concernant les causes attribuées à l'extinction /relaxation du signal ultrasonore, nous avons procédé à des expériences complémentaires afin de visualiser la progression du solvant au sein des particules de poudre et à mettre en lien la progression du solvant avec les signaux ultrasonores collectés.

Pour ce faire, des réhydratations de poudres dans 2 types de solvants ont été réalisées dans les mêmes conditions d'agitation et de température : un solvant polaire (l'eau, 1,83 Debye) et un solvant moins polaire (l'éthanol, 1,66 Debye)

La Figure 64 compare l'évolution du signal ultrasonore lors de l'insertion de PPCN NG dans ces deux solvants. Aucune extinction du signal n'est visible lors d'une insertion de poudre dans l'éthanol absolu alors qu'elle est très marquée lorsque le solvant est l'eau (atteignant une valeur proche de zéro).

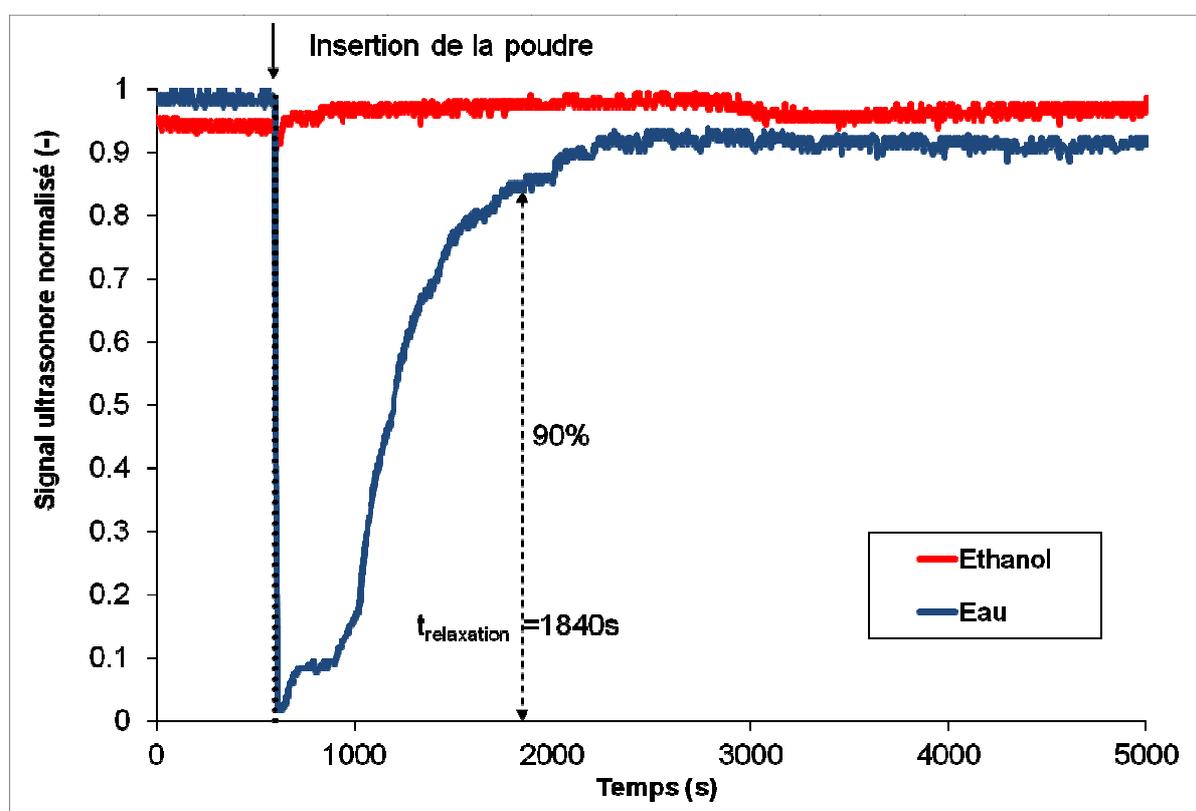


Figure 64 : Evolution du signal ultrasonore normalisé dans deux solvants différents.

PPCN NG, 0,2% (p/p), 30°C en bécher.

La Figure 65 montre les images acquises à différents instants par le granulomorphomètre, lorsque la poudre de PPCN NG est réhydratée en bécher, dans l'éthanol absolu (images du haut) ou dans l'eau (images du bas).

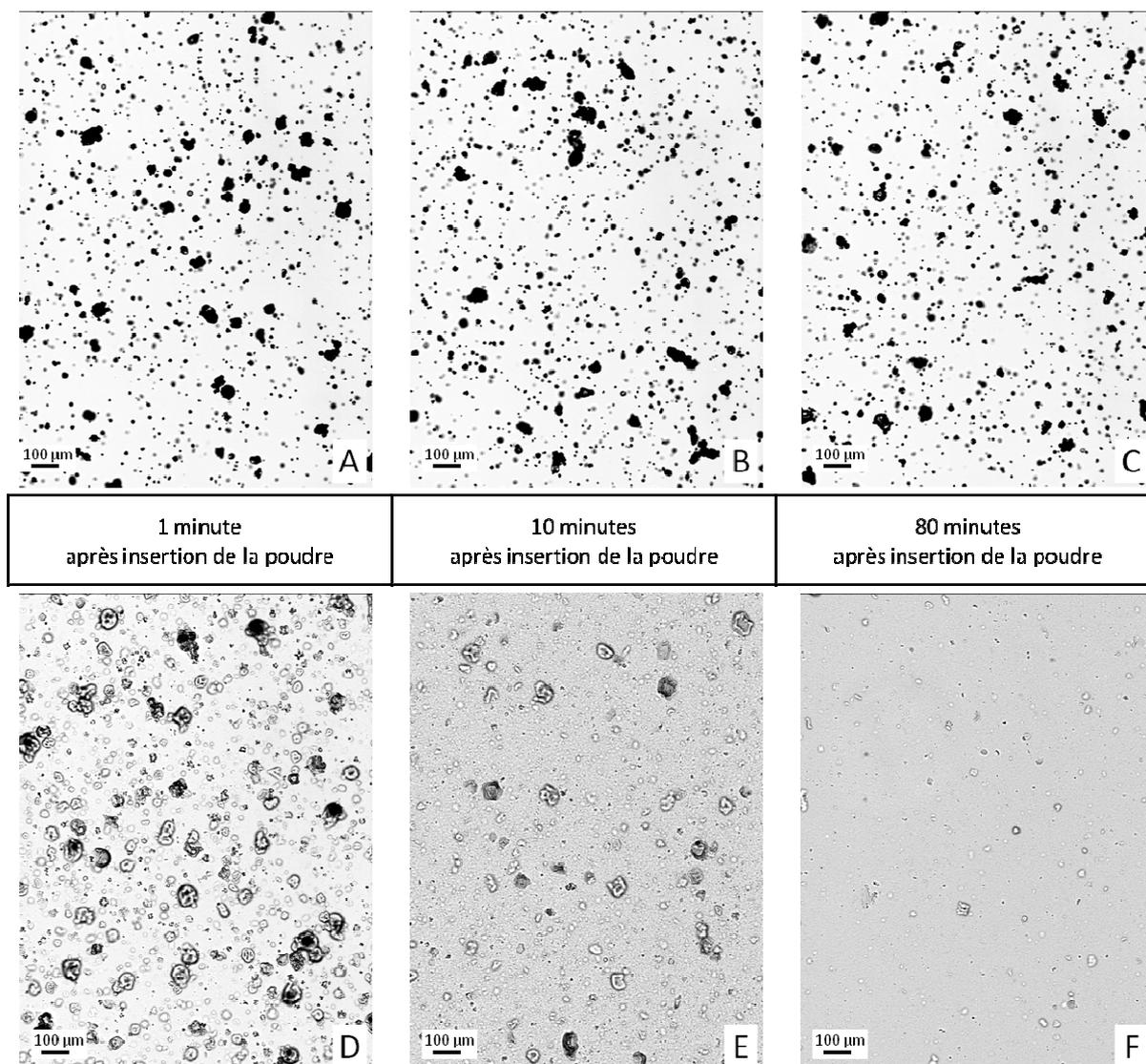


Figure 65 : Images obtenues au granulomorphomètre de la dispersion de poudres dans l'eau et l'éthanol au cours du temps.

PPCN NG dispersée en bécher, A, B, C dans l'éthanol, D, E, F dans l'eau, à 0,2% (p/p), 30°C

Sur les images granulomorphométriques, suite à la calibration initiale sur le solvant, ce dernier (quelle que soit sa nature) apparaît sur l'image en clair, tandis que la matière et les bulles d'air apparaissent en noir.

Les images A, B et C, acquises dans l'éthanol, montrent des particules entièrement noires ne subissant tout au long du processus de réhydratation aucune évolution de contraste. Il n'y a visuellement donc aucune pénétration du solvant. Celui-ci ne pénétrant pas les particules, il n'y a pas de libération d'air et il est logique que l'amplitude du signal acoustique ne subisse aucune diminution.

Les images D, E et F, acquises avec l'eau comme solvant, montrent que les particules présentent un éclaircissement de leur cœur tout au long du procédé de réhydratation. Sur l'image D, proche de l'insertion, certaines particules sont encore très opaques. Au fil de la réhydratation et de la réduction en taille, ces particules sont de plus en plus claires. Les niveaux de gris des particules et de l'arrière plan sont comparables. Une grande quantité de solvant est donc présente au sein des particules

Aux premiers instants de la réhydratation, la majeure partie des particules présente déjà un éclaircissement, indiquant que la pénétration du solvant s'effectue dès la mise en suspension. Le solvant pénétrant les particules, il y a cette fois libération d'air occlus dans ces dernières, expliquant la diminution de l'amplitude du signal ultrasonore. La remontée du signal acoustique est le signe que moins d'air est libéré et que le solvant trouve au sein du milieu de moins en moins de particules de poudres à hydrater.

La Figure 66, déduite de l'analyse des images, montre l'évolution du  $Dv_{50}$  et du nombre de particules dans l'eau et l'éthanol. Elle montre que le  $Dv_{50}$  des particules dans l'éthanol reste constant au cours du temps. La valeur de la constante est inférieure au  $Dv_{50}$  des particules sèches, indiquant qu'une contraction se produit lorsqu'ils sont mis en suspension par rapport à leurs dimensions évaluées à sec ( $35\mu\text{m}$  dans l'éthanol contre  $46\mu\text{m}$  pour la particule sèche). A l'inverse, dans l'eau, le  $Dv_{50}$  est supérieur à celui enregistré sur les particules sèches: un gonflement apparaît, suivi de la réduction en taille. De nombreux auteurs expliquent ce phénomène par la pénétration de l'eau après le mouillage (Davenel et al., 1997, Gaiani et al, 2005). L'absence de gonflement (voir la contraction) des particules dans l'éthanol confirme la non pénétration du solvant à l'intérieur de la structure.

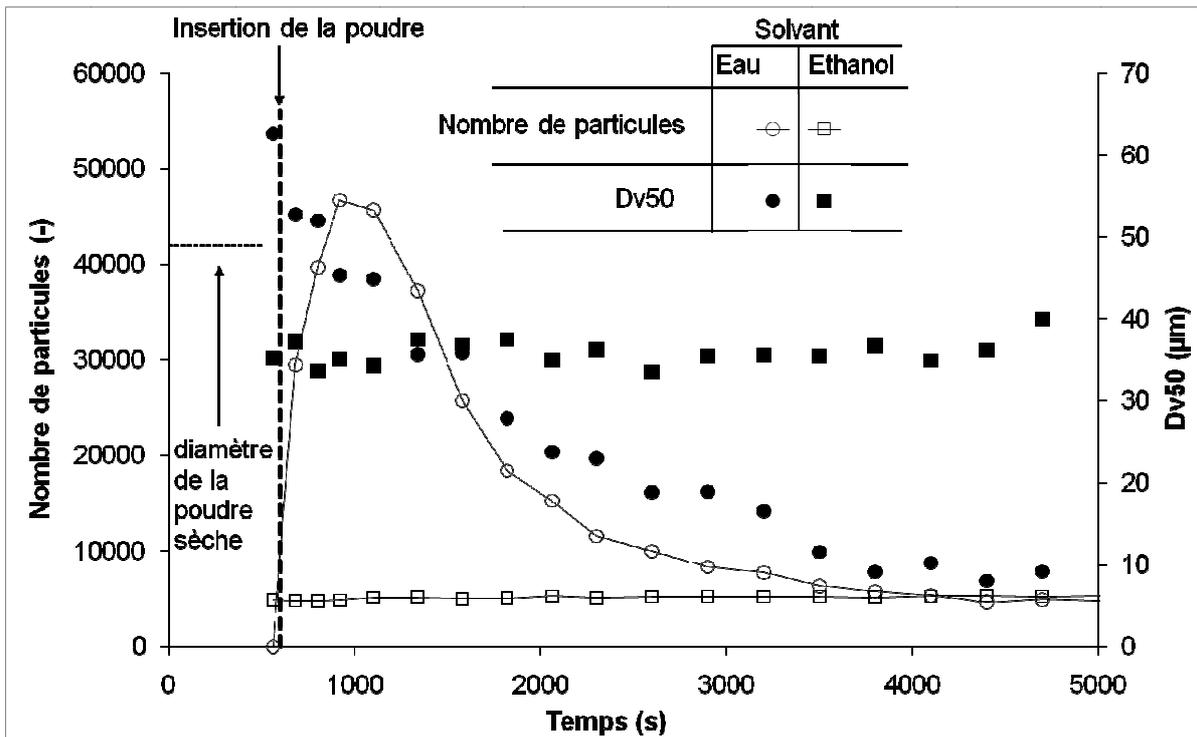


Figure 66 : Suivi du Dv50 et du nombre de particules dans deux solvants différents.

PPCN NG, 0,2% (p/p), à 30°C en bécher.

La Figure 66 donne également l'évolution du nombre de particules. Ce dernier augmente dès l'incorporation des poudres dans l'eau puis diminue, ce qui signifie qu'une fragmentation a lieu dès l'insertion de la poudre dans l'eau.

Dans l'éthanol, aucune fragmentation n'a lieu. Le nombre de particules reste constant tout au long du suivi. On peut noter que la fragmentation contribue à avoir 10 fois plus d'entités. En effet, dans l'éthanol le nombre de particules par analyse reste constant autour des 5200 particules alors que les mesures dans l'eau font apparaître des comptages allant jusqu'à 47000 particules par analyse.

L'observation du niveau de gris de l'arrière plan de la figure 64 nous renseigne également sur la présence de petites particules en plus ou moins grand nombre.

Dans l'eau, où le phénomène de fragmentation se produit, l'arrière plan se fonce au cours du temps. Dans l'éthanol, le niveau de gris restant identique confirme par une autre voie que la fragmentation ne s'effectue pas.

Toutes ces analyses sont cohérentes entre elles. Elles montrent que le suivi de l'amplitude ultrasonore est un outil intéressant pour déterminer si le solvant interagit avec les particules à réhydrater ou non. Ces interactions solvant-particules sont essentielles pour favoriser la fragmentation des particules et accélérer la cinétique de réduction en taille.

Lors d'un suivi ultrasonore, le temps de relaxation correspond au temps mis par le solvant pour pénétrer entièrement l'ensemble des particules. Cette étape est majeure dans le procédé global de réhydratation car un temps court laisse présager une dissolution favorisée. Un temps long, au contraire, laisse entrevoir que les interactions solvant-particules ne sont pas faciles.

Nous avons voulu vérifier si des conditions d'agitation plus intenses pouvaient remédier à ce défaut d'affinité entre particule et solvant. Ainsi la PPCN a été mise en dispersion dans l'éthanol absolu, en cuve, à une concentration de 8% (p/p) et laissée sous agitation à 700 tr.min<sup>-1</sup> pendant 21h, puis à 1200 tr.min<sup>-1</sup>.

La Figure 67 reprend les résultats des mesures et montre qu'il n'y a bien aucune réduction de taille dans l'éthanol, même après 26h d'agitation. La cohésion de la structure compactée dans l'éthanol ne permet pas de fragmentation, même lorsque la vitesse d'agitation augmente.

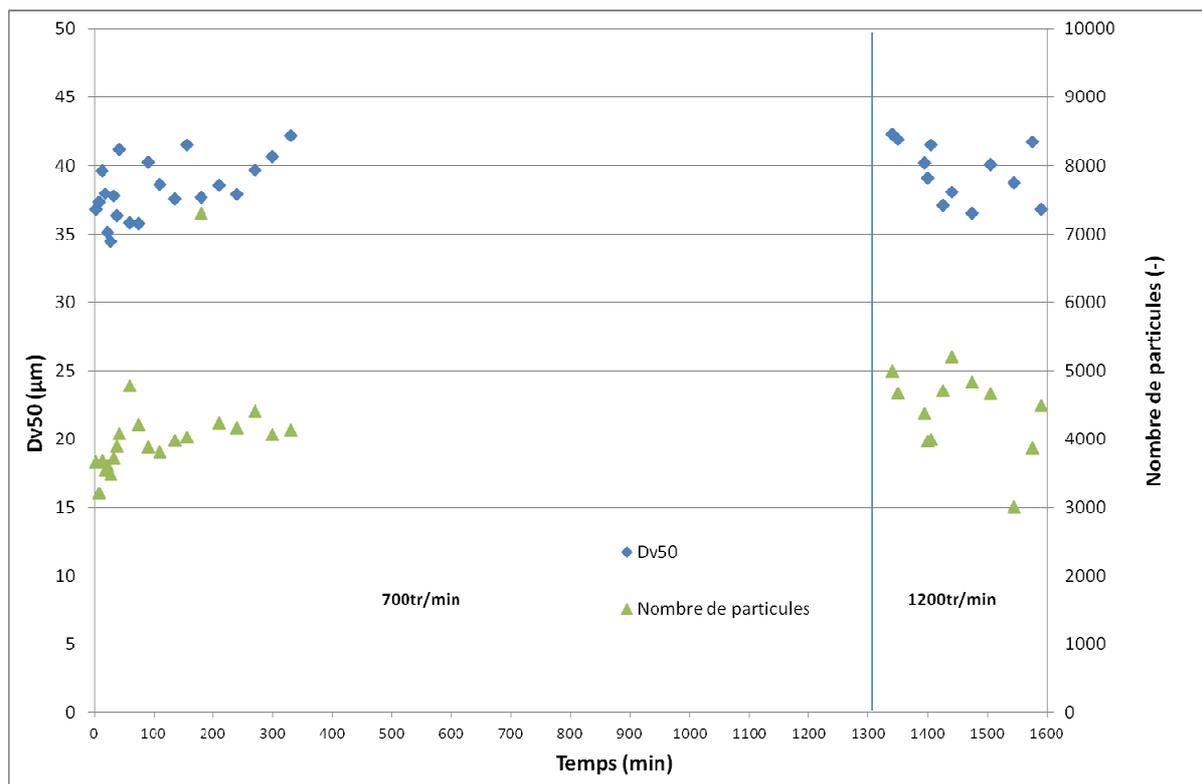


Figure 67 : Effet de l'agitation sur la taille et le nombre de particules dans l'éthanol.

PPCN NG, 8% (p/p), agitateur A an cuve, 25°C.

#### 4. Comparaison des temps caractéristiques de la réhydratation : temps total de réhydratation versus temps de relaxation.

