Effets combinés des paramètres de formulations et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continu d'une émulsion alimentaire

Mohsen Labbafi Mazraeh Shahi

▶ **To cite this version:**

Mohsen Labbafi Mazraeh Shahi. Effets combinés des paramètres de formulations et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continu d'une émulsion alimentaire. Alimentation et Nutrition. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : . tel-00688702

HAL Id: tel-00688702

https://theses.hal.science/tel-00688702

Submitted on 18 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D.U. : 1637 **Année 2006**

UNIVERSITE BLAISE PASCAL **UNIVERSITE D'AUVERGNE**

ECOLE DOCTORALE
DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTE
N° d'ordre : 432

THESE

Présentée à l'Université Blaise Pascal pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Génie des Procédés Alimentaires)

Mohsen Labbafi Mazraeh Shahi

Effets combinés des paramètres de formulation et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continu d'une émulsion alimentaire

Soutenue publiquement le 19 janvier 2006 devant le jury composé de :

Président	**Claude Gilles DUSSAP**	***Professeur*, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd**
Rapporteurs	**Jack LEGRAND**	***Professeur*, GEPEA-CRTT, Saint-Nazaire**
	Marc ANTON	***Directeur de Recherche, INRA, Nantes***
Examinateurs	**Gholamreza DJELVEH**	***Professeur*, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd**
	Christophe VIAL	***Maître de Conférences*, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd**
Invités	**Laurent Picgirard**	***Ingénieur*, ADIV, Clermont-Fd**

Directeur de thèse : **Gholamreza DJELVEH**

Laboratoire : **Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique**
Université Blaise Pascal, 24 av des Landais, B.P. 206, F-63174, Aubière Cedex, France

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique de l'université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand. Je remercie tout d'abord Monsieur Claude-Gilles DUSSAP, Directeur du LGCB et du CUST, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je le remercie également pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mon directeur de thèse Gholamreza DJELVEH, professeur à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, ainsi qu'à Christophe VIAL, maître de conférences dans ce même établissement. Je voudrais les remercier tous deux pour leur sympathie, leur disponibilité et surtout leurs conseils lors de toutes les étapes de mon doctorat.

Je remercie très vivement messieurs Jack LEGRAND, Directeur du Laboratoire GEPEA et Professeur à l'université de Nantes, et Marc ANTON, Directeur de Recherche à l'INRA de Nantes, d'avoir bien voulu assumer la charge de rapporteurs de ce jury.

Je tiens aussi à remercier Laurent PICGRARD, ingénieur à l'ADIV pour son aide au cours du projet CANAL-SEA et pour avoir également accepté d'évaluer ce travail.

Ensuite, je voudrais remercier tout particulièrement Rajeev Kumar THAKUR, ancien doctorant du LGCB, David DUCHEZ, assistant ingénieur au LGCB et Frédéric BRUN, technicien à l'ENSCCF, pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans les aspects pratiques de mon travail et pour leurs conseils et leur gentillesse à mon égard.

Je souhaiterais enfin saluer tous les autres membres du LGCB que j'ai croisés pendant mes trois années de présence, à la fois pour leur sympathie et leur bonne humeur. Parmi eux, j'ai une pensée particulière pour Josiane BARTHOMEUF qui nous a quitté trop tôt.

Ce travail a été réalisé en partie dans le cadre du projet CANAL-SEA du programme RARE Je tiens à remercier en particulier Hakim BOUAOUINA, Serge BEROT, Estelle INSEL, ainsi que les personnels du GEPEA, de l'INRA de Nantes, de DANONE VITAPOLE et de l'ADRIA impliqués dans ce projet.

J'ai également une pensée très forte pour ma femme, qui a su, avec tout son amour, m'encourager sans relâche, me soutenir dans les moments de difficile et me renforcer tout au long de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier le ministère de la recherche et de la technologie Iranien pour son soutien financier.

Table des matières

NOTATIONS PRINCIPALES vi

Introduction 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE

I. Produits foisonnés 4

I.1 – Généralités 4

I.1.1 - Taux de foisonnement 8

I.1.2 - Distribution spatiale du gaz 9

I.1.3 - Texture 9

I.1.4 - Stabilité dans le temps 10

I.2 - Cas particulier de la crème fouettée et des produits dérivés 11

I.3 - Rôle des ingrédients dans l'émulsion laitière 12

I.3.1 - Généralités sur les émulsions 12

I.3.2 - Rôle de la matière grasse 16

I.3.3 - Rôle des protéines en général et des protéines laitières en particulier 22

I.3.4 - Rôle des émulsifiants 32

I.3.5 - Rôle des agents stabilisants 39

I.3.6 - Rôle des sucres courts 48

I.4 - Rôle des ingrédients dans l'émulsion laitière foisonnée 49

I.4.1 - Mousses 49

I.4.2 - Rôle des protéines du lait dans l'émulsion et l'émulsion foisonnée 50

I.4.3 - La matière grasse laitière et son rôle stabilisant sur l'émulsion foisonnée 54

I.4.4 - Les émulsifiants dans l'émulsion foisonnée 59

I.4.5 - Les agents stabilisants dans l'émulsion foisonnée 61

I.5 - Procédés de foisonnement 63

I.5.1 - Influence des traitements amont 64

I.5.1.1 - Effet de l'émulsification et de l'homogénéisation sous pression 64

I.5.1.2 - Effet des traitements thermiques 69

I.5.2 - L'opération unitaire de foisonnement 73

I.5.2.1 - Les paramètres d'action macroscopiques 73

I.5.2.2 - Les forces hydrodynamiques à la micro-échelle eulérienne et les théories de la rupture 81
I.5.2.2.1 - Ecoulement laminaire 82
I.5.2.2.2 - Ecoulement turbulent 89
I.5.2.2.3 - Conclusion 91
I.5.2.3 - Interactions bulles-bulles dans une dispersion et coalescence dynamique 92
I.5.2.4 - Aspects technologiques 96
I.5.2.5 - Principaux résultats expérimentaux du foisonnement sur systèmes réels 110
I.6 - Conclusions de la synthèse bibliographique 119

CHAPITRE II – MATERIELS ET METHODES

II.1 - Préparation des émulsions 120
II.1.1 - Emulsion modèle 120
II.1.2 - Préparation d'une émulsion laitière (type fromage à pH 4,6) 122
II.1.3 - Préparation d'une émulsion fromage frais avec des agents texturant 122
II.1.4 – Emulsion laitière de types topping 123
II.1.5 - Préparation par membrane 126
II.2 - Dispositifs expérimentaux 126
II.2.1 - Colonne de foisonnement (CF) 126
II.2.2 - Echangeur à surface raclée échelle pilote (ESR) 128
II.2.3 - Foisonneur Rotor -Stator (RS) 130
II.2.4 – Paramètres opératoires du foisonnement 131
II.3 Mesures 132
II.3.1 – Masse volumique, pH et extrait sec 132
II.3.2 - Tension de surface 132
II.3.3 - Mesure granulométrique 132
II.3.4 - Caractérisation rhéologiques 133
II.3.5 - Distribution du temps de séjour « DTS » 136
II.3.6 - Taux de foisonnement 137
II.3.7 – Distribution de taille des bulles 138

CHAPITRE III – RESULTATS

Première Partie : Etude hydrodynamique du système rotor stator Application au foisonnement d'émulsions acides

III - Etude hydrodynamique du système RS et foisonnement d'une émulsion acide 144

III.1 - Caractérisation du système RS en terme de mélange 144

III.1.1 - Comparaison entre les deux systèmes RS et CF en terme de mélange 151

III.2 - Caractérisation du système RS en terme d'hydrodynamique 152

III.2.1 - Comparaison entre les deux systèmes RS et CF en terme hydrodynamique 154

III.3 - Etude du foisonnement de l'émulsion acide : Influence du pH et de la pression d'homogénéisation 155

III. 3.1 - Analyse des résultats du foisonnement de la formulation modèle 157

III.3.2 - Analyse des performances des deux systèmes de foisonnement en terme de puissance dissipée, 159

III.3.3 - Analyse des résultats à l'aide du nombre de Weber 161

III.3.4 - Comparaison entre le foisonnement de la formulation modèle et d' une émulsion laitière-type fromage à pH=4,6 163

III.3.5 - Foisonnement de la formulation fromage frais, effet des agents texturant 169

III.3.5.1 - Foisonnement de la formulation avec carraghénane 171

III.3.5.2 - Foisonnement des formulmations avec pectine et xanthane 172

Deuxième Partie : Foisonnement d'une émulsion du type topping de dessert lacté

III.4 - Foisonnement du topping de dessert lacté 175

III.4.1 - Foisonnement d'une émulsion à base de la gélatine avec le système RS 176

III.4.1.1 - Effets de la pression d'homogénéisation, du temps de séjour et de la vitesse d'agitation sur le foisonnement 176

III.4.2 - Comparaison des systèmes RS/CF en fonction de la pression d'homogénéisation et de la vitesse d'agitation 180

III.4.3 - Foisonnement d'une émulsion contenant le mélange XCG avec le système RS **182**

III.4.3.1 - Effet de la pression d'opération **182**

III.4.3.2 - Effet de la vitesse d'agitation **184**

III.4.3.3 - Effet du temps de séjour **188**

III.4.4 – Influence de la substitution de la gélatine par le mélange XCG sur le foisonnement **190**

III.4.4.1 – Description des résultats expérimentaux **190**

III.4.5 – Influence du mode de préparation de l'émulsion sur le foisonnement des formulations gélatine et XCG **195**

III.4.5.1 - Influence du mode de préparation de l'émulsion sur sa rhéologie et la granulométrie des globules gras **195**

III.4.5.2 - Etude du foisonnement continu des émulsions préparées par émulsification par membrane **199**

III.4.6 - Interprétation de l'influence de la vitesse d'agitation en terme de régime d'écoulement **201**

III.4.7 – Technologies alternatives de foisonnement **204**

III.4.7.1 - Etude de l'écoulement dans l'échangeur à surface raclée pilote (ESR) **204**

III.4.7.2 - Foisonnement sur le système ESR **206**

III.4.7.3 - Foisonnement sur le système ESR équipé d'un agitateur à 4 pales droites **209**

III.4.7.4 - Comparaison entre les performances des quatre foisonneurs sur le foisonnement continu d'une émulsion XCG **210**

III.4.8 – Conclusion **212**

Troisième Partie

Application de l'analyse d'images en-ligne au foisonnement continu

III.5 - Contribution de l'analyse d'images en ligne à la conduite d'une opération de foisonnement en continu 213

III.5.1 – Objectifs 213

III.5.2 - Validation de la méthode de traitement automatique 214

III.5.3 – Application de l'analyse d'image à l'étude de l'influence des paramètres opératoires 217

III.5.4 - Analyse des propriétés des mousses à l'aide de l'analyse d'images 218

III.5.5 – Conclusion 221

CONCLUSION PERSPECTIVE 222

REFERENCES 227

ANNEXE 243

LISTE DE PUBLICATIONS DANS DES REVUES AVEC COMITES DE LECTURE 244

Notations principales

Nombres adimensionnel

Ca	nombre capillaire
Ne	nombre de Newton
Re	nombre de Reynold
Re_{ax}	nombre de Reynolds axial
Re_g	nombre de Reynolds généralisée
Ta	nombre de Taylor
Re_{rad}	nombre de Reynolds radial
We	nombre de Weber
We_{cr}	nombre de Weber critique

Symboles grecs

α	pourcentage d'élongation dans un écoulement
α	constante (m)
α'	constante
α_F	facteur de pression
β	constante (m)
γ	gradient de vitesse (s^{-1})
Γ	excès de surface ($mol.m^{-2}$)
ε	puissance dissipée par unité de volume ($W.m^{-3}$)
ε_G	fraction volumique de la phase dispersée
Φ	taux de foisonnement
Φ_{max}	taux de foisonnement maximum
μ	viscosité (Pa.s)
μ_a	viscosité apparente moyenne (Pa.s)
μ_C	viscosité de la phase continue (Pa.s)
ρ	masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$)
σ	tension de surface ($N.m^{-1}$)
σ	écart-type sur le taille des bulles (m)
$\sigma_{a/e}$	tension superficielle à une interface air/eau ($N.m^{-1}$)
$\sigma_{a/h}$	tension superficielle à une interface air/huile ($N.m^{-1}$)
$\sigma_{e/h}$	tension superficielle à une interface eau/huile ($N.m^{-1}$)
σ_m	écart type entre les images sur le diamètre de Sauter (m)
θ	angle de contact entre la matière grasse liquide et les cristaux
τ	temps de séjour (s)
τ_0	temps de passage de la mousse dans le foisonneur (s)

Abréviations

AED	analyse enthalpique différentielle
CANAL	Conception Assistée de Nouveaux Aliments

CF	colonne de foisonnement à faible entrefer
Eff	efficacité
EH5	émulsion homogénéisée pH 5
EH7	émulsion homogénéisée pH 7
ENH5	émulsion non homogénéisée pH 5
ENH7	émulsion non homogénéisée pH 7
E/H	émulsion eau-dans-huile
ESR	échangeur surface raclée
GEPEA	Génie des procédés Environnement Agroalimentaire
G/L	gaz/liquide
H/E	émulsion huile-dans-eau
H1	huile HV 45
H2-5	huile HV 45 diluée
L/G	liquide/gaz
MGLA	matière grasse laitière anhydre
MS	matière sèche
RARE	Réseau Alimentaire Référence Europe
RS	rotor-stator
SA	stabilité absolue
SR	stabilité relative
SEA	Systèmes Emulsionnés Aérés
TPM	tour par minute
XCG	xanthane, carraghénane, guar

Caractères latins

A	surface (m^2)
A_H	constante de Hamaker
C	couple mesuré sur l'axe (N.m)
C	concentration ($kg.m-^3$)
C^+	concentration normalisée
C_G	facteur géométrique caractéristique du système
D	diamètre du rotor ou de l'agitateur (m)
D	déformation de la bulle
$D_{tensioactif}$	coefficient de diffusion du tensioactif ($m^2.s^{-1}$)
d	diamètre des gouttelettes ou globules gras (m)
$d_{3.2}$	diamètre moyen en surface ou diamètre de Sauter (m)
$d_{4.3}$	diamètre moyen en volume (m)
E_D	énergie dissipée pendant le foisonnement en batch(J)
f	coefficient de friction
F_L	débit volumique de matière première ($m^3. s^{-1}$)
F_G	débit volumique de gaz ($m^3 s^{-1}$)
G	enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs (J)
G	débit volumique de gaz ($m^3. s^{-1}$)
G′	module de conservation ou élastique (Pa)
G″	module de perte ou visqueux (Pa)

h	épaisseur du film interfacial (m)
k	indice de consistance (Pa s^n)
K_p	constante de puissance
K_S	constante de gradient de vitesse
l	dimension d'un agrégat (m)
L	longueur de la zone agitée (m)
L	débit volumique de phase continue ($m^3.s^{-1}$)
l_K	taille ultime de Kolmogorov (m)
m	constante
n	indice d'écoulement
n	vitesse d'agitation (m)
N(l)	nombre d'agrégats de taille l par unité de volume (m^3)
P	pression (Pa)
P_{exp}	puissance consommée (W)
pI	point isoélectrique
ΔP	pression de Laplace (Pa)
r	rayon des pores dans le réseau de cristaux (m)
r_s	rayon de stator (m)
r_0	rayon caractéristique de l'analogie de Couette (m)
r*	rayon caractéristique de l'analogie de Couette (m)
S	entropie ($J K^{-1}$)
S	coefficient d'étalement ($N.m^{-1}$)
t^+	temps normalisé
t_s	temps de séjour réel de la mousse dans le foisonneur (s)
tan(δ)	tangente de perte
U	énergie interne du système (J)
u	vitesse locale ($m.s^{-1}$)
u'/u	intensité de la turbulence
v	vitesse moyenne ($m.s^{-1}$)
V	volume utile du foisonneur (m^3)
V_0	volume initial de matière première (m^3)
ΔV (t)	augmentation de volume dans un foisonneur batch m^3)
V_C	volume (m^3)
V_R	volume du récipient en batch (m^3)

Introduction

Introduction

Les produits foisonnés, par leur apparence, leur texture et le fait qu'ils sont considérés comme « allégés », constituent un débouché prometteur pour les industries agro-alimentaires. En effet, les produits obtenus par l'opération de foisonnement sont plus légers, plus souples et caractérisés par une plus grande homogénéité d'aspect que les produits traditionnels, ce qui correspond aux goûts actuels des consommateurs. Ils connaissent donc un développement croissant dans de nombreux domaines : produits laitiers frais, crèmes glacées, fruits et légumes, poissons et produits carnés (mousse de foie de volailles...). L'opération de foisonnement présente de plus un intérêt économique important puisqu'elle permet l'introduction de produits nouveaux qui stimulent la croissance du marché par le renouvellement régulier de l'offre. La mise au point et la maîtrise de procédés continus de foisonnement sont donc des étapes indispensables pour le développement de ce type de produits à l'échelle industrielle.

Au-delà des applications industrielles, le foisonnement présente un intérêt scientifique du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu. En effet, une mousse ou «produit foisonné alimentaire» est une structure constituée par une phase «pseudo-continue» dans laquelle on disperse une phase gaz sous forme de bulles de faibles diamètres. Un produit foisonné présente une meilleure stabilité lorsqu'on diminue la taille caractéristique de la phase dispersée. Atteindre cet objectif n'est possible qu'en jouant sur l'effet combiné des technologies mises en œuvre, des paramètres de formulation et des paramètres de procédé. De plus, du point de vue formulation, la phase que par simplicité nous avons appelée pseudo-continue est en général elle-même polyphasique dans le cas des produits alimentaires. Il s'agit souvent d'une émulsion relativement stable, d'une suspension colloïdale de micelles et d'une solution colloïdale de polymères. L'introduction d'une phase gaz dans cette émulsion pour obtenir un produit foisonné nécessite donc de déstabiliser la structure de cette phase pseudo-continue par l'action du procédé afin de former une nouvelle structure dans laquelle les bulles sont incluses et stabilisées.

Les deux principaux critères pour définir la qualité d'un produit foisonné sont sa texture et sa stabilité dans le temps. Pour satisfaire ces critères, il existe principalement deux types d'approches.

1. La plus simple et la plus courante est purement expérimentale ; elle consiste à étudier empiriquement les paramètres formulation et procédé pour sélectionner les combinaisons qui conduisent à un produit qui répond au mieux aux spécifications. C'est une approche typiquement industrielle ;
2. La seconde est fondée sur la compréhension des phénomènes physiques et physico-chimiques, tout en permettant le développement des outils d'extrapolation pour de nouvelles applications.

Si la première approche conduit généralement à un bon compromis "formulation/conditions opératoires" pour obtenir un produit foisonné satisfaisant, elle ne garantit pas le succès de l'extrapolation et elle n'offre réellement aucun moyen simple pour adapter ces conditions « optimales » lors d'un changement de formulation. Elle n'explique pas non plus le manque de reproductibilité couramment observé sur les unités industrielles de foisonnement en continu. Seule la seconde démarche pourrait aboutir à des solutions pérennes et à une expertise permettant les développements futurs de l'opération de foisonnement, mais elle requiert des investissements considérables aussi bien du point de vue technologique que théorique. Etant donné que l'on ne dispose pas encore d'une compréhension complète des phénomènes à l'échelle microscopique dans les systèmes aussi complexes que les émulsions foisonnées, il est clair que le passage de la première à la seconde approche ne peut être que progressif. Le but de nos travaux est d'y contribuer. Dans ce travail qui fait suite à la thèse de R. K. Thakur soutenue en 2004, nous avons mis en œuvre simultanément les deux types d'approches décrits ci-dessus pour étudier l'opération de foisonnement en continu (ou régime permanent), en combinant d'une part une étude expérimentale importante avec d'autre part une recherche d'invariants caractéristiques des foisonneurs et de l'opération de foisonnement.

Au cours de l'étude expérimentale, nous avons principalement travaillé sur une formulation industrielle de type topping de dessert lacté définie dans le cadre du programme RARE[1]-CANAL[2]-SEA[3] et cherché à répondre à l'objectif industriel de ce programme : substituer la gélatine par un mélange de polysaccharides. Sur cette formulation, nous avons non seulement étudié l'influence des paramètres procédé (temps de séjour, vitesse de rotation, pression) sur la technologie la plus fréquemment utilisée pour produire le topping, le système rotor/stator, et nous avons également réalisé une étude comparative sur deux types de

[1] Réseau Alimentaire Référence Europe
[2] Conception Assistée de Nouveaux Aliments
[3] Systèmes Emulsionnés Aérés

technologies alternatives : la colonne agitée à faible entrefer et l'échangeur à surface raclée. De plus, pour étendre les résultats précédents et tenter d'introduire des outils d'extrapolation plus généraux, nous avons appliqué les mêmes technologies et les mêmes méthodes à d'autres types d'émulsions : des émulsions acides (de type sauce blanche ou fromage frais) et des émulsions neutres (formulation sauce blanche et crème glacée).

Enfin, pour présenter ce travail qui couvre à la fois plusieurs formulations et plusieurs technologies, nous avons retenu le plan suivant. Dans le chapitre I, nous présenterons une synthèse bibliographique couvrant à la fois les aspects formulations des émulsions foisonnées, ainsi que les aspects théoriques et technologiques de la dispersion de gaz appliquée aux produits alimentaires foisonnés. Dans le chapitre II, nous décrirons les matériels et méthodes qui ont été développés ou appliqués au cours des travaux réalisés. Enfin, les résultats et analyses sont regroupés dans le chapitre III qui est lui-même subdivisé en 3 parties. La première résume les résultats obtenus sur le mélange et la puissance dissipée par les foisonneurs et regroupe les principaux résultats sur les effets de la formulation, du mode de préparation et des conditions opératoires du foisonnement obtenus dans le cas particulier du foisonnement des émulsions acides; la seconde traite du foisonnement du topping du dessert lacté et résume les principaux résultats obtenus au sein du LGCB dans le cadre du programme RARE-CANAL-SEA. Enfin, la 3ème partie présente une application transversale originale de l'analyse d'images aux différents types de mousses produites dans ce travail.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie, nous introduirons dans un premier temps les produits foisonnés et leurs principales propriétés en insistant particulièrement sur la crème fouettée. Ensuite, nous étudierons en détail le rôle des ingrédients dans les émulsions foisonnées en commençant par l'émulsion, puis nous nous intéresserons aux technologies mises en œuvre lors de l'opération de foisonnement à l'échelle industrielle, à ses principaux paramètres opératoires, ainsi qu'aux mécanismes qui régissent la dynamique du foisonnement.

I - Produits foisonnés

I.1 - Généralités

Les mousses alimentaires sont des aliments élaborés que nous consommons principalement en entrée (mousses de foie de volailles, de légumes, de poisson …) ou en dessert (mousse au chocolat, de fruit, de yaourt, crème fouettée …). Notre imaginaire leur confère volontiers de nombreuses qualités, telles que légèreté et souplesse. Classiquement, on distingue les mousses « salées » (à base de viande, poisson, légumes) des « sucrées » (produits laitiers, de confiserie et de pâtisserie), ainsi que les mousses « acides » (à base de yaourt ou de fruit) des mousses neutres. Les mousses alimentaires constituent en fait un sous-ensemble des aliments connus sous la dénomination du *produit foisonné* ou *produit aéré* (Dickinson, E. et al. 1998). Dans son acception première, le terme *foisonnement* est une expression générique du domaine des matériaux qui est synonyme *d'expansion de volume* par incorporation d'une phase gazeuse, celle-ci étant le plus souvent de l'air[1]. En pratique, il existe deux familles d'aliments aérés selon l'origine de la phase gaz incorporée :

- Elle peut être produite in situ, par *voie chimique* (décomposition du bicarbonate de sodium …) ou *biochimique* (la bière et le pain sont les exemples les plus connus…), par *traitement thermique* à partir de l'évaporation du liquide interstitiel (céréales soufflées, beignets …) ou encore par *détente* en vaporisant un gaz dissous (cornflakes …) ;
- Elle peut être incorporée au cours d'une opération de « mélange[2] ».

Par la suite, l'expression « produit foisonné » sera réservée aux aliments appartenant à la seconde catégorie. Par extension, le *foisonnement* désigne une opération unitaire du Génie Alimentaire qui a pour objet de disperser une phase gaz qui n'est pas formée in situ sous

[1] Le béton et la plaque de plâtre sont les matériaux aérés les plus communs en construction.
[2] Le terme « dispersion » serait plus adéquat pour traduire l'anglais « mixing » dans le cas d'un système polyphasique.

forme de fines bulles dans une matière première liquide ou pâteuse. Un produit foisonné peut donc être défini, au moins sommairement, comme une dispersion stable d'un gaz dans un milieu continu. Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, on parlera d'émulsion foisonnée.

Les aliments foisonnés sont extrêmement répandus dans les pays occidentaux, le consommateur ignore bien souvent qu'il est confronté à ce type de produit. Ainsi la crème glacée et les sorbets sont des produits foisonnés qui comportent jusqu'à 50% d'air en volume. Les produits foisonnés ont connu un développement croissant dans le courant des années 80-90. La concurrence de plus en plus féroce entre les industriels de l'agroalimentaire pour occuper les rayons des supermarchés, les a conduits à entamer une lutte incessante pour le développement de produits innovants et différenciés, capables de répondre aux attentes de consommateurs de plus en plus exigeants. Le processus d'aération s'est avéré être un des moyens les plus simples et les moins onéreux pour concevoir des produits nouveaux à grande échelle :

Ce processus est simple parce que les combinaisons d'ingrédients possibles dans la phase continue sont innombrables, sous réserve de former des produits aérés stables ; il constitue donc un véritable « gisement » de produits nouveaux pour les industriels. De plus, il est peu onéreux parce que l'ingrédient ajouté, le plus souvent l'air, est un des moins onéreux que l'on puisse trouver !

L'introduction de gaz dans une base alimentaire permet non seulement de diminuer la densité de la matière première, mais également de modifier sa texture, sa couleur et sa saveur. Elle permet aussi d'obtenir des aliments allégés en calories, facilement tartinables, fondants en bouche, à l'apparence plus homogène, ce qui leur confère une distribution plus uniforme de la saveur. Leurs qualités sensorielles associées à un marketing fondé sur la nouveauté leur ont donc donné un avantage commercial indéniable sur les produits conventionnels, qui a été savamment exploité par les industriels, bien que les bénéfices nutritionnels du foisonnement – par exemple sur la digestibilité – soient loin d'être prouvés (Campbell, G. et al. 1999).

D'un point de vue physico-chimique, les émulsions foisonnées sont des milieux multiphasiques à deux, voire trois phases dispersées dans un milieu continu : la première est bien évidemment celle de l'émulsion qui peut être parfois eau-dans-huile (E/H) ou le plus souvent huile-dans-eau (H/E) et qui est constituée de gouttelettes[3] dont la taille maximale est de l'ordre du micron ; la seconde est la phase gaz dispersée sous forme de bulles ; une troisième phase solide dispersée peut parfois être présente (cristaux de glace, aliments

[3] On parle de « globules gras » dans le cas du lait, comme nous les verrons par la suite.

broyés). Les émulsions foisonnées sont donc des structures très hétérogènes à l'échelle microscopique qui appartiennent à la famille des colloïdes alimentaires puisque l'émulsion est de nature colloïdale. La phase gaz dispersée est généralement assimilée à une phase colloïdale, bien que la taille moyenne des bulles (10 à 100 µm) excède la taille limite que l'on attribue à ces structures (environ 1 µm) et que ce qualificatif doit a priori être réservé aux mousses sèches[4]. En effet, le foisonnement des émulsions forme essentiellement des mousses humides, c'est-à-dire dans lesquelles les bulles sont sphériques et les interfaces gaz-liquide non-contiguës[5]. Toutefois, l'importance des couches adsorbées (protéines, tensioactifs …) dans les émulsions foisonnées et notamment de leurs interactions avec la phase continue, a pour conséquence un comportement physique dominé par les effets de surface et les interactions colloïdales. Les émulsions foisonnées sont donc des *colloïdes multiples*. La crème glacée est généralement considérée comme l'un des produits foisonnés les plus complexes puisqu'elle inclut une troisième famille de colloïdes : les cristaux de glace issus de la congélation[6]. Les émulsions foisonnées sont aussi des mousses persistantes[7], c'est-à-dire présentant une métastabilité qui se compte en heures ou jours pour les produits artisanaux, voire en mois pour les produits industriels. Leur durée de vie est en fait plus souvent limitée par l'altération des ingrédients (oxydation des matières grasses…) que par le vieillissement de la structure. La complexité de la structure des mousses laitières est illustrée par la Figure I-1.

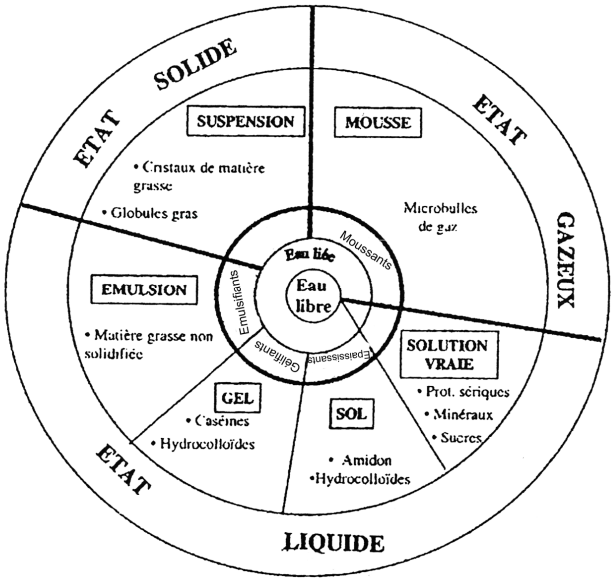


Figure I - 1 : Structure et composition typiques d'une mousse laitière (Roustel, S. 2000).

[4] On appelle *mousse sèche* une structure à forte teneur en gaz dans laquelle les bulles ont une forme polyédrique et les interfaces gaz-liquide ont une épaisseur inférieure au micromètre.
[5] Cette structure est cependant susceptible d'évoluer sous l'effet du vieillissement ou des traitements ultérieurs tels que cuisson, congélation, conditionnement.
[6] On rappellera qu'une partie de la matière grasse est elle-même cristallisée au sein des globules gras !
[7] A l'opposé, un exemple de mousse *instable* ou *transitoire* est fourni par la bière.

La Figure 1-1 montre également que la formulation d'une émulsion foisonnée nécessite des ingrédients et additifs disposant d'aux moins trois propriétés essentielles :

- des *agents émulsifiants*, susceptibles de favoriser la formation et la stabilité de l'émulsion ;
- des *agents moussants* qui favorisent le foisonnement et la stabilisation de la phase gaz ;
- des *agents stabilisants* (épaississants et/ou gélifiants) qui jouent le rôle de modificateurs de texture et stabilisent les deux phases dispersées.

D'un point de vue procédé, il existe deux méthodes principales permettant de réaliser l'opération unitaire de foisonnement :

- La première consiste à disperser le gaz grâce à un système de *dispersion statique* en utilisant la dissipation énergétique engendrée par un écoulement axial pour augmenter la surface des interfaces entre les deux phases. Cette énergie dissipée se mesure par la *perte de charge* entre l'entrée et la sortie du système de distribution.

- La seconde fait appel à des *systèmes mécaniques rotatifs* qui exercent des contraintes sur les interfaces, favorisant la division des bulles par rupture. La force motrice est alors l'énergie mécanique fournie au fluide par le moteur. Il en existe deux principales variantes : le gaz pouvant être injecté au sein de la phase continue ou aspiré par le ciel.

L'exemple de la crème fouettée, sur lequel nous reviendrons par la suite, permet d'illustrer les deux techniques. La première est mise en œuvre pour la crème fouettée en aérosol : le passage d'une émulsion laitière et d'un gaz sous pression au travers de buses de faible diamètre et la détente qui en résultent permettent de former la structure aérée de ce produit. La seconde correspond à la technique artisanale qui consiste à battre la crème fraîche et aspirer l'air par le ciel du récipient. D'un point de vue procédé, il n'existe donc pas d'opposition radicale entre les méthodes artisanales et industrielles. La principale différence réside dans les quantités produites et le mode de mise en œuvre de ces méthodes. L'artisan ou le particulier auront recours à des procédés batch (systèmes fermés dépendants du temps), le plus souvent avec aspiration par le ciel, permettant ainsi la production de lots. Ces procédés sont peu automatisables, difficiles à intégrer dans des lignes de production industrielles, ils nécessitent une main d'œuvre importante et des temps de préparation longs. Classiquement, ils peuvent fournir des quantités d'un litre à une centaine de litres de produit foisonné par essai. L'industriel privilégiera les procédés continus avec injection de gaz, fonctionnant en régime

permanent, facilement automatisables et nécessitant peu de main d'œuvre, minimisant les interventions des opérateurs et permettant de fournir jusqu'à 15000 litres de produit par heure.

D'un point de vue macroscopique, un produit foisonné est principalement caractérisé par quatre paramètres physiques : la fraction volumique occupée par la phase gaz, la distribution spatiale du gaz, sa texture et sa stabilité dans le temps.

I.1.1 - Taux de foisonnement

La fraction volumique occupée par le gaz (ε_G), encore appelée *taux de rétention du gaz* ou *taux de vide*, est le rapport du volume occupé par le gaz V_G au volume total V_T de produit foisonné. Toutefois, pour les produits foisonnés, on préfère généralement utiliser la notion de *taux de foisonnement* (Φ) ou *overrun* en anglais qui représente l'expansion de volume due au gaz ramenée sur le volume initial de matière première V_L. On a ainsi :

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_L + V_G} = \frac{V_G}{V_T} \qquad \text{(I-1)}$$

$$\Phi = \frac{V_G}{V_L} \qquad \text{(I-2)}$$

Les deux quantités sont donc équivalentes et sont reliées par les équations suivantes :

$$\varepsilon_G = \frac{\Phi}{1+\Phi} \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{\varepsilon_G}{1-\varepsilon_G} \qquad \text{(I-3)}$$

Tableau I - 1 : Teneur en gaz de quelques aliments foisonnés parmi les plus courants.