Nous avons testé la capacité du dispositif ultrasonore à classer l'aptitude des différentes poudres (PS, PPCN, PPCN/Lactose, PPCN/PS<sub>2</sub>, PPCN/PS<sub>2</sub>agée) à se réhydrater. Les temps de réhydratation total de ces poudres sont ceux précédemment donnés dans le Tableau 9. Les mesures acoustiques sont effectuées en bécher dans les mêmes conditions que précédemment.

Les suivis ultrasonores obtenus avec les différentes poudres apparaissent à la Figure 68. Les PS présentent le temps de relaxation le plus court. La remontée du signal est immédiate et rapide. Le temps de relaxation n'est que de 1,6 min, ce qui correspondrait à une poudre ayant une forte aptitude à être dissoute, d'après les critères ultrasonores mis en place.

La poudre de PPCN/Lactose présente un comportement similaire avec un temps de réhydratation légèrement plus long (2,2 fois plus long, avec 4 min) et une vitesse de remontée légèrement moindre (sous entendant un relargage plus progressif de l'air occlus), et une vitesse de réduction en taille de la poudre moindre.

Les mesures effectuées avec des poudres de PPCN/PS (80/20) et de PPCN seule, présentent des temps de relaxation de 10 et 21 min, indiquant une réhydratation plus difficile.

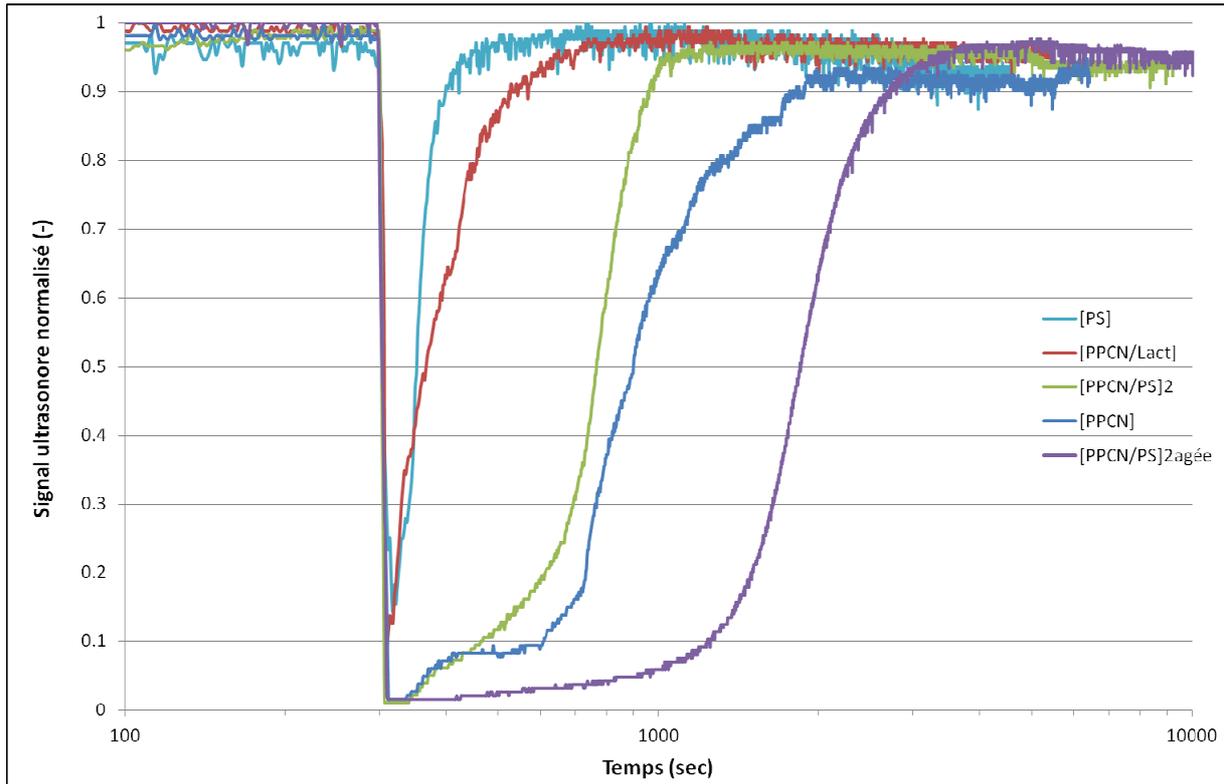


Figure 68 : Evolution de l'amplitude ultrasonore pour les différentes poudres NG

Mesure en béccher, 0,2% (p/p), 30°C.

Cette figure montre également le comportement de la poudre vis-à-vis de la réhydratation après un stockage dans deux conditions différentes : l'une à 4°C, l'autre à 25°C (moins favorable pour la conservation).

Les signaux ultrasonores indiquent une pénétration du solvant plus difficile pour la poudre conservée à 25°C durant 1an, et donc une modification de structure suite au vieillissement de celle-ci. Les conditions de stockage de la poudre ont une influence considérable sur son vieillissement, et conditionnent de façon majeure son aptitude à se réhydrater. (cf Annexe 2)

Des résultats semblables ont été obtenus sur les poudres granulées, comme le montre la Figure 69.

Le classement est similaire entre les poudres. L'intensité de l'extinction est néanmoins moins importante, et les temps de relaxation plus courts. Ces différences peuvent s'expliquer par la structuration différente de la particule facilitant le mouillage. De plus il a été observé que la première mesure granulométrique (après seulement 3 min) montre une taille proche de celle des particules non granulées (de l'ordre de  $50\mu\text{m}$ ) alors que le  $Dv50$  initial était de l'ordre de  $250\mu\text{m}$ . Cela montre une séparation extrêmement rapide des particules constituant l'agglomérat. L'explication des différences serait donc une séparation laissant apparaître des fissures/fractures au sein des particules, facilitant un départ rapide de l'air occlus. Les bulles remontant rapidement à la surface, une grande partie d'entre elles n'aurait pas eu le temps d'être détectée par la sonde, d'où une atténuation moindre du signal.

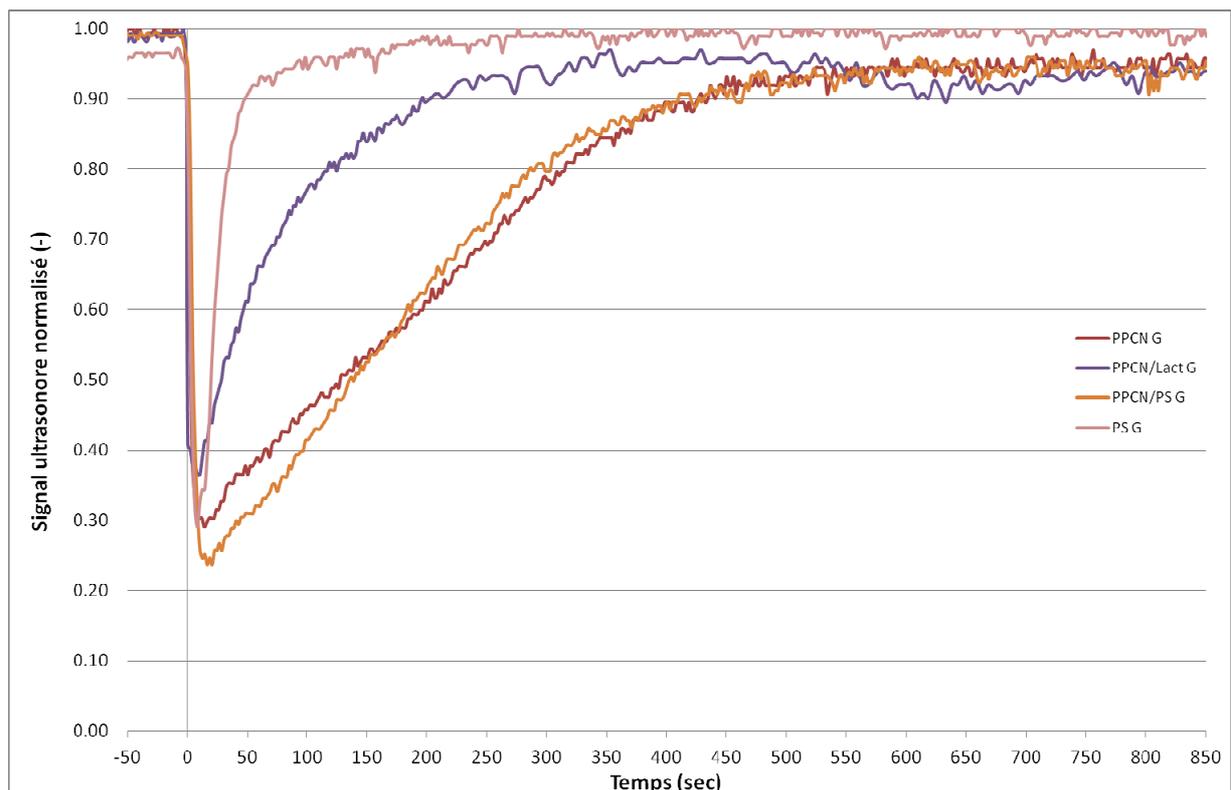


Figure 69 : Evolution de l'amplitude ultrasonore pour les différentes poudres granulées.

Mesure en béccher, 0,2% (p/p), 30°C.

La Figure 70 rassemble les résultats de temps de relaxation et de réhydratation totale obtenus pour les différentes poudres. L'analyse de ce graphe, montre qu'il existe une corrélation étroite entre le temps de relaxation obtenu par la méthode ultrasonore et le temps de réhydratation total obtenu en cuve par le suivi de la réduction de taille.

On note encore une fois que le temps total de réhydratation est beaucoup plus important que le temps de relaxation du signal ultrasonore. Les différences de valeurs entre ces temps caractéristiques s'expliquent par le fait que le temps de relaxation ultrasonore n'intègre pas l'ensemble des étapes de la réhydratation.

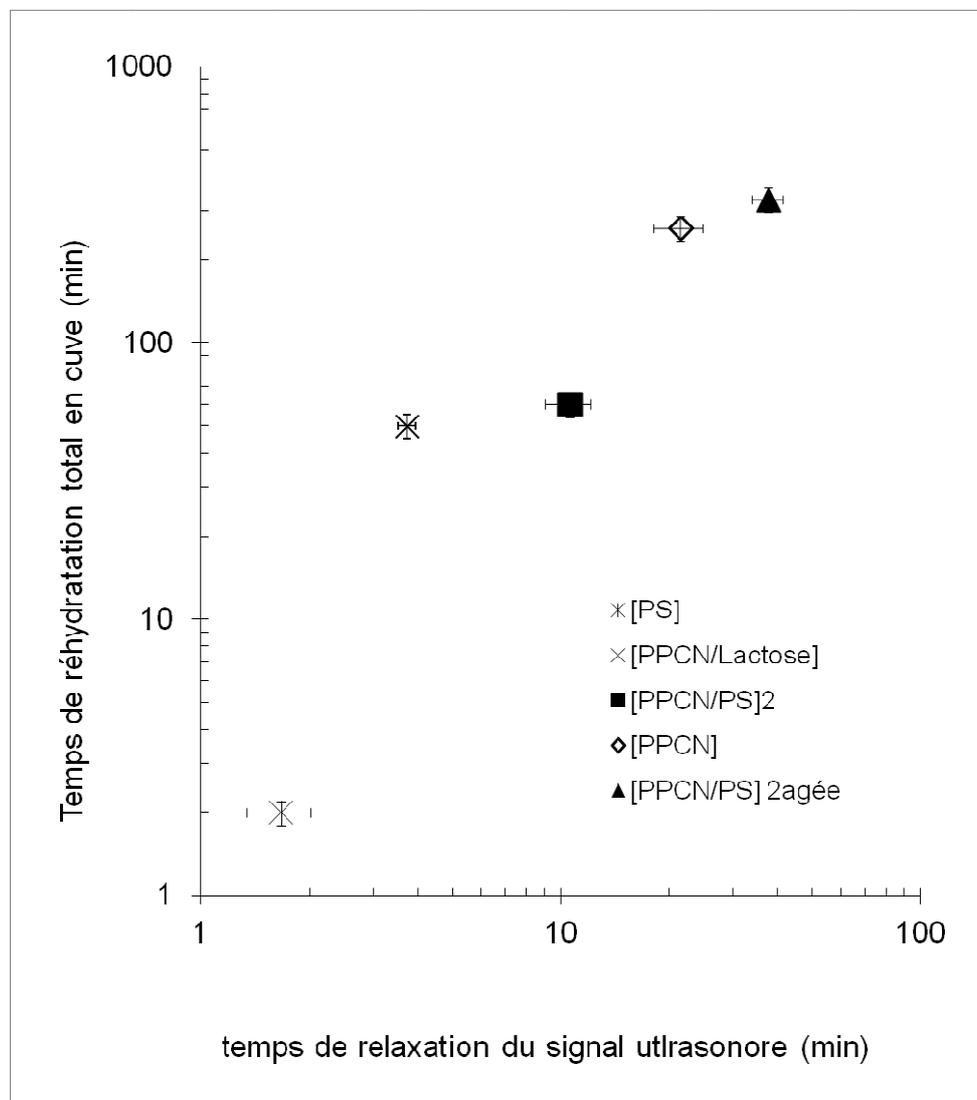


Figure 70 : Représentation graphique du temps de relaxation et du temps de dissolution pour les différentes poudres non granulées.

La méthode ultrasonore permet une détermination facile et rapide de l'aptitude d'une poudre à se dissoudre et permet pour une structure donnée (granulée ou non) un classement des poudres en fonction de leur comportement. C'est un outil précieux pour évaluer l'impact des conditions de séchage sur l'aptitude d'une poudre de composition donnée à se réhydrater. C'est également un dispositif intéressant pour suivre rapidement l'effet du stockage sur la poudre et son vieillissement.

## **5. Evolution du système ultrasonore : vers un capteur en ligne**

La sonde ultrasonore développée est destinée à être utilisée au sein d'une cuve agitée à l'échelle de la paillasse. Certains matériaux la constituant ne sont pas compatibles avec les utilisations alimentaires et limite son application industrielle. En effet, elle est constituée de deux transducteurs recouverts de résine au contact de l'échantillon. L'assemblage est effectué sur deux pièces en laiton vissées sur un support où vient se positionner la tige de maintien. L'étanchéité des fils est assurée par du silicone. De plus, l'agencement des différents éléments rendent le nettoyage délicat (interstices, rugosités...).

Il a donc été décidé de faire évoluer le système vers un dispositif entièrement fabriqué en acier inoxydable, dont les transducteurs seraient disposés à l'extérieur, hors de tout contact avec l'échantillon. Pour ce faire, le signal serait transmis par l'intermédiaire de cylindres (également en acier inoxydable).

La Figure 71 montre le schéma de principe du nouveau dispositif. L'incertitude sur son fonctionnement et sa capacité d'analyse réside au niveau des soudures entre les cylindres et la cuve, risquant de perturber le signal ultrasonore émis et reçu.

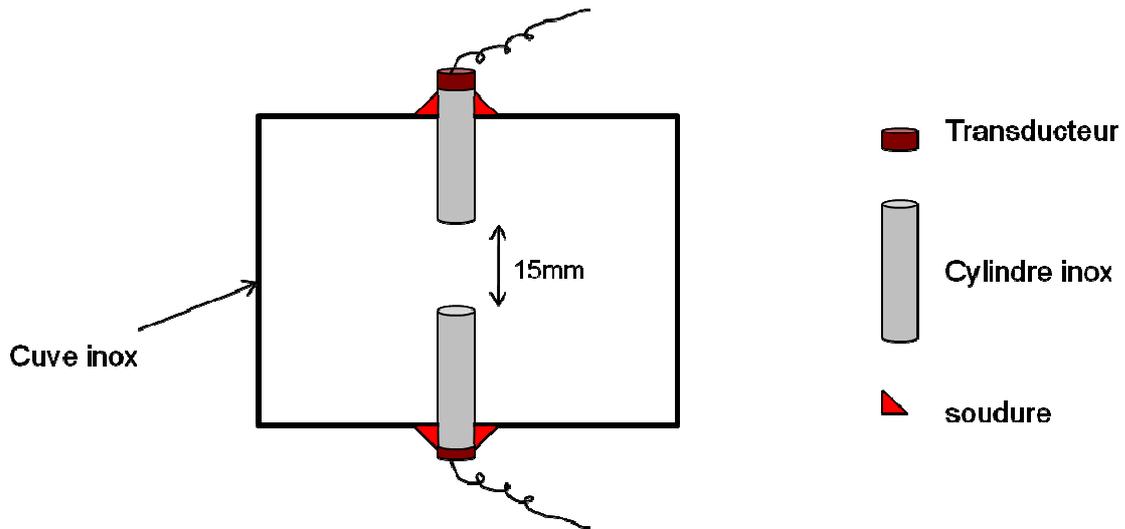


Figure 71 : Schéma de principe de l'évolution du dispositif ultrasonore.

La réalisation a été effectuée tout en miniaturisant le dispositif, la Figure 72 montre sa conception.

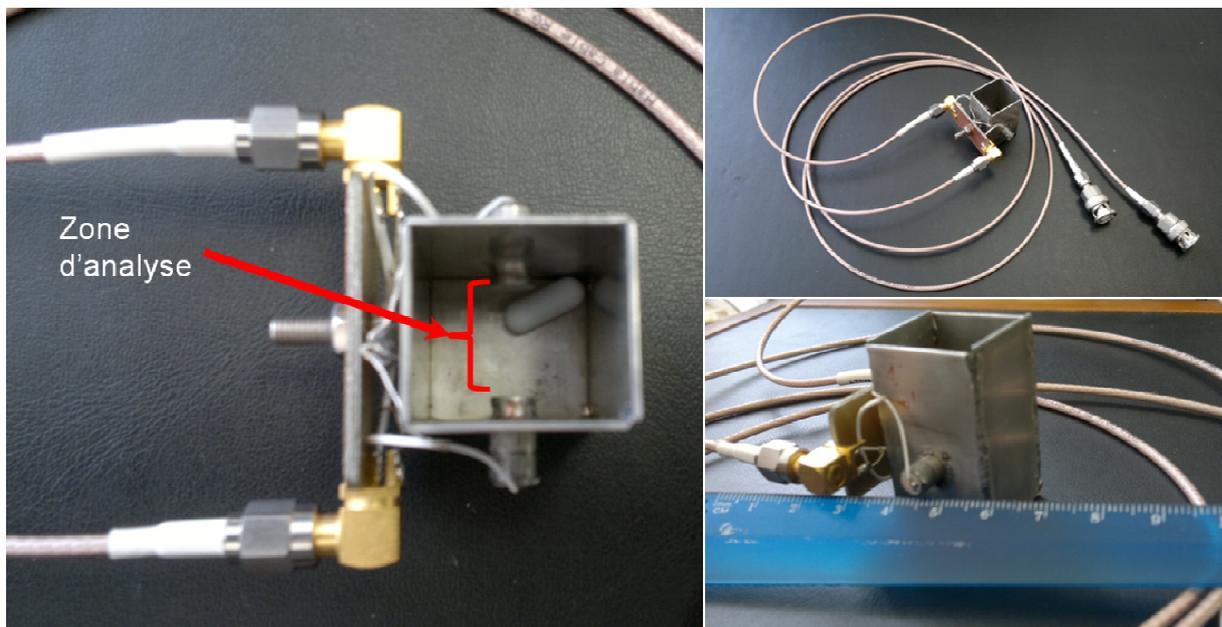


Figure 72 : Cuve ultrasonore réalisée, conception en acier inoxydable et transducteurs externes.