Produit foisonné	*Emulsion**	Φ	*Produit foisonné*	*Emulsion**	Φ
Beurre foisonné	(E/H)	0,2-0,3	Crème glacée et sorbets	(H/E)	1,5-2
Biscuiterie (fourrages)	(-)	0,1-0,3	Fromages à tartiner	(H/E)	0,05-0,2
Blanc en neige	(-)	5-6	Meringue	(-)	7,5-8
Charcuterie (mousses …)	(H/E)	0,3-0,4	Mousse de fruits	(H/E)	0,3-0,4
Confiserie (marshmallow …)	(-)	2-3	Mousses de légumes	(H/E)	0,3-0,4
Crème chantilly et toppings	(H/E)	0,7-2	Pâtisserie (génoise ...)	(H/E)	0,3-0,5

***** précise si la phase continue est une émulsion huile-dans-eau (H/E), eau-dans-huile (E/H) ou n'est pas une émulsion (-).

D'un point de vue pratique, on utilisera préférentiellement le taux de foisonnement lors du foisonnement en batch ou de l'étape de stockage, alors que le taux de vide est plus adapté

dans le cas du foisonnement en continu. A titre d'illustration, quelques-uns des principaux produits foisonnés sont résumés dans le tableau I-1 qui précise s'il s'agit d'une émulsion et quelle est la quantité typique d'air incorporé. Des données complémentaires peuvent être obtenues dans l'article de Campbell, G. et al. (1999).

I.1.2 - Distribution spatiale du gaz

A taux de foisonnement constant, la répartition spatiale du gaz, la distribution de la taille des bulles ainsi que leurs morphologies peuvent être très variables. Ainsi, les plus petites bulles (<100 μm) sont généralement sphériques dans les mousses humides (ε_G<70%), alors que dans les mousses sèches, les bulles sont polyédriques quelle que soit leur taille. Globalement, on utilise deux paramètres :

- la taille moyenne (ou diamètre moyen dans le cas de bulles sphériques) ;
- la largeur de la distribution des tailles (proportionnelle à l'écart-type dans le cas d'une distribution monomodale).

La taille moyenne influence fortement l'aspect visuel du produit. Par exemple, les bulles doivent être visibles dans le cas de la mousse au chocolat, mais non dans le cas de la crème glacée ; de même, la largeur de la distribution conditionne l'uniformité du produit foisonné, mais elle modifie également sa texture, Thakur, R. et al. (2005) et sa stabilité dans le temps Campbell, G. et al. (1999).

I.1.3 - Texture

La texture des produits foisonnés est généralement obtenue par des méthodes issues de la rhéologie sous cisaillement ou de la pénétrométrie. Les mousses sont généralement des produits semi-solides ou solides au repos, mais facilement tranchables et souples en bouche. Leur texture dépend de trois principaux paramètres macroscopiques : la texture de la phase continue, le taux de foisonnement et le diamètre des bulles. De Lorgeril, C. et al. (2000) ainsi que Thakur, R. et al. (2003) ont observé une augmentation exponentielle des modules viscoélastiques d'une mousse laitière en fonction du taux de foisonnement, alors que Thakur, R. et al. (2005) ont rapporté une augmentation de ces mêmes modules selon une loi puissance lorsque le diamètre moyen des bulles diminue à taux de foisonnement fixé. A contrario, les travaux de Thakur, R. et al. (2003b) et Vial, Ch. et al. (2005b) ont montré une diminution des modules après foisonnement pour des produits fromagers. En conclusion, la texture d'un

produit foisonné dépend également de la façon dont les bulles s'intègrent dans la microstructure de la phase continue et de leur aptitude à :

- former des réseaux entre elles ;
- favoriser la formation de réseaux dans la phase continue.

La première possibilité correspond principalement au cas de mousses sèches, alors que la seconde est la plus fréquemment rencontrée dans le cas des mousses humides. Il est donc difficile de connaître a priori la texture d'un produit foisonné sans une connaissance détaillée de ses ingrédients et de leurs interactions dans la phase continue.

I.1.4 - Stabilité dans le temps

La stabilité dans le temps des mousses alimentaires est un facteur purement cinétique qui est cependant primordial d'un point de vue industriel et commercial. Elle dépend à la fois de la stabilité de la phase continue (donc de l'émulsion), et de celle de la phase gazeuse. Il existe de nombreux phénomènes qui peuvent être considérés comme une source de déstabilisation physique : séparation de l'eau par exsudation, séparation de la phase grasse, apparition d'hétérogénéités spatiales, modification de la texture et pertes de propriétés organoleptiques … Une autre forme de déstabilisation, d'origine chimique, est liée à la perte des arômes et de certaines qualités nutritionnelles. A priori, l'injection d'une phase gazeuse rend plus sensible aux risques d'oxydation, notamment des arômes et de certains acides gras car elle augmente la porosité de la structure.

Au niveau de la phase gaz, la stabilité dans le temps des mousses est très variable. Elle dépend fortement de la formulation et notamment de la présence d'agents stabilisants. De plus, les contraintes sur la stabilité dépendent essentiellement des conditions d'utilisation et/ou de consommation des mousses. Dans le cas de produits intermédiaires, comme les blancs en neige ou les pâtes battues, une stabilité dans le temps limitée à quelques heures est nécessaire, par exemple avant stabilisation par cuisson ; en revanche, les produits finis, tels que les « toppings », les cakes ou les crèmes glacées nécessitent une stabilité comprise entre un mois et une année.

I.2 - Cas particulier de la crème fouettée et des produits dérivés

En France, la dénomination « crème fouettée » ou « crème à fouetter » est protégée par le décret du 23 avril 1980. Elle doit contenir au moins 30 % de matière grasse (entre 12 et 30 % pour une « crème légère ») et son taux de foisonnement ne doit pas être supérieur à 250%. On peut y ajouter du sucre, des ferments lactiques, des substances aromatisantes (arômes naturels, fruits, pulpe ou jus de fruits, miel, cacao ou chocolat), des colorants et des agents stabilisants (dans une limite de 1 % maximum). En revanche, la dénomination « crème chantilly » est réservée à une crème fouettée contenant au moins 30 % de matière grasse et n'ayant fait l'objet d'aucune autre addition que du saccharose et éventuellement de matières aromatisantes naturelles.

D'un point de vue physico-chimique, la crème fouettée est un système polyphasique de type émulsion laitière foisonnée. En fait, c'est tout à la fois :

- une émulsion H/E dans laquelle la phase grasse est dispersée sous forme de gouttelettes ;
- une mousse, c'est-à-dire une dispersion stable de gaz ;
- une suspension de micelles de protéines du lait (caséines) ;
- une solution aqueuse de petites molécules (lactose, saccharose), macromolécules (émulsifiants, protéines non micellaires, hydrocolloïdes…) et de sels minéraux.

La méthode traditionnelle d'élaboration de la crème fouettée repose sur le battage manuel au fouet. L'air est piégé dans le liquide visqueux sous forme de grosses bulles qui sont ensuite fragmentées en bulles plus petites par l'action mécanique du fouet. La formation de la structure de la crème fouettée s'appuie sur l'établissement d'interactions entre les globules gras et les bulles d'air (van Aken, G. 2001). Toutefois, il est nécessaire d'éviter que l'agrégation ne dépasse une certaine limite, sinon la formation de beurre par barattage peut se produire. En l'absence d'additifs, la plus faible teneur en matière grasse susceptible de donner une crème battue stable de bonne texture est de l'ordre de 30% p/p **(**Dickinson, E. 1996). La crème traditionnelle présente en général une stabilité faible, limitée à quelques heures, alors que la DLC (date limite de consommation) d'un topping de dessert lacté est en général de 28 jours. Cette différence provient principalement de trois facteurs :

- *la formulation* et notamment de la présence d'agents stabilisants qui maintiennent la stabilité de la phase gaz dans le temps (Tableau I-2) ;
- la mise en oeuvre de *traitements thermiques UHT* qui assurent une stabilisation microbiologique ;

- la mise en œuvre d'une étape d'*homogénéisation sous pression* (entre 50 à 200 bars) qui disperse finement la matière grasse et du *foisonnement en continu sous pression*.

Tableau I – 2 : Composition typique d'un « topping » liégeois (Vildey, M. 2003).

Ingrédient	Fraction massique
Crème à 40 % matière grasse	20%
Poudre de lait écrémé	42%
Sucre	7%
Emulsifiants et stabilisants	1%

I.3 - Rôle des ingrédients dans l'émulsion laitière

I.3.1 - Généralités sur les émulsions

Une émulsion est une dispersion colloïdale de gouttelettes de liquide dispersées dans une phase continue liquide dans laquelle elles sont immiscibles. D'un point de vue quantitatif, elle est caractérisée par la fraction volumique de la phase dispersée (Φ) et la distribution de tailles des gouttelettes qui peut être assez large. Le processus de formation d'une émulsion s'appelle l'*émulsification*. L'émulsification consiste donc à transformer un système à deux phases séparées en un système pseudo-homogène caractérisé par une aire interfaciale importante (McClement, D. 1999). Ce n'est presque jamais un processus spontané, sauf dans le cas particulier des *microémulsions* qui concerne assez peu les émulsions alimentaires car elles requirent des quantités trop importantes d'agents émulsifiants ; elle nécessite donc une action mécanique. Selon la mécanique classique, on appelle *tension superficielle* σ le travail nécessaire pour augmenter d'une unité l'aire d'une interface quelconque. Du point de vue thermodynamique, (σ) correspond à l'énergie libre nécessaire pour réaliser cette opération. Ainsi, pour tout système présentant une interface d'aire totale A, son enthalpie libre G (encore appelée *énergie libre de Gibbs*) s'obtient en combinant l'énergie interne du système U, les travaux des forces de pression, le terme d'origine entropique S, mais également la contribution de l'interface :

$$G = U + PV - TS + \sigma A \qquad \text{(I-4)}$$

Ainsi, le travail à fournir pour modifier l'aire d'une interface A est par définition :

$$\delta W = dG = \sigma \cdot dA \text{ avec } \sigma = \left.\frac{\partial G}{\partial A}\right|_{T,P,n} \qquad \text{(I-5)}$$

Cela se traduit à l'équilibre par l'apparition d'une surpression ΔP dans les gouttelettes appelée pression de Laplace. Dans le cas d'une gouttelette sphérique de diamètre *d*, celle-ci peut être estimée par l'équation 1-6 :

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{d} \qquad \text{(I-6)}$$

Pour une gouttelette d'un micron, l'ordre de grandeur de la pression de Laplace est de 10^4 Pa.

Les exemples d'émulsions les plus fréquents dans notre alimentation sont les systèmes H/E tels que le lait et la plupart des produits laitiers (le fromage et la plupart des desserts lactés) ainsi que les sauces. Dans les émulsions laitières, la phase dispersée est en général la matière grasse du lait, bien que l'on puise la substituer par des matières grasses végétales dans certains pays lorsque la législation locale le permet (c'est le cas par exemple pour la crème glacée…). La phase continue est souvent une solution colloïdale incluant des protéines du lait (caséines, protéines sériques…), des agents tensioactifs (émulsifiants autres que protéines), le lactose du lait et des sucres ajoutés (saccharose, dextrose…), ainsi que des hydrocolloïdes qui jouent le rôle d'agent stabilisant. L'équation 1-5 montre que les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables qui tendent inévitablement vers une séparation de phase (démixtion) puisque l'augmentation de l'aire interfaciale entraîne une augmentation de leur énergie libre, mais aussi des contraintes mécaniques aux interfaces (Equation 1-6). Il existe plusieurs modes de déstabilisation des émulsions :

- la *floculation* qui est le plus souvent une agrégation physique par des forces de van der Waals des gouttelettes qui conservent cependant leur individualité: elle est généralement réversible, mais peut favoriser à terme vers d'autres phénomènes irréversibles tels que la coalescence (voir ci-dessous) ; ce comportement s'explique à partir de forces de surface, « la théorie DLVO ». Il existe d'autres types particuliers de floculation, tels que la *floculation par pontage* provoquée par l'adsorption de polymères de haute masse molaire simultanément sur plusieurs gouttelettes, ou encore la *floculation par déplétion* qui est un phénomène osmotique résultant d'une « compétition » entre les volumes d'exclusion des gouttelettes et d'un autre colloïde qui ne peut pas s'adsorber sur celles-ci (micelles, macromolécules…) (Dickinson, E. 1996 – Euston, S. R. et al. 1999 – Srinivasan, M. et al. 2000).

- la *diffusion ou mûrissement d'Ostwald* qui correspond à une évolution lente de la distribution des tailles des globules vers les tailles les plus élevées. Il s'agit d'un phénomène d'origine thermodynamique lié à la différence de potentiel chimique des

gouttelettes en fonction de leur taille (et en pratique à la pression de Laplace) qui favorise à terme le crémage mais qui est le plus souvent négligeable, sauf lorsque la phase dispersée est légèrement soluble dans la phase continue (Hunter, R. et al 1987 - Ettelaie, R. et al. 2003 - Dutta, A. et al. 2004).

- le *crémage* qui est une migration ascensionnelle des gouttelettes sous l'effet de la gravité ou d'une centrifugation due à la différence de masse volumique entre les deux phases. Il aboutit à la formation d'une couche concentrée en matières grasses à la surface de l'émulsion. Il est réversible tant que la surconcentration en gouttelettes près de la surface ne provoque pas la coalescence.
- la *coalescence* qui est la fusion irréversible de plusieurs gouttelettes de l'émulsion pour former une grosse gouttelette unique. En l'occurrence, la coalescence est le processus inverse de l'émulsification, c'est-à-dire du processus de formation de l'émulsion. On notera qu'il existe un état intermédiaire particulier de coalescence, appelé *coalescence partielle*, que nous décrirons par la suite parce qu'il joue un rôle important sur la stabilisation/déstabilisation des émulsions alimentaires, mais qui n'est accessible que sous certaines conditions (présence de matière grasse cristallisée…)(McClements, D.1999).
- l'*inversion de phase* qui est le passage brutal d'une émulsion E/H vers H/E ou inversement (Groeneweg, F. et al.1988). Ce phénomène est rarement spontané, mais peut se produire sous l'action d'un traitement thermomécanique ou d'un ajout d'additifs (notamment d'agents émulsifiants).

En pratique, on retiendra que la coalescence n'est jamais acceptable pour les émulsions laitières et que le crémage ne l'est que rarement, par exemple pour les boissons qui peuvent revenir à l'état initial sous l'effet d'une agitation douce. Le schéma de déstabilisation le plus fréquemment observé est reporté sur la Figure I-2.

La stabilité dans le temps d'une émulsion s'obtient en premier lieu par une rigidification des interfaces H/E ou E/H due à la formation d'une couche adsorbée cohésive ou *membrane* incluant soit des protéines, soit des émulsifiants alimentaires, soit un mélange des deux. Ce phénomène peut être complété par une action sur la phase continue qui peut consister à former des structures stables ou métastables (réseaux « faibles » ou « forts » qui vont ralentir ou supprimer coalescence et crémage voire à « figer » la phase continue par un

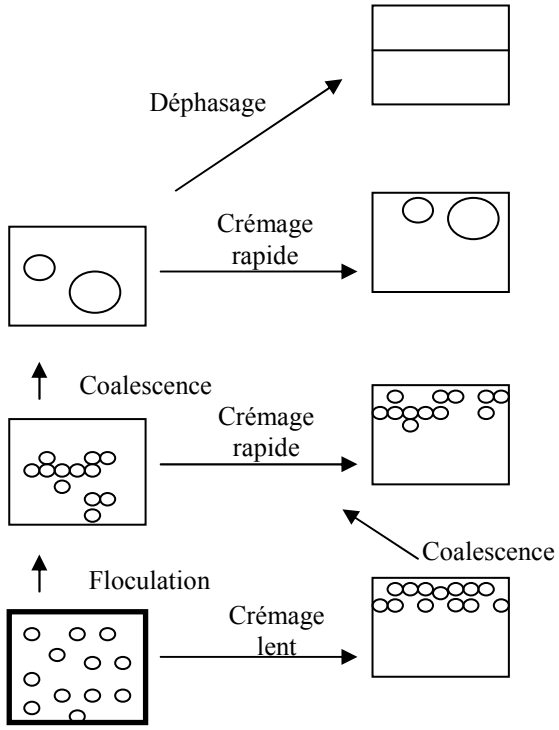


Figure I – 2 : Schéma du mécanisme le plus classique de déstabilisation d'une émulsion laitière.

processus de gélification ou de congélation (crème glacée). Les douze facteurs clés influant sur la stabilité des émulsions sont résumés dans le Tableau I-3.

Tableau I - 3 : Facteurs physiques clés gouvernant la stabilité et la rhéologie des émulsions (Dickinson, E. 1992).

Facteur	*Crémage*	*Floculation*	*Coalescence*	*Rhéologie*
Taille des gouttelettes	+++	++	+	+
Distribution de taille des gouttelettes	+++	++	-	++
Fraction volumique des gouttelettes	+++	+++	+++	+++
Différence de masse volumique entre les phases	+++	-	-	-
Rhéologie de la phase continue	+++	+++	++	+++
Rhéologie de la phase dispersée	-	-	-	+
Rhéologie de la couche adsorbée	-	-	+++	++
Epaisseur de la couche adsorbée	+	++	+++	++
Interactions électrostatiques	+	+++	++	+
Interactions stériques	-	+++	++	++
Cristallisation de la matière grasse	-	-	+++	+++
Phases cristallines liquides	+	+	++	++

Globalement, la stabilité d'une émulsion est favorisée par une faible teneur de phase dispersée, une réduction de la taille des gouttelettes, une augmentation de la viscosité et de l'élasticité de la phase dispersante, une couche adsorbée épaisse et stable qui engendre des

répulsions électrostatiques ou une incompatibilité stérique entre les membranes de deux gouttelettes.

La grande variété des émulsions laitières provient donc essentiellement:

- de la sensibilité des protéines au pH et aux traitements thermiques qui permet d'obtenir des phases continues présentant les caractéristiques de gels ;
- de la teneur (fraction volumique) en matières grasses ;
- des hydrocolloïdes qui, bien que présents en très faibles quantités, modifient fortement la texture de la phase continue ;
- des agents émulsifiants qui modifient la composition de la couche adsorbée et donc les phénomènes interfaciaux.

I.3.2 - Rôle de la matière grasse

L'écrasante majorité des émulsions laitières est formulée à partir de matière grasse laitière. La matière grasse laitière est principalement composée de triglycérides (environ 96-99% selon l'origine) qui sont des triesters d'acides gras saturés, insaturés, voire ramifiés obtenus à partir de glycérol. Un exemple de triglycéride saturé en C18 (acide stéarique noté 18:0) est présenté sur la Figure I-3. A l'échelle du pourcent, on trouve les diglycérides (diesters d'acides gras) et les phospholipides ; les autres constituants, tels que monoglycérides, les lipides complexes et les vitamines liposolubles ont des teneurs inférieures à 0,1%, voire sont présents à l'état de traces. Il y a plus de 500 acides gras identifiés, mais seulement 13 ont une concentration supérieure à 1% (mol). Les acides gras dominants sont les C_{16} (25-30% du total) et les C_{18} (>35% du total) et plus de 70% sont des acides gras saturés. Parmi les acides gras insaturés, seul l'acide oléique (18:1) a une teneur supérieure à 3%.Si l'on tient compte de la variabilité de la matière grasse laitière liée à l'alimentation, au stade de lactation, ainsi qu'aux facteurs saisonniers et géographiques, on comprend pourquoi la matière grasse du lait est l'une des sources les plus complexes de lipides à avoir été étudiée par (Keilling, J. et al. 1986 - Mathieu, J. 1998 - Mahaut, M. et al. 2000 - Shi, Y. et al 2001).

En pratique, la matière grasse laitière est disponible sous plusieurs formes, (Mahaut, M. 2000) :

- la crème (30-40% de matières grasses),
- la crème concentrée (≥ 60% de matières grasses),
- le beurre (environ 80% de matière grasse),

- la matière grasse laitière anhydre ou MGLA (≥ 99% de lipides),
- des fractions de la MGLA différant par leurs compositions en acides gras et leurs points de fusion (en général on distingue les fractions à « bas », « moyen » et « haut » points de fusion).

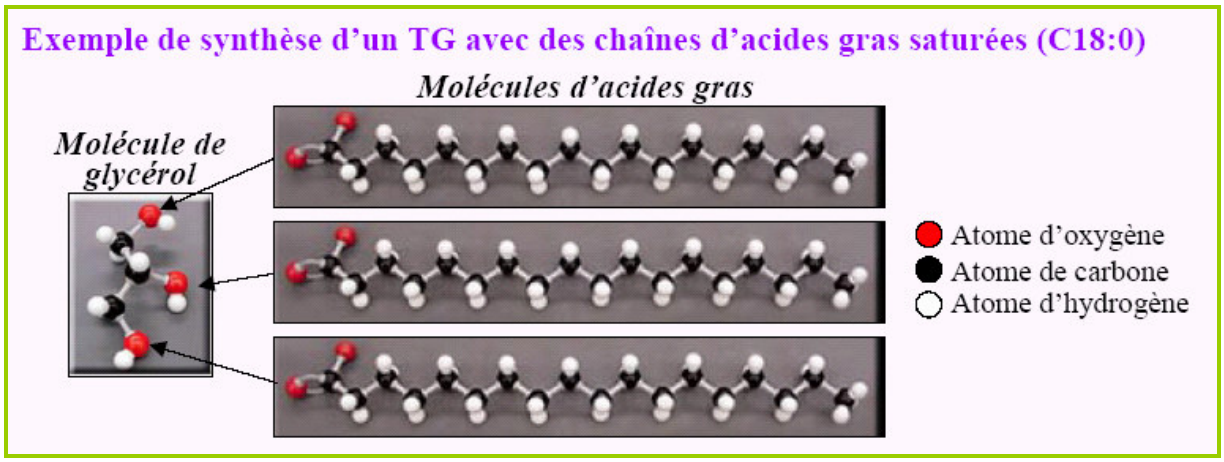


Figure I – 3 : Modèle éclaté d'un triglycéride de type tristéarate de glycéryle (18:0).

Le principal avantage de la MGLA et de ses fractions est de présenter une variabilité saisonnière plus faible que celle de la crème. Son principal inconvénient est son coût élevé. En revanche, si la crème et la crème concentrée fournissent des matières grasses émulsionnées (H/E), le beurre (qui est une émulsion E/H) et la MGLA nécessitent une étape d'émulsification préalable afin de reconstituer une émulsion H/E.

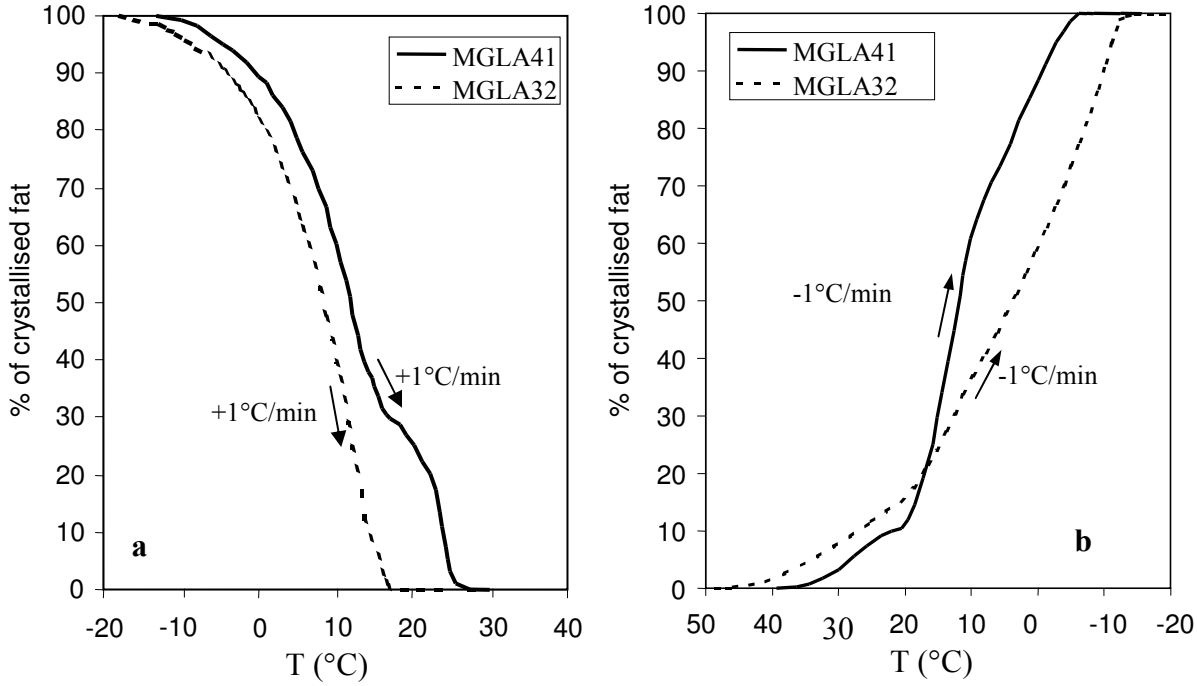
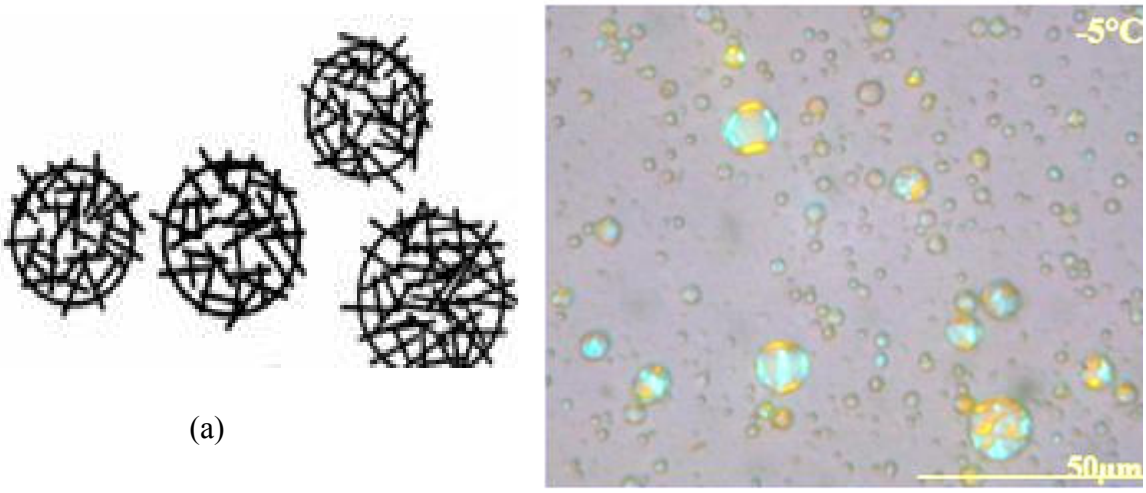


Figure I – 4 : Evolution du pourcentage de matière grasse cristallisée en cours de fusion (a) et de cristallisation (b); mesure par DSC sur de la MGLA de point de fusion moyen 41°C (MGLA41) et 32°C (MGLA32) (Vial, Ch. et al. 2005).

La grande particularité des émulsions alimentaires H/E est que la matière grasse dispersée est partiellement cristallisée puisque la MGLA ne présente pas un point de fusion vrai, mais des courbes de fusion/cristallisation comprises entre -20°C au 40°C avec une surfusion[8] importante. La MGLA standard (incluant la totalité des acides gras du lait) a un point de fusion voisin de 36°C, alors que la fraction présentant la température de fusion la plus élevée, vers 41°C est appelée « stéarine ». Le point de fusion est d'autant plus élevé que les chaînes carbonées des acides gras sont longues et dépourvues d'insaturations. La Figure I-4 montre les diagrammes de cristallisation et de fusion de la MGLA standard et de la stéarine mesurés par *Analyse Enthalpique Différentielle* (AED ou DSC en anglais). Bien que les taux de solide observés dans MGLA *en masse* et *en émulsion* puissent différer[9], il est clair qu'une fraction des gouttelettes est partiellement à l'état solide dans une émulsion H/E ; cette structure complexe de la matière grasse (gouttelette partiellement cristallisée entourée d'une membrane) est appelée *globule gras* (Figure I-5). La présence de ces cristaux modifie les propriétés rhéologiques et la texture de l'émulsion, sa résistance mécanique et la stabilité des gouttelettes, ainsi que ses propriétés sensorielles (sensation en bouche, onctuosité…) (McClements, D. 1999).

[8] surfusion = retard à la cristallisation.
[9] A priori, la cristallisation est d'autant plus difficile que les gouttelettes sont petites, mais elle peut être facilitée par la présence d'impuretés qui servent de point de départ à la nucléation hétérogène.



(a) (b)

Figure I – 5 : Structure schématique d'un globule gras (a) et micrographe en lumière polarisée des globules dans le lait (b) (Kalnin, D. et al. 2003).

A l'état solide, les triglycérides constitutifs de la matière grasse laitière s'organisent dans la direction transversale selon trois formes allotropiques dont les plages de fusion sont différentes. Ce sont des phases hexagonale (α), orthorhombique (β') et triclinique (β) (Figure 1-6). La stabilité de la phase (β) (Figures 1-6 et 1-7) et son point de fusion sont supérieurs à ceux de la phase (α), tandis que la stabilité de la phase (β') est en général intermédiaire. Les transitions possibles sont donc (α) → (β') → (β) et (α) → (β). Toutefois, les phases (α) et (β') peuvent présenter une métastabilité importante. L'organisation longitudinale des chaînes de triglycérides cristallisées est de type 2L lorsque les acides gras ont des longueurs différentes ou des insaturations positionnés différemment et de type 3L lorsque les longueurs de chaîne et insaturations sont similaires (Figure I-6).

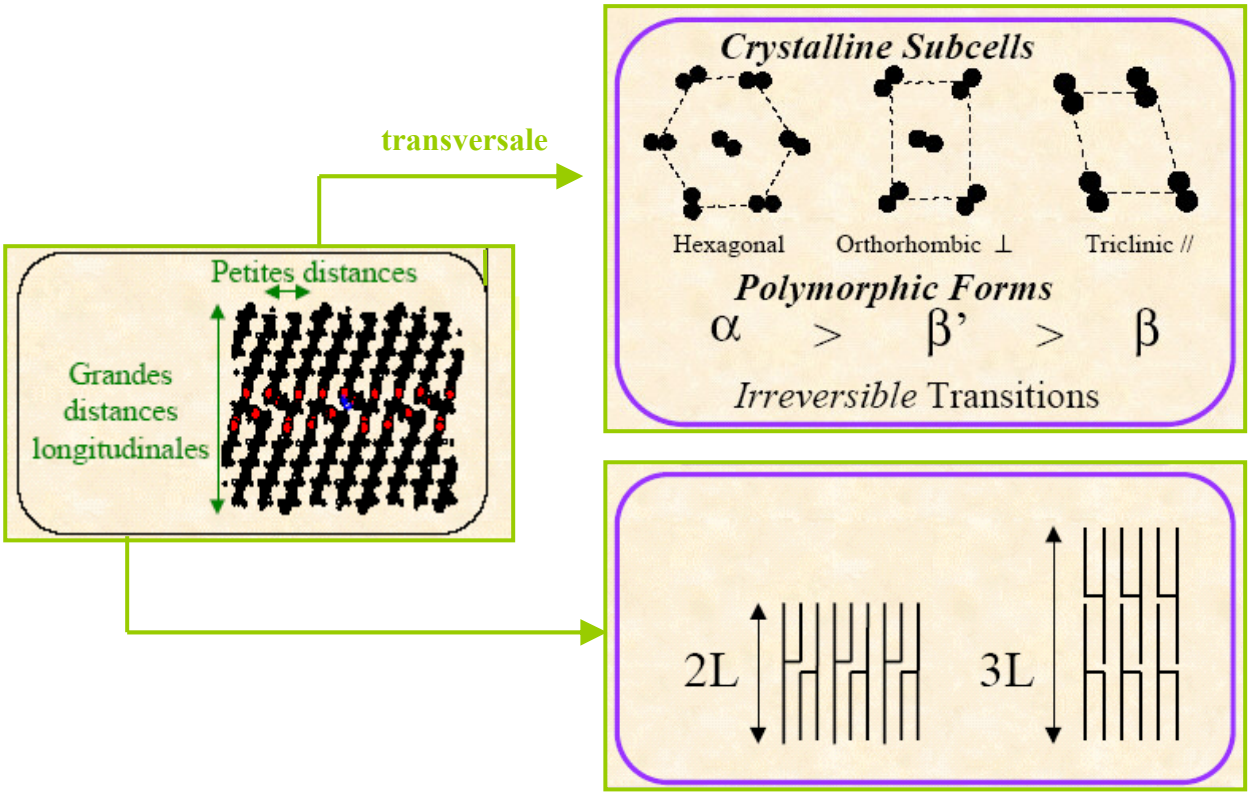


Figure I – 6 : Organisation des molécules de triglycérides et structures cristallines de la matière grasse (Sato, K. 2001).