Des tests effectués sur le nouveau dispositif (Figure 73) montrent une bonne concordance entre les deux signaux. La valeur asymptotique de relaxation du signal ultrasonore est atteinte pour des temps similaires, l'atténuation moindre est la conséquence d'une concentration moindre de poudre entre les deux capteurs et d'une géométrie différente. Néanmoins, cette évolution montre son aptitude à suivre le signal ultrasonore et la libération d'air à travers un système entièrement inox.

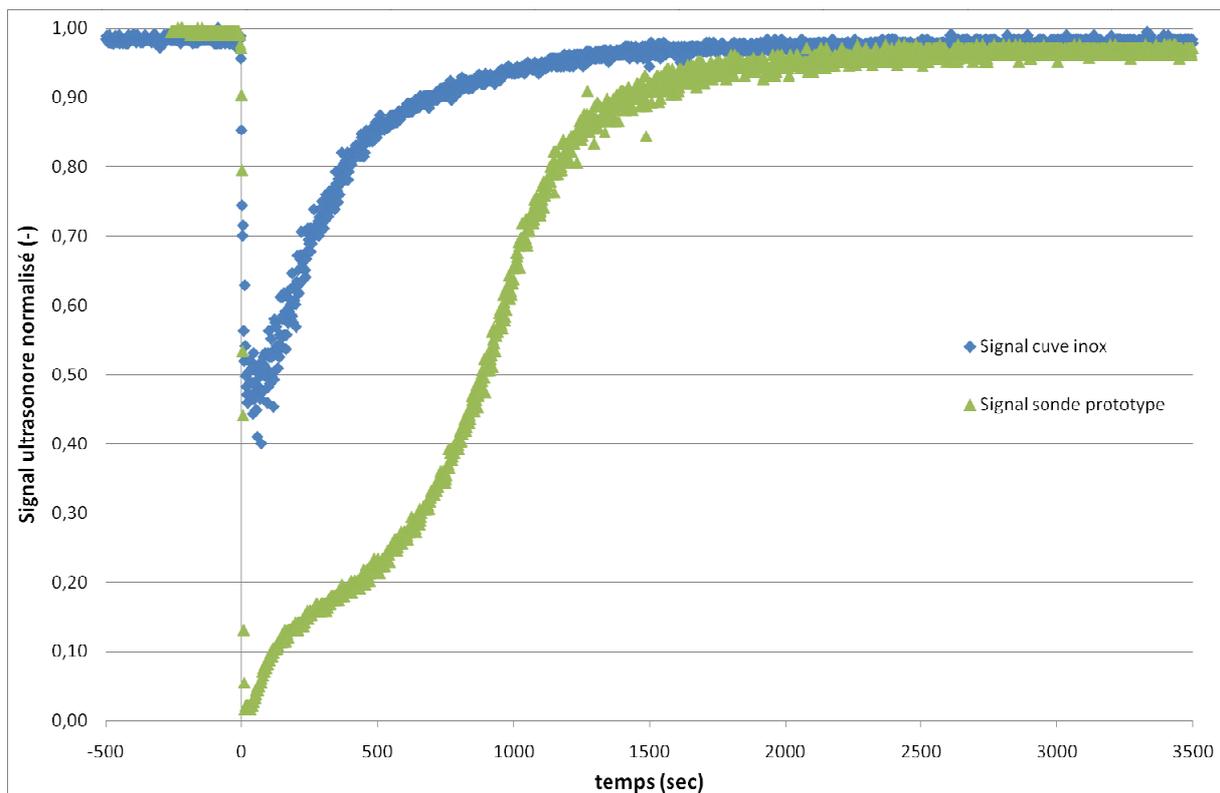


Figure 73 : Test ultrasonore comparatif entre la sonde et le dispositif inox

Ce montage a permis de valider la possibilité de suivre l'évolution d'un signal ultrasonore à travers un cylindre en acier inoxydable et de s'assurer que la présence d'une soudure sur ce même cylindre n'induisait pas suffisamment de perturbation pouvant empêcher une mesure. Nous n'avons pas été plus loin pour l'instant dans le développement d'un dispositif industriel.

## C. Calorimétrie et processus de dissolution

### 1. Enthalpie de réhydratation des poudres laitières

L'enthalpie de réhydratation a été mesurée pour les différentes poudres granulées.

Les mesures ont été effectuées sur les poudres à  $a_w$  contrôlée. Marabi et al (2007) ont montré que l'activité de l'eau ( $a_w$ ) influait l'enthalpie de réhydratation, ce qui a été observé sur nos poudres, comme le montre la Figure 74 et la Figure 75 : l'enthalpie de réhydratation augmente linéairement avec l' $a_w$ , quelle que soit la poudre analysée. Cette augmentation s'expliquerait par la réduction du nombre de sites disponibles pour créer des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau (Marabi et al., 2007).

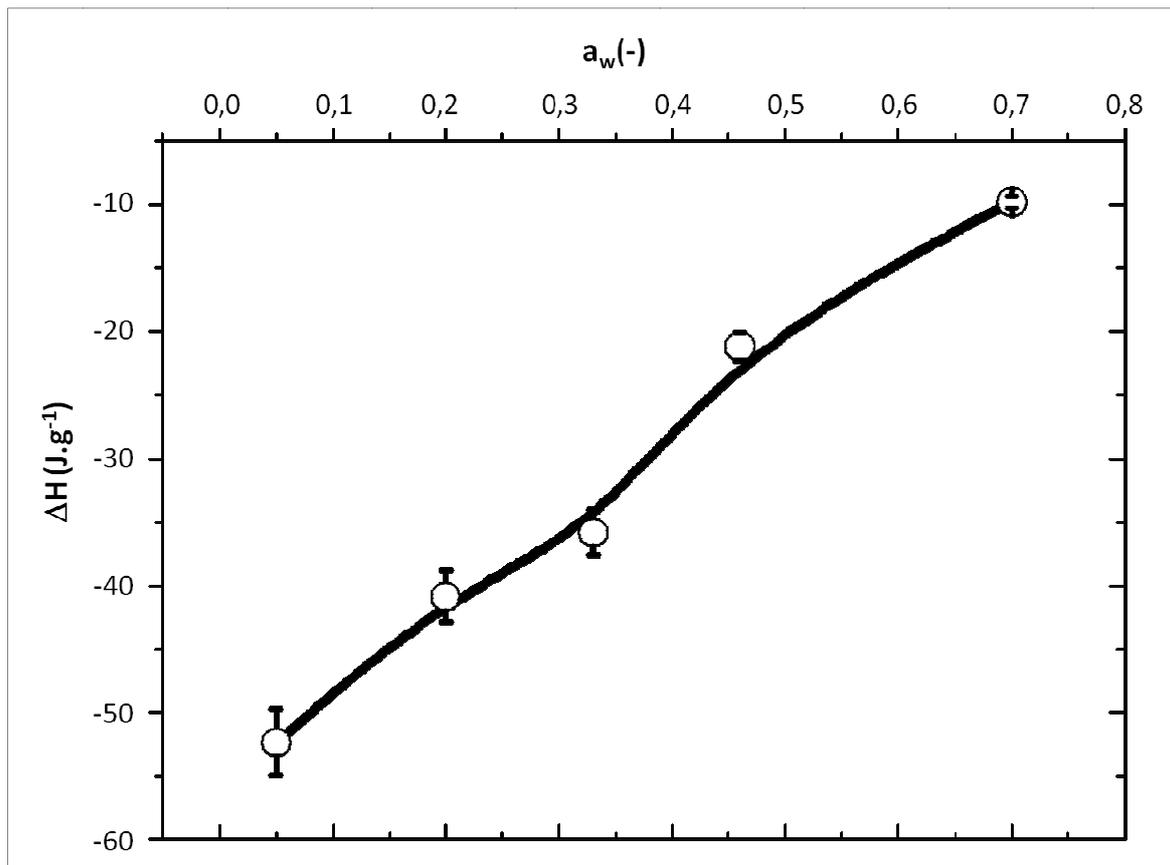


Figure 74 : Evolution de l'enthalpie en fonction de l' $a_w$  pour une poudre de PPCN NG.

Dispersion à 2% (p/v), à 30°C.

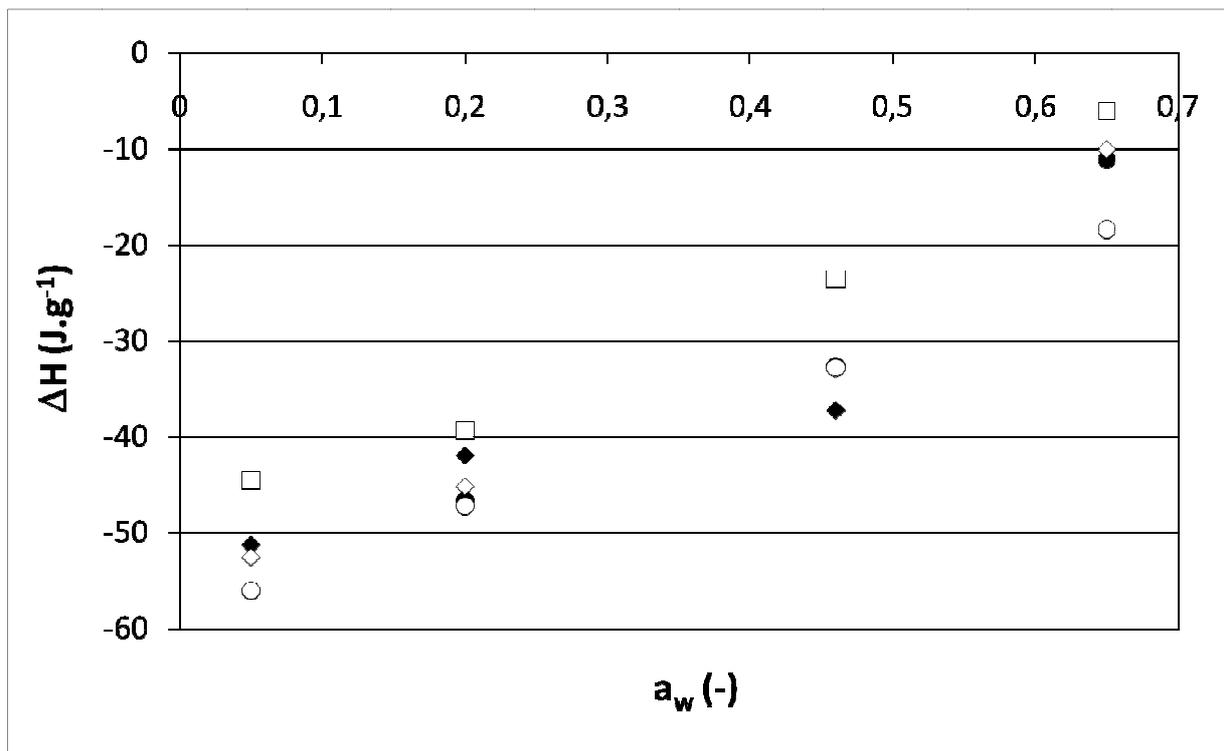


Figure 75 : Evolution de l'enthalpie de dissolution des poudres laitières en fonction de l'activité de l'eau.

Dispersion à 2% (p/v), 30°C : ● : PPCN ; ◆ : [PPCN/PS] (90/10) ; ◇ : [PPCN/PS] (80/20) ; □ : [PPCN/Lactose] ; ○ : PS

L'enthalpie a été mesurée pour les différentes poudres. Les analyses calorimétriques ont été effectuées à différents temps de réhydratation sous agitation, sur trois des poudres (PPCN, PPCN/PS 80/20 et PPCN/Lactose), avec la mesure du Dv50 et de la fraction de poudre réhydratée.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 15. Les temps de réhydratation montrent que la dissolution de poudres dans le calorimètre, sous les conditions d'agitation faibles, est loin d'être rapide (plus de 3h sont nécessaires). Les conditions de dissolution au sein du calorimètre sont limitantes contrairement à celles observées dans des cuves agitées à des échelles supérieures.

	temps de réhydratation (min)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	Dv50 ( $\mu\text{m}$ )	fraction dissoute (% v/v)
PPCN	840	-70	0,13	100
[PPCN/PS] (80/20)	480	-72	0,16	77
	840	-91	0,13	100
[PPCN/Lactose]	120	-42	0,16	82
	480	-50	0,14	100

Tableau 15 : Enthalpie de réhydratation, Dv50 et fraction de poudre dissoute à différents temps.

Dispersion de poudre à 2% (p/v) à 40°C et 32 tr.min<sup>-1</sup>.

Les temps de réhydratation obtenus en cuve agitée (Tableau 9) montrent la différence et l'importance de l'agitation par rapport aux valeurs observées dans la cuve du calorimètre. Les paramètres expérimentaux (vitesses d'agitation, température, concentration solide/liquide) ainsi qu'hydrodynamiques (vitesse d'agitation, géométrie de l'agitateur, forme de la cuve) sont très différents.

Néanmoins, les temps de réhydratation obtenus, que se soit en cuve agitée ou dans les cellules du calorimètre, sont cohérents. Selon la composition de la poudre, les réhydratations sont plus ou moins rapides.

Le Tableau 15 montre que la mesure enthalpique doit s'affranchir d'une dissolution complète pour ne pas fausser les résultats. Les valeurs d'enthalpie mesurées pour les mélanges sont moins importantes (en valeurs absolue) lorsque la dissolution est incomplète.

Les diverses valeurs d'enthalpie de dissolution totale mesurées sont reportées sur la Figure 76. Les résultats, comparés au temps de réhydratation de chaque poudre, montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre le caractère exothermique de l'enthalpie de dissolution et la capacité de la poudre à se dissoudre, comme l'avait avancé Marabi et al (2008). Le mélange [PPCN/Lactose] présente une enthalpie de dissolution moins exothermique que les mélanges [PPCN/PS] et se réhydrate pourtant plus vite. A contrario, les poudres de PS ont une dissolution plus rapide que les PPCN et ont une enthalpie de dissolution plus exothermique.

Cela montre que la mesure de l'enthalpie de dissolution ne peut pas conduire à un classement de la faculté d'une poudre à se réhydrater plus ou moins vite.

Le changement enthalpique total peut être vu comme une somme de changements enthalpiques simultanés au sein d'une même particule, et notamment :

- Les ruptures de liaisons soluté-soluté (endothermique), cela concerne en particulier les états cristallins de la matière,
- Les ruptures de liaisons solvant-solvant (endothermique), en particulier, les liaisons hydrogène,
- Les créations de liaisons entre solvant et soluté (exothermique) au cours de la solvataion.

Ainsi, selon les solutés (composition) et les solvants, ces trois changements peuvent avoir une importance plus ou moins grande, et donc changer de façon considérable l'enthalpie totale de dissolution. L'enthalpie totale est indépendante des capacités d'une poudre à se dissoudre et dépend uniquement des attractions rompues ou créées entre les composés.

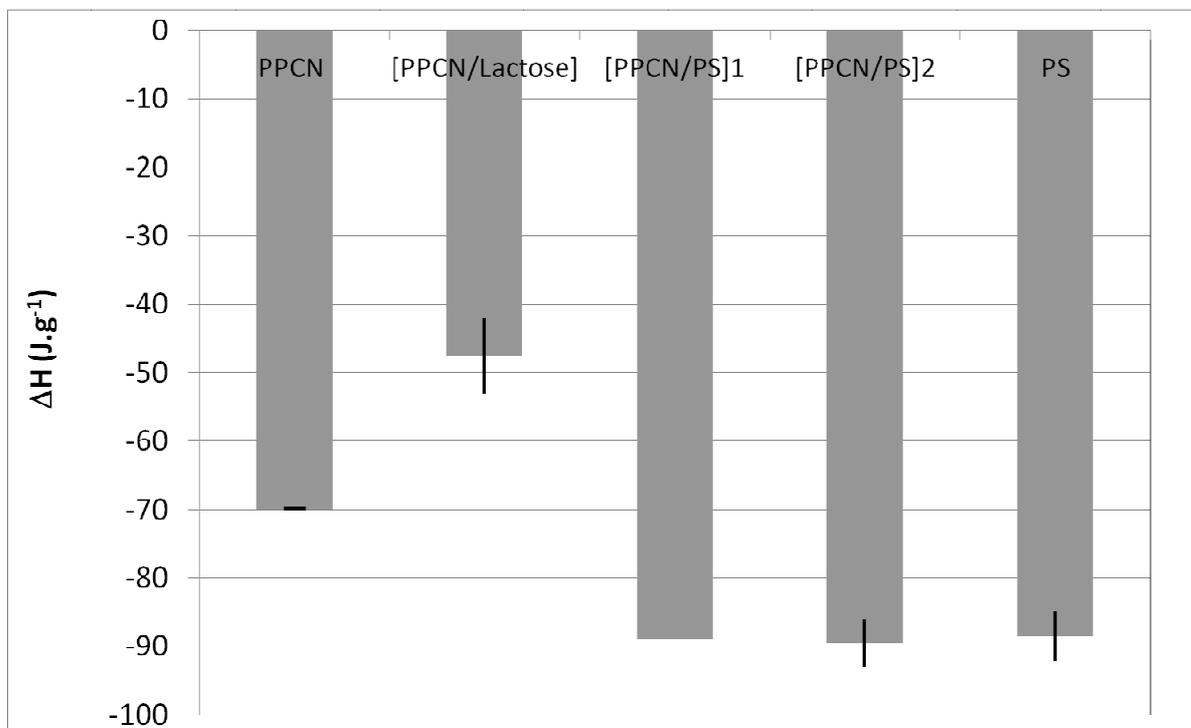


Figure 76 : Enthalpie de dissolution mesurée pour les différentes poudres granulées.

Aw=0,05, agitation 32 tr.min<sup>-1</sup>, 2% (p/v) de poudre à 40°C

Pour confirmer que la classification de l'habilité d'une poudre à la dissolution par la mesure de l'enthalpie totale n'est pas réalisable, une série d'expériences ont été réalisées avec du saccharose et du lactose pur, ne contenant donc qu'un seul ingrédient, mais dans deux états différents : amorphe et cristallin.

## **2. Influence de l'état cristallin ou amorphe**

L'enthalpie de dissolution a été mesurée pour le lactose et le saccharose à l'état cristallin et amorphe. Les résultats sont présentés dans la Figure 77.

Les résultats montrent clairement que la dissolution de composés cristallins est endothermique et la dissolution de composés amorphe est exothermique. Cette différence peut s'expliquer par la nécessité de rompre les liaisons du réseau cristallin tandis que le composé amorphe ne demande que le mélange du soluté et du solvant (rupture des liaisons entre molécules du solvant et création des liaisons entre soluté et solvant).

De plus, le saccharose et le lactose cristallin présente une enthalpie de dissolution endothermique, or ces composés se dissolvent plus rapidement que les poudres laitières, ce qui confirme l'impossibilité de classer la faculté d'une poudre à se dissoudre par la simple valeur enthalpique.