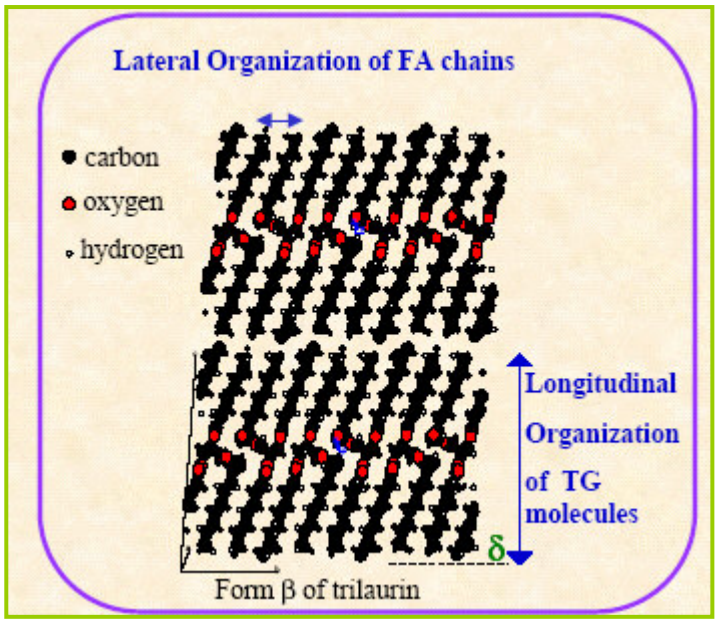


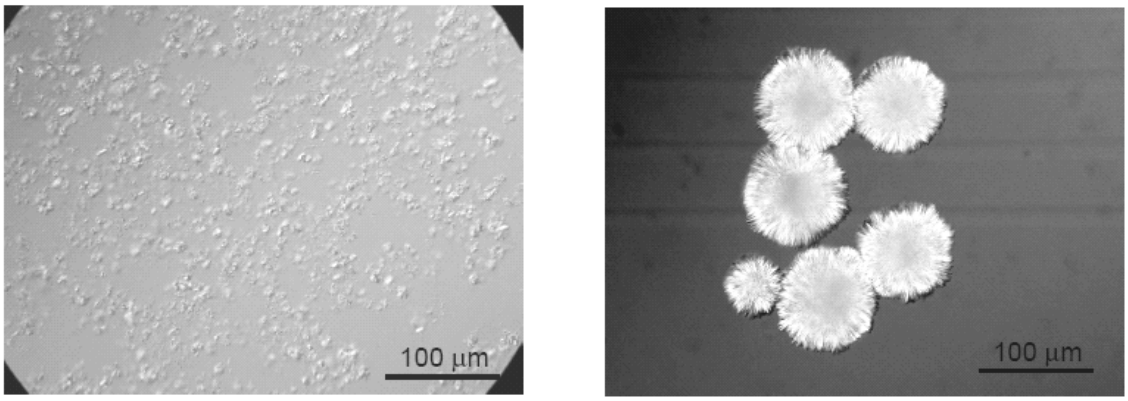
Figure I – 7 : Exemple de la forme β issue de la cristallisation de la trilaurine (Kalnin, D. 2004)

Toutefois, la nature des phases cristallisées en présence dépend non seulement de la température, mais également de l'histoire thermique de la matière grasse et notamment des cinétiques de cristallisation (Figure I-8). De plus, elle dépend de la nature de la couche adsorbée à l'interface H/E. En effet, une autre particularité du globule gras est la présence

d'une couche adsorbée cohésive qui prévient la coalescence par diverses interactions, telles que la répulsion électrostatique (protéines) l'effet stérique (protéines et autres macromolécules…). On distingue deux grandes familles de membranes pour les émulsions laitières :

- les membranes « naturelles », celles que l'on rencontre dans le lait natif, formées de protéines et de phospholipides (Iametti, S. et al. 1997) - Mathieu, J. 1998).
- les membranes des émulsions reconstituées (par exemple à base de MGLA et de poudre de lait écrémé ou encore de lait gras homogénéisé sous pression) qui sont formées principalement de protéines et éventuellement d'émulsifiants (Dickinson, E. 1999 - Schokker, E. P. et al. 2002 - Sourdet, S. et al, 2002).

Enfin, la stabilité de l'émulsion dépend également de la position des cristaux au sein des globules gras : ils peuvent être présents soit au sein de la phase dispersée, mais peuvent aussi se positionner préférentiellement au niveau de la membrane en fonction de leur forme, de la nature de la phase cristallisée et de celle de la couche adsorbée. Par exemple, les cristaux en aiguilles peuvent percer les membranes des globules gras, favorisant ainsi la coalescence (Kammesheidt, K. 2003).



(a) (b)

Figure I – 8 : Cristallisation de la tristéarine. (a) refroidissement rapide : forme α granulaire avec taille moyenne autour de 10 µm ; (b) refroidissement lent : forme β' en aiguille, avec taille <100 µm et agrégation (taille>100 µm).

Bien que nous ayons insisté sur la microstructure de la matière grasse dans l'émulsion, cela ne doit pas faire oublier son rôle premier qui est de conférer une texture et des propriétés sensorielles incomparables (crémeux, onctuosité…) à l'aliment. Si ces propriétés dépendent beaucoup des proportions employées (par exemple la viscosité d'une émulsion augmente avec la teneur en matières grasses), elles sont aussi fortement corrélées à la microstructure. Ainsi la

coalescence partielle des globules gras renforce le caractère « crémeux » dans la crème glacée (Dickinson, E. 1992).

I.3.3 - Rôle des protéines en général et des protéines laitières en particulier

Les protéines sont des polypeptides, c'est-à-dire des enchaînements d'au moins une centaine d'acides aminés qui jouent un rôle essentiel dans notre alimentation puisqu'elles constituent la principale source d'azote et qu'elles contiennent les *acides aminés essentiels*, c'est-à-dire ceux que l'être humain n'est pas capable de produire par lui-même. Elles ont également un rôle structural majeur puisqu'elles sont l'élément « bâtisseur » de nos cellules, ainsi qu'un rôle fonctionnel indispensable au bon déroulement d'un grand nombre de processus métaboliques. Enfin, elles constituent également une source d'énergie pour l'organisme.

Les protéines présentent une organisation structurale à plusieurs niveaux qui dépend du spectre de polarité des chaînes latérales ou secondaires des acides aminés de la chaîne polypeptidique, les zones polaires ayant un comportement hydrophile, alors que les non polaires sont hydrophobes. On distingue :

- une *structure primaire* qui correspond à la « formule brute » (enchaînement des atomes) de la protéine ;
- une *structure secondaire* qui correspond à des repliements dus à des liaisons hydrogène entre plusieurs groupes de la molécule, en général sous forme de feuillets ou d'hélices ;
- une *structure tertiaire* qui correspond à un repliement qui expose les groupes polaires et minimise le contact entre les zones hydrophobes et l'eau ; ainsi l'*hydrophobicité de surface* de la protéine peut fortement différer de son *hydrophobicité globale* ;
- une *structure quaternaire* qui n'est observée que suite à l'association de plusieurs protéines identiques ; celle-ci est favorisée par une augmentation de l'hydrophobicité de la protéine.

On distingue également la structure *native* (en général tertiaire) qui est observée à l'état naturel dans l'eau et qui correspond à l'état biologiquement actif de la protéine, de sa structure après *dénaturation* (par traitement thermique, chimique …).

D'un point de vue de la formulation des aliments, ce sont des ingrédients *techno-fonctionnels* aux propriétés nombreuses et variées (rétention d'eau, épaississant, gélifiant …). Toutefois, dans le cadre de la production d'émulsions et de mousses, leurs deux propriétés

fonctionnelles essentielles sont leur « pouvoir émulsifiant » et leur « pouvoir moussant » qui résultent de leur aptitude à s'adsorber aux interfaces E/H et H/E[10], puis à stabiliser ces mêmes interfaces. Elles sont donc principalement utilisées pour leurs propriétés de *tensioactifs*, c'est-à-dire leur capacité à abaisser la tension de surface (Eq.1.5) des interfaces eau/air et H/E. Les protéines sont en effet des polymères amphiphiles qui, en plus d'être formés d'acides aminés hydrophobes ou hydrophiles, sont susceptibles de former des liaisons intra- et intermoléculaires plus ou moins fortes, de type *interaction hydrophobe* (3-10 kJ/mol), *liaison hydrogène* (10-40 kJ/mol) *liaison disulfure* (300-400 kJ/mol) pour les deux acides aminés contenant du soufre. Il faut en plus y ajouter des *liaisons ioniques* (25-50 kJ/mol) entre les groupes ammonium et carboxylates car les protéines sont des polyélectrolytes dont la charge dépend fortement de leur degré de protonation et donc du pH. L'ensemble de ces interactions est représenté schématiquement sur la Figure I-9.

Les protéines sont également sensibles à la force ionique du milieu, à la température et à la présence certains ions ou molécules avec lesquelles elles peuvent interagir. Selon le Meste, M. et al. 2004, les ions ou molécules qui diminuent la solubilité des protéines (effet de « salting-out » à concentration élevée en ions spectateurs) stabilisent leurs structures natives, alors que celles qui améliorent leur solubilité (effet de « salting-in ») déstabilisent ces mêmes structures. Les substances les plus utilisées pour stabiliser les protéines sont des sucres tels que le saccharose ou des polyols (glycérol, sorbitol, manitol…) parce qu'ils ont un effet stabilisant alors qu'ils diminuent la solubilité des protéines seulement lorsque leur concentration est élevée, (Le Meste, M. et al. 2002).

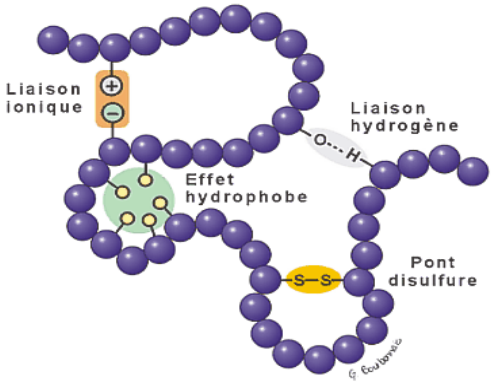


Figure I – 9 : Représentation schématique des interactions intra- et inter-protéines

[10] Les quantités de caséines et protéines sériques adsorbées sont de l'ordre de 2-3 mg/m^2 à saturation (Pelan, B., 1997).

Le mécanisme complet de l'adsorption des protéines peut être décomposé en quatre étapes (Rodrìguez Patino, J. et al. 1999) :

1) diffusion vers les interfaces ;
2) ancrage et déplissement de protéines ;
3) compactage et formation d'une monocouche ;
4) réorganisation des protéines en surface (changements éventuels de conformation, apparition d'interactions entre protéines…).

Avant que les protéines ne s'adsorbent, une interface eau/air ou E/H est principalement hydrophobe. Les protéines s'adsorbent donc spontanément sur de telles surfaces par l'intermédiaire de leurs portions apolaires. A l'opposé, elles tendent à exposer les groupes les plus hydrophiles vers l'eau. Le Meste, M. et al. 2002 ont d'ailleurs suggéré que l'interface constitue un environnement dans lequel la conformation des molécules protéiques serait contrôlée en grande partie par les propriétés thermodynamiques de l'eau. Cela se traduirait par une modification de la structure spatiale de la protéine adsorbée qui peut être interprétée comme une *dénaturation partielle*. De cette manière, la protéine est capable de réduire l'enthalpie libre de surface du système (Eq. I-5). La structure des protéines adsorbée est souvent interprétée qualitativement à partir du modèle de « zone d'ancrage », « boucles » et « queues » développé pour les homopolymères et les copolymères synthétiques, bien qu'il soit peu adapté pour représenter les protéines globulaires (Figure I-10).

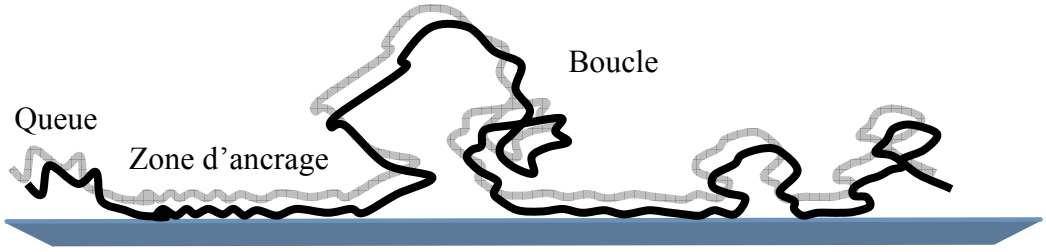


Figure I – 10 : Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère linéaire sur une surface plane selon le modèle de zone d'ancrage-boucle-queue.

L'étape (1) dépend uniquement de la diffusivité de la protéine et donc de sa taille, mais peu du type d'interface mise en jeu. Le déplissement de la molécule lors de l'étape (2) peut débuter dès qu'une portion de celle-ci a atteint l'interface, même si l'adsorption est incomplète. En effet, à cause de leur taille, les protéines peuvent avoir plusieurs conformations à l'interface, ce qui explique que le déplissement de la molécule et que l'ancrage de nouvelles zones puisse se produire en parallèle. L'étape (3) est régie par les

interactions entre les protéines déjà adsorbées et les protéines de la solution. Lorsque la concentration en protéines du film est élevée, la cinétique d'adsorption est ralentie. Elle se poursuit tant que l'affinité des protéines pour l'interface est supérieure aux répulsions (électrostatiques, stériques…) dans le film adsorbé. Enfin, l'étape de réorganisation est très lente car elle nécessite une réorganisation des acides aminés des protéines adsorbées à l'interface qui se traduit par l'apparition de nouvelles interactions entre protéines en surface (telles que décrites précédemment sur la Figure I-9). Celles-ci contribuent à la formation de gels bidimensionnels dont la viscoélasticité est fonction des types de liaisons mis en jeu. La formation de gels forts par liaison covalente (par exemple pont disulfure) aux interfaces E/A et E/H contribue fortement à la stabilisation de la phase dispersée (Pugnaloni, L. et al. 2004).

Les principales sources de protéines utilisées comme ingrédients fonctionnels dans les émulsions et les mousses laitières sont les protéines de lait qui sont classées en deux familles : les *caséines* et les *protéines du lactosérum* (ou *sériques*) (Mathieu, J. 1998) - Yada, R.Y. 2004). Dans les produits laitiers élaborés, une seule protéine non laitière joue un rôle essentiel parmi les additifs alimentaires : c'est la gélatine provenant en général de la peau de porc ou de bovins, mais aussi d'os de bovins dans les pays non touchés par l'encéphalie spongiforme bovine ESB (ou « maladie de la vache folle »), bien qu'elle soit le plus souvent considérée plus comme un agent gélifiant que comme un agent émulsifiant d'un point de vue pratique. Les caséines représentent 80% en masse des protéines du lait (Mathieu, J. 1998 - Moatsou, G. et al 2004) et y sont présentes sous forme de *micelles* ; elles sont constituées d'une vingtaine de fractions différentes que l'on regroupe classiquement en cinq types (α_{S1}, α_{s2}, β, κ et γ) parmi lesquels les types α_{S1}, β sont prépondérants (respectivement 37% et 34% de la masse totale des caséines). Ces types se distinguent principalement par leur composition, en particulier, le nombre de groupements phosphate liés à certains de leurs acides aminés, Mathieu, J. (1998). Excepté le type κ, elles sont sensibles (β), voire très sensibles (α_{s1}, α_{s2}) aux ions Ca^{2+} qui peuvent les lier, voire les agréger et les insolubiliser par pontage phosphocalcique (Guo, C. et al.2003 - Mathieu, J.1998). Ceux-ci présentent des degrés d'hydrophobicité différents : par ordre croissant : $\alpha_{s2}<\alpha_{S1}<\kappa<\beta$. Globalement, les caséines sont caractérisées par une structure spatiale assez désordonnée, c'est-à-dire pas de structure tertiaire et peu de structure secondaire. Certaines sont capables de polymériser par liaison hydrophobe ou de se complexer par attraction électrostatique entre groupements ammonium et carbonates ou phosphates (Mathieu, J. 1998). Dans le lait, elles ont un point isoélectrique

bas, voisin de 4,65 auquel elles précipitent. En revanche, elles sont peu sensibles à la chaleur et restent stables jusqu'à environ 100°C. (Pelegrine, D.H. 2005).

Les protéines du lactosérum ou protéines sériques se distinguent des caséines par le fait qu'elles demeurent solubles à pH 4,6. Elles sont insolubilisées sous l'effet d'un traitement thermique qui les dénature, bouleverse leur structure et provoque leur agrégation, (Mahaut, J. 2000). Celui-ci augmente leur capacité à retenir l'eau et permet alors de former des gels si la concentration en protéines est suffisante. Dans le cas contraire, cette dénaturation peut se limiter à des changements conformationnels sans perte de solubilité (Giroux, H. J. 2004) - U. Guelph, 2004). En revanche, les protéines sériques sont principalement constituées de protéines globulaires bien plus structurées que les caséines, telles que les albumines (78% en masse dont 51% de β-lactoglobuline et 22% de α-lactalbumine), les immunoglobulines (11%) et les protéoses-peptones (11%). La β-lactoglobuline présente une structure quaternaire par dimérisation et une structure ternaire compacte en raison de la présence de ponts disulfures.

Les protéines du lait sont commercialisées sous de formes multiples. La plus simple est la poudre de lait écrémé (Tableau I-4) qui contient environ un tiers de protéines. Par exemple; les autres formes les plus courantes correspondent à des fractions des protéines laitières, telles que les caséinates de sodium, qui ont perdu la structure micellaire des caséines de la poudre de lait écrémé, et les concentrés ou isolats de protéines sériques.

Tableau I - 4 : Composition typique de la poudre de lait écrémé.

Ingrédients	%(w/w)
Lactose	**49,0 - 52,0**
Protéine	**34,0 - 37,0**
Cendres	**8,20 - 8,60**
Eau	**3,0 - 4,0**
Matière grasse	**0,60 - 1,25**

Les propriétés fonctionnelles de la poudre de lait dépendent fortement de son degré d'hydratation : selon Le Meste, M. et al. (2002), l'eau doit fournir une mobilité et une réactivité suffisantes pour lui permettre d'interagir au cours de l'émulsification. De même, elles dépendent de l'état de *dénaturation* des protéines qui résulte des traitements thermiques qui ont été appliqués lors de sa préparation (on distingue classiquement les poudres « low-

heat », « medium-heat », « high-heat »). Celle-ci affecte les protéines sériques qui perdent leur structure tertiaire, deviennent moins solubles (cas de la β-lactoglobuline à son point isoélectrique) et peuvent gélifier (vers 70°C pour la β-lactoglobuline).

Les protéines de lait dans leur ensemble, par leurs propriétés tensioactives, jouent un rôle capital lors de la préparation des émulsions comme des mousses laitières, à l'exception des protéoses-peptones qui sont plutôt des dépresseurs de mousse. (Cayot, P. et al. 1998). Elles interviennent à la fois lors de la formation des gouttelettes et de bulles par augmentation de l'aire interfaciale de la phase dispersée, c'est-à-dire l'étape de dispersion (Martin, A. et al. 2000 - Martin, A. H. et al. 2002) et lors de la stabilisation des interfaces eau/air et E/H formées (Morris, V. 2004 - Wilde, P. et al. 2004). Leur rôle est cependant très complexe, en particulier parce que les protéines sont présentes en mélanges. En effet, il peut y avoir une *adsorption compétitive* des différentes protéines du lait aux interfaces, d'une part entre les caséines et les protéines sériques, mais également entre les différentes fractions de ces protéines (Zhang, Z. et al. 2004). Dans le cas où le milieu contient également d'autres ingrédients susceptibles de s'adsorber (émulsifiants de type « petite molécule »), ceux-ci participent également à l'adsorption compétitive aux interfaces comme nous le verrons par la suite. Selon, Xu, W. et al. 2003, en pratique : la formulation d'une émulsion ou d'une mousse laitière contient inévitablement, au moins via les impuretés des ingrédients, d'autres molécules tensioactives, par exemple un peu de mono- et diglycérides dans les matières grasses. De même, certains hydrocolloïdes présentent quelques propriétés émulsifiantes (Garti, N. et al. 2001), même si l'équilibre de la couche adsorbée est en général fortement déplacé vers les protéines par la présence de large excès de protéines dans les émulsions alimentaires.

D'un point de vue thermodynamique, l'ingrédient qui induit la tension de surface (ou la tension interfaciale) la plus faible devrait déplacer les autres constituants des interfaces. L'abaissement de la tension de surface à une interface H/E dépend notamment de la structure déplissée de la protéine et de son hydrophobicité de surface (Townsend, A. et al. 1983). En pratique, cela n'est presque jamais observé pour plusieurs raisons :

- le déplacement dépend des concentrations respectives des différentes espèces tensioactives en présence ;
- la formation d'une mousse ou d'une émulsion fait appel à des procédés dynamiques qui sont dominés plus par des aspects cinétiques que thermodynamiques ;

- les propriétés individuelles des ingrédients ne tiennent pas compte de leurs interactions potentielles en surface.

Lors de l'étape de formation de l'émulsion, il semble que ce soient les cinétiques d'adsorption et de réorganisation des différents ingrédients qui régissent l'adsorption compétitive. Ainsi, Xu, W. et al. (2003) et Pugnaloni, L. et al. (2004) ont montré que les protéines qui présentent une structure flexible s'adsorbent rapidement à l'interface et permettent de former rapidement des films à la surface des gouttes et des bulles. Selon Martin, A. et al. (2002), les caséines sont les protéines laitières qui s'adsorbent le plus rapidement, devant les protéines globulaires telles que la β-lactoglobuline et l'α-lactalbumine et qui contribuent le plus à la formation de l'émulsion. L'adsorption d'autres protéines nécessitera donc parfois un déplacement des caséines. Pour l'adsorption compétitive entre protéines, on retiendra les règles suivantes, (Dickinson, E.1992) :

1) Si la compétition met en jeu deux protéines globulaires, c'est la protéine la plus tensioactive qui s'adsorbe si toutes les protéines sont ajoutées en même temps (on parle d'*adsorption non-compétitive* dans ce cas). En revanche, une protéine globulaire, même plus tensioactive, a peu de chance de déplacer un film vieilli car les échanges sont alors lents et limités. Enfin, plus une protéine est restée adsorbée longtemps, plus elle résistera au déplacement par une protéine plus tensioactive. Dans certains cas, la formation de *couches mixtes par insertion* ou de *multicouches par superposition* peut améliorer la stabilité des émulsions : ainsi les mélanges d'α-lactalbumine et β-lactoglobuline forment un système superposé avec une couche de β-lactoglobuline stabilisée au-dessus par une couche d'α-lactalbumine, On parle alors d'*adsorption coopérative* (Chen, J. et al. 1995 - Cayot, P. et al. 1998).

2) L'adsorption des différentes fractions de caséines de la poudre de lait et des caséinates est de nature non compétitive et semble corrélée à leur flexibilité et leur hydrophobicité de surface (Stainsby, G. 1986).

3) Si la compétition met en jeu les caséines et une protéine globulaire, il peut y avoir au contraire une *adsorption compétitive* forte qui est irréversible et formation possible de *couches mixtes par déplacement*, voire d'un déplacement en totalité de la couche adsorbée d'origine, mais ces phénomènes sont encore fortement liés à des facteurs cinétiques et aux effets mémoires décrits précédemment (notamment l'age du film) ; toutefois, les protéines globulaires sont plus faciles à déplacer des interfaces que les

caséines car leur changement de conformation suite à l'adsorption est plus lent et plus difficile, sauf lorsqu'il y a formation de ponts disulfures dans la couche adsorbée (Bos, M. et al 2001).

Il existe de nombreuses exceptions à ces règles : par exemple la co-adsorption de la β-lactoglobuline et la caséine κ conduit à des couches mixtes par insertion (Brun, J. et al. 1999). De même, la gélatine peut être totalement déplacée par les caséinates, mais elle se réadsorbe ensuite pour former un système multicouche par superposition (Ledward, A. 1967 - Lamprecht, A. 2000). Toutefois, on retiendra que dans le cas de la composition de la poudre de lait (80%/20%), la co-adsorption entre caséines et protéines sériques est plutôt de type non-compétitif et la couche adsorbée à l'interface est presque exclusivement formée de caséines.

Si l'on reprend le Tableau 1-3, les mécanismes évidents de stabilisation des émulsions par les protéines sont les suivants (Dickinson, E. 2001)

- A un pH neutre (donc éloigné du point isoélectrique pI pour les protéines du lait), les protéines sont chargées électriquement. Une fois adsorbées à la surface des globules gras, elles provoquent une stabilisation électrostatique, bien que les films formés soient moins cohésifs qu'au pI. Celui-ci peut cependant être réduit par un « effet d'écran » à des forces ioniques élevées (Hunt, J. et al. 1994).
- De part leur taille, les protéines entravent le rapprochement des globules gras et contribuent à leur stabilisation par encombrement stérique,
- L'adsorption des protéines accroît la masse volumique du globule gras. La différence de densité entre la matière grasse et la phase aqueuse est ainsi diminuée, ce qui ralentit le crémage (Walstra, P. 1987).
- Le pouvoir gélifiant de certaines protéines permet de figer la phase continue, par exemple à froid ou après traitement thermique Cependant, les protéines adsorbées peuvent également être la cause d'une déstabilisation par floculation, par exemple lorsqu'une molécule est partagée entre plusieurs globules : c'est la floculation par pontage de type phosphocalcique dans le cas de protéines du lait (Dickinson, E. 1996). A forte concentration en protéines, on peut également observer floculation par déplétion qui mène à la séparation de phase (Figure-11).

Globalement, la microstructure typique d'une émulsion laitière stable, homogénéisée sous pression, est présentée sur la Figure I-12. Celle-ci met en évidence les globules gras partiellement cristallisés ainsi que les micelles de caséines adsorbées et non-adsorbées.

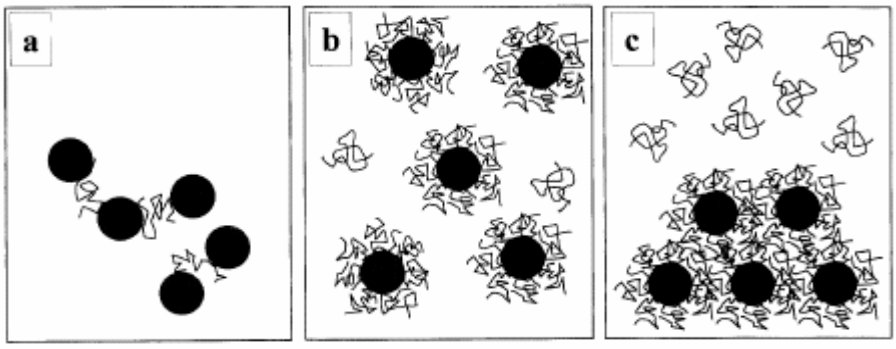


Figure I – 11 : Influence des protéines sur la stabilité d'une dispersion colloïdale : (**a**) défaut de protéines ; (**b**) quantité adéquate de protéines ; (**c**) excès de protéines (Syrbe, A. et al. 1998).

Les travaux les plus récents sur la capacité des protéines à stabiliser les émulsions se sont focalisés sur les paramètres tels que l'épaisseur et la rhéologie de la couche adsorbée qui sont plus difficiles à appréhender et à contrôler. En effet, la présence d'une membrane fortement viscoélastique permet de ralentir le mûrissement d'Ostwald, sans toutefois l'inhiber comme cela a été observé pour les mousses (Dutta, A. et al. 2004). Le développement des méthodes de rhéologie interfaciale en conditions de dilatation ou de cisaillement (Fruhner, H. et al. 1999 - Bos, M.A et al. 2001 - Rodriguez J.H.et al. 2001 - Martin, A. et al. 2002 - Xu, W. et al. 2003) a permis de mieux comprendre leur influence. Celles-ci consistent à étudier le changement de tension de surface en fonction d'une modification monotone ou oscillante de l'aire interfaciale. Le mode dilatationnel mesure l'influence d'une compression/expansion de la surface, tandis que l'étude en cisaillement permet d'estimer la résistance mécanique de la couche adsorbée.

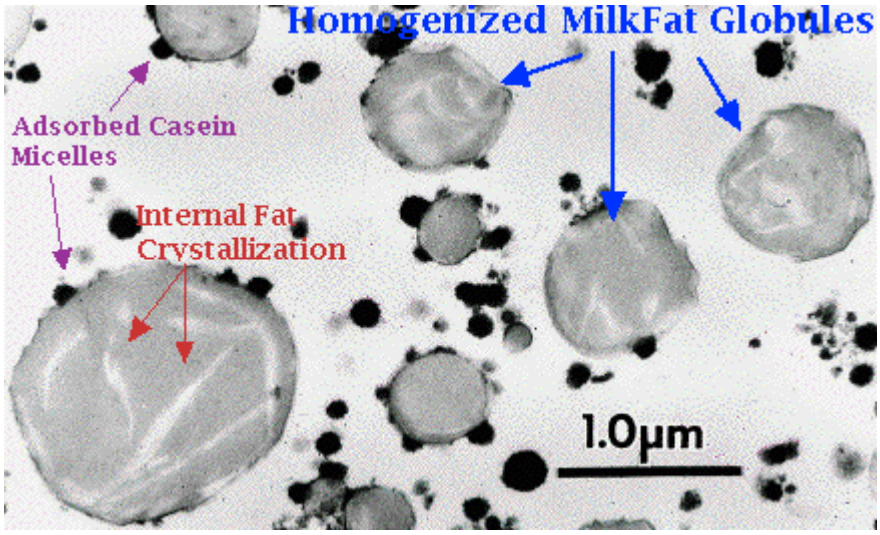


Figure I - 12 : Micrographe de globules gras homogénéisés partiellement cristallisés avec micelles avec caséines adsorbées (U. Guelph. 2004).

Dans le cas des couches protéiques, ces propriétés interfaciales présentent un comportement dynamique à cause des cinétiques lentes de déplissement et de réorganisation des protéines adsorbées décrites précédemment (Figure I-13). Cette figure ainsi que d'autres résultats de la littérature (Graham, D. et al. 1980) montrent que les caséines forment des films avec une faible viscosité de surface. A l'opposé, les protéines globulaires (lysozyme, β-lactoglobuline) forment des films de viscosité élevée en conditions de cisaillement. De même, de nombreux auteurs (Graham, D. et al. 1980 - Rouimi, S. et al. 2005) ont observé une élasticité de surface sous cisaillement bien plus grande pour les protéines sériques que les caséinates de sodium sur des interfaces *n*-dodécane-eau. De plus, ces études ont montré que le ratio élasticité/viscosité est plus élevé dans les cas des protéines globulaires. Le caractère fortement viscoélastique des couches adsorbées de ces protéines (en particulier de β-lactoglobuline) a été attribué à leur concentration élevée aux interfaces et à leurs fortes interactions intermoléculaires : liaison hydrogène, interactions électrostatique et hydrophobe, ce qui se traduit par la formation d'un réseau bidimensionnel.

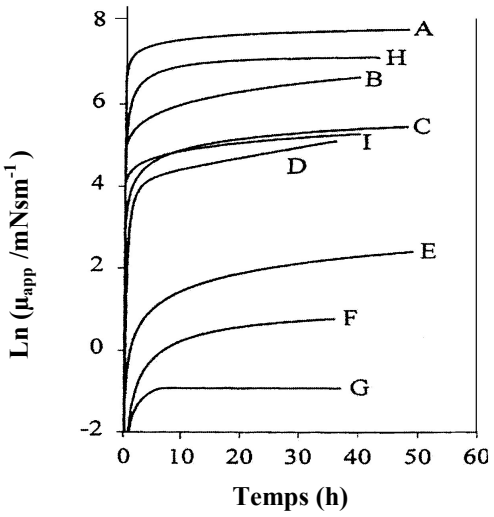


Figure I - 13 : Evolution dynamique de la viscosité interfaciale apparente η_{app} des couches de protéines adsorbées pour une émulsion *n*-tetradécane-eau: A myosine; B lysozyme; C κ-caséine; D gélatine; E caséinates de sodium; F α-caséine; G β-caséine; H β-lactoglobuline; I α- lactalbumine, (Bos, M. 2001).

Dans le cas de la β-lactoglobuline, on observe même une dénaturation partielle irréversible (sans agrégation) en surface avec formation de ponts disulfures interprotéiques, ce qui renforce la résistance des films formés aux traitements thermiques (Brun, J. et al. 1999). La cohésion des films de protéines sériques est plus forte que pour les protéines flexibles et plus mobiles comme les caséines. En revanche, la stabilité des films de caséines et caséinates peut être renforcée par le fait qu'une adsorption multicouche est possible, alors que seule une

monocouche s'adsorbe dans le cas des protéines sériques. L'épaisseur du film est alors de 12 pour les caséines et seulement de 2 nm pour les protéines sériques (Dalgleish, D. 1996), ce qui renforcerait la résistance à la coalescence des émulsions stabilisées par les caséines.

En fin de compte, on retiendra que dans le cas des émulsions laitières, par exemple les mixes servant de base aux crèmes glacées ou aux toppings de desserts lactés, ce sont les caséines de la poudre de lait qui sont majoritairement adsorbées aux interfaces H/E. Il semble que cela résulte principalement du fait que leur adsorption est favorisée d'un point de vue cinétique (comme cela a été mentionné précédemment). D'un point de vue thermodynamique, la différence entre les tensions de surface des caséines micellaires, des caséinates et des protéines sériques est faible à pH neutre (Rouimi, S. et al. 2005). Quant à l'épaisseur de la membrane, à la viscosité et à l'élasticité de surface, il est difficile d'estimer quantitativement l'impact de ces paramètres sur l'adsorption préférentielle des caséines et caséinates.

I.3.4 - Rôle des émulsifiants

Les émulsifiants alimentaires sont principalement des esters partiels de polyols et d'acides gras ou d'acides organiques hydrosolubles, obtenus par trans-estérification entre triglycérides et glycérol, à l'exception des lécithines qui sont des phospholipides. Les émulsifiants sont, à l'instar des protéines, des composés amphiphiles dont la structure chimique comporte à la fois des fonctions hydrophobes et hydrophiles ; ils peuvent également être utilisés comme agent émulsifiant et moussant. Ils jouent également un rôle essentiel dans la chimie du vivant puisque les phospholipides sont des constituants majeurs des membranes cellulaires. Toutefois, leur structure est bien plus simple que celle des protéines et ils sont couramment représentés par une « tête polaire » liée à une longue chaîne carbonée hydrophobe appelée « queue ». A proximité d'une interface H/E ou E/H, la tête polaire s'orientera préférentiellement vers la phase aqueuse alors que la queue sera exclue et dirigée vers la phase organique (Figure I-14).

On distingue les émulsifiants non-ioniques et des émulsifiants ioniques qui peuvent être chargés positivement (cationique) ou négativement (anionique). Les plus utilisés dans les produits laitiers sont les mono- et diglycérides d'acides gras (E471) qui peuvent être saturés ou partiellement insaturés et qui sont également parmi les moins coûteux, ainsi que les esters lactiques de monoglycérides (LACTEM ou E472b). En revanche, les esters citriques de monoglycérides ou CITREM (E472c) semblent néfastes à la stabilité de l'émulsion lors du foisonnement pour les produits fromagers (ACTIA 99.05, 2002).

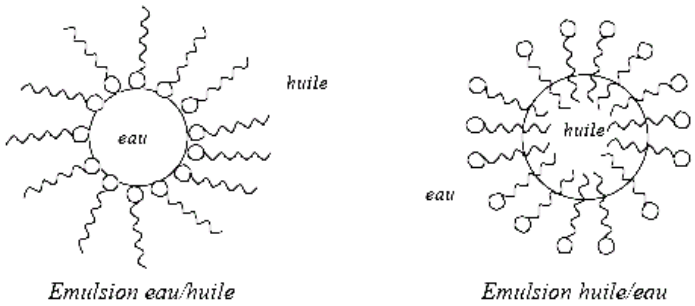


Figure I - 14 : Représentation schématique de l'adsorption d'un émulsifiant (à comparer avec la figure 1-10 pour les protéines).

Si les protéines et les émulsifiants sont à la fois moussants et émulsifiants, leurs comportements respectifs aux interfaces sont sensiblement différents (Figures I-10 et I-14). Les principales différences de propriétés interfaciales entre émulsifiants et protéines sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau I - 5 : Comparaison qualitative des propriétés interfaciales des surfactants et des protéines (Bos, M. et al. 2001).

Propriétés interfaciales	**émulsifiants**	**protéines**
Quantité adsorbée ($mg.m^{-2}$)	1-2	2-3
Adsorption	réversible	difficilement réversible
Affinité à l'interface	plutôt faible	plutôt forte
Forme moléculaire et taille (nm)	cylindrique (1x1x2)	souvent globulaire (4-5)
Changement de conformation suite à l'adsorption	non	oui
Epaisseur du film à l'interface air/eau (nm)	40	4
Valeur de σ à l'équilibre à l'interface air/eau ($mN.m^{-1}$)	42-22	57-47
Baisse de la tension de surface suite à l'adsorption ($mN.m^{-1}$)	de -30 à -50	de -15 à -25
Gradient de tension de surface	fort	faible
Elasticité de surface du film	faible	fort
Viscosité de surface du film	faible	fort
Taille des bulles d'air dans la mousse	grande	petite

Contrairement aux protéines du lait qui sont hydrosolubles, l'efficacité d'un émulsifiant est avant tout liée à sa différence de solubilité entre la phase liquide et la phase organique. La solubilité de tout agent tensioactif est caractérisée par sa *balance hydrophile-lipophile* ou *HLB*. D'après Bos, M. et al. (2001), la valeur de la HLB peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$HLB = 7 + \Sigma \textit{ nombre de groupes hydrophiles} - \Sigma \textit{ nombre de groupes lipophiles} \quad \text{(I-7)}$$

En pratique, ce paramètre est défini comme un rapport massique sur la molécule considérée :

$$HLB = \frac{\text{Masse de la partie hydrophile}}{\text{Masse totale}} \times 20 \qquad \text{(I-8)}$$

Les valeurs de la HLB de chaque émulsifiant s'échelonnent entre 1 et 20. Une valeur faible de la HLB indique un émulsifiant lipophile, tandis qu'une HLB élevée traduit un comportement hydrophile. La HLB est généralement utilisée pour définir la gamme d'utilisation pratique de l'émulsifiant. (Tableau I-6). Elle permet notamment de définir le type d'émulsion E/H ou H/E qui sera favorisé par l'émulsifiant : les agents émulsifiant présentant une HLB faible stabilisent plutôt les émulsions E/H et ceux présentant une HLB élevée stabilisent les émulsions H/E.

Tableau I - 6 : Utilisation courante des émulsifiants en fonction de leur HLB.

HLB	Application
1 - 4	Dispersant de la matière grasse
3 - 6	Formateurs d'émulsions E/H
7 - 9	Mouillants rapides
8 - 13	Formateurs d'émulsions H/E
13 - 15	Détergents
15 -18	Solvant des matières grasses

Toutefois, la valeur de la HLB ne permet pas de prévoir dans l'absolu l'efficacité d'un émulsifiant car certains paramètres tels que la présence de doubles liaisons, de même que les conditions d'utilisation (la température, le pH ou d'éventuelles interactions avec d'autres ingrédients…) ne sont pas prises en compte et peuvent bouleverser le comportement de l'émulsifiant. De même Multon, J. (2002) a signalé l'importance du degré d'hydratation de la tête polaire qui n'est pas prise en compte par la HLB mais qui affecte fortement l'organisation et les propriétés rhéologiques des couches adsorbées d'émulsifiants.

Une autre facteur à l'origine des différences observées dans le Tableau (1-5) entre protéines et émulsifiants est le faible poids moléculaire de ces derniers (<1 kDa) par rapport aux protéines. Les émulsifiants sont donc plus mobiles, ce qui leur permet de plus s'adsorber rapidement aux interfaces E/H, H/E ou eau/air que les protéines, ainsi que de réduire plus rapidement et à des niveaux plus faibles les tensions de surface à ces mêmes interfaces. Comme leur structure chimique et spatiale sont plus simple, les phénomènes de déplissement et de réarrangement décrits précédemment pour les protéines ne concernent pas les émulsifiants. Cependant, ces derniers présentent une chimie très spéciale lorsqu'ils sont mis en solution dans l'eau. Ainsi, ils sont susceptibles de former des structures bidimensionnelles

cohérentes. En surface, les monoglycérides peuvent s'agréger et former des structures compactes avec des queues hydrocarbonées parallèles et des têtes polaires situées côte à côte (Figure I-15). Les liaisons formées entre molécules adjacentes sont faibles (forces de van der Waals), mais suffisantes pour stabiliser des structures aussi compactes.

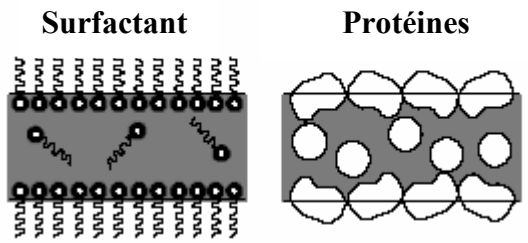


Figure I - 15 : Comparaison entre interfaces stabilisées par les protéines et les émulsifiants.

Ces structures bidimensionnelles peuvent subir des transitions de phase. Par exemple, quand des émulsifiants solubles dans l'eau sont dispersés et chauffés, ils peuvent former différentes structures appelées *mésophases* : on distingue des mésophases hexagonales (de type I ou II), cubiques ou lamellaires qui sont des organisations particulières des molécules formant des structures *cristallines liquides* et qui apparaissent au-delà de la concentration micellaire critique ou CMC.

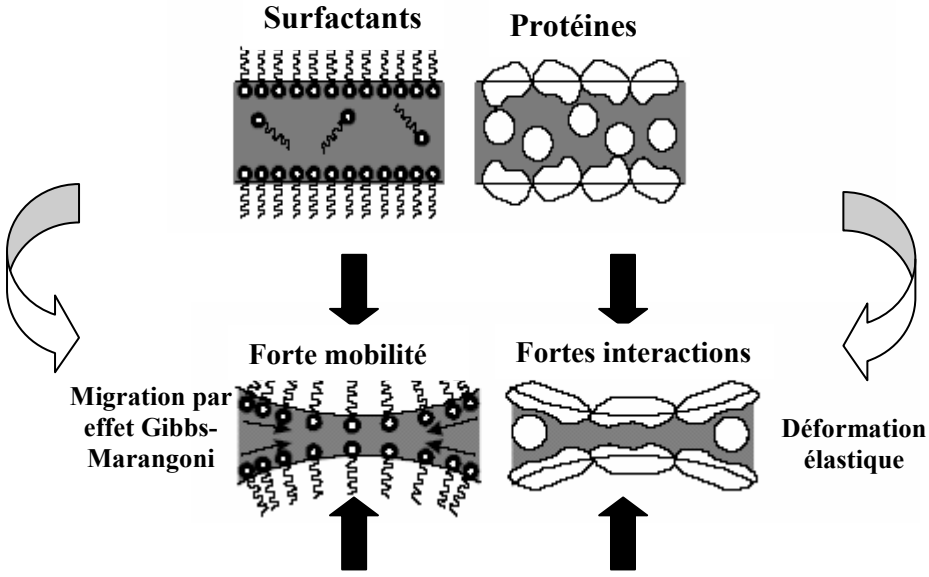


Figure I - 16 : Comparaison entre des interfaces stabilisées par les protéines et les émulsifiants.

L'efficacité d'un agent émulsifiant dans la formulation d'un produit alimentaire est donc fortement conditionnée par l'état physique dans lequel il se trouve. Celui-ci dépend de la

structure chimique et de deux paramètres essentiels, la température et la teneur en eau, qui déterminent l'organisation préférentielle des chaînes lipidiques les unes vis-à-vis des autres. Ainsi, la formation de structures cristallines liquides permet d'expliquer que les monoglycérides d'acides gras soient capables de stabiliser des émulsions H/E malgré leur HLB faible. De plus, les émulsifiants permettent de contrôler l'état de cristallisation de la matière grasse. En effet, ils peuvent induire la cristallisation de la matière grasse dans laquelle ils sont additionnés en agissant comme points de nucléation (Hegenbart, S. 1996). Le type d'émulsifiant ajouté aura donc une influence sur le pourcentage de matière grasse solide à une température donnée : certains émulsifiants possèdent, comme les triglycérides, un polymorphisme et peuvent exister sous les formes α, β' et β, mais d'autres ne peuvent exister de manière stable que sous une forme α (Hegenbart, S.. 1996). Ainsi, certains émulsifiants dits à « tendance α » (*α-tending*), tels que le monostéarate de propylène glycol ou les monoglycérides acétylés ou lactylés auraient la capacité de maintenir la matière grasse sous forme α en formant des phases α-gel lamellaires ainsi que de favoriser l'agrégation des globules gras.

Alors que les protéines forment des films viscoélastiques (Figure I-16), la stabilisation par les émulsifiants repose sur la forte mobilité de leurs molécules au-dessus de leur point de fusion, aussi bien dans la phase continue qu'en surface, (Pugnaloni, A. et al. 2004). Ce mécanisme est connu sous le nom d'effet Gibbs-Marangoni (Wilde, P. 2000). L'effet Marangoni se traduit par la création d'un flux de matière qui s'oppose à un gradient de tension de surface (Figure I-16). Il s'agit d'un phénomène de transfert interfacial qui joue un rôle important pendant l'émulsification, c'est-à-dire lorsque la couverture des interfaces est hétérogène et incomplète, lorsqu'une interface est déformée sous une action mécanique ou lorsque deux gouttes sont assez proches pour coalescer (Dickinson, E. 1992). En fait, quand une portion de la surface est appauvrie en tensioactifs, la tension de surface est plus élevée et un flux de tensioactif vers la zone appauvrie tend à rétablir l'équilibre par diffusion bidimensionnelle sur l'interface. Lorsque le tensioactif vient de la phase continue, on parle plutôt d'*effet Gibbs* ; les étapes limitantes sont alors liées à l'élasticité de surface et au transfert externe dans la couche limite. Dans les deux cas, il s'agit d'un phénomène d'*auto-stabilisation* puissant des films de tensioactifs. Son rôle stabilisateur est cependant réduit lorsque l'émulsifiant est préférentiellement soluble dans la phase dispersée car les gradients de tension de surface sont plus faibles (Dalmazzone, C. 2000).

En l'absence de protéines, les émulsifiants jouent donc un rôle stabilisant sur les interfaces H/E ou E/H grâce à leur capacité à former rapidement des couches adsorbées auto-stabilisées, notamment dans les processus dynamiques rapides tels que l'homogénéisation sous pression ou les moulins colloïdaux pour lesquels les temps caractéristiques de l'émulsification sont de l'ordre de la milliseconde (Becher, P. 1983 – Wilde, P.J. 2000). Ils conduisent donc en général à des émulsions plus fines que les protéines ; toutefois, les émulsions stabilisées par des émulsifiants sont souvent un peu moins stables vis-à-vis de la coalescence que celles stabilisées par des protéines aux concentrations utilisées en agroalimentaire car les répulsions stériques entre protéines ralentissent l'agrégation et la floculation des gouttelettes. De même, la tendance à la coalescence des émulsions stabilisées par les émulsifiants est réduite par le fait que les couches adsorbées présentent une faible résistance mécanique puisque leur élasticité et leurs viscosités interfaciales ne sont pas mesurables par la plupart des appareils commerciaux (Rouimi et al., 2004).En revanche, ces auteurs ont montré que la résistance au drainage des émulsions stabilisées par les protéines et les émulsifiants seuls est proche (Bos, M. et al. 2001).

Cependant, les émulsifiants sont rarement utilisés seuls dans le domaine alimentaire et ils présentent de fortes interactions avec les protéines (Wilde, P. 2000). Les émulsifiants ioniques présentent un cas particulier car ils ont plutôt tendance à se lier aux protéines de la phase aqueuse, d'où la formation de complexes qui peuvent s'adsorber aux l'interface H/E via des interactions électrostatiques avec un dépliement des protéines et une perte de leur structure native, correspondant à une dénaturation partielle (Bos, M. et al. 2001). Sinon, la règle gouvernant les interactions protéines-émulsifants est l'*adsorption compétitive* qui est d'autant plus renforcée par le fait qu'il y a toujours plusieurs types d'émulsifiants et de protéines mélangés.

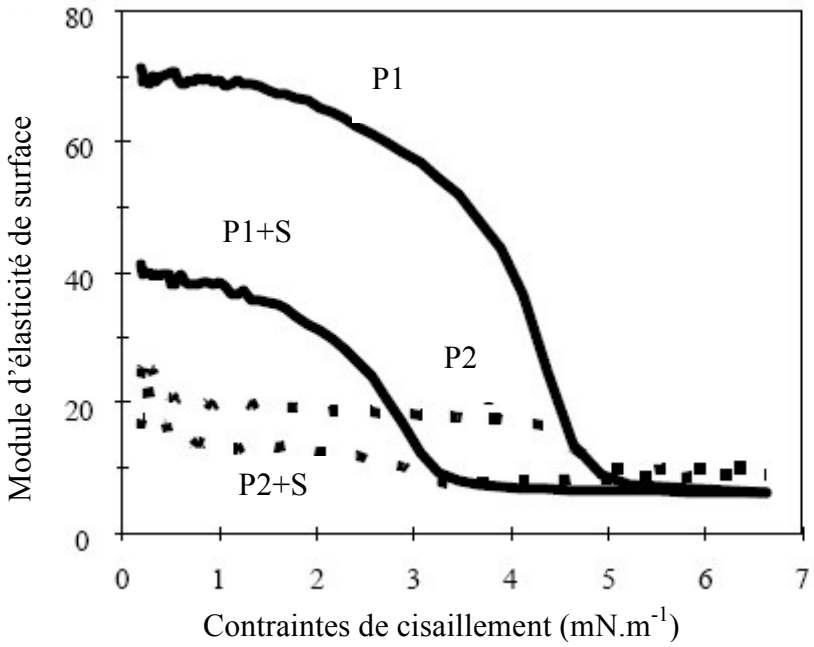


Figure I – 17 : Evolution de l'élasticité sous cisaillement des couches adsorbées de deux types de protéines (P1 et P2) et des couches mixtes protéines-émulsifiants (P+S).

Un grand nombre d'études se sont intéressées au déplacement des protéines laitières par les émulsifiants. Le déplacement d'une couche adsorbée de protéines laitières des interfaces H/E dépend de plusieurs paramètres, dont le pH : ainsi, la résistance au déplacement par les surfactants est plus importante au point isoélectrique grâce aux fortes interactions entre les protéines à l'interface (Dickinson, E. 2001). Toutefois, les paramètres les plus importants sont vraisemblablement la solubilité de l'émulsifiant et le ratio des concentrations émulsifiants/protéines. Les émulsifiants solubles dans l'eau sont connus pour mieux déplacer les protéines que les émulsifiants solubles dans l'huile (Pugnaloni, L.2004).

Ce sont donc généralement les émulsifiants non-ioniques qui déplacent le mieux les protéines laitières des interfaces H/E. Pour un mélange de protéines et d'émulsifiants, quand la concentration en émulsifiants est faible, les protéines prédominent à l'interface, mais la viscoélasticité des films protéiques est nettement affaiblie (Figures I-17 et I-18) car la présence des émulsifiants réduit les possibilités d'interactions protéines-protéines. De même, les protéines réduisent la mobilité des émulsifiants en surface. Ainsi, les mécanismes respectifs de stabilisation des deux types d'ingrédients sont entravés par l'adsorption compétitive, ce qui favorise en retour la déstabilisation des émulsions par coalescence (Figure I-18).

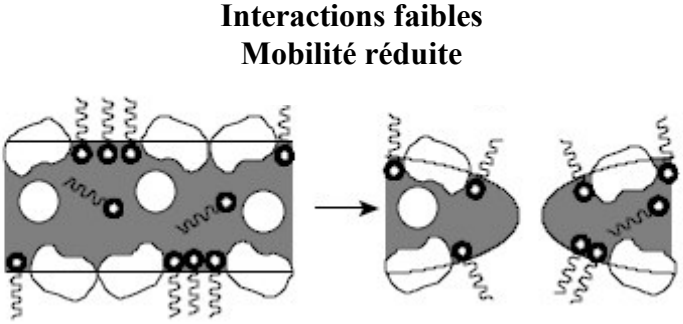


Figure I - 18 : Représentation schématique des couches mixtes protéines-émulsifiants.

Une exception à cette règle est observée lorsque des interactions (complexation…) sont possibles entre émulsifiants anioniques et protéines, ce qui semble être le cas pour des mélanges caséines-monoglycérides (Dickinson, E. 1992). On peut alors augmenter, pour un certain ratio de concentrations, la stabilité des couches adsorbées. Toutefois, à concentration élevée en émulsifiants, les couches plus compactes formées par ces derniers sont capables de déplacer totalement les protéines de l'interface, quelque soit la charge de l'émulsifiant. Cependant, dans la plupart des cas, la déstabilisation irréversible de l'émulsion précède le déplacement total des protéines (Pugnaloni, L. 2004).

En conclusion, les émulsifiants modifient fortement la composition et l'épaisseur des couches adsorbées, ainsi que les liaisons chimiques possibles aux interfaces d'une émulsion laitière. En pratique, l'addition d'émulsifiants de faible poids moléculaire dans les émulsions alimentaires n'a presque jamais pour but de les stabiliser, sauf dans le cas particulier de la formation de complexes. Au contraire, elle a pour finalité de modifier la microstructure de l'aliment en opérant une *déstabilisation contrôlée* de l'émulsion par un déplacement partiel des protéines adsorbées (Goff, H. 1997a). C'est pour cette raison que les émulsifiants solubles dans l'huile sont en général préférés : ils déstabilisent l′ émulsions moins vite, leur utilisation est en général plus souple et la déstabilisation de l′émulsion peut être mieux contrôlée.

I.3.5 - Rôle des agents stabilisants

Les agents stabilisants, épaississants et/ou gélifiants sont largement utilisés dans les produits alimentaires. En effet, ce sont tout d'abord de puissants modificateurs de texture, même lorsqu'ils sont présents en faible quantité ; de plus, ils permettent d'augmenter fortement la stabilité dans le temps des aliments élaborés, notamment des produits laitiers (Syrbe et al. 1998 - Thaiudom, S. et al. 2003) ; enfin, ce sont également des ingrédients de

substitution, par exemple de la matière grasse dans les produits allégés. Ce sont tous des biopolymères de type polysaccharides (agar, alginates, amidon, farine de graine de caroube, carraghénanes, dérivés de la cellulose, gomme arabique, guar, pectine, xanthane…), formés de sucres comme monomères, à l'exception de la gélatine qui est une protéine et qui est l'hydrocolloïde le plus universellement utilisé dans l'industrie agroalimentaire à ce jour. Or les polysaccharides ont un comportement beaucoup plus proche de celui des polymères synthétiques que les protéines et sont couramment appelés « gommes ». Excepté la gélatine qui présente un pouvoir moussant élevé (Kitabatake, et al. 1982), leurs pouvoirs émulsifiant et moussant sont en général faibles. Bien que quelques-uns puissent être utilisés comme émulsifiants, par exemple certains dérivés de la cellulose (Gatri, N. et al. 2001 - Huang, X. et al. (2001) ou la pectine acétylée (Dea, I. et al.1986), ils sont rarement utilisés seuls dans ce but. Ce sont essentiellement des polymères de structure et de stockage (Katzbauer, B. 1998). La distinction entre *épaississants* et *gélifiants* est en revanche un peu plus vague dans la mesure où certains épaississants peuvent parfois former des gels et certains gélifiants sont quelquefois utilisés comme épaississants. Parmi les gélifiants, on distingue ceux qui forment des gels *thermoréversibles*, par refroidissement d'une solution chaude et qui peuvent être liquéfiés par chauffage, des gels *non thermoréversibles* qui sont obtenus soit directement à froid, soit après refroidissement. Les propriétés d'un certain nombre d'entre eux ont été résumées dans le Tableau I-7.

En fait, l'impact de l'addition de polysaccharides sur la texture des émulsions relève en grande partie d'un savoir-faire empirique. Par exemple, pour une crème dessert, le κ-carraghénane a un effet sur la consistance de la crème, le ι-carraghénane sur son élasticité et le λ-carraghénane sur sa fragilité et son onctuosité (Lethuaut, L. et al. 2003). De plus, l'effet réel des hydrocolloïdes sur la texture des aliments dépend fortement :

- de la concentration à laquelle ils sont employés (par exemple la gélatine forme des gels au-delà d'une concentration de 0,8%, alors qu'elle est un simple épaississant en deçà) ;
- des interactions éventuelles entre eux lorsqu'ils sont utilisés en mélange ;
- des interactions avec les autres ingrédients (principalement les protéines).

Ainsi, des phénomènes synergiques forts ont été démontrés entre certains polysaccharides, par exemple pour le mélange xanthane/guar. Alors que ces deux composés sont des épaississants sans pouvoir gélifiant notable, un mélange des deux, même à faible teneur, provoque des

transitions structurales et peut former un gel avec des viscosités bien plus élevées que pour le xanthane et le guar seul (Schorsch, C. et al. 1997).

Tableau I-7 : Propriétés de quelques agents épaississants et gélifiants (Linden, G. et al.1994).

Hydrocolloïdes	*Effet*	*Solubilité*	*Propriétés*	*Comportement thermique*
Pectines LM[11]	**Gélifiant**	A froid	Gel thermoréversible avec calcium	Dépend du niveau d'interactions avec le calcium
Pectines HM[11]	**Gélifiant**		Gel non-thermoréversible avec sucre ; épaississant sinon	Dépend du pH, de la teneur en solide et notamment en sucre
Carraghénanes κ	**Gélifiant**	A chaud	Gel thermoréversible ; Complexation avec les caséines	Chauffage : léger gonflement à température moyenne, passe en solution à 60-70 °C. Refroidissement : pas de viscosité à chaud, augmentation brutale au point de gélification.
Carraghénanes ι	**Gélifiant**	A chaud	Gel thermoréversible ; Complexation avec les caséines	Chauffage : gonflement important à froid, passe en solution totale vers 50-60°C. Refroidissement : peu de viscosité à chaud, augmentation brutale au point de gélification, très bonne tenue aux traitements thermiques.
Carraghénanes λ	**Epaississant**	A froid	Réactivités avec les caséines	Très bon en milieu neutre
Guar	**Epaississant**	A froid	Texture raccourcie par les carraghénanes ; interactions avec le xanthane.	Chauffage : gonfle et se solubilise à froid ; perd sa viscosité au cours des traitements thermiques sévères. Refroidissement : viscosité en fonction de la température.
Alginates	**Epaississant**	A chaud		Chauffage : gonfle et se solubilise à froid en absence de calcium et d'ions H^+ ; perd sa viscosité au cours des traitements thermiques sévères.
Alginates	**Gélifiant**	A chaud	Gel non-thermoréversible en présence de calcium et d'ions H^+	Gel non-thermoréversible
Xanthane	**Epaississant**	A froid	Synergie avec la caroube et le guar. Stabilité aux sels.	Haute viscosité à chaud
Gélatine	**Gélifiant**	A chaud	Gel thermoréversible transparents	Dissolution à chaud et gélification par refroidissement.

Les propriétés des hydrocolloïdes sont essentiellement liées aux interactions privilégiées que ces macromolécules établissent avec l'eau, interactions dont dépendent leur conformation et leur volume hydrodynamique en solution. Ce sont majoritairement des polyélectrolytes anioniques (à cause des groupes $–COO^-$ et $–OSO_3^-$, voire $–OPO_3^{2-}$) ou neutres (dextranes, maltodextrines, methylcellulose…), même si certains sont cationiques (chitosan, certains guars…). Ils sont bien moins sensibles au pH (Katzbauer, B. 1998) que les protéines : si les polysaccharides riches en groupes $–COO^-$ sont titrables et présentent donc une faible sensibilité au pH, ceux ne disposant que de groupes $–OSO_3^-$ y sont quasiment insensibles dans la gamme de pH des aliments (Gu, Y.S., et al. 2005). En revanche, le comportement des polysaccharides chargés est fortement affecté par la force ionique du milieu et la nature des ions en présence (Dickinson, E. 1998).

[11] LM = Faiblement méthylée ; HM = hautement méthylée.

En pratique, les polysaccharides ont tous la propriété d'augmenter considérablement la viscosité du milieu aqueux même à faibles concentrations, typiquement inférieures à 1%, à cause de leur poids moléculaire élevé, de 5.10^3 à 5.10^6 g/mol (McClements, D. 2000). L'augmentation de la force ionique par des cations monovalents (Na^+, …) rapproche le comportement des polysaccharides anioniques de celui des polymères neutres par effet d'écran. En revanche, l'ajout de cations divalents (Ca^{2+}, Mg^{2+}, métaux lourds…) permet la formation de complexes par pontage ionique entre polysaccharides anioniques. Si leurs macromolécules peuvent se rapprocher et créer entre elles des zones de jonction, elles vont former un réseau tridimensionnel immobilisant la phase aqueuse, c'est-à-dire un *gel (*Katzbauer, B. 1998). La solidité des zones de jonction dépend des forces de liaison entre les macromolécules et elle détermine les caractéristiques du gel, notamment sa rigidité et sa réversibilité (*gel physique* s'il s'agit de forces faibles de type van der Waals, ou *gel chimique* pour une liaison ionique ou covalente), ce qui conditionne également la résistance mécanique du réseau et la réversibilité du processus de gélification (Steffe**,** J. 1993 - Walstra, P. 2003). En pratique, la gélification est obtenue en deux temps. Il y a premièrement une dispersion des macromolécules et deuxièmement une association entre elles pour former le gel. Cette transition est généralement obtenue par refroidissement ou par réaction avec un *réticulant* comme un cation divalent tel que Ca^{2+} pour certains polysaccharides anioniques comme cela a été expliqué précédemment (Rizzotti, R.1994 - Le meste, M. et al.2002).

D'un point de vue rhéologique, les solutions de polysaccharides présentent toujours une élasticité élevée ainsi qu'un plateau newtonien de viscosité en écoulement à faible déformation, mais elles sont fortement rhéofluidifantes à déformation plus élevée, c'est-à-dire que leur viscosité diminue sous l'effet de l'agitation (Katzbauer, B. 1998). L'impact des polysaccharides sur la viscosité dépend fortement de la capacité des macromolécules à s'exclure mutuellement d'un volume de la solution et il est donc fonction de la longueur de chaîne et de la conformation des macromolécules en solution. Par exemple, le xanthane, un biopolymère linéaire rigide à très longue chaîne, donne des viscosités plus élevées à faible concentration que des épaississants ramifiés ou présentant une structure en pelote statistique car son volume d'exclusion est plus important (Syrbe, M. et al. 1998) . En revanche, les seules interactions possibles entre les macromolécules de xanthane sont de type van der Waals, c'est un épaississant qui ne peut former que des gels physiques très faibles ; ceux-ci sont irréversiblement détruits sous l'effet d'une agitation mécanique (Schorsch, C. et al. 1997). Ainsi le plateau Newtonien d'une solution de xanthane à faible déformation est moins

étendu et sa viscosité décroît plus vite que celle d'une solution de farine de caroube (Figure I-19).

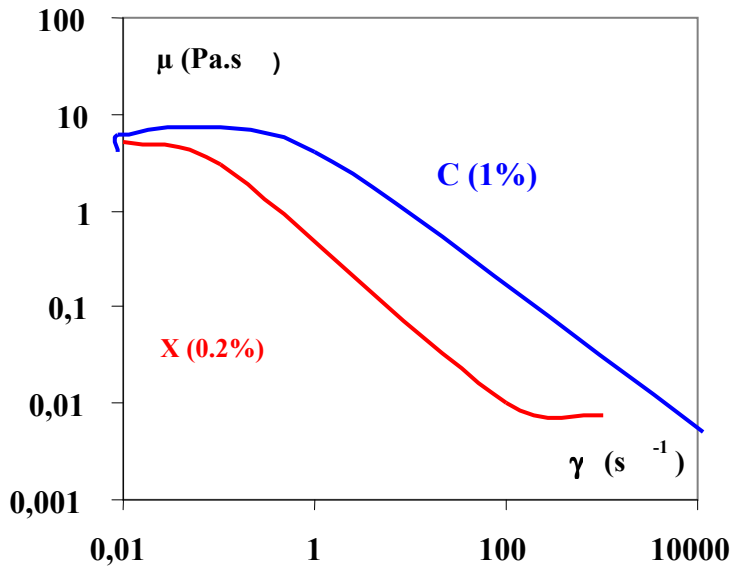


Figure I – 19 : Comparaison des courbes d'écoulement de la caroube (C) et du xanthane (X) en concentrations respectives 1% et 0,2% dans les mêmes conditions de cisaillement (Launay, B. et. al.1997).

De nombreux travaux sont disponibles sur les interactions entre hydrocolloïdes et protéines dans les produits laitiers. Les contributions antérieures à 1998 ont été judicieusement résumées par Syrbe, M. et al.(1998). D'après Kruif et al.(2001), ces mélanges donnent lieu à trois types d'interactions : une ségrégation due à une *incompatibilité thermodynamique*, une *co-solubilité* ou une *association par complexation*, la première et la dernière situation pouvant conduire à des séparations de phase (Figure I-20). En pratique, la séparation de phase n'a pas toujours lieu pour des raisons cinétiques, à cause de la viscosité élevée des mélanges formés. On assiste alors à des *micro-séparations de phase* qui sont imperceptibles à l'œil nu, mais qui peuvent affecter la texture du produit.

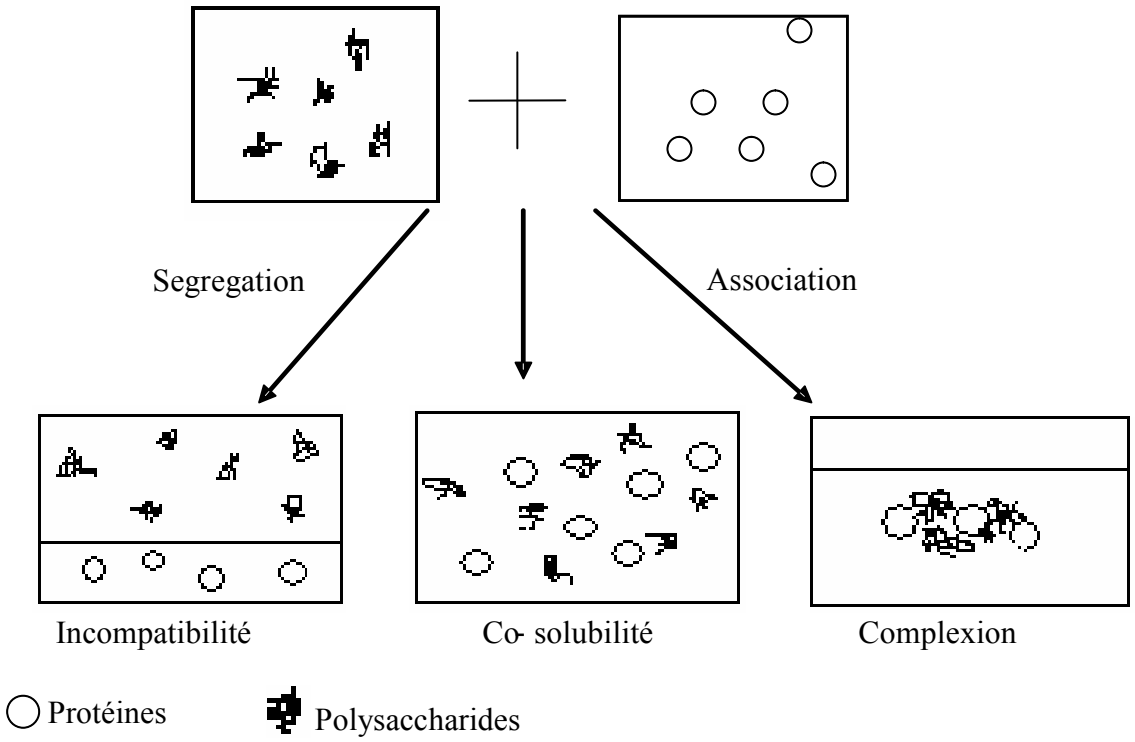


Figure I – 20 : Les trois types d'interactions courantes entre les protéines et les polysaccharides, (Kruif, C. et al. 2001).

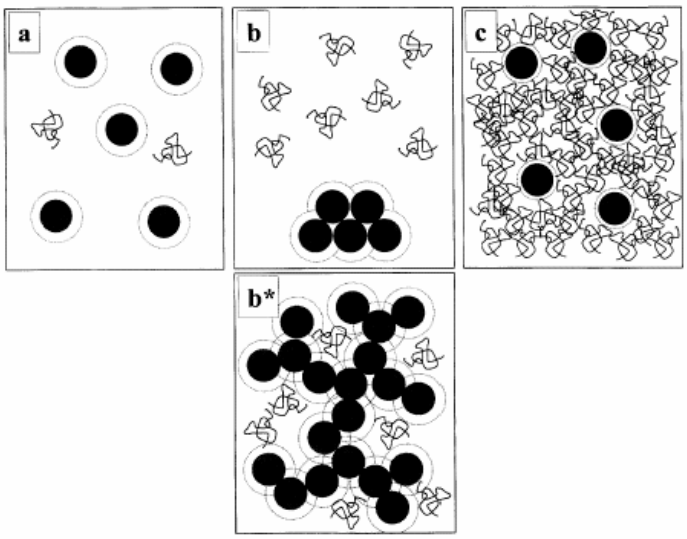


Figure I – 21 : Interactions entre un colloïde et un biopolymère non-gélifiant, non-émulsifiant et sans complexation possible : (**a**) co-solubilité à faible concentration en polymère et colloïde ; (b) séparation de phase : floculation par déplétion du colloïde ; (**b***) pseudo-stabilité due à la floculation du colloïde à forte concentration en colloïde ; (**c**) stabilité à forte concentration en polymère avec possibilité de micro-séparation de phase, (Syrbe, M. et al. 1998).