Dans l'article de Marabi et al. (2010), les phénomènes observés avec la poudre de chocolat (classement de la dissolution concordant avec l'enthalpie) peuvent s'expliquer par l'état amorphe des composés, et donc l'enthalpie de dissolution dépend principalement de l'interaction soluté-solvant (variation de la valeur exothermique).

Ainsi, lorsque les composés sont modifiés, l'affinité du composé avec le solvant est modifiée, ainsi que l'enthalpie de dissolution, qui ne dépend dans ce cas de composés amorphes que de l'intensité du caractère exothermique de la création de liaison entre le soluté et le solvant. Dans ce cas, le classement entre l'enthalpie et l'aptitude à la dissolution est faisable, mais cette loi n'est pas généralisable à l'ensemble des composés.

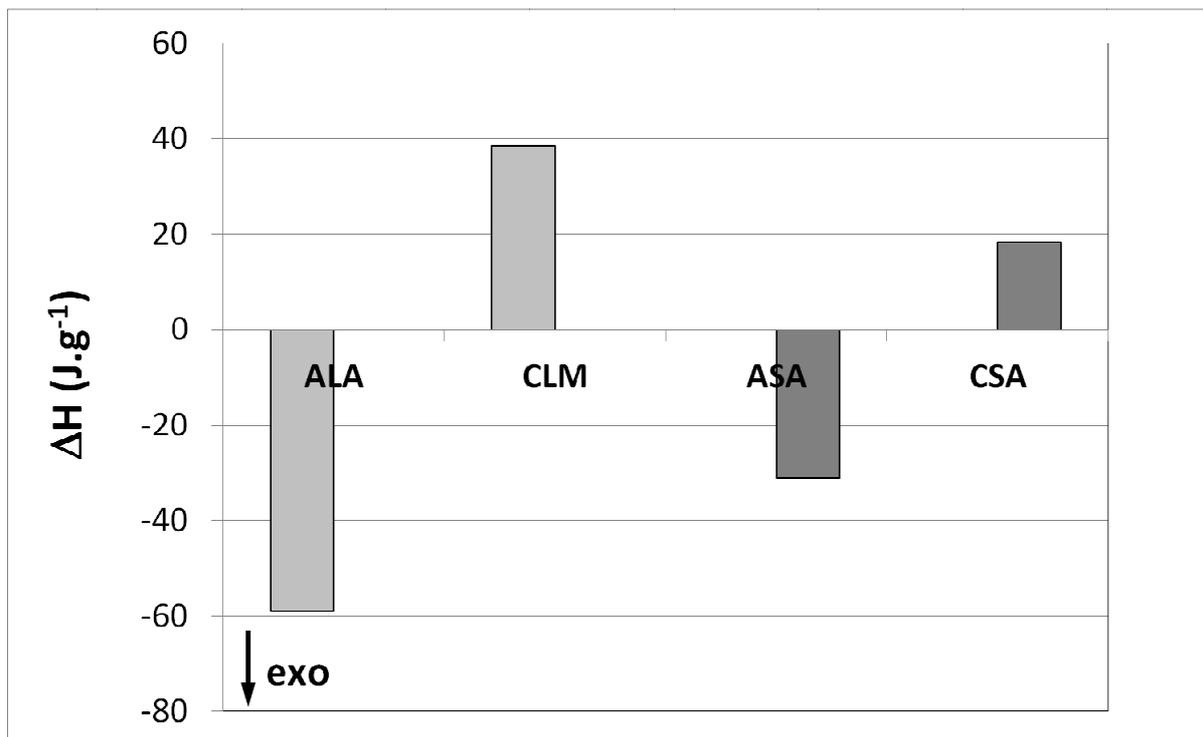


Figure 77 : Enthalpie de dissolution du lactose et du saccharose à l'état amorphe et cristallin.

ALA : Lactose amorphe anhydre, CLM : lactose cristallin monohydrate,

ASA : saccharose amorphe anhydre, CSA : Saccharose cristallin, anhydre

Il faut également garder à l'esprit qu'avec le temps, les structures évoluent naturellement vers l'état le plus stable, à une vitesse dépendant des conditions environnementales. Et donc les composés amorphes subissent une relaxation structurelle conduisant à un état métastable.

### 3. Influence du vieillissement

Pour étudier l'effet du vieillissement sur la dissolution, différents échantillons de saccharose amorphe ont été vieillis à 30°C (c'est à dire, la température de transition vitreuse moins 15°C) pour des temps allant de 1h à 120h. Les activités de l'eau ont également été contrôlées pour avoir des valeurs enthalpiques comparables.

Comme décrit précédemment, l'enthalpie de dissolution a été mesurée par calorimétrie isotherme et la perte enthalpique par DSC. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 16. Elles montrent que l'augmentation du temps de vieillissement entraîne une diminution de l'enthalpie de dissolution, ce qui sous-entend que la mesure enthalpique peut être un indicateur de l'état de relaxation structurelle du composé.

durée du vieillissement (h)	0	1	12	24	48	120
$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	-31	-30	-28	-26	-23	-18
relaxation enthalpique (J.g <sup>-1</sup> )	2,6	5,6	-	-	6,4	7,3

Tableau 16 : Enthalpie de dissolution et perte enthalpique du saccharose amorphe pour différents temps de vieillissement.

En plus des mesures enthalpiques, un suivi cinétique de la réhydratation a été effectué par mesure de la quantité de composé dissoute. Les valeurs sont regroupées dans la Figure 78. Toutes les dissolutions sont achevées après 400 secondes. Les courbes de dissolution montrent un ralentissement des cinétiques avec le vieillissement, suggérant une relaxation de l'état amorphe plus poussée et une réhydratation plus difficile.

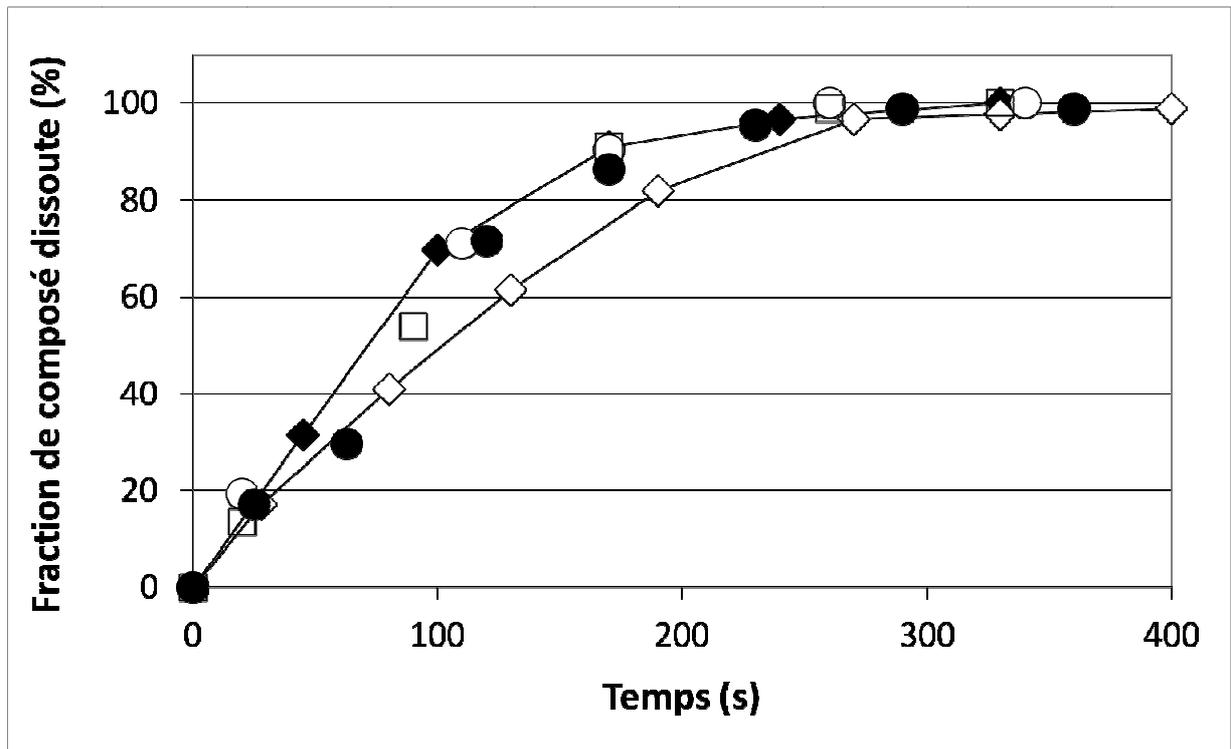


Figure 78 : Cinétique de dissolution du saccharose amorphe en fonction de la durée du vieillissement.

Dispersion à 10% (p/v), 30°C pendant : ◆ : 1h ; ○ : 12h ; □ : 24h ; ● : 48h ; ◇ : 120h

Ces résultats montrent que le vieillissement de l'état amorphe entraîne une diminution de l'aptitude d'une poudre à se réhydrater, par relaxation de la structure du composé, correspondant à une réorganisation localisée de la matière et à une diminution de l'enthalpie de dissolution.

Il a été montré qu'un échantillon de saccharose ayant subi un 2<sup>ème</sup> traitement thermique sous sa température de transition vitreuse subit des modifications structurales de relaxation, avec comme conséquences des modifications thermodynamiques comme le pic endothermique, l'enthalpie de réhydratation, ou l'enthalpie de dissolution.

Le suivi de l'enthalpie de dissolution, en relation avec les conditions de vieillissement, peut être un outil intéressant pour suivre les changements au sein des poudres amorphes.

#### 4. Conclusion sur les suivis calorimétriques

La réhydratation des poudres laitières est très influencée par la composition, et notamment la présence de composés amorphes. L'étude montre que l'enthalpie de réhydratation ne dépend pas uniquement de la composition chimique mais également de l'interaction entre les différents composés. La technique calorimétrique n'est pas suffisante à elle seule pour prédire le comportement des poudres laitières vis à vis de la réhydratation. Le postulat de Marabi et al. (2007), indiquant que, plus la dissolution d'une poudre est exothermique, plus la dissolution sera facile, doit être considéré avec précaution, et ne s'applique que dans certains cas, le champ d'action de cette loi devant être mieux défini.

Le classement et/ou la comparaison de composés par mesure de l'enthalpie de dissolution doit s'effectuer avec une connaissance préalable de l'état de leur structure, en fonction des conditions de fabrication et de stockage qui peuvent impacter la structure initiale.

De plus, l'enthalpie de dissolution peut être influencée par l'activité de l'eau dans la poudre, paramètre à contrôler, pouvant modifier la structure des particules. Selon l'état de la poudre et les conditions de vieillissement, un phénomène de relaxation de la structure peut se produire au sein de la particule, notamment en ce qui concerne les poudres laitières.

L'enthalpie de relaxation, consécutive au vieillissement, a été observée par DSC, montrant qu'il est possible de suivre un changement de propriété thermodynamique des structures amorphes au cours du temps par mesure de l'enthalpie de dissolution et ainsi avoir une idée de l'influence du phénomène de relaxation de structure sur les cinétiques de dissolution. Bien évidemment, cette relaxation entraîne généralement un ralentissement de la cinétique de dissolution.

Ces résultats permettent de mieux comprendre comment effectuer une mesure d'enthalpie de dissolution et comment les résultats peuvent être exploités pour prédire l'aptitude d'une poudre à se réhydrater.

## **D. Modélisation des cinétiques de dissolution**

Suite à l'observation des cinétiques de réduction en taille des poudres laitières, nous avons cherché à aller plus loin dans la compréhension des phénomènes afin de permettre une meilleure prévision des temps nécessaires à la réhydratation d'une poudre donnée. La réduction en taille d'une particule dans un solvant est gouvernée principalement par les transferts de matières entre le solide et le liquide. Une des modélisations simples du coefficient transfert de matière est le modèle d'Hixon et al. Il permet de l'évaluer dans un système donné et de mesurer son évolution lors d'une modification d'un des paramètres du système, en l'occurrence dans cette étude, la vitesse d'agitation. Le suivi de l'évolution du coefficient de transfert de matière met rapidement en évidence l'influence positive ou négative d'une modification dans les paramètres opératoires. Ainsi, pour un modèle établi, quelques points de mesure peuvent suffire à anticiper une cinétique de dissolution.

### **1. Application des modèles de dissolutions simples : modèle d'Hixon et al.**

Le modèle d'Hixon et al. (1941), utilisé par André et al. (2012), permet une très bonne modélisation de la dissolution de poudres minérales sous agitation. Il fut appliqué à la réhydratation des poudres laitières. Il présente l'avantage d'être simple et rapide à mettre en œuvre pour une utilisation courante.

L'Équation 11 a été appliquée aux paramètres disponibles concernant les poudres, à savoir la concentration massique, le volume de dispersion, l'aire totale de l'interface solide/liquide entre les particules et le solvant, la masse de particules et poudre dissoute.

L'application du modèle d'Hixon et al. nous donne l'équation suivante :

$$k_L \cdot A \cdot (C_S - C) = V_L \frac{dC}{dt}$$

Équation 23

Avec :

$k_L$  : étant le coefficient de transfert de matière ( $m \cdot s^{-1}$ ).

$A$  : la surface d'échange entre le solide et le liquide au temps  $t$  ( $m^2$ )

$C$  : la concentration dissoute au temps  $t$  ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$C_s$  : la concentration de saturation du composé dans le solvant ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$V_L$  : volume de liquide ( $m^3$ )

Et on obtient :

$$\Delta C = \Delta t \times \frac{k_L \cdot A}{V_L} \times (C_S - C)$$

Équation 24

De plus, on peut lier la masse et la concentration par :

$$W = W_0 - V_L \cdot C$$

Équation 25

Avec  $W_0$  et  $W$  la masse totale de solide initiale et à  $t$  (kg),  $V_L$  volume de liquide ( $m^3$ ) et  $C$  la concentration de solide dissout au temps  $t$  ( $kg \cdot m^{-3}$ )

Ensuite l'analyse de la réduction en taille s'effectue par mesure du diamètre moyen des particules, le modèle utilisant la surface d'échange et les masses, les équations suivantes permettent de faire le lien entre ces paramètres :

$$\frac{d}{d_0} = \left( \frac{W}{W_0} \right)^{1/3}$$

Équation 26

$$A = A_0 \cdot \left( \frac{W}{W_0} \right)^{2/3} \quad \text{avec } \rho \text{ supposé constant}$$

Équation 27

Avec

$A_0$  et  $A$ , la surface d'échange initiale et à  $t$  entre le solide et le liquide ( $m^2$ )

$W_0$  et  $W$  la masse totale de solide initiale et à  $t$  (kg)

La modélisation s'effectue pas à pas (les valeurs sont calculées avec un pas de temps de 5 secondes). Initialement, la concentration de poudre dissoute est nulle, la masse de particules en suspension est donc de 0.28kg, et la valeur de  $A_0$  considérée est la surface d'échange totale de l'ensemble des particules insérées. Connaissant la masse volumique de la poudre, la masse insérée et le  $Dv50$ , l'Équation 27 permet de calculer l'aire totale initiale.

Un coefficient de transfert de matière initial est fixé et sera réévalué mathématiquement avec les données expérimentales. Les différentes valeurs numériques du modèle sont calculées pas à pas, tous les  $\Delta t$ .

Les valeurs expérimentales sont relevées et modélisées par une courbe polynomiale, l'équation obtenue permet d'obtenir les points intermédiaires avec le même pas de temps ( $\Delta t$ ).

L'application de la méthode des moindres carrés aux différentes valeurs permet un ajustement du coefficient de transfert de matière pour faire correspondre au mieux la

modélisation aux résultats expérimentaux. Ces derniers ont été obtenus sur une poudre de PPCN non granulée, issu d'un précédent programme d'étude et notée « PPCN NG âgée ». Les résultats sont présentés dans la Figure 79. Le  $Dv_{50}$  expérimental et par modélisation est donné en fonction du temps.

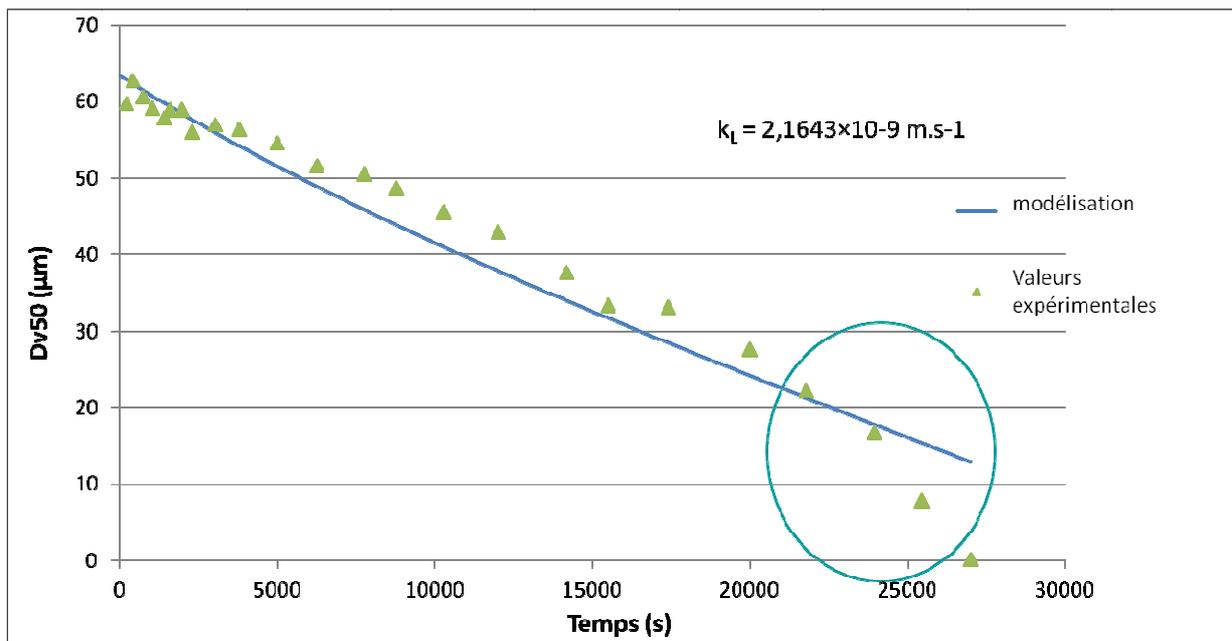


Figure 79 : Représentation graphique du modèle d'Hixon et al.

PPCN NG âgée, agitateur A, 500  $\text{tr.min}^{-1}$ , 30°C.

Les résultats obtenus à différentes vitesses d'agitation montrent deux grandes différences entre la modélisation et l'expérimentation (seul le résultat à 500  $\text{tr.min}^{-1}$  a été représenté sur la Figure 79). Tout d'abord, au milieu de la réduction en taille, un écart se produit entre les deux valeurs, puis à la fin du suivi de la cinétique, la brusque rupture de pente n'est pas suivie par la modélisation.

Ces observations mènent à deux conclusions : la réduction en taille ne suit pas une simple dissolution des couches externes des particules (écart au milieu de la réhydratation) et la rupture finale est la conséquence d'un deuxième mécanisme n'intervenant qu'à la fin de la réduction en taille. Deux hypothèses en résultent, cohérentes avec les résultats obtenus sur les diverses poudres : la dissolution s'effectue également par échange avec l'intérieur de la

particule, et l'accélération finale de la fragmentation est le résultat d'un effondrement rapide de la structure des particules.

Le coefficient de transfert de matière ( $k_L$ ) présente une valeur faible ( $10^{-9} \text{m.s}^{-1}$ ), peu usuelle comparée aux valeurs généralement observées pour les dissolutions minérales comme celle de particules de soude, qui présentent des valeurs de  $k_L$  de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6} \text{m.s}^{-1}$  (André et al., 2012). La différence de  $k_L$  traduit numériquement la complexité de la matière à dissoudre et reflète les temps de réduction en taille considérablement longs.

Ce modèle s'applique pour des matières condensées dont la masse volumique est constante au cours du temps. Or l'observation des particules au granulomorphomètre a montré qu'il se produisait un transfert de matière du cœur des particules vers le milieu extérieur, ajouté à la dissolution de la périphérie. Cette observation peut expliquer les différences entre les deux courbes de réduction en taille, théorique et expérimentale.

## **2. Enrichissement du modèle : hypothèse d'un départ de matière du cœur de la particule**

La dissolution de la particule peut s'effectuer par départ de matière de la couche externe, mais également par le départ de l'intérieur, par l'intermédiaire de porosité, fissure ou fracture au niveau de la particule. L'hypothèse est un départ de matière de l'intérieur de la particule sans diminution du diamètre : la particule se vide par ses pores, les couches externes et leur cohésion permettant la conservation de la forme générale et de la taille. Cette hypothèse s'appuie sur les observations effectuées au cours des diverses mesures granulomorphométriques et sur les travaux reportés dans la littérature.

Mimouni et al. (2010) a observé au microscope électronique à balayage des particules de poudres laitières après 80 min de réhydratation. Les images obtenues (Figure 80) montrent des structures vides, composées uniquement d'une paroi périphérique maintenant la forme sphérique des particules.

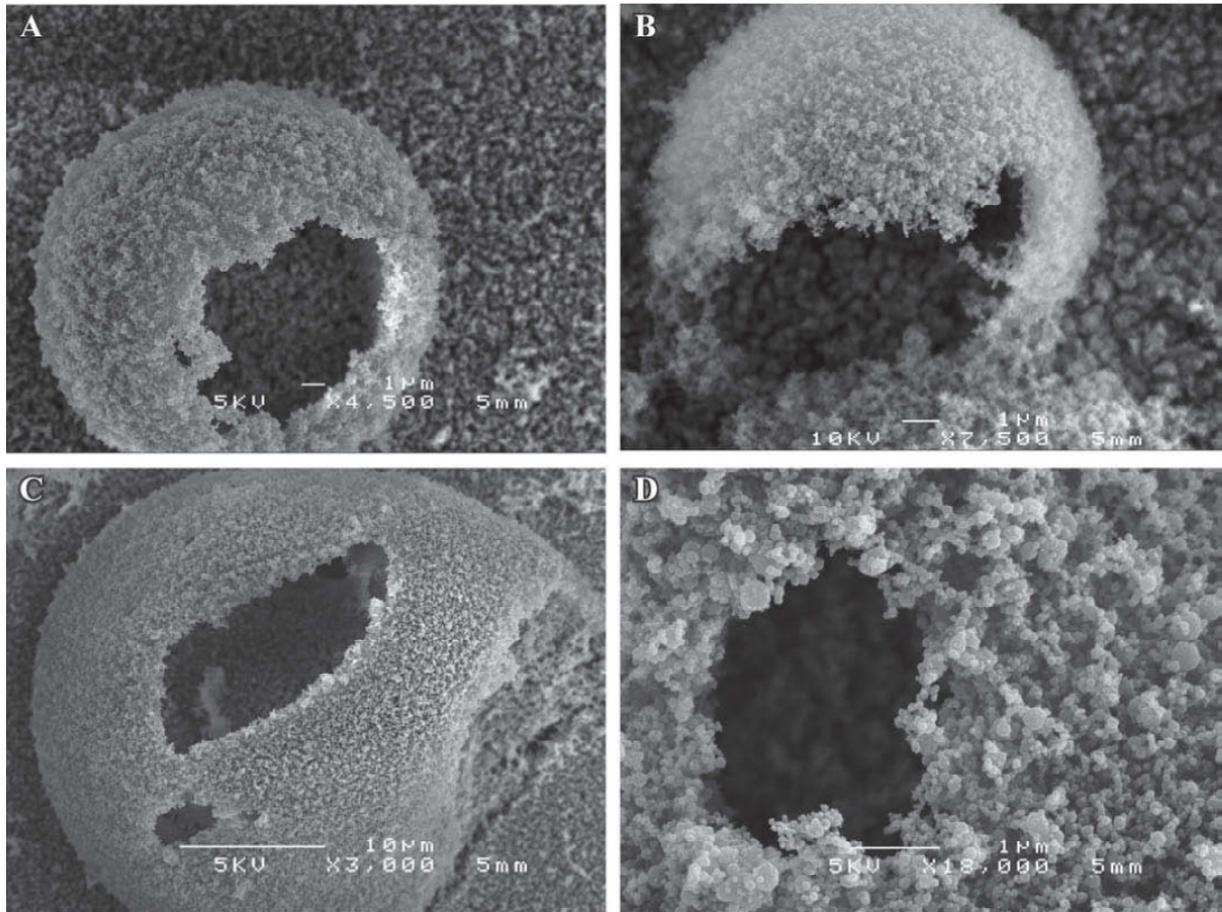


Figure 80 : Poudres de concentré de protéines laitières après 80 min de réhydratation, observées au MEB.

A : x4500, B : x7500, C : x3000, D : x18000 (Mimouni et al., 2010)

Une perte interne de matière avec conservation de la taille et donc du volume se traduit par une diminution de la masse volumique apparente de la particule.

Ce facteur a donc été introduit dans le modèle. Il intervient lors du calcul de la surface d'échange entre la particule et le liquide. L'approximation faite est que la surface d'échange se limite à la périphérie de la particule et ne concerne pas les zones d'échanges entre l'intérieur et l'extérieur de la particule. Le calcul de l'aire devient alors :

$$A = A_0 \cdot \left( \frac{W \times \rho_0}{W_0 \times \rho_p} \right)^{2/3}$$

Équation 28

Avec

$A_0$  et  $A$ , la surface d'échange initiale et à  $t$  entre le solide et le liquide ( $m^2$ )

$W_0$  et  $W$  la masse totale de solide initiale et à  $t$  (kg)

$\rho_0$  : masse volumique de la particule initiale ( $kg.m^{-3}$ )

$\rho_p$  : masse volumique de la particule à  $t$  ( $kg.m^{-3}$ )

La diminution de la masse volumique en fonction du temps a été ici modélisée par un terme de décroissance exponentielle (Equation 30), traduisant l'augmentation de la porosité au fil de la dissolution et l'accélération du départ de matière depuis l'intérieur de la particule :

$$\rho_p = \rho_0 \times e^{-\lambda.t} \quad \text{avec } \lambda \text{ une constante}$$

Équation 29

Les calculs sont ensuite effectués similairement. La masse volumique diminue de 1180 g/L à 996 g/L. Ces valeurs extrêmes correspondent respectivement à la masse volumique vraie de la poudre sèche et à la masse volumique de l'eau à 30°C, masse volumique minimale atteignable par les particules dans l'hypothèse qu'elles soient totalement vides. La constante exponentielle a été ajustée par la méthode des moindres carrés simultanément avec le  $k_L$ .

La Figure 81 présente l'évolution de la masse volumique hypothétique des particules au cours de la réduction en taille obtenue par ajustement du modèle.

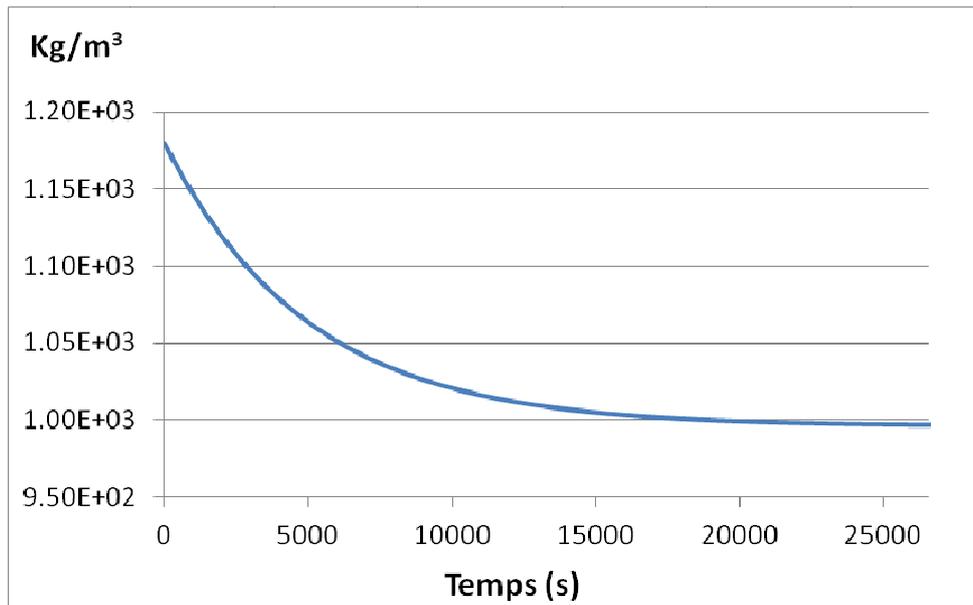


Figure 81 : Evolution de la masse volumique considérée.

La Figure 82 montre l'évolution de la modélisation lors de la considération d'une diminution de la masse volumique apparente de la particule (Figure 82 B) par rapport à la modélisation sans variation de masse volumique (Figure 82 A).

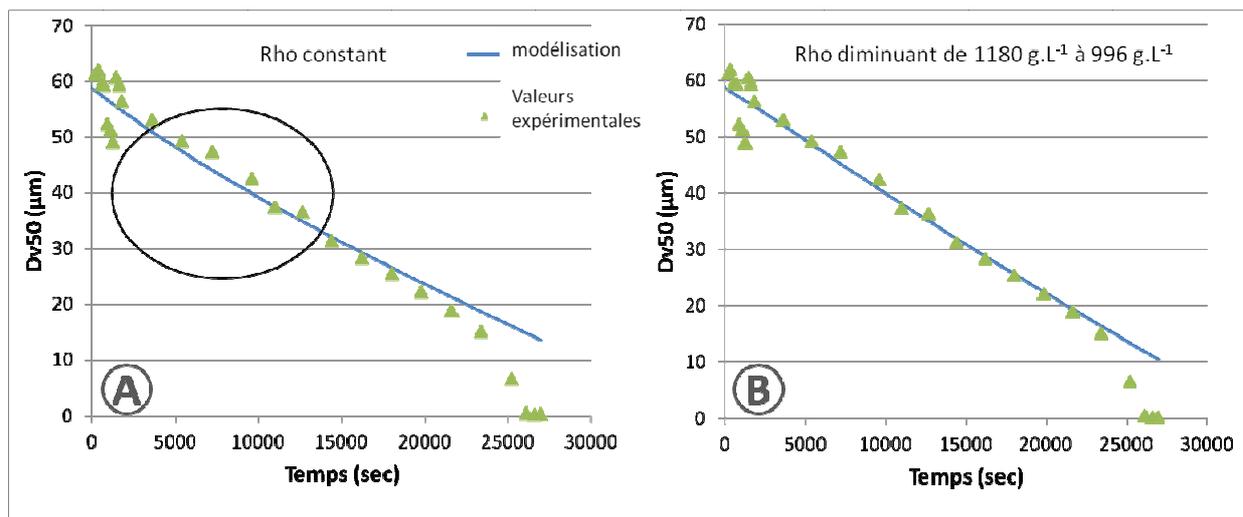


Figure 82 : Comparaison de la modélisation avec une masse volumique constante (A) et décroissante (B).

PPCN NG âgée, agitateur A, 500 tr.min<sup>-1</sup> 30°C

Le graphique montre une nette évolution de la modélisation lors de l’ajustement des paramètres. Il donne alors une bonne corrélation lors de la 2<sup>ème</sup> phase de la réhydratation (Figure 48, 2). Néanmoins, cette amélioration ne permet pas de suivre la brusque rupture dans la cinétique, n’existait pas pour les dissolutions de poudres minérales.

### 3. Enrichissement du modèle : hypothèse de fragmentation brusque

La brusque accélération de cinétique en fin de dissolution pourrait s’expliquer par un effondrement de la structure particulaire (fragmentation) conduisant à l’augmentation soudaine de la surface d’échange. L’analyse des mesures effectuées pour des dissolutions à différentes vitesses a permis d’extraire le  $Dv_{50}$  auquel survient le changement de comportement. Le Tableau 17 regroupe les résultats.

Vitesse d’agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	$Dv_{50}$ (µm) De rupture de pente	Degré de réduction de taille
400	38,5	0,39
500	25,6	0,60
600	22,9	0,63
700	17,3	0,72
800	15,5	0,74
900	19,2	0,70
1000	14,9	0,75

Tableau 17 : Mesure du  $Dv_{50}$  associé à la rupture de pente pour différentes vitesses.

PPCN NG âgée, agitateur A, 30°C

Mis à part pour des conditions extrêmes, la rupture de pente s'effectue pour une taille similaire, comprise entre 15µm et 20µm, soit 70% de réduction en taille par rapport au Dv50 initial.

Pour modéliser cette augmentation de la surface d'échange, un coefficient « B » est introduit dans l'équation du modèle, au moment de la rupture de pente, afin de traduire l'augmentation brusque de l'aire (A) et de rendre compte d'une possible fragmentation. L'équation devient alors :

$$\Delta C = \Delta t \times \frac{B \times k_L \cdot A}{V_L} \times (C_s - C)$$

Équation 30

Avec :

B : une constante

$k_L$  : étant le coefficient de transfert de matière ( $m \cdot s^{-1}$ ).

A : la surface d'échange entre le solide et le liquide au temps t ( $m^2$ )

C : la concentration dissoute au temps t ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$C_s$  : la concentration de saturation du composé dans le solvant ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$V_L$  : volume de liquide ( $m^3$ )

Ce coefficient est alors introduit pour les diverses dissolutions de PPCN et est optimisé par la méthode des moindres carrés, comme précédemment.

La Figure 83 montre l'évolution de la modélisation lors de la correction par un coefficient.

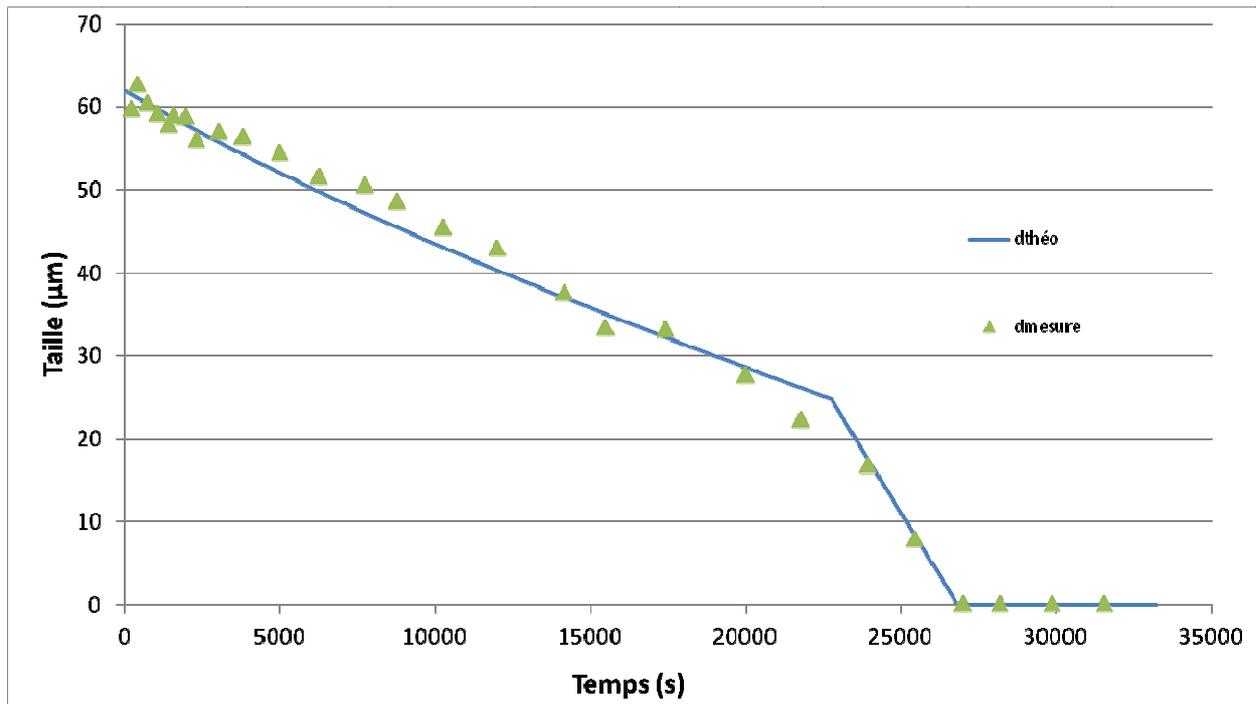


Figure 83 : Evolution de la modélisation lors de l'application d'un coefficient de fragmentation.

PPCN NG âgée, agitateur A, 500 tr.min<sup>-1</sup> 30°C

L'application d'un coefficient sur l'aire de la surface d'échange permet de suivre l'évolution de la cinétique.

Le coefficient a été calculé pour diverses vitesses d'agitation, il en résulte le Tableau 18.

Les résultats montrent une bonne constance dans le coefficient, indiquant un phénomène proche quelle que soit la vitesse. L'aire aurait une augmentation brusque similaire, comprise entre 3,6 et 5.

Vitesse d'agitation tr.min <sup>-1</sup>	Dv50 (µm) De rupture de pente	Degré de réhydratation	B	k <sub>L</sub>	Reynolds
400	38,50	0,39	4,77	8,14E-10	43374
500	25,62	0,60	4,97	1,39E-09	54217
600	22,94	0,63	4,58	1,80E-09	65060
700	17,30	0,72	3,00	1,75E-09	75904
800	15,45	0,74	4,43	2,01E-09	86747
900	19,21	0,70	3,68	3,02E-09	97590
1000	14,87	0,75	3,59	2,32E-09	108434

Tableau 18 : Mesure du coefficient de correction de la surface d'échange pour différentes vitesses.

PPCN NG âgée, agitateur A, 30°C

Le Tableau 18 reprend les valeurs du coefficient de transfert de matière obtenu par modélisation pour les différentes vitesses d'agitation. Il apparaît clairement que ce coefficient augmente avec la vitesse d'agitation. Cela est cohérent avec les observations reportées dans la littérature (Nienow, 1975 ; Nienow & Miles, 1978) : une augmentation de la vitesse d'agitation induit une diminution de la couche limite autour de la particule et une augmentation de la diffusion solide/liquide.

#### 4. Synthèse des analyses et mécanisme de dissolution hypothétique.

La modélisation, basée sur le modèle d'Hixon et al., semble donner des résultats compatibles avec les observations faites. La Figure 84 illustre les étapes de réduction en taille des particules au cours de la dissolution. Ainsi, d'un point de vue théorique, la dissolution s'effectuerait par départ de matière (dissolution) à la fois à la périphérie, et également depuis l'intérieur de la particule, entraînant une diminution de la masse volumique apparente de la particule (Figure 84 A et B). A un stade avancé de la dissolution, les forces de cohésion au sein de la particule ne seraient plus suffisantes pour assurer le maintien de la forme : à un diamètre moyen de 15 à 20 $\mu\text{m}$ , une fragmentation se produirait, entraînant une augmentation de la vitesse de réduction en taille par augmentation de la surface d'échange (Figure 84 C et D).