Les comportements typiques d'une solution ternaire eau-colloïde avec un biopolymère épaississant, non-gélifiant, sans interactions de surface sont représentés schématiquement sur la Figure I-21 en fonction des concentrations en biopolymère et en colloïde.

Dans le cas des biopolymères gélifiants, il y a plusieurs modes de stabilisation possibles : une simple gélification de la phase continue permet d'assurer la stabilité du milieu, mais une meilleure stabilité peut être obtenue si le biopolymère peut s'adsorber ou se lier par complexation à la couche adsorbée (Figure I-22). Ainsi, dans le cas des émulsions, une concentration modérée en agents épaississants capables de former des gels faibles ou en agents gélifiants assure la formation d'un réseau tridimensionnel qui piège les gouttelettes et freine ainsi le crémage (Carp, D. et al. 2001).

En l'absence de gélification, l'incompatibilité thermodynamique est le mode d'interaction le plus fréquent entre protéines et hydrocolloïdes, ce qui signifie que les affinités protéine-protéine et hydrocolloïde-hydrocolloïde sont supérieures à l'affinité protéine-hydrocolloïde. Cela est particulièrement vrai lorsque les hydrocolloïdes sont non chargés et/ou lorsque les protéines sont à leur point isoélectrique (Syrbe, M. et al. 1998).

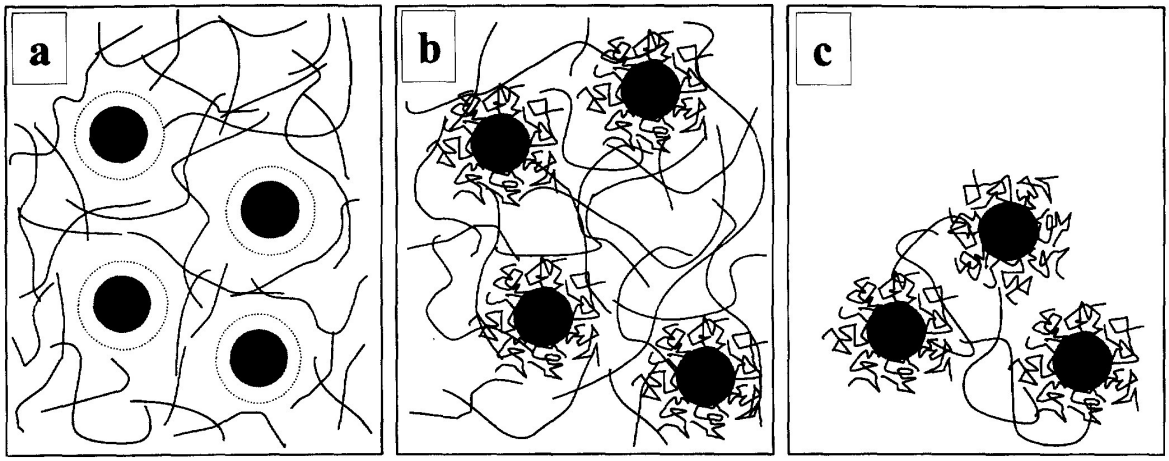


Figure I – 22 : Principaux modes de stabilisation d'un système eau-colloïde-biopolymère gélifiant : (**a**) gélification de la phase continue, sans complexation avec la couche adsorbée ; (**b**) gélification de la phase continue et complexation avec la couche adsorbée ; (**c**) complexation avec la couche adsorbée à faible concentration en biopolymère gélifiant.

Dans le cas des hydrocolloïdes anioniques, la complexation hydrocolloïde-protéine est possible, mais seulement sous certaines conditions :

- la force ionique reste modérée (Antonov et al. 1979) ;

- le pH est tel que $pI_{(hydrocolloïde)} < pH < pI_{(protéine)}$ pour les hydrocolloïdes à groupe acide carboxylique tels que le xanthane, ce qui est rarement le cas en pratique pour les caséines dans les produits laitiers ;
- les hydrocolloïdes à groupe sulfates (tels que les carraghénanes) même si $pH > pI_{(protéine)}$, grâce à l'affinité entre les groupes $–OSO_3^-$ des hydrocolloïdes et ammonium ($–NH_4^+$) des protéines ; en effet des groupes $–NH_4^+$ peuvent subsister jusqu'à un pH de 12-13 dans les protéines.

Cette situation est typiquement observée avec les protéines sériques : les hydrocolloïdes non-ioniques (dextranes, maltodextrines, methylcellulose…) conduisent généralement à une séparation de phase, alors que les anioniques (alginate, carboxyméthylcellulose ou CMC, pectine…) complexent les protéines sériques et modifient leur gélification thermique (par exemple, celle de la β-lactoglobuline). La dénaturation thermique des protéines sériques favoriserait leur affinité pour la complexation. Par contre, les caséines ont plus d'affinité pour les polysaccharides que les protéines globulaires grâce à leur flexibilité (Doublier, J. et al. 2000), En effet, la flexibilité des caséines leur permet d'établir un plus grand nombre de liaisons ioniques avec le polysaccharide. Les interactions sont d'autant plus importantes que le polysaccharide adopte une conformation ordonnée (en hélice) plutôt qu'une conformation désordonnée en pelote statistique. Ainsi, les interactions entre les caséines et le xanthane (E415) ou la CMC (E466) tendent vers la séparation de phase ; à l'opposé, la gomme arabique (E414), farine de graines de caroube (E410), certains alginates (E405 notamment), la pectine (E440) et les carraghénanes (E407) sont connus pour favoriser la stabilisation d'émulsions H/E à base de caséinates de sodium ou de caséines du lait par la formation de complexes (Syrbe, A. 1998 - Singh, H. et al. 2003a - Singh, H. et al. 2003b). Les interactions entre les protéines du lait et la pectine dans les boissons lactées, ainsi que les protéines du lait et carraghénanes dans les mixes de crèmes glacées, ont été les plus abondamment étudiées (Paraskevopoulou, A. et al. 2003 – Hemar, Y. et al. 2001a, b – Tziboula, A. et al. 1999 - Linden, G. 1994). L'effet stabilisant du κ-carraghénane serait l'un des plus marqués : selon Vega, C. et al. (2005), la concentration minimale de κ-carraghénane nécessaire pour stabiliser une émulsion à base de poudre de lait contenant 4% de MGLA, 13% de sucre, 4% de poudre de lait et 0,3% d'émulsifiant est comprise entre 0,015 et 0,02%, alors qu'elle est de 0,14% pour la farine de graine de caroube. Cependant, alors que la microstructure de l'émulsion à base de κ-carraghénane et de poudre de lait (caséine micellaire) est assez homogène, celle des émulsions à base de caséinates de sodium (caséine non-micellaire) et de κ- carraghénane à

0,02%, présente une micro-séparation de phase apparente sur les micrographes (Figure I-23), ce qui montre la difficulté d'une prédiction a priori des interactions protéines - polysaccharides.

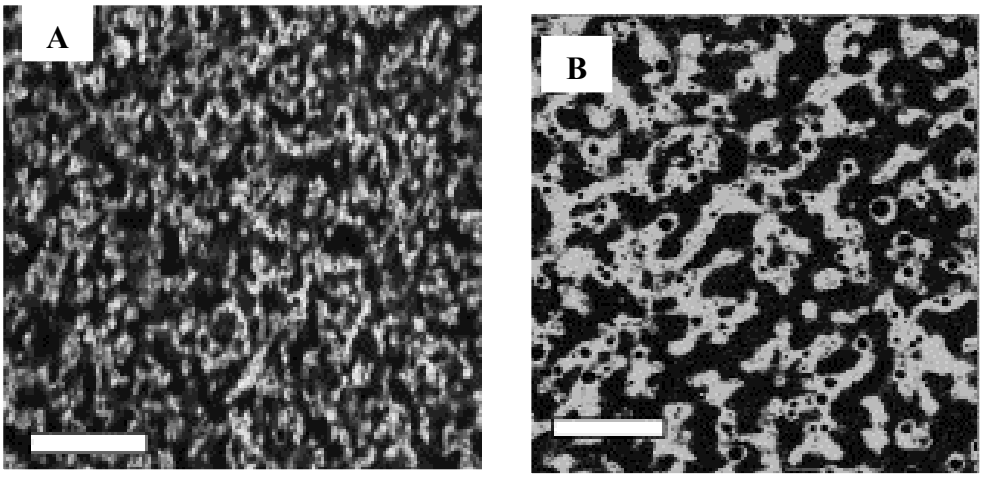


Figure I – 23 : Micrographes montrant la microstructure d'émulsions contenant 0.02% de κ-carraghénane : (**A**) poudre de lait ; (**B**) caséinates de sodium. Les protéines apparaissent en blanc sur les images (Vega, C. et al. 2005).

Enfin, on retiendra que la plupart des considérations rapportées ci-dessus sur l'incompatibilité et la complexation ne s'appliquent pas à la gélatine qui est une protéine (elle est donc capable de s'adsorber fortement) et dont les interactions avec les protéines du lait sont du type *adsorption compétitive, non-compétitive* ou *coopérative* avec une gélification associée de la phase continue (ce qui pourrait assimiler son comportement aux schémas b et c de la Figure I-22). Il est sans aucun doute que cette particularité est responsable de ses propriétés uniques telles que sa texture (gel non-linéaire) et la sensation en bouche qu'elle provoque (fonte de la gélatine lors du passage en bouche grâce à la thermoréversibilité du gel vers 30-35°C). Si le remplacement de la gélatine et la reproduction de ses propriétés texturales et sensorielles de la gélatine à partir de polysaccharides est un enjeu industriel, notamment depuis la crise de l'encéphalie spongiforme bovine (ESB) et l'interdiction de l'utilisation de la gélatine issue d'os de bovidés à des fins alimentaires, aucune formulation connue ne permet actuellement de reproduire la totalité des propriétés de la gélatine.

I.3.6 - Rôle des sucres courts

Les sucres de faible poids moléculaire (notamment lactose et saccharose) constituent une fraction importante de la matière sèche des desserts lactés. Comme les protéines et les polysaccharides, les petites molécules ont des interactions fortes avec l'eau et sont fortement solvatées. Selon Le Meste, M. et al. (2002), les sucres sont les substances les plus utilisées pour stabiliser les protéines : en plus des oses, on peut mettre en oeuvre des polyols comme le glycérol, le sorbitol et le manitol. Toutefois, ces agents stabilisants ont donc comme autre effet, aux concentrations élevées, de diminuer la solubilité des protéines par un effet de « salting-out » (Le Meste, M. 2002), ce qui diminue leur aptitude à former des émulsions et des mousses.

Pour les émulsions laitières, le rôle des sucres est surtout connu dans les crèmes glacées où ils contribuent à un abaissement du point de congélation de l'eau en dessous de 0°C (Latyshev, V. 2003). Toutefois, le saccharose présente quelques interactions avec les caséines du lait qui peuvent modifier leurs propriétés (Antipova et al. 1995 – Belyakova, L. et al. 2002) comme par exemple :

- un accroissement de la solubilité des caséinates de sodium au point isoélectrique ;
- une meilleure comptabilité thermodynamique des caséinates de sodium avec les polysaccharides en phase aqueuse ;
- une augmentation de l'activité de surface des caséinates de sodium.

D'après Antipova et al. (1995), ces comportements seraient liés à la présence de liaisons hydrogène entre le sucre et les protéines. Une diminution de l'affinité pour le solvant a été observée en présence de sucre pour les protéines sériques, le sucre agissant aussi sur la gélification thermique des protéines globulaires (Kulmyrzaev, K. et al. 2000).

Au-delà d'une concentration de quelques pourcents, le sucre joue également le rôle de modificateur de texture. Contrairement aux hydrocolloïdes, il renforce le caractère newtonien de l'émulsion, même si son influence dépend de la nature des autres ingrédients (Lethuaut, L. et al., 2003). Ainsi, Maskan M. et al. (1999) ont montré qu'une concentration de 2 à 8% de sucre améliore la stabilité d'une émulsion H/E. De plus, il peut modifier la texture des gels : par exemple, il renforce les gels obtenus par ajout de gélatine (Kulmyrzaev, et al. 2000 - Belyakova, L. et al. 2002).

I.4 - Rôle des ingrédients dans l'émulsion laitière foisonnée

I.4.1 - Mousses

En première approximation, une mousse peut être considérée comme une « émulsion de gaz » dans laquelle les bulles jouent le rôle des gouttelettes ; les douze critères de Dickinson, E. (1992) résumés dans le Tableau I-3 sur les émulsions restent donc a priori valables pour décrire la stabilité d'une mousse. Par exemple, la stabilité des mousses augmente lorsque la taille de bulles diminue, lorsque la concentration en protéines augmente et lorsque le taux de foisonnement diminue, comme précédemment pour les gouttelettes d'une émulsion. Toutefois, la formation des émulsions foisonnées est plus difficile que celle des émulsions ; de même, la stabilité de la phase gaz est bien plus faible que celles de la phase grasse dispersée pour les raisons suivantes :

- la différence entre les masses volumiques des phases continue et dispersée est bien plus élevée ;
- le rapport de viscosité entre la phase continue et la phase dispersée est bien plus grand ;
- la tension de surface aux interfaces eau/air est très supérieure à la tension interfaciale à une interface H/E. Les tailles de bulles sont donc en général bien supérieures à celles des globules gras de l'émulsion ;
- la solubilité du gaz dans l'eau est plus élevée (cas du CO_2).

Les principaux modes de déstabilisation qui découlent des considérations précédentes sont :

- le *disproportionnement* qui est un mûrissement similaire à la diffusion d'Ostwald et dû à la solubilité du gaz Dickinson, E. 1992) ; celui-ci joue un rôle important dans le cas du CO_2, alors qu'il est réduit pour l'azote par rapport à l'air ;
- le *crémage* des bulles et le *drainage par gravité* du liquide dans le cas des mousses humides ; si l'on admet que les bulles suivent la loi de Stokes (Pozrikidis, C. 2002), la vitesse ascensionnelle limite des bulles est proportionnelle à la différence des masses volumiques des phases et au carré de leur diamètre. Dans le cas des mousses sèches, c'est plutôt le *drainage par capillarité* des films liquides constituant les interfaces de bulles polyédriques qui se substitue au crémage (Weaire, D. et al.1999)
- la *coalescence* irréversible des bulles qui fait suite au crémage des bulles ou au drainage du liquide (Sagis, L. et al. 2001).

Globalement, on retiendra que la formation d'une mousse peut donc avoir lieu dans des conditions qui conduisent à la destruction de l'émulsion. De plus, si les émulsions peuvent parfois présenter une stabilité « cinétique » à long terme par la présence d'une couche adsorbée rigide et que certaines émulsions (non alimentaires en général, de type microémulsions) sont thermodynamiquement stables, la stabilisation à long terme d'une émulsion foisonnée impose la formation d'une structure qui doit mettre en jeu :

- les globules gras de l'émulsion ;
- les protéines adsorbées (pontages…) ;
- les polysaccharides ou les protéines non adsorbés (épaississement ou formation d'un gel dans la phase continue).

Celle-ci est indispensable, même lorsque le produit fini est stabilisé ultérieurement par une étape de cuisson. Le problème propre aux émulsions foisonnées réside dans la difficulté suivante : comme les émulsions alimentaires sont le plus souvent des systèmes organisés stables, la formation d'une mousse à partir d'une émulsion va nécessiter une déstabilisation partielle (non destructrice) de la structure de l'émulsion afin de pouvoir former un nouveau milieu structuré incluant la phase gaz. L'enjeu du foisonnement des émulsions réside principalement dans le contrôle de cette étape de déstabilisation/stabilisation. Ce comportement est bien illustré par les travaux de Brooker, B. et al. (1986) et van Aken, J. (2001) sur la crème fouettée.

I.4.2 - Rôle des protéines du lait dans l'émulsion et l'émulsion foisonnée

Comme dans les émulsions et les mousses protéiques, les protéines jouent un rôle essentiel sur la stabilisation de la phase dispersée par formation d'un film adsorbé cohérent à la surface des bulles lors de la production d'une émulsion foisonnée. S'il existe de nombreux résultats sur le pouvoir moussant des protéines et leur pouvoir stabilisant en fonction du type de protéines et de leurs concentrations, du pH et de la force ionique, les travaux sur le foisonnement des émulsions sont beaucoup plus rares.

Dans le cas des mousses laitières, ce sont en général les protéines sériques et notamment la β-lactoglobuline qui s'adsorbent préférentiellement sur les interfaces eau/air (Wilde, P.J. 2000 – Arboleya, J. et al. 2005 - Rouimi, S. et al. 2005). Globalement, l'introduction d'une phase gaz dispersée peut être considérée comme un facteur de déstabilisation de l'émulsion ; en effet, l'apparition d'un nouveau type d'interface est susceptible de déplacer les protéines

stabilisant la phase grasse vers les interfaces eau/air. Ce déplacement a été observé expérimentalement (Figure I-24**)**.

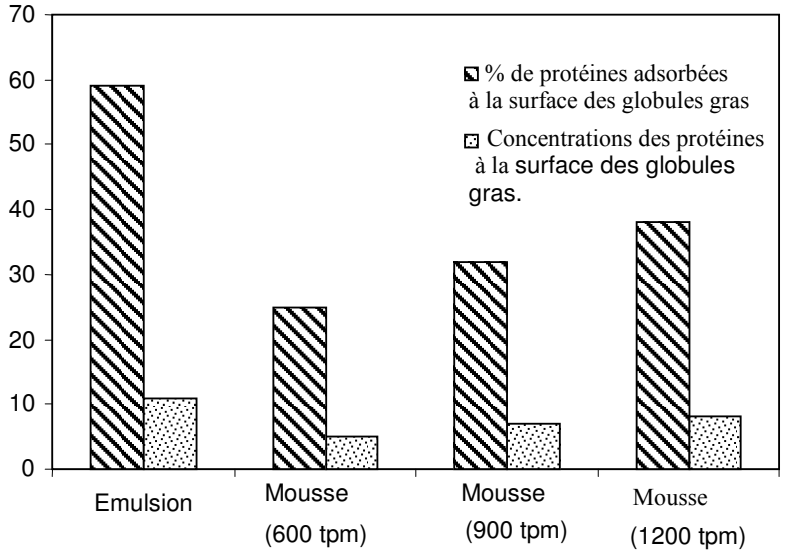


Figure I – 24 : Mesure quantitative du pourcentage de protéines adsorbées et des concentrations interfaciales des protéines à la surface des globules gras (en $mg.m^{-2)}$ (Données ADRIA-INSERM Angers).

Cette redistribution des protéines est cependant limitée et le foisonnement n'entraîne en général pas de coalescence irréversible des globules gras. En revanche, elle est bien souvent indispensable, sauf en présence d'un grand excès de protéines dans la phase continue. Alors que la poudre de lait et les caséinates d'origine commerciale peuvent former des mousses presque aussi abondantes que les isolats ou concentrés de protéines sériques, ce sont ces derniers qui fournissent la meilleure stabilité aux mousses à base de protéines laitières, (Soderberg, I. et al. 2003). Comme pour les émulsions, il n'existe aucune corrélation entre la tension de surface, l'hydrophobicité de surface et le pouvoir moussant des protéines. Bien que les modules d'élasticité de surface en mode dilatationnel (Murray, B. et al. 2002) et en cisaillement soient bien plus faibles à la surface d'une bulle que d'une goutte, le rôle de la stabilisation par une viscoélasticité de surface élevée semble jouer un rôle encore plus important dans le cas d'une dispersion de gaz. Ainsi, Murray et al. (2002) ont observé que les bulles d'air stabilisées par les protéines sériques sont moins sensibles à la coalescence suite à une compression ou une expansion de surface. Ce comportement peut être justifié par la différence entre les élasticités de surface engendrées sur les bulles par les couches adsorbées de protéines sériques d'une part, et d'autre part celles de caséines micellaires, de poudre de lait et de caséinates de sodium (Figure I-25).

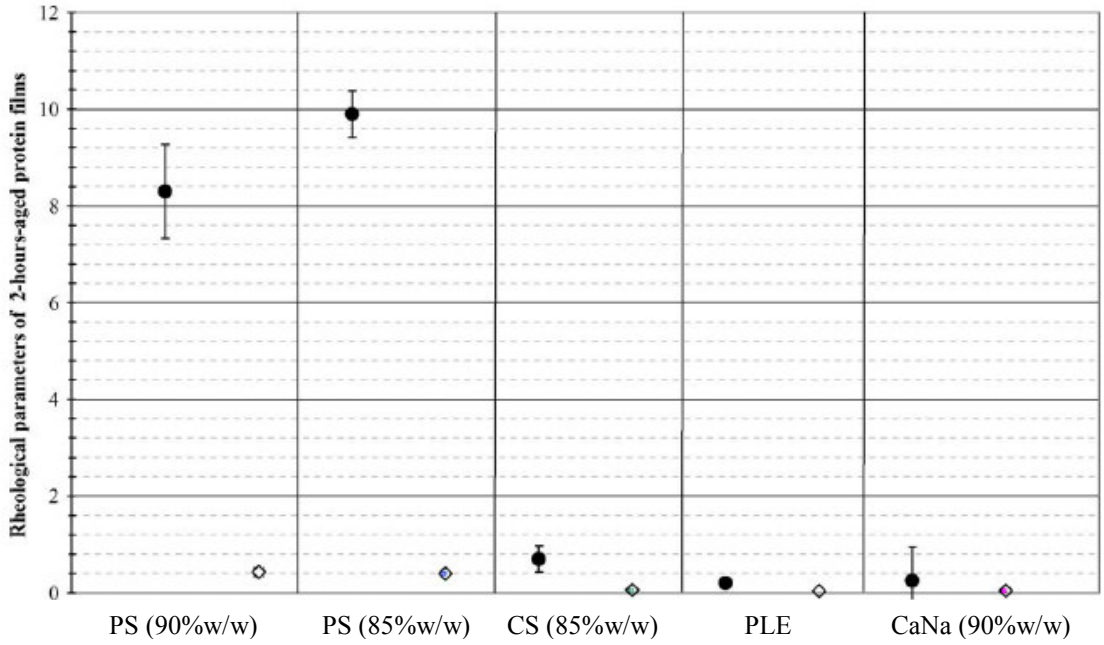


Figure I – 25 : Elasticité de surface (• en $mN.m^{-1}$) et viscosité de surface (✧ en $mN.m^{-1}.s$) pour les protéines sériques (PS), les caséines micellaires (CS), la poudre de lait écrémé (PLE) et les caséinates de sodium (CaNa) (Rouimi, S. et al. 2005).

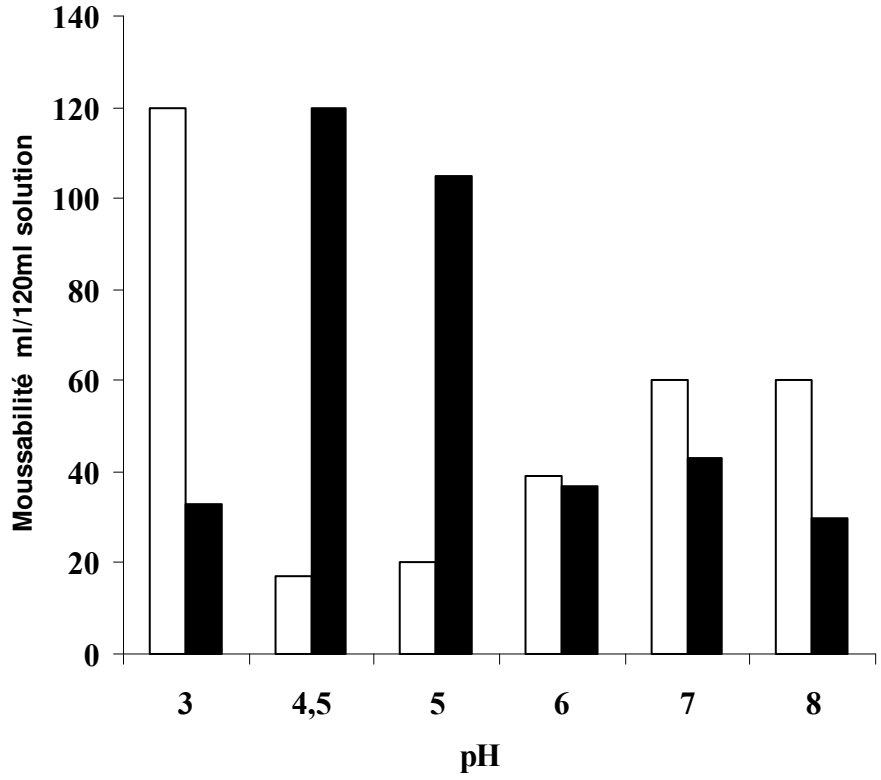


Figure I – 26 : Volume de mousse formée par une solution à 0.5% (w/w) de protéines à base de poudre de lait écrémé (□) et d'un isolat de protéines sériques (■) (Zang, Z. et al. 2004).

Les autres paramètres qui gouvernent la stabilité des émulsions foisonnées sont le pH, la force ionique et la concentration en protéines (Dickinson, E. 2001 - Zhang, Z. et al. 2004). L'augmentation de la force ionique et de la teneur en protéines a généralement un effet positif sur la stabilité des mousses de protéines (Kinsella, M. 1984 - Luck, P. et al. 2001), alors que celui du pH est plus complexe. Toutefois, le rôle de ces paramètres dans leur ensemble est encore mal compris dans le cas les émulsions foisonnées, notamment par rapport à notre connaissance du rôle du pH et du pI sur la stabilité des émulsions ou des mousses de protéines, principalement à cause des interactions complexes entre les propriétés de l'émulsion qui constitue la phase continue et son aptitude à incorporer le gaz.

En première approximation, il y a deux effets antagonistes qui peuvent expliquer l'effet du pH dans les mousses de protéines. Au point isoélectrique, l'affinité protéine-protéine est maximale (répulsions électrostatiques minimales), ainsi que la compacité, la viscoélasticité et la stabilité des couches adsorbées, ce qui devrait favoriser le foisonnement (Carp, D. et al. 2001 - Davis, G. 2004 – Wang, Z. et al. 2004). Toutefois, cet effet est contrebalancé par le fait qu'au point isoélectrique, la solubilité des protéines est minimale, ce qui réduit la quantité de protéines disponibles pour stabiliser les bulles (Rodrìguez P.J. et al. 1995). Des changements de conformation des protéines globulaires en fonction du pH sont également possibles, ce qui peut impacter positivement ou négativement le pouvoir moussant de ces protéines (Zang, Z. et al. 2004). La Figure I-26 confirme que le foisonnement est maximal pour une solution protéique au voisinage du point isoélectrique pour un isolat de protéines sériques (pI[12] voisin de 5), mais qu'elle est minimale au pI pour la poudre de lait écrémé (pI=4,6) à cause de la faible solubilité des caséines à ce pH. Pour l'isolat de protéines sériques, le maximum est déplacé vers 4,5 par un changement de conformation de l'α-lactalbumine qui augmente son pouvoir moussant lorsque le pH est inférieur à 5 (Kella, N. et al. 1988 – Zang, Z. et al. 2004). En fait, il semble que les résultats dépendent très fortement du type d'ingrédient protéique (poudre de lait, caséine micellaire, caséinate…), de la concentration utilisée et de sa teneur en impuretés (Cayot, P. et al. 1998).

Les rares résultats disponibles sur le foisonnement des émulsions font apparaître les mêmes contradictions : les récents travaux de Allen, K.E. et al. (2005) sur des émulsions acidifiées stabilisées par des caséinates de sodium ont montré une meilleure stabilité de la phase gaz lorsque le pH avoisine le pI des protéines. En revanche, dans le cas de produits

[12] : pI : α - lactalbumine = 4.1 - 4.8, β - lactoglobuline = 5.2, Caséine $\approx$ 4.6

fromagers et d'un modèle de type sauce blanche, Thakur R. et al. 2004 et Vial, Ch. et al. 2005a) ont montré une augmentation de la quantité de gaz incorporée lorsque l'on s'éloigne du pI avec pH>pI. Les autres raisons possibles permettant d'expliquer ces résultats contradictoires sont les différences entre les compositions et les traitements mécaniques et thermiques appliqués à ces trois émulsions.

D'après Cayot, P. et al. (1998), c'est le potentiel zêta des protéines qui permettrait de mesurer leur aptitude au foisonnement : celui-ci présenterait un optimum vers 30 mV ; en deçà, les protéines s'agglomèrent et perdent leur solubilité ; au-delà, les fortes répulsions entre protéines réduisent les cinétiques d'adsorption des protéines. Comme la force ionique et le pH modifient tous deux le potentiel zêta, il semble difficile de prédire leur influence réelle en dehors du cas d'aliments modèles très simples.

I.4.3 - La matière grasse laitière et son rôle stabilisant sur l'émulsion foisonnée

Le rôle de la matière grasse sur les émulsions foisonnées est complexe et encore mal compris, mais les résultats de différents travaux de la littérature ont montré l'importance majeure de deux phénomènes sur la stabilité d'une émulsion foisonnée :

- l'adsorption (éventuellement compétitive) des globules gras aux interfaces eau-air ;
- la *coalescence partielle* des globules gras.

D'après Kalnin, D. et al. (2004), les cristaux de matière grasse jouent un rôle équivalent aux protéines et peuvent stabiliser les bulles d'air d'une émulsion foisonnée. Cette fonctionnalité supplémentaire des globules gras influence directement la stabilité, la fermeté et la texture des mousses. Ce résultat a été confirmé par Allen, K. et al. (2005) pour des émulsions foisonnées modèles utilisant des caséinates de sodium comme seul émulsifiant. Ce pouvoir « moussant » des globules gras résulterait en fait de la capacité d'adsorption de leur membrane. Il est notamment favorisé pour les membranes purement protéiques obtenues par homogénéisation sous pression (I.3.4), mais également par la présence de cristaux de matière grasse. En effet, l'utilisation d'une fraction de MGLA à bas point de fusion (« oléine ») ne permet pas l'obtention d'une mousse stable, alors que la fraction de point de fusion élevé (« stéarine ») stabilise correctement le produit foisonné, pour toutes autres conditions identiques, même en l'absence de coalescence partielle (Anton, M. et al. 2005).

Toutefois, pendant le foisonnement de la crème fouettée, Brooker, B. (1993) a montré que l'adsorption des globules gras aux interfaces n'intervient que dans un second temps et qu'elle est plutôt de type non-compétitive : tout d'abord, les bulles d'air sont stabilisées par l'adsorption des protéines à l'interface eau/air, l'adsorption des globules gras ne devenant significative que par le suite. Cette différence entre les cinétiques d'adsorption des protéines et des globules provient essentiellement de leur différence de tailles (1-10 μm pour les globules gras, 50-300 nm pour les micelles de caséines et 5-10 nm pour les protéines sériques). Le rôle des cristaux localisés aux interfaces sur les globules adsorbés consisterait à éviter l'étalement des matières grasses liquides et notamment des mono- et de diglycérides qui déstabilisent les films protéiques (voir II.1.4). Selon Brooker, B. (1993) cela expliquerait pourquoi une mousse laitière stable ne peut être obtenue que si le foisonnement de l'émulsion est conduit à basse température car l'effondrement de la mousse ne pourrait être évité que si la fraction de matière grasse cristallisée a atteint un niveau suffisamment élevé. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante. L'étalement d'une huile sur une interface eau/air n'est possible que si le coefficient d'étalement S est positif (Eq. I-9) ;

$$S = \sigma_{a/e} - \sigma_{a/h} - \sigma_{e/h} \qquad \text{(I-9)}$$

où $\sigma_{a/e}$ est la tension de surface à l'interface eau/air, $\sigma_{a/h}$ la tension surface à l'interface entre l'air et l'huile et $\sigma_{e/h}$ la tension interfaciale eau /huile (Figure 1-27).

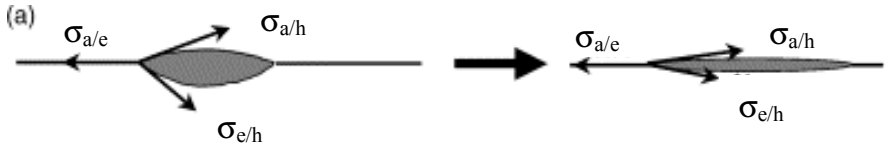


Figure I – 27 : Représentation schématique de l'étalement d'une goutte d'huile à l'interface eau/air (Hotrum, N. et al. 2004).

Dans une émulsion d'alimentaire, les protéines abaissent $\sigma_{a/e}$ et $\sigma_{e/h}$. Mais comme on a toujours $\sigma_{a/e}>\sigma_{e/h}$ couplé à une diminution plus importante $\sigma_{a/e}$ en présence de protéines, les protéines s'opposent presque toujours à l'étalement de l'huile sur les interfaces eau/air. Cet effet existe non seulement dans une émulsion au repos, mais également au cours du foisonnement car les protéines s'adsorbent plus vite que les globules gras, ce qui conduit à des valeurs de S négatives. Toutefois, l'adsorption des globules gras pourrait favoriser l'étalement

de matière grasse liquide. Bien que la littérature suppose que ce sont les cristaux qui ralentissent voire inhibent l'étalement de l'huile, Hotrum, N. et al. (2004) semblent réfuter cette hypothèse. Ils ont estimé la pression capillaire ΔP_C créée par les cristaux dans les globules gras qui est définie par :

$$\Delta P_C = \frac{2\sigma_{a/h}\cos\theta}{r} \qquad \text{(I-10)}$$

où θ est l'angle de contact entre la matière grasse liquide et les cristaux et *r* le rayon des pores dans le réseau de cristaux est montré que l'étalement n'est possible que si :

$$\frac{S}{d} - \Delta P_C \geq 0 \qquad \text{(I-10a)}$$

où *d* est l'épaisseur de la monocouche. Ces auteurs ont établi que l'étalement ne peut pas avoir lieu seulement si le rayon des pores est inférieur à 4 nm, ce qui en pratique n'est jamais observé.

On retiendra donc que le rôle de l'adsorption des globules gras aux interfaces eau/air et en particulier l'influence de la matière grasse cristallisée sur cette adsorption sont encore mal compris. On pourra se contenter pour l'instant de considérer que qualitativement, la présence d'interactions bulles/globules se traduit par une structuration supplémentaire de l'émulsion foisonnée qui augmente à la fois la masse volumique apparente de la bulle, ainsi que la viscosité et le caractère viscoélastique de la phase dispersante, ce qui peut favoriser la stabilisation de la phase gaz dans la phase continue (réduction du crémage et du drainage).

Le second phénomène capable de stabiliser une émulsion foisonnée est la *coalescence partielle* de la matière grasse qui est un état intermédiaire entre la floculation et la coalescence. Comme pour la floculation, les globules partiellement coalescés conservent une certaine « individualité ». En revanche, la coalescence partielle est, comme la coalescence, irréversible par nature. En pratique, il s'agit d'une fusion partielle de cristaux de globules gras situés en paroi de plusieurs globules, mais qui ne s'accompagne pas d'une fusion de la totalité des globules concernés. Il en résulte la formation d'un réseau tridimensionnel dans lequel les globules forment des chaînes et des *clusters* au sein de la phase continue (Figure I-28). Ce réseau stabilise non seulement la phase grasse dispersée dans la phase aqueuse, mais il modifie également la rhéologie de l'émulsion et peut piéger les bulles (Pilhofer, G. et al. 1994).

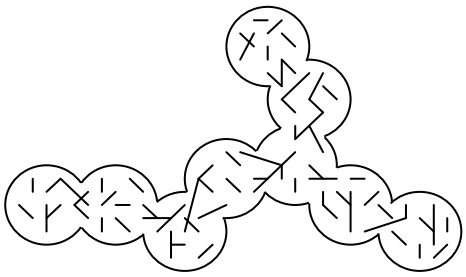


Figure I – 28 : Représentation schématique du réseau de globules gras partiellement coalescés, illustrant la contribution des cristaux de matière grasse (Goff, H. 1997a).

La coalescence partielle est responsable de la stabilisation de la crème glacée selon Goff, H. (1997a) et, dans la plupart des cas, de la crème fouettée (McClements, D. 1999). L'apparition de la coalescence partielle est favorisée par :

- les fractions volumiques élevées de phase grasse dispersée (>30%) qui augmentent la fréquence de collision des globules gras ;
- des fractions de matière grasse cristallisée supérieures à 10%, Smith, A. et al., (2000), mais, inférieures à 50% (Walstra, P. 1987), qui favorisent la présence de cristaux dans la membrane et augmentent la fréquence de collision des cristaux issus de globules gras différents ;
- des cristaux en forme d'aiguilles qui percent la membrane des globules gras, Goff, H. (1997a) ;
- des globules gras de petite taille : d'après McClements, G. (1999), l'augmentation de la taille des globules gras diminue leur fréquence de collision ;
- *l'agitation mécanique (*Pelan, B. et al. 1997 - Leser, M.E. et al.1999) qui augmente la fréquence de collision des globules gras ;
- *la congélation* qui réduit le volume disponible pour la phase grasse par cristallisation d'une fraction de l'eau Goff, H. (1997a) et augmente donc la fréquence de collision des globules gras ;
- *l'addition d'agents émulsifiants tels que les monoglycérides* qui déstabilisent les membranes protéiques trop stables et permettent ainsi aux cristaux d'atteindre les interfaces H/E. Cette technique est couramment utilisée pour la production de toppings et de crème glacée (Dickinson, E. et al. 1998) ;

- *la dispersion d'un gaz* (Goff , H .1997a) qui a un effet similaire à l'agitation mécanique sur la fréquence de collision et qui joue également un rôle semblable à l'addition d'émulsifiants en réorganisant la composition des membranes des globules par un déplacement des protéines.

Ces deux derniers effets sont cependant plus faibles que ceux des émulsifiants et de la congélation .

Selon les résultats de Smith, A. et al. (1999), on peut diviser la formation d'un réseau par coalescence partielle en deux étapes. Au cours de la première, des globules gras « natifs » de diamètre entre 1 et 2 µm subissent une coalescence partielle et forment des globules gras secondaires plus gros mais isolés, puis ce sont ces globules gras secondaires qui vont subir la coalescence partielle et former un réseau tridimensionnel (Figure I-29A).

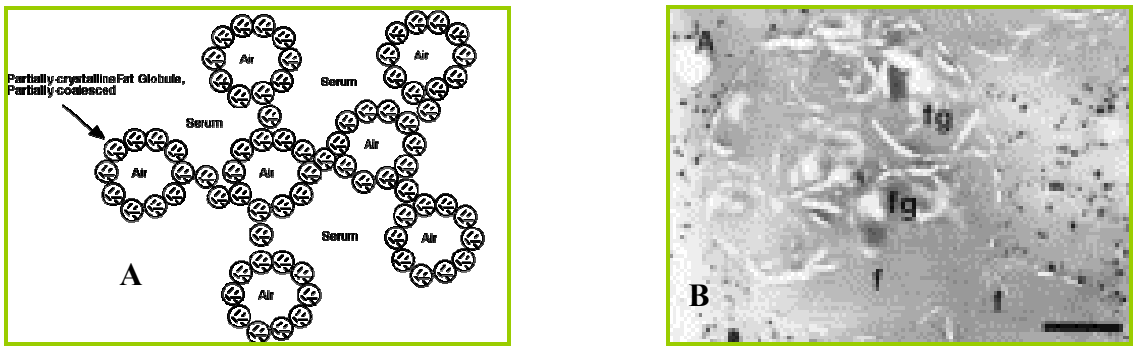


Figure I – 29 : (A) Structure 3-D engendrée par la coalescence partielle. (Goff , H .1997b) (B) image de microscopie électronique à transmission d'une crème fraîche fouettée traitée thermiquement. (fg) globules natifs; (f) globule secondaire formé par coalescence partielle qui a coalescé avec les globules gras natifs (f), (échelle=1,5 µm) (Smith, A. et al. 2000).

On obtient ainsi une structure de crème fouettée représentée schématiquement sur la figure I-30

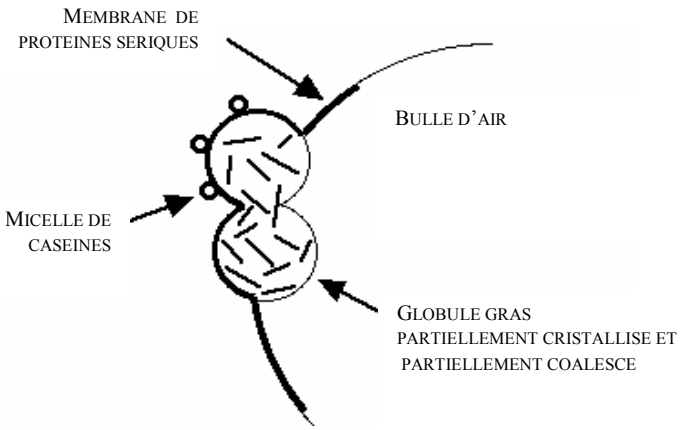


Figure I – 30 : Représentation schématique d'une interface eau/air dans une émulsion laitière foisonnée.

qui est illustrée par le micrographe de la figure I-30.

En conclusion, on retiendra que la matière grasse joue un rôle clé dans la stabilisation de la plupart des émulsions foisonnées : c'est le cas par exemple pour la crème fouettée et la crème glacée. Toutefois, ce rôle est complexe et il dépend fortement de la teneur en matière grasse de l'émulsion, de la composition de la phase grasse et des conditions opératoires du foisonnement. Ainsi, van Aken, J. (2001) a montré qu'un minimum de 15% de matière grasse est requis pour former une crème fouettée par battage. De même, Thakur, R.et al. (2004b) ont montré le rôle du point de fusion de la matière grasse lors du foisonnement d'un mixe de type crème glacée. Une des rares exceptions à cette règle a été fournie par Thakur, R. (2004b) pour une émulsion riche en amidon (6%) : dans ce cas particulier, le point de fusion de la matière grasse (huile de colza versus MGLA) n'avait aucune influence sur les taux de foisonnement obtenus, la stabilisation étant assurée par la combinaison protéines-hydrocolloïdes.

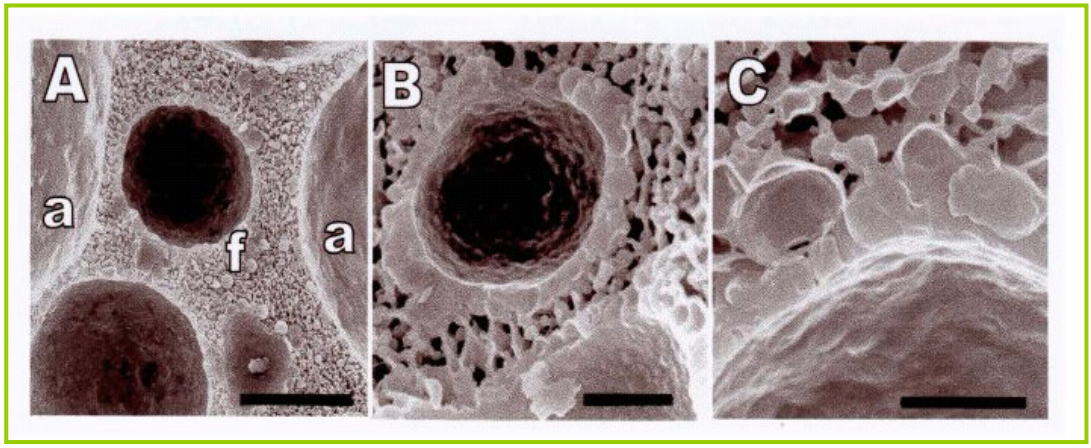


Figure I – 31 : Micrographes de crème fouettée. A : Vue générale montrant la taille relative des bulles d'air (a) et des globules gras (f) (échelle 30 µm) ; B : Structure interne de la bulle d'air montrant la couche de matière grasse partiellement coalescée qui a stabilisé la bulle (échelle 5 µm) ; C : Détail de la couche de matière grasse partiellement coalescée, montrant l'interaction entre les globules gras individuels (échelle 3 µm) ; (U., Guelph, (2004).

I.4.4 - Les émulsifiants dans l'émulsion foisonnée

Par nature, la plupart des émulsifiants alimentaires ont une affinité beaucoup plus faibles pour les interfaces eau-air que E/H ou H/E. Dans le cas des émulsions laitières foisonnées, cela signifie qu'ils déstabilisent moins les bulles que les globules gras (Figure I-32). Cela est d'autant plus vrai pour les émulsifiants préférentiellement solubles dans l'huile, tels

que les mono- et diglycérides d'acides gras (E471) dans le cas d'une émulsion H/E. Si les émulsifiants sont des ingrédients indispensables dans les procédés de fabrication de produits foisonnés comme les toppings, les pâtes battues, la crème glacée, les mousses au chocolat, c'est essentiellement à cause du rôle qu'ils jouent sur la stabilité de la phase grasse de l'émulsion. Par une déstabilisation partielle des couches protéiques, ils favorisent la coalescence partielle de la matière grasse décrite précédemment (I.4.2). Les émulsifiants permettant de diminuer la tension interfaciale eau/air, ils favorisent de plus l'adhésion des globules gras et des agrégats formés par coalescence partielle à la surface des bulles d'air, en les incluant dans le réseau de la matière grasse (Stanley, D. et al. 1995 - Goff, H. 1997b).

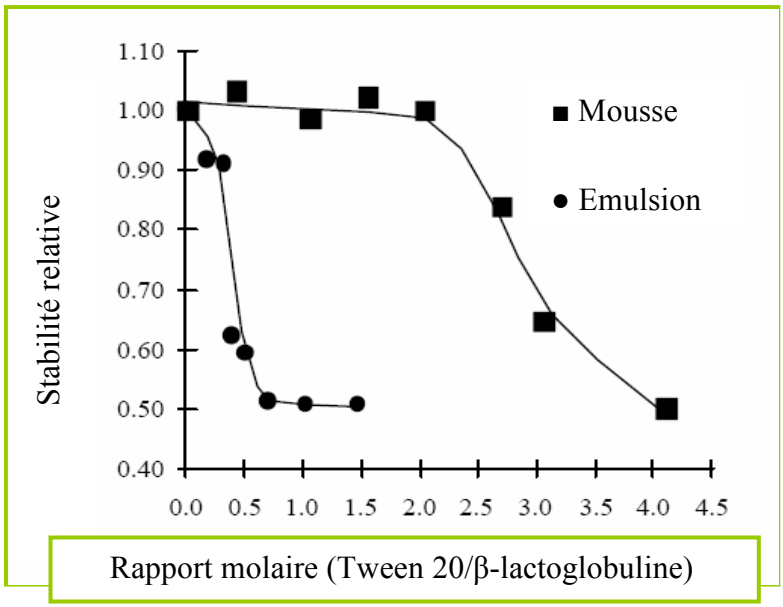


Figure I – 32 : Stabilité comparative de films protéiques (β-lactoglobuline) d'une émulsion et d'une mousse lors d'un ajout de tensioactif (Tween 20 ; HLB=16,7).

Les mono- et diglycérides d'acides gras sont les plus utilisés dans ce but, probablement aussi à cause d'une efficacité élevée et de leur faible coût. On retiendra que le choix et le dosage de l'émulsifiant jouent un rôle primordial. Ainsi, la teneur en acides gras insaturés joue un rôle essentiel lors du foisonnement de la crème glacée (Thakur, R. et al. 2003b). De même, des résultats antérieurs obtenus lors de l'utilisation d'esters lactiques (E472b) et d'esters citriques (E472c) d'acides gras dans des préparations fromagères ont montré que des bulles plus grosses et moins sphériques étaient formées en présence de E472b, alors qu'une séparation totale de la phase grasse était observée avec les E472c pour un même dosage, probablement à cause de leur trop grande solubilité dans l'eau (Vial, Ch. et al. 2005b). Dans cette étude, les

auteurs ont également montré à quel point les émulsifiants pouvaient jouer le rôle de modificateur de texture de l'émulsion et du produit foisonné.

En conclusion, on retiendra que le rôle des émulsifiants est très complexe dans le cas des émulsions foisonnées : non seulement ils ne jouent pas véritablement le rôle dévolu aux agents stabilisants (stabiliser les interfaces E/H), mais ils jouent également le rôle de modificateur de texture. Malheureusement, leur choix dans les formulations industrielles repose encore presque exclusivement sur des critères empiriques (méthodes de « screening »), ainsi que bien évidemment sur des paramètres économiques.

I.4.5 - Les agents stabilisants dans l'émulsion foisonnée

Pour produire une mousse stable, il n'est pas suffisant d'avoir de bons agents moussants en surface des bulles d'air, mais il est également essentiel d'avoir une certaine rigidité et/ou une viscosité élevée dans la phase continue (Gaucheron, F. 2004). Grâce à leurs propriétés épaississantes, les polysaccharides stabilisent la phase gaz, ralentissant crémage et drainage, ce qui résulte de l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse et donc d'une limitation du mouvement des bulles de gaz (Stanley, D. et, al. 1995 – Arboleya, J. et al. 2005), mais ils confèrent aussi sa texture à l'émulsion foisonnée. Les règles énoncées pour les émulsions, notamment sur les interactions protéines-polysaccharides, s'appliquent globalement aux mousses. Toutefois, la présence d'une émulsion foisonnée complique la situation et la stabilisation s'opère souvent grâce à des mélanges de polysaccharides, soit pour utiliser les effets synergiques des polysaccharides, soit pour des raisons de complémentarité. Par exemple pour la crème glacée, un stabilisant « primaire » qui ne complexe pas les protéines (par exemple la CMC) est utilisé pour ralentir la croissance des cristaux de glace lors de la congélation alors que les carraghénanes qui complexent les protéines sont utilisés pour stabiliser les globules gras qui stabilisent eux-mêmes l'émulsion par coalescence partielle. De même, des hydrocolloïdes sont souvent associés au xanthane afin de réduire son incompatibilité thermodynamique avec les protéines, notamment après chauffage (Zuniga, R.et al. 1999). On retiendra donc que le choix des agents épaississants et gélifiants repose encore plus sur un savoir-faire traditionnel et empirique que pour les émulsions.

Dans le cas de la crème fouettée, la gélatine est l'additif le plus fréquemment employé puisqu'elle est à la fois émulsifiante, moussante, gélifiante au niveau de la phase continue et stabilisante par pontage avec les globules gras et les bulles. Toutefois, de nombreux substituts

ont été proposés : Camacho et al. (1998) ont montré qu'un mélange de farine de graines de caroube (0,085-0,1%) et de λ-carraghénanes (0,05-0,085 %) permet d'obtenir une stabilité maximale d'une mousse après battage à partir de crème fraîche à 38% de matière grasse. Cette stabilité maximale est due à l'action des λ-carraghénanes (par interactions avec les protéines) et à l'effet épaississant (viscosifiant) de la farine de graines de caroube. De même, Renard, A. (2002) a proposé un mélange d'alginate de sodium et de carraghénanes (à hauteur de 0,2%) : d'après ces auteurs, les carraghénanes contribuent à l'onctuosité du produit et renforcent la texture, mais n'apportent pas de viscosité, à la différence des alginates qui sont utilisés comme épaississants. De plus, l'alginate de sodium est très stable aux traitements thermiques. Cette solution semble compétitive d'un point de vue économique d'après Renard, A. (2002) puisque le taux d'incorporation est proche de celui de la gélatine (0,8 %) dont le prix est sensiblement équivalent.

D'après Van Heeswijk F. (1999), la production et les propriétés (taux de foisonnement, viscosité, texture et sensation en bouche) d'une mousse au chocolat à 8 % de matière grasse sont améliorées par la substitution des 0,8% de gélatine classiquement utilisés par la combinaison d'un amidon gélifiant et d'un amidon épaississant (3 %). L'amidon permettrait de stabiliser les mousses en augmentant la viscosité du produit. Il pourrait également remplacer en partie les protéines laitières en tant qu'émulsifiant et donner une sensation de « crémeux » en bouche selon les auteurs. On peut toutefois noter que le gel formé n'est pas thermoréversible et que le battage a un impact négatif sur le gel formé par l'amidon car le cisaillement « casse » le gel et celui-ci ne retrouve pas totalement son état initial après battage. Thakur, R. et al. (2003b) ont également montré le rôle positif de l'amidon sur le foisonnement d'une émulsion. Les teneurs nécessaires en amidon sont toutefois élevées même en présence de xanthane et de guar, et ils peuvent engendrer des textures désagréables.

En conclusion, les agents stabilisants sont indispensables à la formulation des émulsions laitières foisonnées, probablement encore plus qu'aux émulsions. Si, le remplacement de la gélatine a été l'un des principaux problèmes posé aux industriels ces dernières années, force est de constater que pour l'instant, il n'existe aucune solution permettant de conserver à la fois la thermoréversibilité du gel de gélatine et sa texture.

I.5 - Procédés de foisonnement

Le foisonnement est une des étapes clés de la production d'émulsions foisonnées. Toutefois, ce n'est jamais la première étape et il en constitue rarement la dernière puisque le foisonnement est généralement suivi par des étapes de dressage, conditionnement, voire de cuisson ou de congélation. Le foisonnement dépend donc fortement des traitements thermomécaniques appliqués en amont. Ceux-ci sont illustrés par la Figure I-33 qui représente schématiquement le procédé de production en continu de la crème glacée.

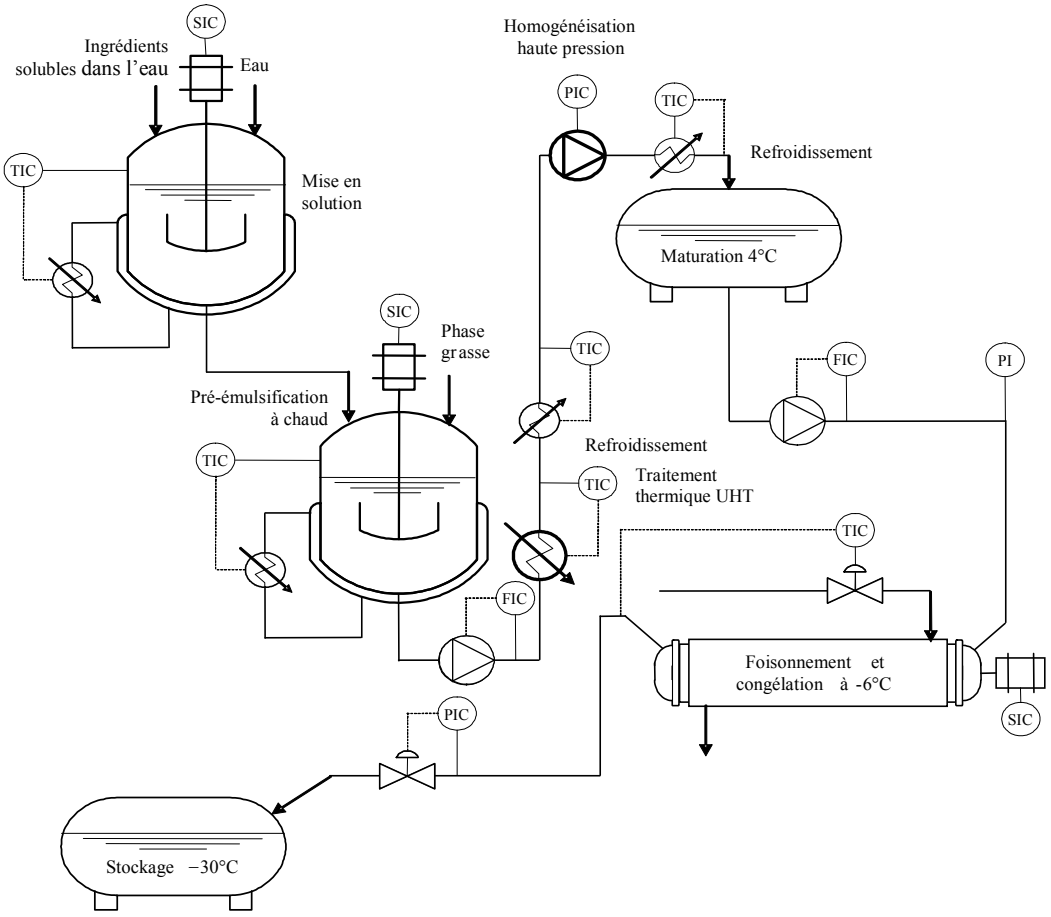


Figure I – 33 : Représentation simplifiée du schéma de procédé de production en continu de la crème glacée.

A partir de ce schéma, on peut distinguer les étapes amont suivantes :

- la mise en solution des ingrédients solubles dans l'eau (sucres, protéines, hydrocolloïdes…) ;
- l'incorporation de la phase grasse ou *pré-émulsification*, le plus souvent à chaud, qui est nécessaire seulement lorsque l'on utilise une matière grasse autre que la crème ; sinon, il s'agit plus d'une étape de mélange que d'émulsification à proprement parler ;
- une homogénéisation sous pression qui est caractéristique des produis laitiers ;

- des traitements thermiques de pasteurisation/stérilisation et de refroidissement dynamiques sur échangeur à plaque ;
- des étapes de maturation qui peuvent être assimilées à un traitement thermique statique (refroidissement lent).

Avant de nous intéresser au foisonnement à proprement parler, nous allons étudier l'impact de chacune de ces étapes sur le foisonnement et notamment des traitements thermiques lents et rapides, de l'émulsification et de l'homogénéisation sous pression.

I.5.1 - Influence des traitements amont

I.5.1.1 - Effet de l'émulsification et de l'homogénéisation sous pression

Comme mentionné précédemment, l'émulsification est une *opération unitaire de dispersion* qui s'appuie sur l'action de forces hydrodynamiques élevées qui vont permettre de diviser des gouttes afin de de réduire leur taille. Dans ce but, l'énergie mécanique dissipée doit être supérieure au travail résistant des forces de surface (Eq. I-4). En pratique, elle doit être au moins 1000 fois plus élevée que l'énergie de surface (Walstra, P. 1993). L'essentiel de l'énergie fournie est dissipée sous forme de chaleur et le rendement énergétique de l'émulsification est donc très faible. Dans le cas des produits alimentaires, on dispose le plus souvent d'un excès d'agents de surface susceptibles de stabiliser les interfaces et l'apport d'énergie mécanique est donc le facteur limitant de l'opération. Les principales méthodes permettant de produire des émulsions ont été résumées par McClements, D. (1999) et sont représentées sur la Figure I-34. Il faut y ajouter les mélangeurs statiques (Figure I-35).

- Les *mélangeurs rapides* sont utilisés dans des systèmes batch ou en continu de taille variable pour des fluides de viscosité faible à intermédiaire. Ils sont d'une utilisation assez souple puisqu'ils permettent le choix du ou des mobiles d'agitation qui peuvent être une combinaison d'agitateurs standard ou de turbines défloculeuses, éventuellement équipées d'un stator pour améliorer la dispersion. L'utilisation de cuve permet un ajout progressif d'additifs en batch. Ils sont souvent multifonctions et peuvent permettre de broyer, chauffer, refroidir fondre, pasteuriser ou stériliser. Certains peuvent être équipés d'un dispositif de mise sous pression réduite ou travailler sous atmosphère inerte. Ils forment typiquement des émulsions grossières, avec des diamètres de gouttes entre 1 et 10 µm. Facile d'installation et d'entretien, économique, c'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie car il permet d'obtenir des résultats de qualité souvent bien suffisante pour

satisfaire aux exigences d'une émulsion commercialisable. Les paramètres du procédé sont donc essentiellement le design et les caractéristiques géométriques du mobile, ainsi que sa vitesse de rotation.

- L*es moulins colloïdaux* sont des systèmes rotor-stator à faible entrefer (typiquement 50 µm à 1 mm) fonctionnant en continu qui peuvent être utilisés pour former ou affiner une émulsion. Ils dérivent des broyeurs colloïdaux fonctionnant en batch, tels que les broyeurs à billes. Le cisaillement engendré par la vitesse du rotor (de 1000 à 20000 tours/min) permet d'obtenir des émulsions de diamètres compris entre 1 et 5 µm. L'entrefer peut être fixe ou variable selon les modèles. Les paramètres du procédé sont la dimension de l'entrefer, la vitesse d'agitation et les débits des phases mises en jeu qui conditionnent le temps de séjour.

- L'*homogénéisation hautes pressions* : c'est l'une des méthodes les plus employées dans l'industrie pour affiner les émulsions grossières, mais elle ne peut pas produire directement une émulsion à partir de deux phases séparées. Elle a été inventée par l'ingénieur français Gaulin au début du XX^{ème} siècle pour améliorer la conservation du lait. On distingue les systèmes à valve ou à filière. Dans les deux cas, l'émulsion grossière est poussée à une pression élevée par un piston dans une fente ou un orifice étroit. Les contraintes mécaniques et la variation brutale de la pression permettent une diminution de la taille des gouttelettes jusqu'à 0,1 µm dans les situations les plus favorables. Très utilisée dans l'industrie des produits laitiers (ce sont généralement des homogénéisateurs à deux effets ou étages de pression), les pressions appliquées sont en général comprises entre 50 et 200 bars. Les homogénéisateurs plus récents de type *ultra-haute pression*, permettent de travailler jusqu'à 4500 bars, mais sont encore peu employés à l'échelle industrielle. Les paramètres procédé sont la géométrie de la valve ou de la filière, ainsi que la pression appliquée sur un ou deux étages (dans les homogénéisateurs à deux effets, la pression sur le second est le plus souvent fixée à 10% de la pression totale). En revanche, les débits sont en général imposés par la pompe.

- L'*émulsification par ultrasons* repose sur la génération de gradients de pression par des ondes ultrasonores de forte intensité entre 20 et 50 kHz. Le système le plus fréquemment employé est celui de l'impact sur un couteau vibrant. La taille moyenne des gouttelettes obtenues est similaire à celle des homogénéisateurs sous pression.

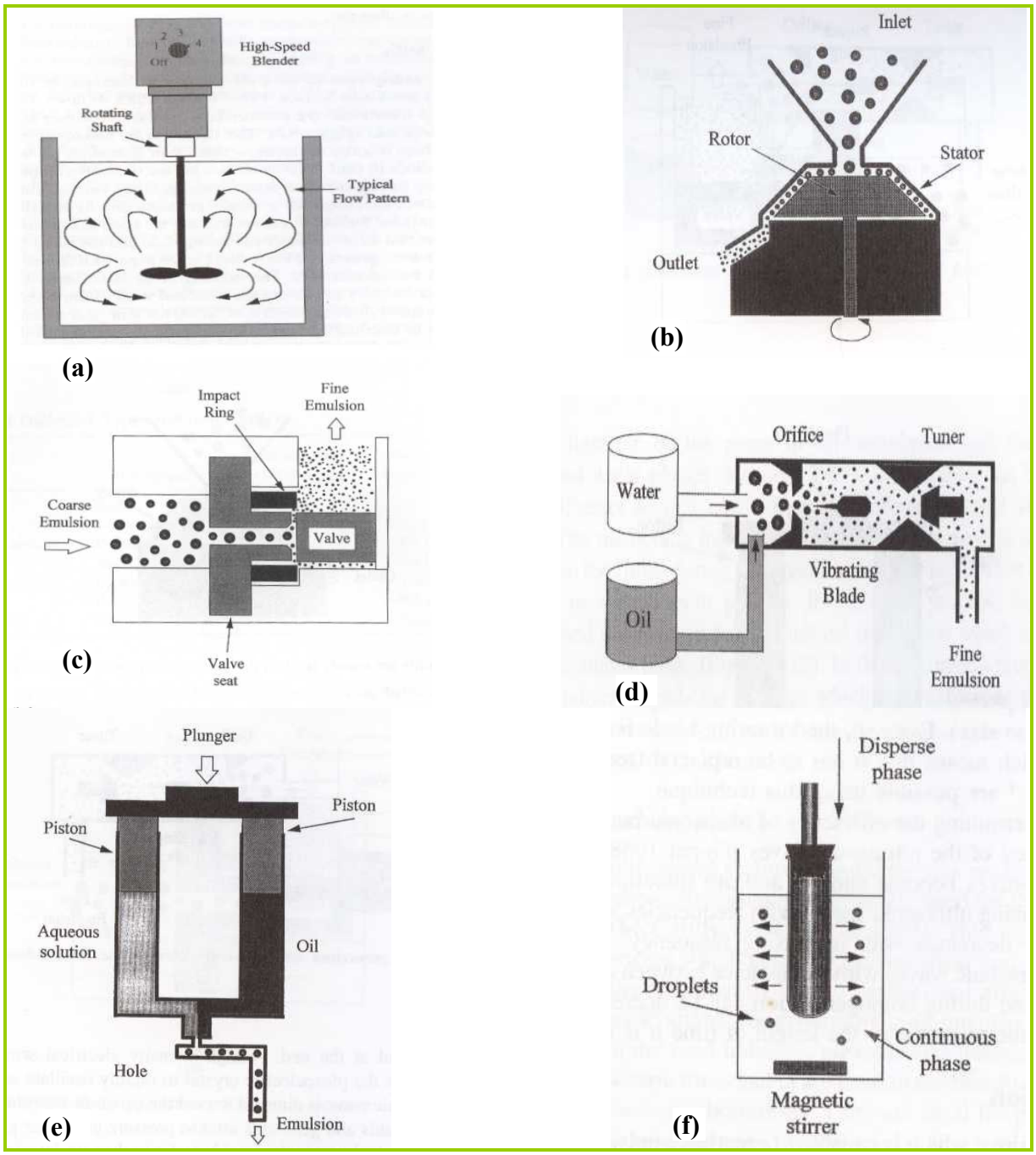


Figure I – 34 : Principaux équipements utilisés pour l'opération d'émulsification : (a) mélangeur rapide (disperseur) ; (b) moulin colloïdal ; (c) homogénéisateur haute pression ; (d) émulsification par ultrasons ; (e) émulsification par jet d'impact (microfluidiseur) ; (f) émulsification par membrane.

- La technique par *jet d'impact* est un procédé qui, à l'instar de l'homogénéisation, repose sur l'utilisation de pressions élevées. Elle peut être utilisée pour émulsifier ou affiner les émulsions. En pratique, deux fluides sont poussés vers une chambre d'interaction qui les accélère et les projette l'un contre l'autre à vitesse élevée. L'énergie dissipée lors de

l'impact permet d'obtenir des gouttelettes de taille comprise entre 0,1 à 10 µm. Pour affiner une émulsion, les designs de chambre d'interactions utilisés permettent de scinder un seul fluide en deux jets parallèles.

- L'*émulsification par membrane* est une technique récente qui a été développée par Nakashima, T. et al. (1991) ; elle permet de former ou d'affiner une grande variété d'émulsions. Les principales applications de l'émulsification par membrane ont été résumées par Joscelyne, S. et al. (2000) ainsi que Vladisavljević, G. et al. (2005). Elle consiste à forcer le passage de la phase à émulsifier au travers d'une membrane dont les caractères hydrophile et hydrophobe et la taille des pores sont connus. Ils permettent de former des émulsions dont la taille varie entre 0,3 et 10 µm. Les paramètres du procédé sont les débits des phases ainsi que la pression de fonctionnement du système.

- *Les mélangeurs statiques* sont des systèmes de mélange en ligne constitués d'éléments fixes en série que l'on peut insérer dans de la tuyauterie afin de mélanger, disperser ou améliorer les transferts de matière et de chaleur. Ils sont capables de former ou d'affiner des émulsions. La dispersion est induite par les pertes de charge engendrées par l'écoulement dans les éléments. Comme émulsificateur, ils forment principalement des émulsions grossières, de 10 à 100 microns de diamètre, sauf s'ils sont utilisés en combinaison avec une autre technique, comme par exemple un agitateur rapide. Les paramètres procédé sont le type (design et dimensions) et le nombre d'éléments en série, ainsi que les débits des deux phases.

Figure I – 35 : Exemple de mélangeurs statiques commerciaux recommandés pour l'émulsification (a) Kenics KM® ; (b) Sulzer SMI® ; Verdermix VML®.

Les principaux critères de choix entre les techniques d'émulsification décrites ci-dessus et quelques autres moins fréquemment employées ont été résumées par Dalmazzone, C. (2000)

dans le tableau 1-8, excepté l'émulsification par membrane qui n'est pas encore réellement exploitée à l'échelle industrielle.