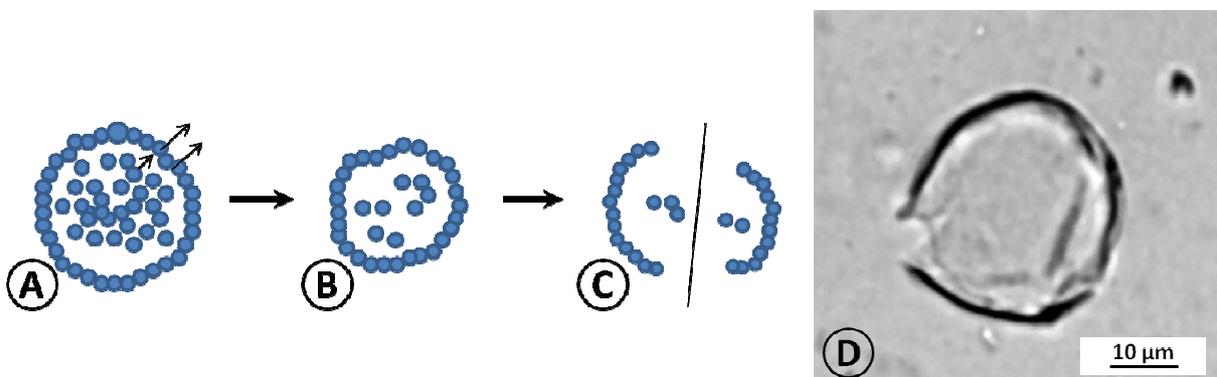


Figure 84 : Schématisation des étapes de réduction en taille des particules de poudres laitières et aperçu granulomorphométrique.

L'image granulomorphométrique (Figure 84 D) montre une particule contenant principalement du solvant (peu de différence de contraste entre son intérieur et le solvant autour) et dont la structure périphérique se fracture.

L'apport de la granulomorphométrie permet, par l'analyse des images, de confirmer ces modèles.

Ainsi, Les observations effectuées par les suivis de taille, granulomorphométrique, l'apport de l'ultrason et la modélisation des cinétiques amènent à décrire les étapes de la réduction en taille comme suit :

1. Au moment de l'insertion des particules dans l'eau, un gonflement apparaît, conséquence d'une entrée d'eau au sein de la particule avec sortie de l'air occlus.
2. Cette entrée d'eau permet d'effectuer une solvatation de la matière au sein de la particule et une dissolution à la fois de la couche externe et de l'intérieur des particules. Cette dissolution conduit à une réduction en taille des particules qui se vident simultanément de leur contenu. A cela s'ajoute l'effet de fragmentation de l'agitateur, qui selon sa géométrie (constante géométrique) et donc le patron de diffusion énergétique, fragmente plus ou moins les particules et augmente la surface d'échange solide liquide.
3. La réduction en taille des particules se poursuit selon une cinétique constante jusqu'à un seuil de  $15\mu\text{m}$  à  $20\mu\text{m}$ , seuil à partir duquel les particules, presque entièrement vidées, subissent des forces de cisaillement devenant supérieures aux forces de cohésion maintenant la forme et la structure des particules. La fragmentation s'accélère alors augmentant brutalement la cinétique de réduction en taille des particules.

Les tendances observées dans les modèles se confirment avec les données obtenues expérimentalement. Les analyses effectuées conjointement avec la réhydratation en cuve et l'analyse ultrasonore développée ont montré une augmentation de la taille (gonflement également observé par Gaiani, 2006), une augmentation du nombre de particules de taille supérieure à  $0,58\mu\text{m}$  (mesurée au granulomorphomètre), résultant d'une fragmentation, en simultané avec la réduction en taille observée par granulométrie LASER. L'apport de l'analyse ultrasonore a permis de déceler la sortie d'air occlus à l'intérieur des particules et

de montrer que l'air présent n'était pas dû à l'introduction de la poudre. Ce test met en évidence la présence d'échange entre le milieu liquide et le cœur des particules.

Le modèle utilisé et les améliorations effectuées montrent dans cette ébauche la complexité des poudres. Les perspectives d'affinement de la modélisation devront passer par un approfondissement des caractérisations.

## IV. Conclusion

L'objectif de ce travail était de mieux comprendre l'influence des paramètres matières (composition, structure granulée ou non des poudres) et des conditions opératoires (géométrie du mobile d'agitation, vitesse d'agitation, température) sur la réhydratation des poudres laitières.

Il a permis d'accroître les connaissances sur les processus à mettre en œuvre industriellement pour améliorer la reconstitution des poudres. La compréhension des phénomènes a également été approfondie par une étude des mécanismes mis en œuvre lors de la réhydratation.

La première partie de la thèse fut consacrée à la mise en place des méthodes d'analyse des reconstitutions laitières. Elle passa par l'instrumentation et le couplage d'une cuve agitée avec un appareil en voie de développement : le granulomorphomètre, qui permet la capture d'images des particules en dispersion au cours du temps et donc l'analyse dynamique des réhydratations. Cette instrumentation a nécessité l'étude d'un système de dilution automatique pour l'analyse des échantillons au granulomorphomètre, qui doit travailler à des concentrations plus faibles que celles utilisées dans la cuve de réhydratation. Cette dilution automatique réduit le temps nécessaire à la préparation d'échantillon pour analyse et permet de suivre le nombre de particules de manière comparable sur chaque échantillon. Cette action a abouti à la mise en place de protocoles de suivis de la réduction en taille des poudres bien établis avec le granulomètre LASER et le granulomorphomètre.

Une pré-étude a été effectuée sur la PPCN NG seule, afin de valider les méthodes et les paramètres d'analyse.

Ensuite, l'étude fut poursuivie sur les différentes poudres, de compositions différentes, et toutes de deux types de structure : granulée ou non. Ce panel a permis de valider et d'étendre la loi de procédé proposée par Jeantet et al, 2010 à d'autres conditions de dispersion solide/liquide. Pour cela, deux agitateurs ont été utilisés, afin de générer des écoulements différents au sein de la cuve.

Puis, un nouveau dispositif d'étude de la réhydratation des poudres par ultrason a été développé, permettant d'obtenir un autre temps caractéristique (temps de relaxation) du processus de réhydratation. Ce temps de relaxation relate les premiers instants de la dissolution et notamment la pénétration du solvant.

Les résultats obtenus lors des suivis de réduction en taille ont été confrontés entre eux, ils ont permis de mettre en évidence :

- Les différentes étapes de réduction en taille (dissolution, fragmentation...)
- De mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu lors de la dissolution des poudres laitières comme les interactions solide-liquide
- D'isoler l'effet des paramètres opératoires (température, agitation, poudre)
- De mettre en évidence des lignes directrices pour améliorer les processus de réhydratation.
- De valider et d'étendre à d'autres systèmes poudre/mobile la relation de procédé établie par Jeantet et al. 2010
- De mettre en perspective l'intérêt d'une nouvelle technique d'analyse ultrasonore pour juger de l'aptitude d'une poudre à se réhydrater

➤ Mécanismes de réduction en taille

La réduction en taille des particules laitières nécessite tout d'abord une pénétration du solvant, condition sans laquelle les mécanismes ne peuvent avoir lieu. Au moment de l'insertion de la poudre, il se produit le mouillage des particules, suivi par la pénétration du solvant jusque dans leur cœur, avec pour conséquence un gonflement de la structure. Ensuite la réduction en taille s'opère par détachement de matière depuis la périphérie de la particule (solvation, fragmentation, érosion...) et également depuis son intérieur, par les porosités et fractures.

La dissolution des particules dépend de la composition des particules et de leur structure. L'ajout de composé à dissolution rapide permet de diminuer les temps de dissolution. L'hypothèse est la création de pores par dissolution de ces additifs, permettant d'augmenter

les échanges avec le milieu. L'interaction entre les composés est également à prendre en compte, et l'ajout de composés amorphes permettra une dissolution plus rapide qu'avec un composé cristallin.

Ces mécanismes s'effectuent simultanément avec l'action de l'agitateur, qui selon sa géométrie, aura un effet plus ou moins important sur la fragmentation des particules (théorie de Kolmogorov).

La structure de la particule et son traitement thermique lors du séchage conditionnent également les cinétiques de réhydratation. La granulation permet un meilleur mouillage des particules, la séparation des agglomérats se fait presque instantanément lors de l'insertion dans l'eau.

Les traitements thermiques appliqués peuvent modifier considérablement les temps de réhydratation. Ainsi, si le mouillage est long mais la dissolution rapide et facile (comme lors d'un ajout de lactose) la granulation permet une accélération de la cinétique. Au contraire, si la dissolution est difficile (PPCN seule ou en présence de PS) la granulation n'apportera pas de bénéfice. Le traitement thermique appliqué en plus pour granuler la poudre ralentira la dissolution de la poudre et le départ de matière.

Le vieillissement de la poudre est un paramètre non négligeable.

A 4°C, en sachets fermés, thermosoudés, ce vieillissement est considérablement ralenti, et n'est visible qu'après 2 ans. En revanche à température ambiante (type de stockage souvent effectué), le vieillissement devient non négligeable dès les premiers mois (augmentation du temps de réhydratation d'un facteur 2 à 3 après seulement 6 mois de conservation).

➤ Action des paramètres opératoires sur la dissolution

Trois grands effets sont mis en évidence : celui de l'agitateur, de la vitesse d'agitation et de la température. Les différentes conditions opératoires utilisées ont permis d'observer la sensibilité de la dissolution de la poudre vis-à-vis de chacun.

La géométrie de l'agitateur va intervenir par rapport au mode de dispersion de l'énergie au sein de la cuve et également par rapport à sa capacité à mettre en suspension les particules. La mise en suspension favorise la cinétique de réduction de taille. En effet, dans ce cas, les particules solides sont individualisées et exposent la plus grande surface de poudre possible au contact du liquide pour la dissolution.

Ainsi, l'agitateur devra induire une dispersion d'énergie localisée et intense pour fragmenter les particules et augmenter rapidement les surfaces d'échange, mais également être capable de mettre en suspension toutes les particules à de faibles vitesses, pour que chaque particule ait un environnement le plus favorable possible pour la dissolution. Cet environnement doit répondre à plusieurs critères : maximiser les surfaces d'échange, diminuer les couches de diffusion de matière autour de la particule, permettre la circulation et la diffusion rapide des composés dissouts au sein du solvant (homogénéisation), en relation avec la loi de Fick.

La forme de l'agitateur doit être un compromis entre la capacité à :

- insérer la poudre (effet de succion)
- mettre en suspension les particules (vitesse minimale de mise en suspension),
- fragmenter les particules (patron de dispersion énergétique).

Ensuite, la vitesse d'agitation modifiera la cinétique de réduction en taille. Une augmentation de la vitesse d'agitation permet de diminuer la couche de diffusion autour des particules. Elle va également accroître les forces de cisaillement au niveau des particules, diminuer la taille des micro-tourbillons et augmenter encore la fragmentation (échelle des micro-mélanges de Kolmogorov).

La température aura plus d'impact sur les cinétiques de réduction en taille. Une augmentation de la température de seulement 5°C influe considérablement sur les temps totaux nécessaires. Une augmentation trop importante de la température, notamment lorsque la poudre a été fabriquée depuis longtemps (au-delà de deux ans, les effets du vieillissement des particules à 4°C deviennent non négligeables) peut entraîner des difficultés de réduction en taille, avec l'apparition de phénomène de fragmentation, voir la non réduction en taille des particules pour des températures extrêmes.

Une pré-étude rapide des consommations énergétiques des appareils utilisés a montré qu'une augmentation de la vitesse d'agitation (de 700 à 900 tr.min<sup>-1</sup>) et une augmentation de la température de 25°C à 30°C, permettaient de diminuer le temps nécessaire à la réhydratation, tout en divisant par deux la consommation énergétique. Ainsi, la production de produit réhydraté serait accélérée pour un coût moindre.

➤ Relation de procédé

Cette étude a permis de confirmer la loi de procédé préétablie. Ainsi, il a été montré que pour une poudre donnée, une augmentation de la vitesse d'agitation (dans la plage de Reynolds investiguée) entraînait une diminution proportionnelle du temps nécessaire pour reconstituer le produit, et il en ressort que le nombre de tours effectués par l'agitateur est constant. La valeur de la constante dépend du système (structure de la poudre, sa composition, la température du solvant, et la géométrie de l'agitateur). C'est donc un nombre de tours effectués par l'agitateur qui contrôle l'avancement de la réduction en taille pour un système poudre/agitateur donné.

➤ Les techniques d'analyses

Cette étude fut également l'occasion de montrer les limites de la technique calorimétrique décrite par Marabi et al. : l'étude de l'enthalpie de dissolution ne permet pas forcément de classer les poudres d'une manière absolue selon leur aptitude à s'instantanéiser ; mais peut être utilisée pour suivre le vieillissement de cette dernière et notamment la relaxation de structure de ses composés (comme le lactose par exemple).

Elle fut également l'occasion de développer une nouvelle technique d'analyse, rapide et non destructrice de la réhydratation, par utilisation des ultrasons.

Il a été montré qu'il est possible de suivre la pénétration d'eau dans les particules laitières par départ de l'air occlus. Cette entrée d'eau, plus ou moins rapide, va conditionner la cinétique de réduction en taille des particules. Ainsi, sur un phénomène relativement rapide, et avec peu de matière nécessaire, il est possible d'effectuer un classement des poudres, de structure donnée (granulée ou non), selon leur aptitude à se réhydrater rapidement.

De plus, cette technique semble apte à classer le vieillissement des poudres, par modification des temps caractéristiques mesurés. Plus une poudre aura subi un vieillissement important, plus ses capacités d'interactions avec le solvant seront lentes, plus les cinétiques seront ralenties.

## V. Perspectives

Cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs points à approfondir.

Tout d'abord, du point de vue des procédés de fabrication des poudres, la composition des poudres et leur granulation ne peuvent être dissociées. L'interaction des deux peut entraîner des résultats opposés (comme il a été montré avec le mélange PPCN/PS et le mélange PPCN/Lactose). Une étude plus précise sur leur interaction pourrait être intéressante pour faciliter les réhydratations en aval. Une étude des compositions de surface et de cœur, associée à une étude des modifications structurelles induites par la granulation serait un plus.

Les considérations énergétiques observées sur le matériel de laboratoire seraient à étudier à l'échelle industrielle, et pourraient permettre d'améliorer les processus de réhydratation, dans le cadre d'un développement durable de l'industrie laitière (rapidité et diminution des coûts).

Un des facteurs non négligeables de la production de poudres laitières est la conservation et la problématique du vieillissement. Le vieillissement rapide des poudres a été observé à 25°C. Dès 6 mois, il est très visible, et peut conduire sur le long terme, à l'insolubilisation des poudres. Le stockage à 4°C a permis d'améliorer l'état de conservation, mais le vieillissement, certes retardé, apparaît néanmoins. Une étude des mécanismes du vieillissement des poudres serait également bénéfique pour l'industrie.

Les productions étant destinées à différents climats, il est parfois difficile d'avoir des conditions optimales, de stockage, comme de transport. Une meilleure connaissance des cinétiques de vieillissement, associée à la compréhension des phénomènes et mécanismes entrant en jeu serait intéressante et pourrait conduire sur le long terme à améliorer, soit la structure/composition des poudres, soit les conditions de transport/stockage, ou tout du moins, à mieux gérer les stocks et les approvisionnements en fonction de la production et du temps nécessaire pour écouler un stock donné.

Enfin, la technique ultrasonore développée mériterait d'évoluer et pourrait conduire à une utilisation industrielle simple. Elle pourrait permettre soit une utilisation en zone de contrôle de la marchandise/du stock, avec un appareillage simple et peu coûteux, sur un test rapide, soit un développement plus poussé pour une utilisation en tant que sonde sur les cuves de réhydratation. Les tests effectués sur un dispositif entièrement en acier inoxydable ont donné des résultats encourageants pour le développement d'un produit compatible avec les contraintes alimentaires.

## Références Bibliographiques

Aiqian Y., (2011). Functional properties of milk protein concentrates: Emulsifying properties, adsorption and stability of emulsions. *International Dairy Journal*, Volume 21, 14–20.

André C., Richard B., Le Page J.-F., Jeantet R., Delaplace G., (2012). Influence of mixing system design and operating parameters on dissolution process, *Chemical Engineering & Technology*, Volume 35, 247–254.

Anema S. G., Pinder D. N., Hunter R. J., Hemar Y., (2005). Effects of storage temperature on the solubility of milk protein concentrate (MPC85), *Food Hydrocolloids*, 20, 386–393.

Arzeni C., Martinez K., Zema P., Arias A., Perez O.E., Pilosof A.M.R., (2012). Comparative study of high intensity ultrasound effects on food proteins functionality, *Journal of Food Engineering*, 108, 463–472.

Baldwin A.J., Sanderson W.B., (1973). Factors affecting the reconstitution properties of whole milk powder, *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, 92-100.

Brazel C.S., Peppas N.A., (2000). Modeling of drug release from Swellable polymers, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 49, 47-58.

Brownlow S., Morais Cabral J.H., Cooper R., Flower D.R., Yewdall S.J., Polikarpov I, North A.C.T., Sawyer L., (1997). Bovine  $\beta$ -lactoglobulin at 1,8 Å resolution — still an enigmatic lipocalin, *Structure*, 5, 4, 481–495.

Cayot P., Lorient D., (1998). Les propriétés d'hydratation des protéines. In : Structures et technofonctions des protéines du lait, Arilait Recherches, Tec & Doc, Paris, France, Lavoisier 209–227.

Chatzi E.G., Boutris C.J., Kiparissides C., (1991). On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 1. Effects of temperature and impeller speed, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 536-543.

Chrysina E.D., Brew K., Acharya K.R., (2000). Crystal Structures of Apo- and Holo-bovine  $\alpha$ -Lactalbumin at 2.2-Å Resolution Reveal an Effect of Calcium on Inter-lobe Interactions, *Journal of Biology and Chemistry*, 275, 37021-37029.

Dalgleish D.G., Spagnuolo P.A., Goff H.D., (2004). A possible structure of the casein micelle based on high-resolution field-emission scanning electron microscopy, *International Dairy Journal*, 14, 1025–1031.

Dan Tacă C., Păunescu M., (2000). Suspension of solid particles in spherical stirred vessels, *Chemical Engineering Science*, 55, 2989-2993.

Davenel A., Schuck P., Marchal P., (1997). Relaxometry method for determining the reconstitutability and the water-holding capacity of protein-rich milk powders, A: *NMR. Milchwissenschaft – Milk Science International*, 52, 35-39.

Davenel A., Schuck P., Mariette F., Brulé G., (2002). NMR relaxometry as a noninvasive tool to characterize milk powders, *Le Lait*, 82, 465-473.

Delaplace G., Leuliet J.C., Relandeau V., (2000). Circulation and mixing times for helical ribbon impellers. Review and Experiments, *Experiments in Fluids*, 28, 170-182.