Tableau I – 8 : Principaux critères de comparaison entre les techniques d'émulsification (Dalmazzone, C. 2000 - Walstra, P. 1983).

Technique	Technique comparable	Formation de gouttes	Mécanisme Principal	Densité d'énergie	Mode opératoire	Phase continue
1. Secouage	**4a**	+	**turbulence**	**faible**	**batch**	**Peu visq.**
2. Ecoulement **a. laminaire** **b. turbulent**	**5** **4a**	**(+)** **(+)**	**Forces visqueuse** **turbulence**	**F - moyen** **F - moyen**	**Continu** **Continu**	**Visqueuse** **Peu visq.**
3. Injection -jet	**10a**	+	**-**	**faible**	**Continu**	**-**
4. Agitation **a. simple** **b. rotor-stator** **c. racleur** **d. vibreur**	**1.2b** **5** **5** **8a**	+ + + +	**Turbul.faible.visq** **Turbul.faible.visq** **Forces visqueuses** **?**	**Faible** **M.-élevé** **F. moyen** **Faible**	**Batch ou continu**	**Visqueuse** **Peu visq.**
5. Moulin à colloïdes	**2a, 4c, 6**	+	**Forces visqueuses**	**M.- élevé**	**continu**	**visqueuse**
6. Broyeur à billes et à galets	**5**	+	**Forces visqueuses**	**Moyen**	**Batch (continu)**	**Peu visqueuse**
7. Homogénéisateur Haut pression	**2b**	**-**	**Turbul., cavitation et Forces visqueuses**	**élevé**	**continu**	**Peu visqueuse**
8. Ultrason **a. continu vibrant** **b. magnétostriction**	**4d** **-**	+ +	**Cavitation & turbul.** **Cavitation**	**M. élevé** **M. élevé**	**Continu** **B.continu**	**Aqueuse** **Aqueuse**
9.Electrique	**10b**	**-**	**Charge électrique**	**moyen**	**B.continu**	**Plusieurs restrictions**
10. Aérosols **a. mécanique** **b. électrique**	**3** **9**	+ +	**-**	**F.- moyen** **moyen**	**Batch ou continu**	**Plusieurs restrictions**
11. Moussage ou ébullition		+	**étalement**	**F.- moyen**		**Aqueuse**
12. Condensation		+				

M=moyen F=Faible Visq.= visqueuse Turbul=Turbulence B=Batch

Au niveau de l'influence de l'émulsification sur les constituants de l'émulsion, on peut distinguer les procédés hautes pressions, notamment l'homogénéisation hautes pressions qui

est très utilisée dans les industries laitières, des autres techniques qui modifient uniquement la taille des gouttelettes. En effet, les traitements hautes pressions sont aussi susceptibles de modifier les structures des ingrédients (par exemple d'induire une dénaturation des protéines ou de fractionner les chaînes des polysaccharides). (Abbasi, S. et al. 2003 - 2004).

L'homogénéisation hautes pressions permet à la fois une réduction de la taille moyenne des globules gras, mais elle forme également des distributions de taille de gouttelettes plus uniformes. La taille des globules gras diminue avec le nombre d'effets de l'homogénéisateur, lorsque la température d'entrée des fluides augmente et lorsque la pression d'homogénéisation P augmente (Mohan, S. et al. 1997). La diminution devrait suivre théoriquement une loi puissance de type $P^{-0.9}$ pour les produits visqueux et $P^{-0.6}$ si la viscosité est faible (Walstra, P. et al. 1998), mais ces relations sont rarement vérifiées dans la pratique car la dispersion résulte d'un grand nombre de phénomènes imbriqués et l'exposant est donc une fonction des conditions opératoires (Floury, J. et al. 2000). La taille des globules gras augmente avec la quantité de matière grasse à cause de la recoalescence possible des gouttelettes, mais elle diminue lorsque la concentration en protéines ou émulsifiants augmente. Dans le cas où la matière grasse est apportée sous forme de crème, l'effet le plus notable de l'homogénéisation est le remplacement des membranes naturelles des globules gras (70% protéines, 25% de phospholipides) par des membranes constituées presque uniquement de caséines (micelles et sous-micelles) dans le cas d'un apport de poudre de lait écrémés (Walstra, P. et al. 1998). Le taux de protéines adsorbées augmente avec la pression et la température (Cano-Ruiz, M. et al. 1997). Ces phénomènes couplés à la réduction de la taille moyenne de l'émulsion ont pour conséquence un ralentissement du crémage, une augmentation de la résistance des membranes à la coalescence partielle et le plus souvent une augmentation de la viscosité de l'émulsion (Walstra, P. et al. 1998). En revanche, l'homogénéisation sous pression utilisée couramment pour les produits laitiers (<200 bars) ne modifie pas les structures et les propriétés des protéines sériques, des micelles de caséine et des polysaccharides car ces phénomènes ne sont observés que si de très hautes pressions sont appliquées (Floury, J. et al.2000).

I.5.1.2 - Effet des traitements thermiques

Les traitements thermiques sont susceptibles de modifier les fonctionnalités de la plupart des ingrédients. Il existe une grande variété de « traitements thermiques » possibles car ceux-ci sont régis par la définition du couple temps-température. Nous avons déjà distingué les traitements statiques de refroidissement des traitements dynamiques, tels que la

congélation de la crème glacée ou des traitements de pasteurisation/stérilisation (Tableau I-9) qui sont destinés à éliminer les germes et assurer la stabilité microbiologique du produit laitier.

Tableau I – 9 : Traitements thermiques classiques pour la pasteurisation/stérilisation.

	Température	*Temps*
Pasteurisation	63°C	30 min
HTST[13]	145°C	1 s
UHT[14]	130°C	30 s

Les traitements thermiques de refroidissement affectent principalement la matière grasse. D'un point de vue physique, ils réduisent la viscosité de la phase continue ainsi que la tension interfaciale des agents tensio-actifs, bien que l'activité interfaciale des émulsifiants diminue fortement aux températures élevées. L'émulsification est le plus souvent conduite à chaud dans le cas des produits laitiers, c'est-à-dire sans matière grasse cristallisée, même si l'émulsification à froid sans cristaux est possible dans le cas des matières grasses à bas point de fusion (exemple de la mayonnaise). Cela permet également de fondre les émulsifiants solubles dans l'huile. De même, l'homogénéisation est conduite à chaud, à la fois parce que cela favorise la réduction des tailles des gouttelettes (I.5.1.1), mais aussi et surtout pour des critères de stabilité microbiologique. La structure ainsi que les propriétés mécaniques des cristaux de matière grasse formés après refroidissement dépendent fortement de la cinétique de refroidissement. Les résultats classiques de cristallisation par refroidissement s'appliquent à la matière grasse du lait : plus le refroidissement est rapide, plus la nucléation est favorisée par rapport à la croissance cristalline. Ainsi, un refroidissement rapide conduira à un grand nombre de cristaux de petite taille et favorisera les formes allotropiques les moins stables d'un point de vue thermodynamique (α ou β'), alors qu'un refroidissement lent conduira à des cristaux plus gros, moins nombreux et il favorisera les formes cristallines thermodynamiquement les plus stables (Lopez, C. et al. 2001). La matière grasse cristallisée est en général plus abondante dans le cas des cinétiques rapides. On notera que pour la matière grasse émulsionnée, le retard à la cristallisation augmente lorsque la taille des globules gras diminue. Les étapes de maturation (de 4 heures à 24 heures en général) permettent une augmentation du pourcentage de matière grasse cristallisée ainsi qu'une réorganisation de la fraction à l'état solide par des phénomènes de type mûrissement

[13] HTST = high temperature short time
[14] UHT = ultra high temperature

d'Ostwald, voire par une recristallisation sous des formes allotropiques plus stables des cristaux (Campos, R. et al. 2002). Le traitement thermique d'une émulsion ne modifierait pas la taille des globules gras jusqu'à 95°C (Chesworth, S. et al. 1985). Ainsi, seuls les traitements UHT ont pour conséquence une augmentation significative de la taille des globules gras (Smith, A.et al.1999). En revanche, tous les traitements thermiques favorisent la désorption des caséines des membranes au-dessus de 60°C.

Les traitements thermiques jouent également un rôle essentiel sur les hydrocolloïdes présentant un pouvoir gélifiant, notamment lorsqu'ils sont thermoréversibles. C'est le cas notamment de la gélatine et de certains carraghénanes (Tableau I-7). Les polysaccharides purement épaississants sont en revanche moins sensibles aux traitements thermiques ; c'est notamment le cas du guar, (Schorsch, C et al. 1997) et du xanthane qui, même s'il peut subir une transition de conformation, confère à la phase continue une viscosité peu sensible à la température (Pastor, M.V. et al.1994).

En revanche, le rôle des traitements thermiques sur les protéines est beaucoup plus complexe. Leur action effective dépend fortement du moment où ils sont appliqués au cours du procédé. Ainsi, même lors de la mise en solution des protéines, la solubilité des protéines peut être augmentée par l'application d'une température comprise entre 30 et 50°C. En revanche, l'application de températures trop élevées conduit à la dénaturation thermique et à l'agrégation quasi-irréversible d'un bon nombre de protéines. Pour le lait, les immunoglobulines sont les premières à être dénaturées, puis c'est le tour de la sérum albumine et ensuite de la β-lactoglobuline (Pelegrine, D. H. et al.2005). Celle-ci est dénaturée au-dessus de 73°C pour un pH compris entre 6 et 8. En revanche, l'α-lactalbumine est la plus résistante parmi les protéines globulaires du lait (Futenberger, S. et al. 1995 - Rattray, W. et al. 1997) et les caséines ne sont dénaturées que par les traitements thermiques très sévères (Panouillé, M. et al. 2004).

La dénaturation thermique de la β-lactoglobuline peut modifier fortement l'aptitude au foisonnement et la stabilité des mousses formées. Selon Kinsella, J. (1984), un chauffage modéré (de 50 à 65°C durant 30 minutes) améliore de manière générale l'aptitude au foisonnement et la capacité de stabilisation des mousses à base de concentrés de protéines sériques. Ce comportement est observé malgré l'augmentation légère de la quantité de protéines insolubles. En revanche, au-delà de 70°C, les propriétés moussantes sont le plus souvent réduites par les traitements thermiques. Ceci est en accord avec les travaux de Bruhn, C. et al. (1988) qui ont montré que plus le traitement thermique de la crème est sévère, plus le

temps de foisonnement est long et plus le taux de foisonnement est faible. Ainsi, une crème ayant subi un traitement UHT (138°C pendant 4 s) nécessite 40% de temps en plus pour foisonner qu'une crème brute ou pasteurisée (traitée à 74°C pendant 18 s). De même, Smith A. et al. (2000) ont observé que les crèmes fouettées obtenues après un traitement HTST étaient plus stables qu'après un traitement UHT. Ces comportements s'expliquent par une dénaturation partielle des protéines (elles exposent de nouveaux résidus hydrophobes) mais qui ne permet pas leur coagulation lors de traitements modérés. En revanche, les traitements sévères, de type UHT, favorisent la coagulation des protéines sériques. Des résultats similaires ont été observés pour les émulsions (Dickinson, E. 1992).

Toutefois, Goff, H. (1997) affirme qu'un traitement UHT renforce la résistance mécanique des membranes et défavorise la coalescence partielle des globules. Tomas, A. et al. (1994) ont montré que le chauffage de la pré-émulsion favorisait la stabilisation de l'émulsion après homogénéisation sous pression par formation de ponts disulfures aux interfaces. Dans ce cas, la polymérisation de la couche protéique renforce sa cohésion. De même, Euston, S. et al. (2001) ont observé une polymérisation des caséines suite à des réactions de Maillard entre les protéines et le lactose de la poudre de lait. Ces réactions se produiraient à partir de 15°C selon ces auteurs et pourraient favoriser la stabilisation des émulsions si elles ont lieu entre protéines d'un même globule gras, mais également les déstabiliser par floculation par pontage si elles mettent en jeu les protéines de différents globules gras.

En conclusion, on retiendra qu'il est difficile de prédire l'effet exact des traitements thermiques sur la production d'émulsions foisonnées. Si la plupart des résultats confirment l'influence négative des traitements UHT sur le foisonnement, des résultats opposés ont été observés sur l'émulsification. Cela pose la question de la place de l'homogénéisation sous pression dans l'ordre des opérations par rapport au traitement thermique UHT. Bien qu'il puisse être réalisé avant ou après l'homogénéisation, le traitement UHT est souvent conduit après l'homogénéisation pour limiter les risques microbiologiques, ce qui aurait donc un impact négatif sur le foisonnement. Toutefois, les résultats de la littérature sont difficilement extrapolables aux systèmes industriels. En effet, l'influence de la dénaturation des protéines sériques sur le comportement d'un mixe industriel dépend fortement de leur environnement, (Closs, B. 1990). A titre d'exemple, la présence de xanthane est susceptible de modifier le comportement des protéines sériques dénaturées (Walkenstrom, P. et al.1998).

I.5.2 - L'opération unitaire de foisonnement

Si l'étape de stabilisation d'une émulsion foisonnée est principalement régie par la formulation de l'émulsion, l'étape de formation est plus dépendante du procédé et fait appel aux forces hydrodynamiques. Ce sont elles que nous allons décrire dans ce paragraphe en les étudiant aux différentes échelles du procédé :

1. la *macro-échelle* correspondant à celle du foisonneur.
2. la *micro-échelle eulérienne* qui considère l'émulsion foisonnée comme un milieu continu à deux phases et met en jeu des « éléments de volume » microscopiques dans lesquels la dispersion peut être décrite statistiquement par la fraction volumique qu'elle occupe ; c'est l'échelle qui régit les phénomènes de *rupture des bulles* ;
3. la *micro-échelle lagrangienne* qui est l'échelle des bulles considérées en tant qu'éléments individuels ; c'est celle des interactions bulle-bulles et de la *coalescence dynamique*.

On considérera en revanche que le cas de la *nano-échelle*, celle des interactions colloïdales aux interfaces gaz- liquide, a été traité lors de l'étude de la formulation.

I.5.2.1 - Les paramètres d'action macroscopiques

L'échelle macroscopique est celle à laquelle opère l'ingénieur procédé ou l'ingénieur en charge de la production. Les paramètres d'action dont ceux-ci disposent sont de deux types : *géométriques* au moment de la conception de l'unité et *opératoires* en conditions de fonctionnement. Nous allons nous intéresser dans un premier temps aux paramètres opératoires permettent de modifier le foisonnement et aux concepts qui permettent de l'analyser à l'échelle macroscopique.

- *Temps de séjour et durée de foisonnement*

Dans le cas d'un système fermé (ou *batch*), le foisonnement se déroule en régime transitoire et le seul paramètre opératoire contrôlable par un opérateur est la durée de foisonnement. Ce type de situation a été illustré par van Aken, G. (2001). La quantité produite dépend du volume du récipient utilisé et du volume initial de matière première V_0. Le taux de foisonnement obtenu au temps *t* est fourni par l'équation suivante :

$$\Phi = 100 \cdot \left(1 + \frac{\alpha_F \Delta V}{V_0} \right) \qquad \text{(I-11)}$$

où ΔV (t) représente l'augmentation de volume par rapport au volume initial dans le foisonneur et où α_F est le facteur de pression défini comme le rapport de la pression d'opération du foisonneur sur la pression atmosphérique. Le taux de foisonnement maximal résulte du volume du récipient V_R puisque l'on doit nécessairement avoir $V_R > V_0 + \Delta V(t)$ en cours de foisonnement et $V_R > V_0 + \alpha_F \Delta V(t)$ après retour à la pression atmosphérique. Le taux de foisonnement maximal est un compromis entre la durée de foisonnement et la capacité maximale de stabilisation qui dérive directement de la formulation.

Les principaux avantages du foisonnement en système ouvert ou *continu* sont la possibilité de travailler à volume constant (V_R) en régime permanent (indépendant du temps), mais surtout de mieux contrôler la production et le taux de foisonnement qui est alors limité par le procédé. Si F_L et F_G sont respectivement les débits volumiques de matière première et de gaz à pression atmosphérique, le taux de foisonnement maximal sous pression atmosphérique est fourni par la relation suivante :

$$\Phi_{max} = \frac{F_G}{F_L} \qquad \text{(I-12)}$$

Toutefois, dans le cas du foisonnement sous pression, la fraction volumique de gaz maximale dans le foisonneur est :

$$\varepsilon_G = \frac{F_G}{\alpha_F F_L + F_G} \qquad \text{(I-13)}$$

Le paramètre équivalent en continu de la durée de foisonnement en batch est le temps de passage τ_0 qui est défini par :

$$\tau_0 = \frac{V_R}{F_L + F_G / \alpha_F} \qquad \text{(I-14)}$$

Cette valeur n'a toutefois de sens que dans le cas d'une incorporation totale du gaz dans la matière première. Dans le cas contraire, il peut y avoir une accumulation de gaz sous forme de poches dans le foisonneur et le temps de séjour réel de la mousse t_s est alors strictement inférieur à τ_0. Toutefois, l'objectif du foisonnement en continu est clairement l'incorporation totale du gaz avec une distribution relativement uniforme (ou pour le moins monomodale) de la taille des bulles (Figure I-36).

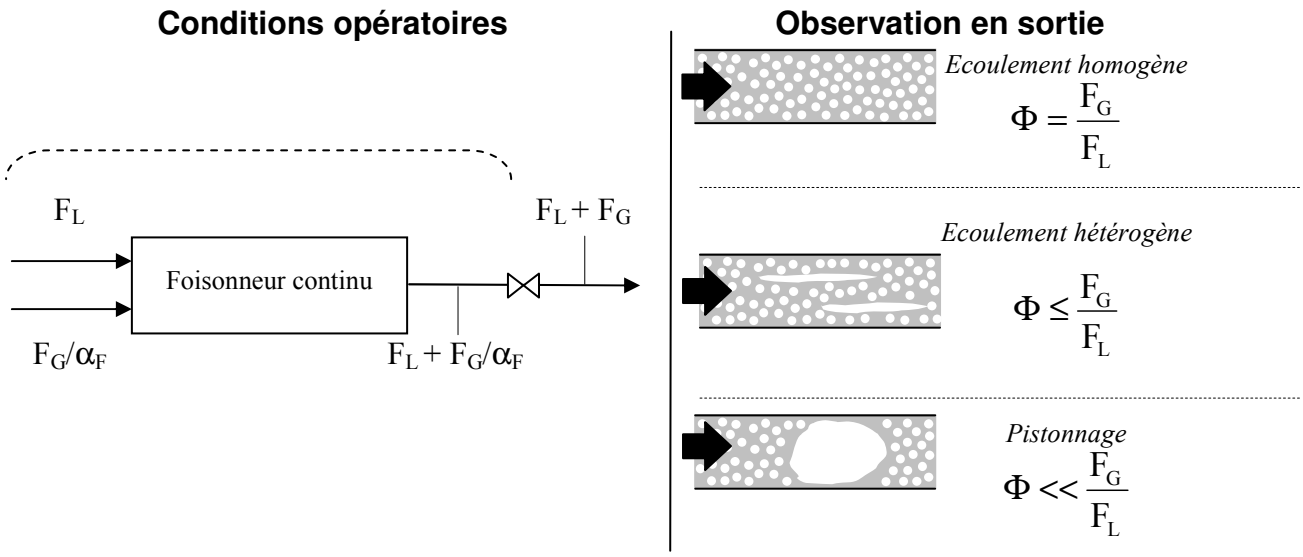


Figure I – 36 : Comportements classiques observés lors du foisonnement en continu en fonction de débits des deux phases.

Lorsque la dispersion homogène ne peut être atteinte, deux cas sont alors possibles : lorsque l'excès de gaz est faible, on obtient un écoulement hétérogène avec de grosses bulles (Figure I-36) qui peuvent soit rester prisonnières au sein de la mousse (on a alors $\Phi \approx \Phi_{max}$, mais la mousse peut présenter des craquelures internes ou apparentes), soit être éliminées par crémage en cours de stockage ($\Phi < \Phi_{max}$). Lorsque l'excès de gaz est important, on observe un comportement cyclique en sortie avec une alternance de poches de gaz et de mousse (Figure I-36) ; ce phénomène de *pistonnage* (*blow-by*) est connu en mécanique des fluides sous le nom d'« écoulement à bouchons » (« slug flow »). Ce dernier cas doit absolument être évité et correspond à la pire des situations que l'on peut rencontrer lors du foisonnement en continu.

Kroezen, A. et al. (1988a) ont établi des diagrammes de fonctionnement (F_L, F_G, N) d'un foisonneur et défini les régions dans lesquelles le foisonnement est possible et celles dans lesquelles le pistonnage est observé. Toutefois, ces diagrammes dépendent de la géométrie du foisonneur et surtout des propriétés de la phase continue, ce qui réduit l'intérêt d'une telle approche dans un cadre général.

- *Régimes d'écoulement*

La notion de régime d'écoulement est liée à la notion d'instabilité hydrodynamique et résulte de la non-linéarité des phénomènes. On distingue classiquement deux régimes d'écoulement séparés par une transition de régime : le régime laminaire et le régime turbulent. En régime laminaire, l'écoulement est dominé par les effets moléculaires de viscosité et

constitué de filets de fluides qui échangent des molécules tout en se déplaçant à des vitesses différentes. Dans le cas du régime turbulent, un phénomène appelé « turbulence » se traduit par la formation de « paquets cohérents de fluide » ou *agrégats* qui ont une durée de vie limitée, mais conservent leur individualité pendant ce laps de temps. Les agrégats se déplacent les uns par rapport aux autres comme le font les molécules, mais à cause de leur taille, ils accélèrent les transferts de quantité de mouvement, de matière et de chaleur notamment dans la direction perpendiculaire à l'écoulement d'ensemble. Cela se traduit par l'apparition d'un champ de vitesse fluctuant au cours du temps même en régime permanent et présentant un spectre assez large d'intensités et de fréquence de fluctuations. En conséquence, la turbulence dissipe plus d'énergie que le frottement visqueux puisqu'un champ de vitesse turbulent s'ajoute au champ moyen ; toutefois, la dissipation d'énergie sous forme de chaleur est principalement le fait des agrégats les plus petits qui sont sensibles aux forces de viscosité, tandis que les agrégats les plus gros sont au contraire les plus chargés en énergie (leur dimension est fonction de la géométrie du système) et que les agrégats de taille intermédiaire (ou du domaine « inertiel » : leur dimension est peu dépendante des dimensions géométriques du système et des effets visqueux) sont essentiellement des « transporteurs d'énergie ». Cette description simplifiée de la turbulence homogène isotrope (fluctuations de même intensité dans toutes les directions) est connue sous le nom de « cascade énergétique » de la turbulence et elle est issue de la théorie de Kolmogorov (Deen, W. 1998 - Zlokarnik, M. 2001). Bien que la turbulence soit rarement isotrope dans les systèmes industriels tels que les foisonneurs, cette théorie reste encore la plus couramment utilisée. Du point de vue industriel, seul le foisonnement des fluides très visqueux s'opère en régime laminaire, ce qui est néanmoins assez fréquent dans le domaine de l'agroalimentaire.

La transition entre les régimes laminaire et turbulent peut en général être prédite à partir du nombre adimensionnel de Reynolds (Re) qui représente le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses ; on distingue le nombre de Reynolds axial Re_{ax} dans les écoulements axiaux gouvernés par la pression, des nombres de Reynolds radiaux Re_{rad} dans les systèmes rotatifs. Re_{ax} dépend de la vitesse moyenne d'ensemble du fluide u et d'un facteur géométrique caractéristique du système C_G, alors que Re_{rad} dépend de la fréquence de rotation de l'agitateur N. Les deux font également appel à la viscosité de la phase continue μ_C et à sa masse volumique ρ_C.

$$\mathrm{Re}_{ax} = \frac{\rho_C u C_G}{\mu_C} \qquad \text{(I-15a)}$$

$$\mathrm{Re}_{rad} = \frac{\rho_C N C_G^2}{\mu_C} \qquad \text{(I-15b)}$$

Dans le cas des systèmes rotatifs à faible entrefer (le diamètre de l'agitateur ou *rotor* est proche de celui de la paroi immobile ou *stator*), il existe un cas particulier d'écoulement qui est observé entre deux cylindres concentriques (système de *Couette*) parce qu'il n'est pas gouverné par une différence de pression (par exemple entre l'avant et l'arrière d'une pale), mais uniquement par la différence de vitesse entre le rotor et le stator. Cette configuration admet des transitions de régime supplémentaires qui sont mieux décrites par un nombre adimensionnel de Taylor Ta[15] ;

$$\mathrm{Ta} = \frac{4\rho_C \cdot (2\pi N R_R)(R_S - R_R)^{3/2}}{\mu_C \cdot R_R^{1/2}} \qquad \text{(I-16)}$$

où R_S et R_R sont respectivement les diamètres du rotor et du stator. A partir d'un nombre de Taylor voisin de 40, une instabilité hydrodynamique se traduit par l'apparition de *tourbillons de Taylor*, tels que décrits par la Figure I-37 qui peuvent évoluer à des Ta plus élevés vers des formes instables (à vagues ou chaotique). Dans le cas des systèmes à faible entrefer équipés de pales ou de dents, le nombre de Taylor est parfois utilisé à la place de Re_{rad}, bien que l'écoulement ne soit plus de type « Couette » au sens strict et que la présence des tourbillons de Taylor ne soit pas toujours observée selon la géométrie du stator (Stranzinger, M. et al. 2001).

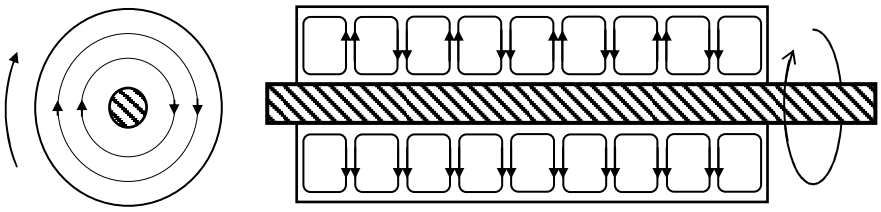
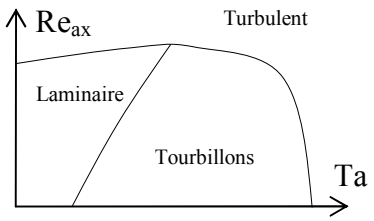


Figure I – 37 : Schéma simplifié d'un écoulement de Taylor-Couette.

Dans le cas d'un foisonneur rotatif continu, il y a superposition d'un écoulement axial sur l'écoulement radial et éventuellement des tourbillons de Taylor, ce qui complique encore l'hydrodynamique du foisonneur. Le Tableau I-10 résume les principales combinaisons possibles.

[15] Il existe plusieurs variantes pour la définition de ce nombre ; on utilise parfois la racine carrée du nombre définir par l'équation I-16.

Tableau I – 10 : Régimes d'écoulement possibles dans les foisonneurs à faible entrefer.

Foisonneur statique	Foisonneur rotatif simple	Foisonneur rotatif rotor-stator batch	Foisonneur rotatif rotor-stator continus
Re_{ax} croissant Laminaire (écoulement de Poiseuille) Transition Turbulent	Re_{rad} croissant Laminaire Transition Turbulent	Couette Taylor Taylor à vagues Taylor chaotique Turbulent	

➢ *Energie et puissance mécanique dissipée*

L'analyse du foisonnement à l'échelle macroscopique repose le plus souvent sur une approche énergétique qui consiste à corréler les paramètres clés du foisonnement (le taux de foisonnement, mais surtout la taille moyenne des bulles qui est considérée comme un critère de stabilité) en fonction de la puissance ou l'énergie mécanique dissipée. Dans le cas le plus complexe, celui du foisonneur rotatif fonctionnant en continu, la puissance dissipée W_D s'obtient par l'expression suivante :

$$W_D = F_L \cdot \Delta P + 2\pi NM \qquad \text{(I-17)}$$

où ΔP est la perte de charge par frottements et M est le couple moteur mesuré sur l'axe de rotation. Le premier terme correspond à la puissance dissipée par l'écoulement axial (il est nul pour un système batch), tandis que le second est dû à l'agitation mécanique (il est nul pour un disperseur continu statique). Dans le cas d'un système batch, W_D est fonction du temps et il est préférable d'estimer l'énergie totale dissipée pendant le foisonnement E_D pour une durée d'opération t_0 ; elle s'obtient par :

$$E_D = \int_0^{t_0} W_D(t) \cdot dt \qquad \text{(I-18)}$$

Pour l'extrapolation, on ramène le plus souvent la puissance ou l'énergie au volume ou à la masse de fluide traité.

La puissance dissipée varie selon le régime d'écoulement, comme cela été mentionné précédemment. Dans le cas monophasique, il existe généralement une courbe caractéristique ou *courbe de puissance* qui relie la puissance dissipée sous forme adimensionnelle à un nombre adimensionnel caractéristique de l'écoulement. Cette courbe est indépendante des propriétés du fluide tant que celui-ci est newtonien. Dans le cas de systèmes statiques, le facteur adimensionnel est le « coefficient de friction » f défini par :

$$f = \frac{\Delta P}{1/2 \rho u^2} \qquad \text{(I-19a)}$$

Dans le cas d'un système rotatif, le facteur adimensionnel équivalent est appelé nombre de puissance ou nombre de Newton Ne.

$$Ne = \frac{2\pi NM}{\rho N^3 C_G^5} \qquad \text{(I-19b)}$$

Les courbes de puissance sont de la forme *f*-Re_{ax}, Ne-Re_{rad} ou Ne-Ta dans le cas de certains systèmes à faible entrefer. Un exemple de courbe caractéristique est présenté sur la figure I-38 dans le cas d'un foisonneur rotor-stator à dents. La Figure I-38 montre qu'en régime laminaire, on a (eq :20a).

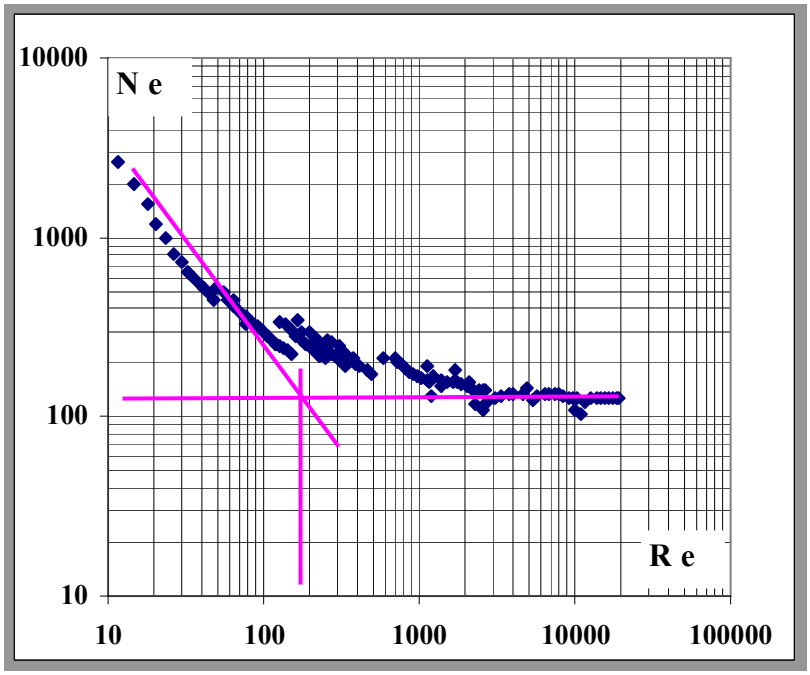


Figure I – 38 : Courbe de puissance d'un foisonneur rotor-stator à dents (Hanselmann, W. et, al. 1999).

$$Ne \cdot Re_{rad} = K_P \qquad \text{(I-20a)}$$

où K_p est une constante pour un fluide newtonien, alors qu'en régime turbulent, on a

$$Ne = C \qquad \text{(I-20b)}$$

où *C* est une constante. Il est remarquable de constater que ce qui a été décrit ci-dessus pour les courbes Ne-Re_{rad} est également valable pour les courbes *f*-Re_{ax}. On peut ainsi montrer que

$$\Delta P = K_P \frac{L}{C_G} \mu_L \left(\frac{u}{C_G} \right) \qquad \text{(I-20c)}$$

en régime laminaire, alors qu'en régime turbulent

$$\Delta P = C \frac{L}{C_G} \left(\rho u^2 \right) \qquad \text{(I-20d)}$$

où C est la constante définie par l'équation I-20b.

- *Approche mécanique*

L'approche mécanique est moins générale que l'approche énergétique et elle s'applique surtout en régime laminaire, notamment pour les fluides rhéologiquement complexes. Elle consiste à mesurer ou estimer le gradient de vitesse moyen entre les filets de fluide de l'ensemble du foisonneur. Bien qu'elle soit applicable aussi bien dans les systèmes statiques ou rotatifs, elle a trouvé son application la plus vaste pour les systèmes rotatifs grâce à Metzner, A. et al. (1959). Ces auteurs ont relié le gradient de vitesse moyen à la vitesse d'agitation par :

$$\gamma = K_S \cdot N \qquad \text{(I-21)}$$

et ont montré que pour un grand nombre d'agitateurs, la constante adimensionnelle de cisaillement K_S ne dépend pas de la rhéologie du fluide lorsque celui-ci suit une *loi d'Ostwald - de Waele* ou *loi puissance*. Une relation similaire à l'équation I-21 peut être établie pour les disperseurs statiques en remplaçant N par u/C_G, mais alors K_S est presque toujours fonction de la rhéologie du fluide. Les résultats de Metzner, A. et al. (1959). ont été confirmés pour un grand nombre d'agitateurs (Aït-Kadi, A. et al. 2002 - Thakur, R. et al. 2004) et pour d'autres comportements rhéologiques (Maingonnat, J. et al. 2005). Le principal avantage de l'approche mécanique est de permettre une généralisation de l'approche énergétique aux fluides non-newtoniens, par exemple par la définition d'un nombre de Reynolds généralisé « Re_g » qui permet d'étendre la courbe de puissance aux fluides non-newtoniens :

$$Re_g = \frac{\rho_C N^{2-n} D^2}{k K_S^{n-1}} \qquad \text{(I-22)}$$

Dans l'équation I-22, k est la consistance du fluide ($Pa.s^n$) et n l'indice d'écoulement de la loi d'Ostwald-de Waele. Les principales méthodes de détermination de K_S ont été décrites par Metzner, A. et al. (1959) (« méthode de la courbe de puissance »), Rieger, F. et al. (1973) (« méthode de la pente ») ou Aït-Kadi, A. et al. (2002) et Thakur, R. et al. (2004) (« méthode de Couette virtuelle »).