Eysel W., Breuer K.H., (1982). The calorimetric calibration of differential scanning calorimetry cells, *Thermochimica Acta*, 248, 117-129.

FIL (Fédération Internationale Laitière), Brussels, Belgium, Détermination de la dispersibilité et de la mouillabilité, No : V04-364, (1985).

Fitzpatrick J.J., Schober C., (2005). Effect of vortex formation on powder sinkability for reconstituting milk powders in water to high solids content in a stirred-tank, *Journal of Food Engineering*, 71, 1–8.

Fitzpatrick J.J., Cuthbert R., (2004). Effect of temperature on the reconstitution of milk powder to high solids content in a stirred-tank, *Milchwissenschaft*, 59, 55-58.

Forny F., Marabi A., Palzer S., (2011). Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders, *Powder Technology*, 206, 72–78.

Fouassier M., (1924). L'insolubilisation progressive des poudres de lait, *Le lait*, 35, 366-369.

Freudig B., Hoge Kamp S., Schubert H., (1999). Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel, *Chemical Engineering and Processing*, 38, 525–532.

Gaiani C., Banon S., Scher J., Schuck P., Hardy J. (2005). Use of a turbidity sensor to characterize micellar casein powder rehydration: Influence of some technological effects, *Journal of Dairy Science*, 88(8), 2700–2706.

Gaiani C. (2006). Thèse de doctorat à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Étude des mécanismes de réhydratation des poudres laitières : influence de la structure et de la composition des poudres.

Gaiani C., Ehrhardt J.J., Scher J., Hardy J., Desobry S., Banon, S. (2006). Surface composition of dairy powders observed by X-ray photoelectron spectroscopy and effects on their rehydration properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 49, 71-78.

Gaiani C., Morand M., Sanchez C., Arab Tehrani E., Jacquot M., Schuck P., Jeantet R., Scher J., (2010). How surface composition of high milk proteins powders is influenced by spray-drying temperature, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75, 377–384.

Gailhanou H. (2005). Thèse de doctorat à l'Université Paul Cézanne d'Aix-Marseille III, Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux.

Garnier J., (1964). Mise au point sur la séparation, l'identification et le dosage des protéines du lait de vache à l'exclusion des caséines, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys*, 4, 163 – 187.

Ghionzoli A., Bujalski W., Grenville R. K., Nienow A. W., Sharpe R. W., Paglianti A., (2007). The Effect of Bottom Roughness on the Minimum Agitator Speed Required to Just Fully Suspend Particles in a Stirred Vessel, *Chemical Engineering Research and Design*, 85, 685-690.

Goalard C. (2005). Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide.

Göpferich A., Langer R., (1995). Modeling monomer release from bioerodible polymers, *Journal of Controlled Release*, 33, 55-69.

Guo M. R., Fox P. F., Flynn A., Kindstedt P. S. (1996). Heat-induced Modifications of the Functional Properties of Sodium Caseinate, *International Dairy Journal*, 6, 473-483.

Hall C.W., Hedrick T.I., (1971). *Drying of milk and milk products* (2nd ed.). Westport, Conn: Avi Publishing Company Inc.

Heffernan S. P., Zumaeta N., Cartland-Glover G. M., Byrne E. P., Fitzpatrick J. J. (2005). Influence of downstream processing on the breakage of whey protein precipitates, *Food and Bioproduct Processing*, 83, 238-244.

Heller J., Baker R.W., (1980). Theory and practice of controlled drug delivery from bioerodible polymers, in: R.W. Baker (Ed.), *Controlled Release of Bioactive Materials*, Academic Press, New York, pp. 1-18.

Higuchi T., (1961). Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspensions, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50, 874-875.

Hixon A.W., Crowell J. H., (1931). Dependence of reaction velocity upon surface and agitation: I - Theoretical consideration, *Industrial & Engineering Chemistry*, 23, 923-931.

Hopfenberg H.B., (1976). Controlled release from erodible slabs, cylinders, and spheres. In: Paul, D.R., Harris, F.W. (Eds.), *Controlled Release Polymeric Formulations*, ACS Symp. Ser. No. 33, American Chemical Society, Washington, 26-32.

Horne D.S., (1998). Casein Interactions: Casting Light on the Black Boxes, the Structure in Dairy Products, *International Dairy Journal*, 8, 171-177.

Jambrak A.R., Mason T.J., Lelas V., Herceg Z., Herceg I.L. (2008). Effect of ultrasound treatment on solubility and foaming properties of whey protein suspensions, *Journal of Food Engineering*, 86, 281-287.

Jeanet R., Schuck P., Famelart M.H., Maubois J.L., (1996). Intérêt de la nanofiltration dans la production de poudres de lactosérum déminéralisées, *Le Lait* 76, 283-301.

Jeanet R., Schuck P., Six T., Andre C., Delaplace G., (2010). The influence of stirring speed, temperature and solid concentration on the rehydration time of micellar casein powder, *Dairy Science and Technology*, 90, 225-236.

Jelen P., (1991). Nanofiltration: a new membrane processing application for demineralization in the dairy industry, *Journal de l'Institut Canadien de Science et Technologie Alimentaire* 24, 200-202.

Kher A., Udabage P., McKinnon I., McNaughton D., Augustin M. A. (2007). FTIR investigation of spray-dried milk protein concentrate powders, *Vibrational Spectroscopy*, 44, 375-381.

King N., (1966). Dispersibility and reconstitutability of dried milk, *Dairy Science and Technology*, 28, 105–118.

Kinsella J. E., Milk proteins: physicochemical and functional properties, *Critical Review of Food Science and Nutrition*, 21:3 (1984) 197-262.

Laamari H. (2008). Mémoire de Magister en physique option Matériaux métalliques et semi-conducteurs, Étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie.

Liang W. & Kendall K. (1998) Aggregate formation in colloidal dispersions, *Colloids and Surface A. Physicochemical and engineering Aspects* 131, 193-201.

Liao Y., Lucas D., (2009). A literature review of theoretical models for drop and bubble breakup in turbulent dispersions, *Chemical Engineering Science*, 64, 3389-3406.

Mac Carthy, Concentration and drying of foods, ed., Elsevier Applied Science, London.

Marabi A., Burbidge A., Raemy A., (2010). Particulate structuration for improving the dissolution kinetics of food powders, United States Patent n° US 2010/0098811 A1.

Marabi A., Mayor G., Raemy A., Bauwens I., Claude J., Burbidge A., Wallach R., & Saguy I. S., (2007). Solution calorimetry: A novel perspective into the dissolution process of food powders, *Food Research International*, 40, 1286–1298.

Marabi A., Raemy A., Bauwens I., Burbidge A., Wallach R., Saguy I. S. (2008). Effect of fat content on the dissolution enthalpy and kinetics of a model food powder, *Journal of Food Engineering*, 85, 518–527.

Martin G. J.O., Williams R. P.W., D. E. Dunstan (2010). Effect of manufacture and reconstitution of milk protein concentrate powder on the size and rennet gelation behavior of casein micelles, *International Dairy Journal*, 20, 128-131.

Martín M., Montes F.J., Galá M.A., (2008). Influence of Impeller Type on the Bubble Breakup Process in Stirred Tanks, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 6251–6263.

Masiuk S., (2001). Dissolution of solid body in tubular reactor with reciprocating plate agitator, *Chemical Engineering Journal*, 83, 139-144.

Mc Mahon D.J., Brown R.J., (1984). Composition, structure, and integrity of casein micelles : a review, *Journal of Dairy science*, 67, 499-512.

McMahon D.J., Oommen B.S., (2008). Supramolecular structure of the casein micelle, *Journal of Dairy Science*, 91, 1709-1721.

Mersmann A., Werner F., Maurer S., Bartosch K., (1998). Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions, *Chemical Engineering and Processing*, 37, 503–510.

Mimouni A., Deeth H.C., Whittaker A.K., Gidley M.J., Bhandari B.R., (2010). Investigation of the microstructure of milk protein concentrate powders during rehydration: Alterations during storage, *Food Hydrocolloids*, 93, 463-472.

Mimouni A., Deeth H.C., Whittaker A.K., Gidley M.J., Bhandari B.R., (2009). Rehydration process of milk protein concentrate powder monitored by static light scattering, *Food Hydrocolloids*, 23, 1958-1965.

Murrieta-Pazos I., Gaiani C., Galet L., Scher J., (2012). Composition gradient from surface to core in dairy powders: Agglomeration effect, *Food Hydrocolloids*, 26, 149-158.

Nassar G., Sabra M.N., Lefebvre F., Toubal M., Nongailard B., Noel Y., (2006). Design of low-frequency ultrasonic sensors for the analysis of the draining stage of cheese production, *Ultrasonics*, 24, 1045-1050.

Nienow A.W., (1975). The effect of impeller/tank configurations on fluid-particle mass transfer: a comparison between theories and data, *The Chemical Engineering Journal*, 9, 153-160.

Nienow A.W., Miles D., (1978). The effect of impeller/tank configurations on fluid-particle mass transfer, *The Chemical Engineering Journal*, 15, 13-24.

Noyes A., Whitney W. R., (1897). The rate of solution of solid substances in their own solution, *Journal of the American Chemical Society*, 19, 930-934.

O'Connell J. E., Steinle S., Reiter F., Auty M. A.E., Kelly A. L., Fox P. F., (2003). Properties of casein micelles reformed from heated mixtures of milk and ethanol, *Colloids Surface A : Physicochem. Eng. Aspects*, 213, 265-273.

Petit J., Herbig A.-L., Moreau A., Le Page J.-F., Six T., Delaplace G., (2012). Granulomorphometry: A suitable tool for identifying hydrophobic and disulfide bonds in  $\beta$ -lactoglobulin aggregates. Application to the study of  $\beta$ -lactoglobulin aggregation mechanism between 70 and 95°C, *Journal of Dairy Science*, 95, 4188–4202.

Pisecky J., (1980). Bulk density of milk powders, *Australian Journal of Dairy Technology*, 35, 106-111.

Pisecky J., (1986). Standards, specifications, and test methods for dry milk products, *Concentration and drying of foods*, Mac Carthy ed., Elsevier Applied Science, London.

Pisecky J., (1972). Soluble in cold water, *Dairy Industries*, 144-147.

Platzer B., Klodt R.-D., Hamann B., Henkel K.-D., (2005). The influence of local flow conditions on the particle size distribution in an agitated vessel in the case of suspension polymerisation of styrene, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 1228–1236.

Richard B., Toubal M., Le Page J.-F., Nassar G., Radziszewski E., Nongaillard B., Debreyne P., Schuck P., Jeantet R., Delaplace G., (2012). Ultrasound tests in a stirred vessel to evaluate the reconstitution ability of dairy powders, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16, 233-242.

Richard B., Le Page J.-F., Schuck P., Andre C., Jeantet R., Delaplace G., (2012). Towards a better control of dairy powder rehydration process, *International Dairy Journal*, DOI : 10.1016/j.idairyj.2012.07.007.

Russel W.B., Saville D.A. & Schowalter W.R. (1989) *Colloidal Dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press.

Saggin R., Coupland J. N., (2002). Ultrasonic Monitoring of Powder Dissolution, *Journal of Food Science*, 67, 1473-1477.

Schober C., Fitzpatrick J.J., (2005). Effect of vortex formation on powder sinkability for reconstituting milk powders in water to high solids content in a stirred-tank, *Journal of Food Engineering*, 71, 1, 1–8.

Schubert H., (1993). Instantization of powdered food products, *International Chemical Engineering*, 33, 28-44.

Schuck P. (2011). Modifications des propriétés fonctionnelles des poudres de protéines laitières : impact de la concentration et du séchage, *Innovations Agronomiques* 13, 71-99.

Schuck P., Méjean S., Dolivet A., Banon S., Gaiani C., Scher J., Jeantet R., 2007. Water transfer during rehydration of micellar casein powders, *Le Lait* 87, 425-432.

Schuck P., Piot M., Mejean S., Fauquant J., Brule G., Maubois J.L. (1994a). Dehydration of an ultra-clean milk and micellar casein enriched milks, *Lait*, 74(1), 47–63.

Schuck P., Piot M., Méjean S., Le Graët Y., Fauquant J., Brulé G., Maubois J.L., (1994b). Déshydratation par atomisation de phosphocaséinate natif obtenu par microfiltration sur membrane, *Le Lait* 74, 375-388.

Siepmann J., Göpferich A., (2001). Mathematical modeling of bioerodible, polymeric drug delivery systems, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48, 229–247.

Siepmann J., Peppas N.A., (2001). Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48, 139–157.

Syll O., Richard B., Willart J-F., Descamps M., Schuck P., Delaplace G., Jeantet R., (2012). Rehydration behaviour and ageing of dairy powders assessed by calorimetric measurements, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 14, 139-145.

Thomas M.E.C., Scher J., Desobry-Banon S., Desobry S., (2004). Milk powders ageing: Effect on physical and functional properties, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(5), 297-322.

Walstra P., (1999). Casein sub-micelles: do they exist?, *International Dairy Journal*, 9, 189-192.

Wang J, Flanagan D. R., (2002). General solution for diffusion-controlled dissolution of spherical particles. 2. Evaluation of experimental data, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91, 534-542.

Wang J, Flanagan D. R., (1999). General solution for diffusion-controlled dissolution of spherical particles. 1. Theory, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 88, 731-738.

Westergaard V., (1994). Milk powder technology. Evaporation and spray drying. 4 edn. Niro A/S. Copenhagen, Denmark.

Yodh AG., Lin KH., Crocker JC., Dinsmore AD., Verma R., Kaplan PD., (2001). Entropically driven self-assembly and interaction in suspension, *Philosophical Transaction of the Royal Society Lond A*, 359, 921–937.

Zygourakis K., (1989). Discrete simulations and bioerodible controlled release systems, *Polym. Prep. ACS*, 30, 456–457.

Zygourakis K., (1990). Development and temporal evolution of erosion fronts in bioerodible controlled release devices, *Chemical Engineering Science*, 45, 2359–2366.

## Annexes

### A. Annexe 1 : Programme Matlab pour le traitement des données granulomorphométriques

Cette annexe présente le programme Matlab utilisé pour le classement et l'exploitation graphique des valeurs granulomorphométriques. Ce programme permet l'exploitation des résultats du granulomorphomètre, donnés sous forme de fichier texte. Il reprend les valeurs, et les reclasse selon un pas de taille défini par l'utilisateur. En effet, les données granulomorphométriques obtenues pour les mesures de tailles (que se soit en nombre ou en volume) ne sont pas délivrées avec un intervalle de classe d'amplitude constante. Il évolue en fonction de la présence ou non de particules.

Il en ressort un fichier Excel possédant les différentes analyses effectuées dans différentes feuilles de calcul, et regroupant également les résultats des différents échantillons par critères de calcul, dans différentes feuilles.

Avec un pas de taille adapté, il est alors possible de ressortir des histogrammes rapidement selon le résultat à illustrer.

```
function classementauto2(A)
clc
nomb=input('indiquer le nom de base des fichiers entre " " : ');
nbf=input('indiquer le nombre de fichiers à analyser : ');
nomfs=input('indiquer le nom de fichier de sortie excel voulu, entre " " : ');
t=input('indiquer le pas de taille : ');
tmax=input('indiquer le D50 max : ');
exttxt='.txt';
extxls='.xls';
nomfsc=[nomfs extxls];
num=0;
col=1;
```

```

m=tmax/t;
V=zeros(m,nbf+1);
W=zeros(m,nbf+1);
X=zeros(m,nbf+1);
Y=zeros(m,nbf+1);
Z=zeros(m,nbf+1);
E=zeros(m,6);
%E(1,:)=['rang taille','Nb','poucent(Nb)','sompourcent(Nb)','pourcent(V)','sompourcent(V)'];
E(2,1)=t;
for k=3:m;
    E(k,1)=E(k-1,1)+t;
end
F=E(:,1);
V(:,1)=F;
W(:,1)=F;
X(:,1)=F;
Y(:,1)=F;
Z(:,1)=F;
for p=1:nbf
    E=zeros(m,6);
    E(:,1)=F;
    col=col+1;
    num=num+1;
    numstr=num2str(num);
    nf=[nomb numstr exttxt];
    disp(nf)
    A=textread(nf);
    [l,c]=size(A);
    s=1;
    for r=1:l
        if A(r,1)<=E(2,1);
            E(2,2)=E(2,2)+A(r,2);
        end
    end
end

```

```

E(2,3)=A(r,3);
E(2,4)=A(r,3);
E(2,5)=E(2,5)+A(r,4);
E(2,6)=A(r,5);
else
    s=r;
    break
end
end
v=3;
if s==1;
    b=0;
else
    b=A(s-1,3);
end
while v<=m;
    if s>l;
        break
    end
    if A(s,1)<=E(v,1);
        E(v,2)=E(v,2)+A(s,2);
        E(v,3)=A(s,3)-b;
        E(v,4)=A(s,3);
        E(v,5)=E(v,5)+A(s,4);
        E(v,6)=A(s,5);
        s=s+1;
    else
        if s==1;
            b=0;
        else
            b=A(s-1,3);
        end
    end
end

```

```

        v=v+1;
    end
end
V(:,col)=E(:,2);
W(:,col)=E(:,3);
X(:,col)=E(:,4);
Y(:,col)=E(:,5);
Z(:,col)=E(:,6);
xlswrite(nomfsc,E,nf);
end
xlswrite(nomfsc,V,'nombre');
xlswrite(nomfsc,W,'%nb');
xlswrite(nomfsc,X,'som%nb');
xlswrite(nomfsc,Y,'%Vol');
xlswrite(nomfsc,Z,'som%Vol');
disp(' ')
disp(' ')
disp(' ')
disp(' ')
disp('      ***** terminé *****')

```

## B. Annexe 2 : vieillissement

Avant réception de nouvelles poudres, la prise en mains des appareils s'est effectuée sur un lot de PPCN utilisé dans un précédent programme d'étude, effectué au laboratoire. Cette poudre a été conservée dans le sac utilisé lors de sa fabrication et de son acheminement, et conservée à température ambiante. Les temps de réhydratation étaient considérablement plus longs que pour les lots fraîchement reçus.

Des analyses au Microscope Electronique à Balayage ont montré une modification de la structure externe des particules (Figure 85). La PPCN fraîchement reçue montre une structure périphérique « spongieuse » et facilement « déchirable », attestant d'une certaine souplesse de structure. La PPCN âgée présente une structure vieillie, dont la périphérie apparaît dense et cassante, laissant présager des difficultés d'interactions avec le solvant. La PPCN fraîchement reçue, laissée dans l'éthanol, nous montre une structure proche de la PPCN âgée ; l'éthanol agissant sur les protéines de surface, il est fort probable qu'il ait dégradé la surface des particules. Cette observation microscopique montre une des influences du vieillissement des poudres laitières, déjà observée dans les années 1920 par Fouassier.

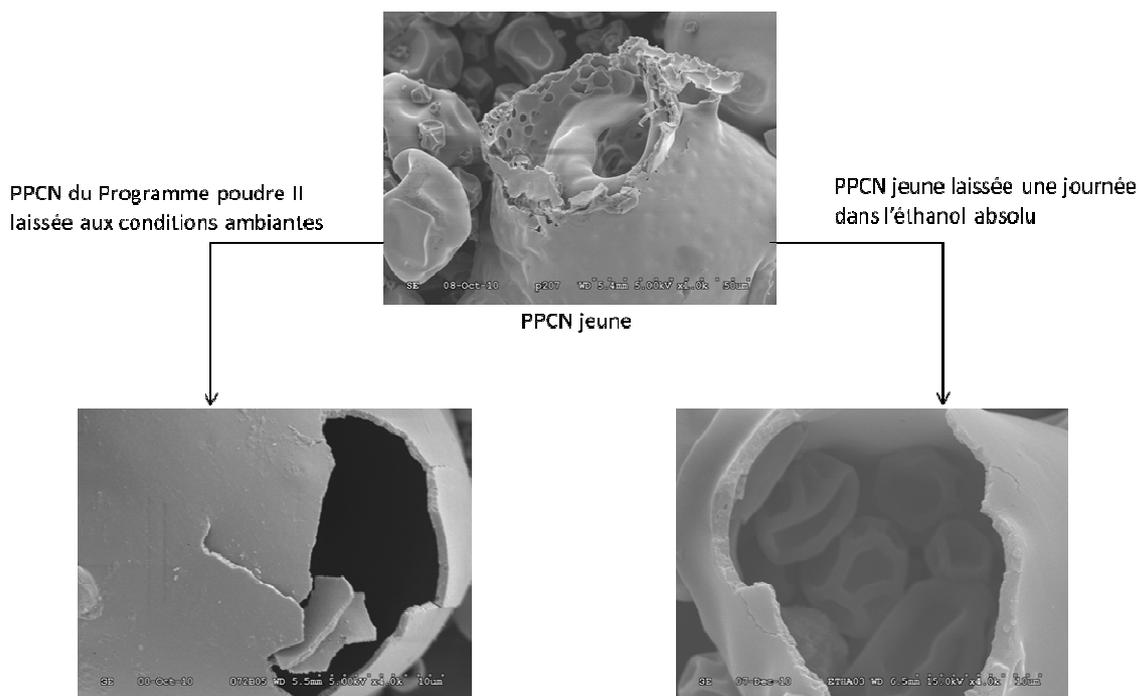


Figure 85 : Imagerie MEB de poudre de PPCN dans différentes conditions.

Pour valider le fait qu'un stockage à 4°C en sachets individuels étanches pouvait ralentir le vieillissement des poudres, le suivi des cinétiques de réhydratation dans le temps a été réalisé. Ces essais de vieillissement ont été effectués sur une seule poudre, dont le temps de réhydratation est suffisamment long pour visualiser clairement les phénomènes mais pas trop pour rester dans une durée de réhydratation totale raisonnable lors d'un vieillissement. Pour cela, la PPCN/PS (80/20) non granulée a été utilisée. Initialement stocké en chambre froide, à 4°C, une partie du lot de poudre a été placée à température ambiante après 255j. Les cinétiques de réhydratation ont ensuite été observées à intervalles de temps réguliers.

La Figure 86 montre les profils obtenus en fonctions de la durée de conservation et de la température de conservation.

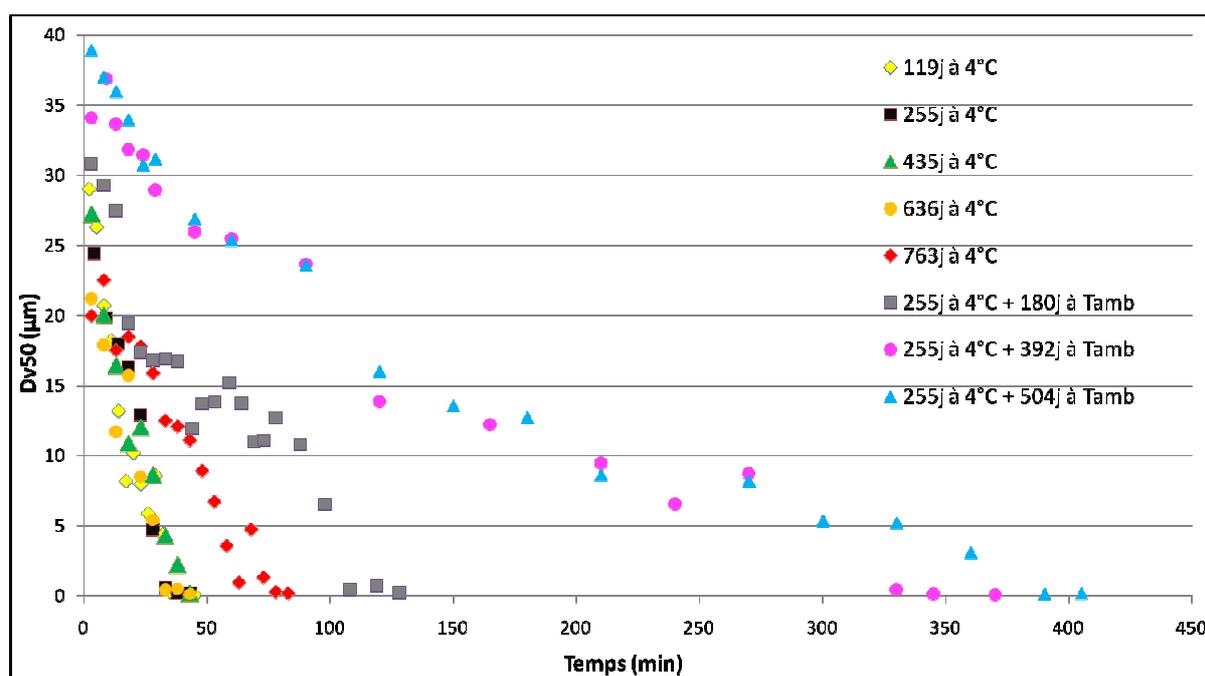


Figure 86 : Evolution du profil de réduction en taille de la PPCN/PS (80/20) NG en fonction du temps et des conditions de conservation.

Le graphique montre qu'à 4°C, le vieillissement ne devient visible qu'après deux ans de conservation mais il est néanmoins présent, et extrêmement ralenti. Par contre, à

température ambiante, le vieillissement devient non négligeable et s'observe très rapidement. Dès 6 mois à température ambiante, le temps total de dissolution est multiplié par un facteur 2 à 3, et après 1 an, les temps deviennent extrêmement longs (multiplication par un facteur 7). Cette étude succincte montre que les conditions de conservation de la poudre sont primordiales pour son utilisation future. La Figure 87 montre l'évolution des temps de réhydratation en fonction de la durée et des conditions de stockage.

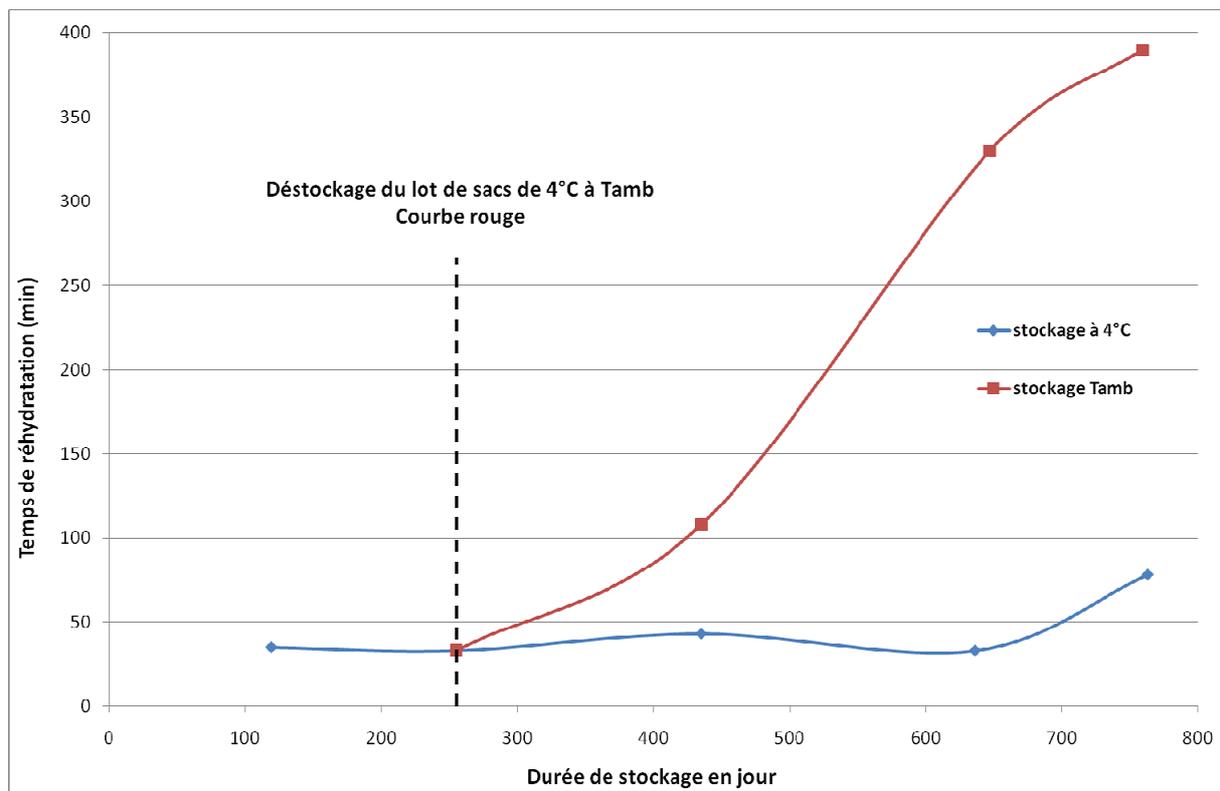


Figure 87 : Evolution du temps de réhydratation en fonction de la durée de stockage, à température ambiante et à 4°C.

Cette étude sur le vieillissement a permis également de tester le dispositif ultrasonore sur une même poudre, mais ayant subi un vieillissement et une modification de structure. La Figure 88 donne quelques exemples du signal ultrasonore obtenu. Le signal ultrasonore conserve une allure similaire, mais les cinétiques de remontée sont différentes : plus la poudre vieillie, plus la remontée est ralentie.

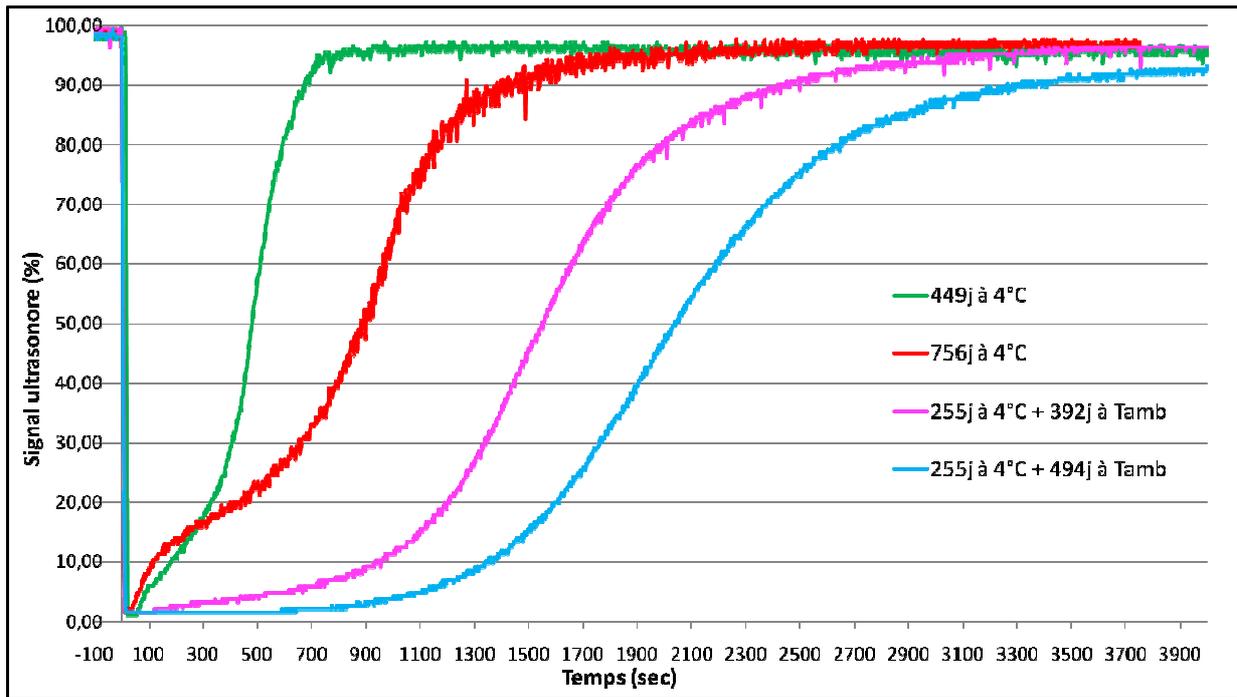


Figure 88 : Evolution du signal ultrasonore et du temps de relaxation en fonction du vieillissement de la poudre.

Ces temps de relaxation ont été comparés aux temps de réhydratation obtenus en cuves. Il en découle la Figure 89. La représentation sur un même graphique du temps de relaxation du signal ultrasonore et du temps de réhydratation montre une bonne concordance entre les deux types de mesures, comme celle observée lors de la classification des différentes poudres. Ces tests montrent que le dispositif ultrasonore est également capable de détecter un vieillissement par comparaison avec l'état non vieilli et donc le ralentissement de leur cinétique de réhydratation.

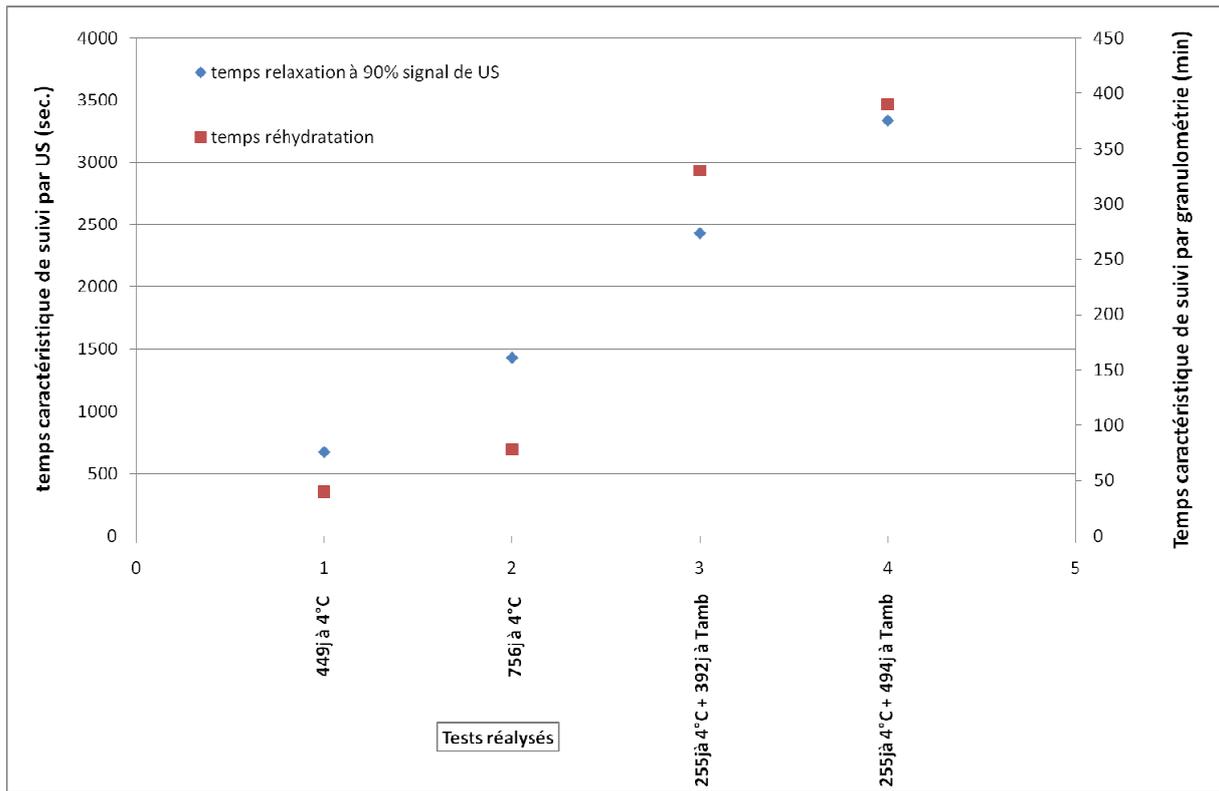


Figure 89 : Temps de relaxation et temps de réhydratation en fonction du vieillissement.

## Résumé :

La réhydratation de poudres laitières de composition et de structure (granulée ou non) différentes en cuve agitée a été entreprise.

Les résultats quantifient l'influence des différentes conditions opératoires sur la cinétique de réduction de taille des poudres (température, vitesse d'agitation, géométrie) et proposent des relations de procédés associées.

Des dispositifs visant à acquérir des images au cours du processus de dissolution ont été implémentés et permettent de mieux visualiser certains mécanismes intervenant dans la réhydratation des poudres (fragmentation, pénétration du solvant, présence d'insolubles...).

Un test basé sur l'utilisation d'un dispositif ultrasonore a été mis au point. Ce test consiste à suivre l'amplitude de l'onde acoustique transmise suite à l'incorporation de poudre et d'extraire de ce suivi un temps de relaxation. Il a été établi que les temps de relaxation correspondaient à la pénétration du solvant au sein des particules constitutives de la poudre et étaient corrélés aux temps de réhydratation total. Ce test simple, rapide et non destructif, ouvre également des perspectives pour tracer le vieillissement des poudres, question importante dans l'utilisation des poudres laitières et ayant fait l'objet d'une pré-étude dans le cadre de cette thèse.

Enfin, la calorimétrie a également été utilisée afin d'évaluer son aptitude à classifier les poudres selon leur potentiel à se réhydrater. Cette technique a montré ses limites quant à la réalisation du classement des poudres entre elles, mais présente des possibilités pour tracer le vieillissement des poudres au stockage.

Mots clés : Poudres laitières, temps de réhydratation, mécanismes, test ultrasonore, calorimétrie, mécanisme de reconstitution, vieillissement

# Influence of dairy powders and operating conditions on the rehydration process

## Abstract :

Rehydration of dairy powders with various composition and structure (granulated or not) and in different mixing systems was experimentally carried out. This allows us to establish the influence of various operating parameters on the kinetics of powder size reduction (temperature, agitation speed, geometry) and to determine the associated process relationships.

Some devices to acquire images during the dissolution process were implemented and used to better visualize the mechanisms involved in powder rehydration (fragmentation, solvent penetration, presence of insoluble ...).

A test based on the use of an ultrasonic sensor has been also developed. This test consists of monitoring the amplitude of the acoustic wave transmitted after the incorporation of powder and to extract a relaxation time. It has been established that the relaxation time corresponds to the delay required by the solvent to penetrate the powder particles and was correlated with total rehydration time. This simple rapid and nondestructive test also offers opportunities to evaluate the powder ageing, an important issue in the use of dairy powders and was the subject of a preliminary study in this thesis.

Finally, calorimetry was also used to attempt to classify the powders according to their rehydration ability. This technique has shown its limits to achieve the classification of powders but present opportunities to follow the ageing of powder during storage.

Keywords: Dairy powders, rehydration time, mechanisms, ultrasound test, calorimetry, reconstitution mechanism, ageing