Le comportement observé en régime laminaire sur la Figure I-38 et décrit par les équations I-20a peut être étendu au cas d'un fluide d'Ostwald : en effet, K_p dépend de n, mais pas de la consistance k. Si l'hypothèse de Metzner et Otto s'applique, on devrait avoir ;

$$Ne \cdot Re_g = K_P(n=1) \qquad \text{(I-23a)}$$

où $K_p(n=1)$ est la constante de puissance dans le cas d'un fluide newtonien. De façon similaire, une extension de l'équation I-20c aux fluides d'Ostwald est fournie par :

$$\Delta P = K_P \frac{L}{C_G} K_S^{n-1} \cdot k \cdot \left(\frac{u}{C_G} \right)^n \qquad \text{(I-23b)}$$

- *Bilan sur l'approche macroscopique*

L'approche macroscopique, énergétique ou mécanique, présente l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre. Son aptitude à décrire les phénomènes est cependant limitée par la complexité des formulations dans le cas des émulsions foisonnées alimentaires. Ainsi, seules les modifications de la rhéologie ou de la tension de surface de l'émulsion sont prises en compte. Or comme l'ont montré Thakur, R. et al. (2005), le simple changement du degré d'insaturation d'un émulsifiant à chaîne courte de type E471 peut modifier fortement le foisonnement d'un mixe de crème glacée. En conséquence, une telle approche n'est valable que pour une formulation donnée et dans un domaine assez réduit d'échelles et de conditions opératoires. Un autre inconvénient est que l'approche macroscopique est très éloignée des considérations de formulation décrites au début de ce chapitre. Un moyen de rapprocher les résultats à l'échelle macroscopique et les effets interfaciaux va consister à étudier l'influence des paramètres du procédé aux échelles intermédiaires.

I.5.2.2 - Les forces hydrodynamiques à la micro-échelle eulérienne et les théories de la rupture

Cette échelle concerne essentiellement la phase continue et les forces qu'elle exerce sur la phase dispersée pour provoquer la rupture des bulles. En pratique, ces forces vont provoquer dans un premier temps la déformation des bulles, qui est un préalable indispensable mais non suffisant à leur rupture. Dans un élément de volume microscopique, les grandeurs caractéristiques des bulles sont la fraction volumique de gaz ε_G et le diamètre moyen d des bulles dans cet élément. Le bilan de quantité de mouvement sur la phase continue est fourni par l'équation de Navier-Stokes dans laquelle $\mathbf{T}'$ est le tenseur des contraintes autres que la pression et à laquelle il faut éventuellement ajouter le tenseur de Reynolds $\boldsymbol{\tau}_t$ en régime turbulent.

$$\underbrace{\rho_L \varepsilon_L \left[\frac{\partial \boldsymbol{u}_L}{\partial t} \right]}_{\text{Effets transitoires}} + \underbrace{\rho_L \varepsilon_L \boldsymbol{u}_L \nabla \boldsymbol{u}_L}_{\text{Forces d'inertie}} = \underbrace{-\varepsilon_L \nabla P}_{\text{Forces de pression}} \underbrace{- \nabla \cdot \boldsymbol{T}'}_{\text{Force élasto-visqueuse}} \underbrace{- \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_t}_{\text{Turbulence}} \underbrace{+ \rho_L \varepsilon_L \boldsymbol{g}}_{\text{Gravité}} \underbrace{+ \boldsymbol{f}_S}_{\text{Autres effets de volume}} \quad \text{(I-24)}$$

I.5.2.2.1 - Ecoulement laminaire

Dans ce cas, $\boldsymbol{\tau}_t$ est nul et les forces hydrodynamiques de surface sont regroupées dans $\mathbf{T}'$ qui doit tenir compte des forces visqueuses et éventuellement de la présence d'une composante élastique dans le cas des fluides complexes. Tout écoulement laminaire bidimensionnel réel peut se décomposer sous la forme d'écoulements élémentaires plus simples. Ces écoulements sont de type :

- *rotationnel pur* (sans déformation) (Figure I-39a) ;
- *élongationnel pur* ou *hyperbolique* (sans rotation) (Figure I-39c).

Tous les écoulements 2D réels sont en fait intermédiaires entre le rotationnel pur et l'élongationnel pur. L'écoulement rotationnel est à éviter puisqu'il ne déforme pas et ne permet donc pas la rupture de la phase dispersée. En fait, il existe un troisième type d'écoulement classique qui est la combinaison d'une rotation et d'une déformation de même magnitude, c'est le *cisaillement simple* (Figure I-39b) : De nombreux auteurs se sont intéressés à la déformation et la rupture d'une goutte ou d'une bulle isolée dans un écoulement cisaillant ou hyperbolique. Dans ce cas, la rupture est possible tant que les forces hydrodynamiques sont suffisamment supérieures aux forces interfaciales résistantes.

Dans le cas de fluides newtoniens, les nombres adimensionnels caractéristiques sont les rapports des viscosités des deux phases :

- le rapport des viscosités des deux phases :

$$p = \frac{\mu_d}{\mu_c} \quad \text{(I-24a)}$$

- le nombre capillaire Ca ou nombre de Weber laminaire :

$$We = 2 \cdot Ca = \frac{\mu_c \dot{\gamma} d}{\sigma} \quad \text{(I-24b)}$$

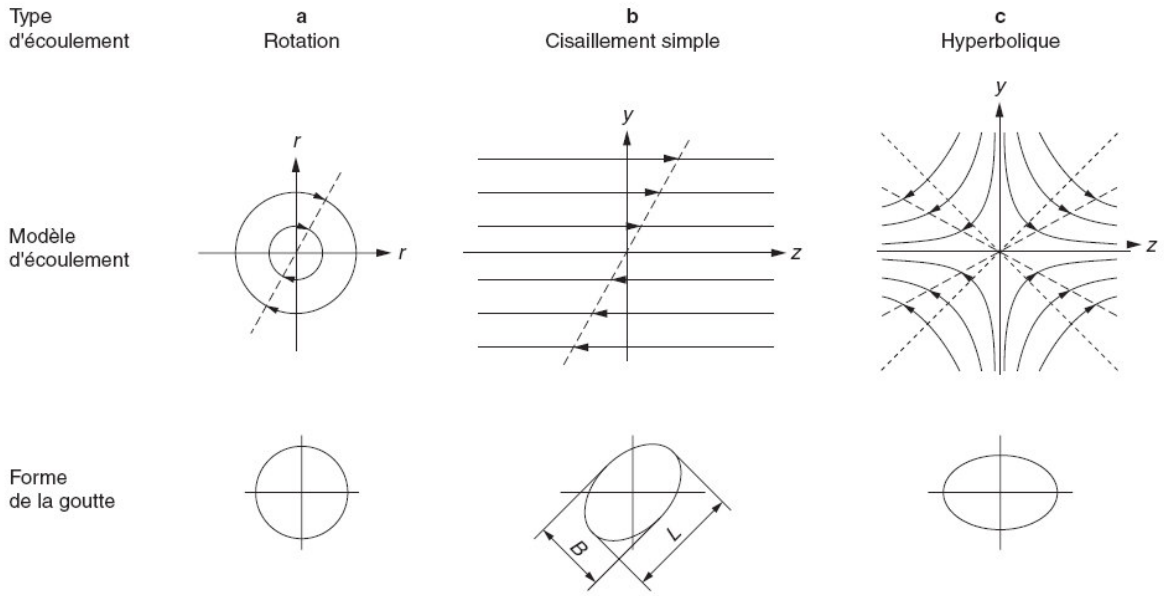


Figure I – 39 : Différents types d'écoulements en régime laminaire (Dalmazzone, C. 2000).

Ce dernier fait apparaître l'effet des forces interfaciales par la tension de surface σ. Différents auteurs ont établi des diagrammes de stabilité de type 2 $Ca_{cr} = We_{cr} = f(p)$ en fonction du type d'écoulement où Ca_{cr} et We_{cr} sont respectivement les *nombres capillaires* et de *Weber* critiques au-dessus desquels la rupture se produit. Les premiers résultats sur la déformation ont été établis par Taylor, G. (1934), mais ils ne sont valables qu'aux petites déformations (Ca faible), la déformation de la bulle *D* étant définie par (Figure I-39).

$$D = \frac{L - B}{L + B} \qquad \text{(I-25)}$$

Ces resultats sont résumés dans le Tableau I-11, le cas des bulles correspondant à Ca<<1. Il existe de nombreuses confirmations et améliorations expérimentales ou théoriques de ces résultats, même dans le cas des bulles en milieux visqueux correspondant à des valeurs de p très faibles (Rallison, J. 1984 – Guido, S. et al. 1999 et 2003 – Rust, A. et al. 2002 - Megias-Alguacil, D. et al. 2004). Cette formulation a été ensuite étendue afin de prédire la rupture des bulles. Si les premiers résultats obtenus pour les valeurs de p comprises entre 0,1 et 1 tendaient à prouver qu'elle se produit en général a′ D>0.5 (et donc Ca), il existe en fait une forte dépendance entre la valeur critique de Ca (celle de rupture) et p dès que l'on sort de cette gamme de valeurs. La théorie de Taylor ne peut alors plus être appliquée car on a Ca >1, ce qui contredit l'hypothèse des faibles déformations.

Tableau I – 11 : Résultats de Taylor, G. (1934) en écoulement cisaillant à faible cisaillement.

Hypothèses	Déformation
Cisaillement simple, Ca<<1, p<<1	$D \approx Ca$
Cisaillement simple, Ca<<1, p>>1	$D \approx Ca\,\frac{5p}{4}$

Aux déformations élevées, les travaux expérimentaux les plus connus sont ceux de Grace, H. (1982) et la théorie de référence est celle de Hinch, E. (1980). Elle est résumée dans le Tableau I-12. Finalement, un diagramme de stabilité généralisé à tous les types d'écoulements bidimensionnels est présenté sur la Figure (I-40); celui-ci fait appel au « caractère de l'écoulement » α qui vaut 0 en cisaillement simple et 1 en écoulement hyperbolique. Il permet d'étendre les résultats des écoulements simples aux écoulements laminaires réels 2D qui ne sont ni purement cisaillants, ni purement élongationnels. On pourra également consulter la contribution récente de Windhab, E. et al. (2005).

Tableau I – 12 : Résumé de la « Slender body theory » à déformation élevée pour la rupture.

Hypothèses	Ca
Hyperbolique, Ca<<1, p<<1	$Ca_{cr} = 0{,}15p^{-1/6}$
Cisaillement simple, Ca<<1, p<<1	$Ca_{cr} = 0{,}05p^{-2/3}$

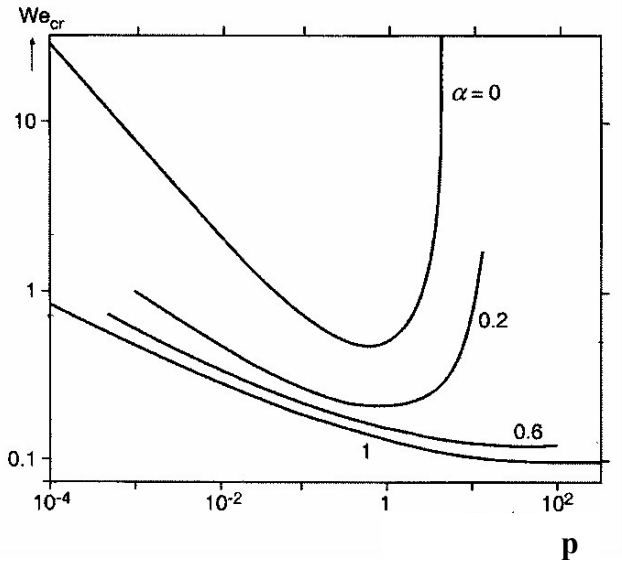


Figure I – 40 : Diagramme de stabilité d'une bulle/goutte soumise à un écoulement laminaire généralisé (Walstra, P. 2003).

La figure 1-40 montre que la rupture d'une bulle isolée est favorisée pour p=1 lorsque α est faible, mais aussi dans le cas général lorsque l'écoulement tend vers l'élongation pure ($\alpha \rightarrow 1$). On constate que la rupture est impossible si α=0 et p>4, mais que l'introduction d'un faible pourcentage de caractère élongationnel (10-20%) entraîne une réduction substantielle de Ca_{cr} lorsque p<<1 (cas des bulles). De plus, dès que α>50%, il n'y a plus la limitation due à la viscosité de la phase dispersée lorsque p>4.

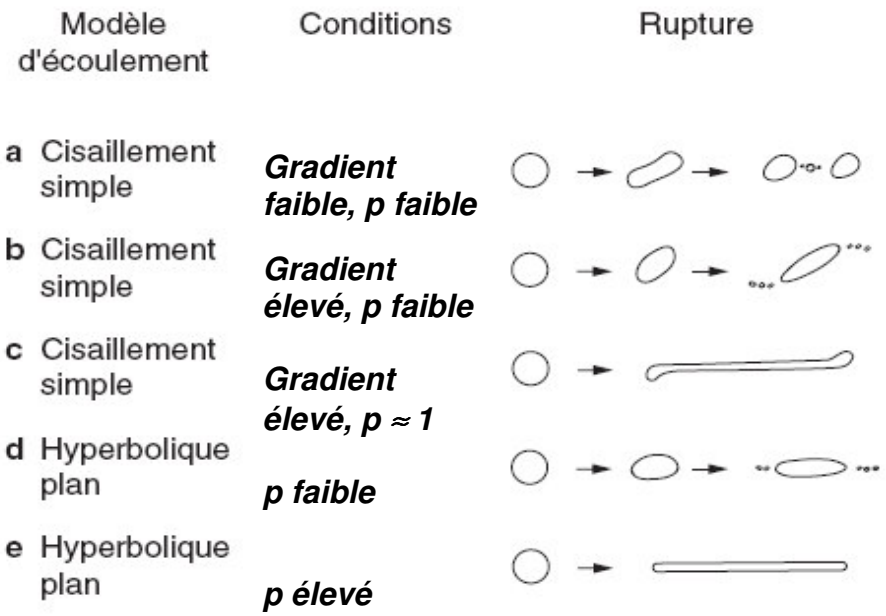


Figure I – 41 : Modes d'élongation et/ou de rupture des gouttes (Rumscheidt, F. et al. 1996).

Les mécanismes de déformation/rupture ont été décrits par de nombreux auteurs (Janssen, M. et al. 1993 - Janssen, M. et al. 1994), mais ces travaux ne concernent plus les gouttes que les bulles. On distingue la *division binaire* (Figure I-41a) qui forme deux gouttes semblables et éventuellement de petites gouttes satellites, la *rupture aux extrémités* qui forme en général de fines gouttelettes (Figures I-41b et I-41d) et les cas où les gouttes éclatent après une forte élongation (Figure I-41c et I-41e). Le mécanisme dominant est présenté schématiquement sur la Figure I -42 en fonction de p et de Ca_{cr} sur le diagramme de stabilité.

Les principales théories permettant d'expliquer la rupture sont les *instabilités de Rayleigh-Taylor* et de *Kelvin-Helmholtz* que nous ne décrirons pas en détail (Dalmazzone, C. 2000), ou *l'instabilité du cylindre stationnaire* (Chandrasekhar, S. 1961) dans le cas des gouttes très allongées.

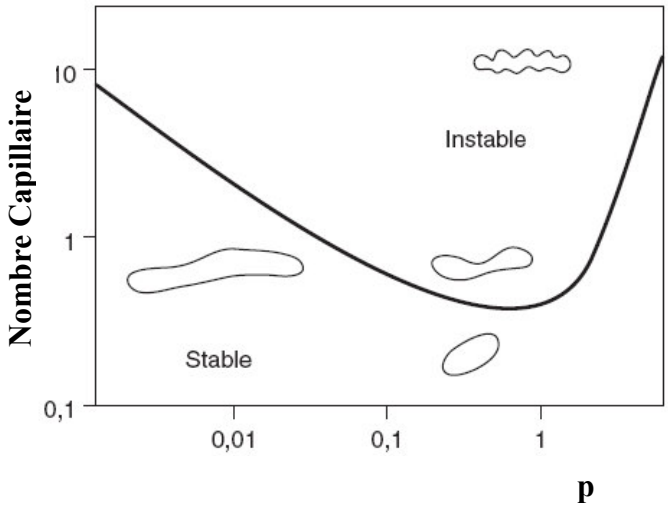


Figure I – 42 : Diagramme schématique indiquant le mode de rupture d'une goutte, (Janssen, M. et al. 1994).

Il existe plusieurs extensions des résultats précédents (conditions d'écoulement) aux conditions de *relaxation* (arrêt brutal de l'écoulement). La relaxation peut conduire soit à la rétractation de la bulle/goutte, soit à la rupture (Grace, H. 1982 – Stone, H. et al. 1989). Ces conditions, assez théoriques, ont cependant permis de démontrer que la rupture est facilitée par les phénomènes transitoires. Ainsi, il est possible de provoquer la rupture des bulles à des valeurs de Ca inférieures à celles de la figure I-40 dans un écoulement réel en provoquant des variations brutales du caractère de l'écoulement α par une succession d'étirements, d'élongations et de relaxations dans l'espace et dans le temps (Rauline, D. et al. 1998 ; Khayat, E. et al. 2000). Ce résultat a été confirmé dans des écoulements laminaires tridimensionnels. Nous ne détaillerons pas le mode d'estimation de α dans ce cas car il résulte du calcul numérique des invariants des tenseurs, ce qui sort du cadre de ce travail ; on retiendra simplement que des valeurs négatives de α correspondent à un écoulement qui tend à devenir rotationnel et qui est purement rotationnel lorsque α=-1. Les résultats de Rauline, D. et al. (1988) sont présentés sur la Figure I-43 qui illustre l'évolution du caractère de l'écoulement le long de mélangeurs statiques commerciaux (z/z_{max} représente la distance normée à l'entrée d'un élément) et a permis d'expliquer pourquoi le modèle SMX est un meilleur disperseur que le ISG. Ils sont a priori valables aussi bien pour l'émulsification que le foisonnement.

A l'opposé, la rupture des gouttes semble dépendre assez peu de la taille initiale de la goutte lorsque p est faible (Ha, J. 2001 - Stegeman, Y. 2002). En revanche, elle est très sensible à l'élasticité de la phase continue. De nombreux auteurs ont étudié la déformation et

la rupture d'une goutte dans des fluides de Boger caractérisés par un comportement « newtonien élastique » (Lerdwijitjarud, W. et al. 2002 – Guido, S. et al. 2003). Globalement, la plupart concluent que l'élasticité de la phase continue favorise la déformation et la rupture. Bien qu'il y ait parfois des désaccords entre ces travaux, ceux-ci concernent surtout le rôle de l'élasticité des gouttes qui n'intéresse pas le foisonnement.

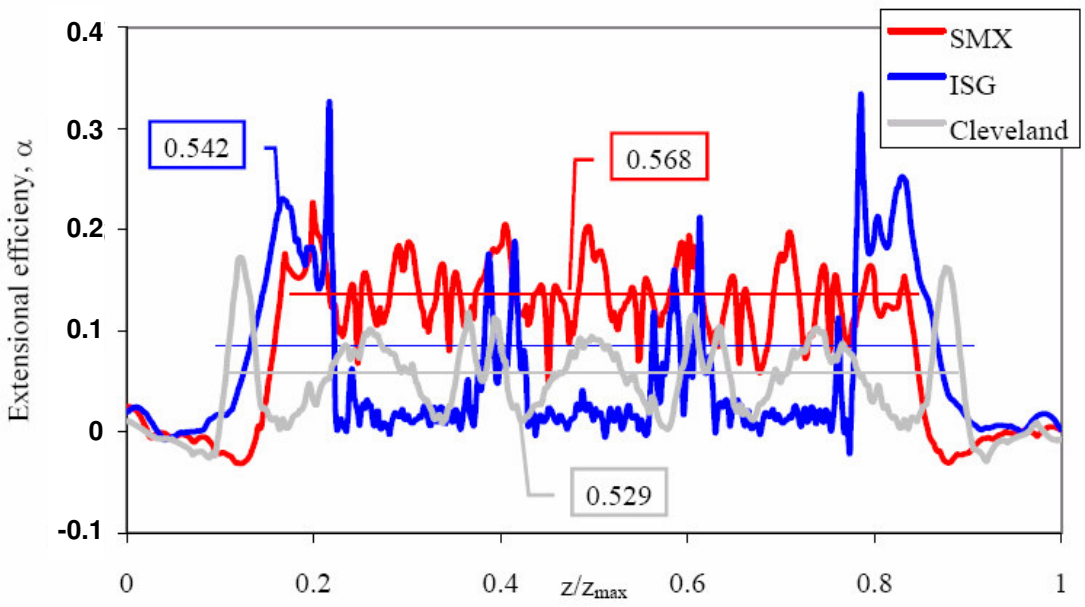


Figure I – 43 : Evolution de α le long de mélangeurs statiques commerciaux (Rauline, D. et al. 1988).

Le rôle des tensioactifs sur la déformation et la rupture est resté longtemps incompris (Milliken, W. et al. 1991 et 1994) et il n'a été étudié que récemment, Janssen, J. et al. 1994a et 1994b - Stegeman, Y. 2002). De plus, les résultats concernent principalement les tensioactifs de faible poids moléculaire et assez peu les protéines, sauf Williams, A. et al. (1997). Leurs conclusions peuvent être résumées de la façon suivante :

- bien qu'un rôle marqué des tensioactifs soit observé pour p voisin de 1, il tend à s'estomper aux p forts.
- dans le cas des interfaces faiblement saturées (Stegeman, Y. 2002), la présence de tensioactifs peut favoriser la rupture en abaissant les valeurs de Ca_{cr}.
- dans le cas des interfaces fortement saturées, la déformation et la rupture peuvent être entravées par l'effet Marangoni (Janssen, J.1993 - Stegeman, Y. 2002), mais aussi par la formation de membranes constituées de caséines (Williams, A. et al. 1997).

- Janssen, J. et al. (1994a) ont proposé un modèle où l'on ajoute à la tension de surface à l'équilibre la valeur pondérée de l'élasticité de surface.
- dans les cas des interfaces fortement saturées par un film très rigide (cas de la β-lactoglobuline), un comportement surprenant est observé car Ca est presque indépendant de *p* et assez faible. Williams, A. et al. (1997) ont expliqué ce phénomène par une limitation de la déformation due à la rigidité de l'interface qui favorise de fait la rupture.

De plus, ces résultats peuvent être modifiés en fonction du mode de transport dominant des surfactants (convectif ou diffusionnel : Janssen, J. et al. 1994a - Stegeman, Y. -2002), de l'isotherme d'adsorption et notamment le rapport $d\sigma/d\Gamma$ (Stone, H. et al. 1989), ainsi que par la solubilité de l'émulsifiant (Janssen, J. et al. 1994a et 1994b). Globalement, il est difficile de savoir dans quelle mesure la plupart de ces résultats peuvent être appliqués aux bulles qui correspondent à un domaine de *p* très faibles non couvert par ces travaux. On peut cependant en déduire que le foisonnement nécessite l'application de contraintes élevées pendant un temps suffisamment long. En revanche, l'effet des protéines sur la rupture est plus difficile à analyser et il varie vraisemblablement en cours d'opération entre l'injection (Γ faible) et la sortie du foisonneur (Γ élevé).

Comme pour l'influence des protéines ci-dessus, on ne dispose que de peu de résultats sur la déformation et la rupture des bulles dans les fluides complexes rhéofluidifiants qui correspondent au cas des émulsions alimentaires. Le principal problème qui freine ces investigations provient du fait que les fluides fortement rhéofluidifiants présentent bien souvent une élasticité non négligeable et contiennent aussi des composés tensioactifs, ce qui ne permet pas une analyse claire de l'influence du caractère rhéofluidifiant de la phase continue (Milliken, W. et al. 1991 - Janssen, J. et al. 1994b - Stegeman, Y. 2002).

En conclusion, bien que de nombreux travaux se soient intéressés à la déformation et la rupture d'une phase dispersée, la majorité d'entre eux concernent les gouttes et non les bulles. Elles étudient donc des domaines de valeurs de *p* plus élevés que ceux du foisonnement des émulsions alimentaires en régime laminaire, elles négligent la compressibilité de la phase dispersée et elles ne couvrent pas le caractère rhéofluidifiant de la phase continue. Toutefois, elles donnent malgré tout accès qualitativement aux « tendances » et aux paramètres clés qui permettent de favoriser la déformation et la rupture de la phase dispersée.

I.5.2.2.2 - Ecoulement turbulent

En régime turbulent, il y a prédominance des forces d'inertie sur les forces visqueuses. La vitesse *v* de la phase continue varie de façon chaotique. Soit *u* la vitesse moyenne locale du fluide dans le cas de la turbulence isotrope (d'intensité identique dans toutes les directions), les fluctuations locales de la vitesse sont caractérisées par la vitesse quadratique moyenne des fluctuations *u'* définie par :

$$u' = \left[\lim_{T \to \infty} \left(\frac{1}{T} \int_0^T (u - v)^2 \, dt \right) \right]^{1/2} \qquad \text{(I-26)}$$

Le rapport *u'/u* est appelé l'*intensité de la turbulence*. *u'* dépend de la taille des agrégats. On peut supposer en première approximation que le nombre de tourbillons *N* de taille *l* varie selon l'expression fournit par Azbel, D. et al. (1983) :

$$\frac{dN}{dk} = \frac{0.1k^2}{\rho_L} \text{ avec } k = \frac{2\pi}{l} \qquad \text{(I-27)}$$

La taille minimale des agrégats l_K est connue sous le nom d'échelle *ultime de Kolmogorov* et s'obtient en estimant une dissipation totale de l'énergie turbulente par les forces visqueuses

$$l_K = \left(\frac{\mu_c^3}{\rho_C^2 \varepsilon} \right)^{1/4} \qquad \text{(I-28)}$$

où ε est la puissance moyenne dissipée par la turbulence par unité de volume (en $W.m^{-3}$). Les bulles ou gouttes de diamètre inférieur à l_K sont donc faiblement déformées. En pratique, ce sont les agrégats du domaine inertiel (ou « transporteurs d'énergie ») qui sont principalement responsables de la rupture. Leurs fluctuations de vitesse *u'* sont reliées à leur taille *l* et à ε par :

$$u' = C \cdot l^{1/3} \cdot \varepsilon^{1/3} \cdot \rho_C^{-1/3} \qquad \text{(I-29)}$$

De même, leur temps caractéristique de vie peut être estimé par :

$$\tau(l) = C \cdot l^{2/3} \cdot \varepsilon^{-1/3} \cdot \rho_C^{1/3} \qquad \text{(I-30)}$$

Pour les équations 1-28 et 1-29, la constante C est de l'ordre de l'unité (Dalmazonne, 2000).

Il existe de nombreuses théories qui ont visé à prédire la rupture d'une bulle ou d'une goutte en écoulement turbulent. On distingue celles qui reposent sur des corrélations qui peuvent être soit d'origine empirique (elles sont alors attachées à un appareillage), soit fondées sur l'analyse dimensionnelle, de celles qui nécessitent une modélisation numérique plus complexe. Les corrélations font souvent apparaître un nombre de Reynolds particulaire et

un nombre de Weber turbulent qui exprime l'équilibre entre les forces interfaciales et les forces d'inertie.

$$\mathrm{Re}_p = \frac{\rho_C^2 \Delta u d}{\mu_C} \tag{I-31}$$

$$\mathrm{We} = \frac{\rho_C \Delta u^2 d}{\sigma} \tag{I-32}$$

où Δu est la vitesse relative de la bulle/goutte. Comme pour un écoulement, on peut définir un nombre de Weber critique au-dessus duquel la bulle n'est pas stable et va subir une rupture. Pour les gouttes, les théories les plus anciennes ont été établies par Hinze, J. (1955) et Levich, V. (1962). L'analyse dimensionnelle donne pour Re_p>5.

$$d_{max} = K \cdot \sigma^{3/5} \cdot \varepsilon^{-2/5} \cdot \rho_L^{-1/5} \tag{I-33a}$$

Une écriture différente de la relation I-33a permet d'introduire le nombre de Weber critique :

$$d_{max} = \left(\frac{We_{cr}}{K'} \right)^{3/5} \left(\frac{\sigma^{3/5}}{\varepsilon^{2/5} \rho^{3/5}} \right) \tag{I-33b}$$

En revanche, pour Re_p<1, on a

$$d_{max} = K \cdot \sigma \cdot \varepsilon^{-1/2} \cdot \mu_C^{-1/2} \tag{I-34}$$

Dans ce dernier cas, bien que l'écoulement soit globalement turbulent, les bulles sont soumises localement à un écoulement laminaire à cause de leur petite taille par rapport aux agrégats. Une dépendance vis-à-vis de la viscosité de la phase dispersée μ_d a été observée pour les gouttes (Walstra, P. 2003), mais semble avoir peu d'influence pour les bulles. Dans le cas contraire, Karbstein, H. et al. (1995) ont utilisé le nombre adimensionnel d'Ohnsorge Oh défini par :

$$Oh = \frac{\mu_d}{\left[\rho_d d \sigma\right]^{1/2}} \tag{I-35}$$

Ils ont montré que :

- si Oh est faible, on a $d_{max} \propto \varepsilon^{-2/5}$;
- si Oh est élevé, on a $d_{max} \propto \varepsilon^{-2/5} \mu_d^{3/4}$;

D'autres auteurs, comme Bhavaraju, S. et al. (1978), ont introduit le rapport de viscosité p dans des corrélations, même dans le cas des bulles :

$$d_{max} = K \cdot \sigma^{0.6} \cdot \varepsilon^{-0.4} \cdot \rho_C^{-0.2} \cdot p^{-0.1} \tag{I-36}$$

Les théories plus élaborées considèrent la probabilité de collision entre un agrégat et une bulle. Elles tiennent compte de la distribution de taille des bulles et présentent de plus l'avantage de prédire les tailles des bulles formées par rupture. Elles s'appuient sur une analyse similaire à la théorie cinétique des gaz. Elles considèrent que seuls les agrégats dont la taille est proche de celle des bulles peuvent provoquer leur rupture ; les agrégats plus gros que les bulles ne peuvent que les transporter alors que les plus petits ne disposent pas d'assez d'énergie pour vaincre les résistances interfaciales. Selon Prince, M. et al. (1990), la cinétique de collision entre une bulle de diamètre *d* et un agrégat de taille *l* peut être estimée par ;

$$r_{col} = N(l) \cdot N(d) \cdot \frac{\pi}{4}\left(d^2 + l^2\right) \cdot \left(u'(l)^2 + u'(d)^2\right)^{1/2} \qquad \text{(I-37)}$$

Elle dépend du nombre d'agrégats de taille *l*, N(*l*), par m^3, du nombre de bulles de diamètre *d*, N(*d*) ; par m^3, et bien sûr de *d*, *l*, et des vitesses turbulentes calculées par l'équation I-29. Cette expression est encore la plus utilisée actuellement. Toutefois, la cinétique fournie par l'équation I-37 doit être pondérée par une *efficacité de collision* afin d'obtenir une cinétique de rupture qui ne tient compte que des collisions qui s'achèvent effectivement par la rupture de la bulle. On citera l'approche de Colaloglou, C. et al (1977) qui fait apparaître un terme exponentiel et a été reprise par Prince, M. et al. (1990), ou celles de Luo, H. et al. (1996). Elles consistent en gros à comparer les énergies cinétiques turbulentes de l'agrégat de la bulle. En revanche, les théories divergent lorsqu'il s'agit de prédire la taille des bulles formées par rupture, bien qu'elles supposent toutes une rupture par « division binaire ». Le lecteur intéressé consultera, entre autres, les contributions de Prince, M. et al. (1990) - Luo, H et (1996) - Martinez-Bazán, C. et al. (1999a et 1999b). Une comparaison entre certaine d'entre elles a été proposée par Politano, M. et al. (2003). Une théorie simplifiée qui ne tient compte que des évolutions du nombre total de bulles et de leur taille moyenne a été proposée par Wu, Q. et al. (1998) et appliquée par Lane, G. et al. (2002).

I.5.2.2.3 - Conclusion

Nous disposons maintenant d'informations à la fois qualitatives et quantitatives sur les interactions entre la phase continue et une bulle isolée. Même si la plupart des informations quantitatives ne peuvent être appliquées aux systèmes aussi complexes que ceux utilisés lors du foisonnement des émulsions alimentaires, elles permettent une meilleure compréhension des phénomènes du point de vue procédé. Il nous reste maintenant à définir les interactions entre les bulles au sein d'une dispersion concentrée de bulles.

I.5.2.3 - Interactions bulles-bulles dans une dispersion et coalescence dynamique

Dès que la dispersion n'est plus diluée (>5%), les interactions bulles-bulles ne sont plus négligeables et son susceptibles de modifier les conditions de déformation et de rupture. Jansen, J. et al. (2001) ont montré que la rupture est favorisée (Ca_{cr} diminue) pour une émulsion faiblement concentrée). Toutefois, à partir d'une concentration de comprise entre 10-20%, le phénomène de *coalescence dynamique* (en conditions d'écoulement) apparaît pour le système eau-air et modifie fortement les modèles qui ont été expliqués au paragraphe I.5.2.2., aussi bien en régime laminaire que turbulent. La coalescence dynamique est connue pour être très sensible à la présence de tensioactifs. Plus la concentration en tensioactif à l'interface est élevée, plus la vitesse de coalescence est lente. Toutefois, la quantité de tensioactifs présente à l'interface en cours de foisonnement est difficile à estimer et souvent faible, surtout en début d'opération et il peut y avoir comme précédemment pour la rupture des effets transitoires importants.

Les premières approches qui ont visé à étendre les approches du paragraphe I.5.2.2 aux dispersions ont cependant considéré que les nombres adimensionnels Ca ou We étaient capable de tenir compte de l'équilibre coalescence-rupture, par exemple en remplaçant la viscosité de la phase continue μ_C dans l'équation I-24b par la viscosité apparente de l'émulsion dans le cas liquide-liquide (Janssen, J. 2001) ou de la mousse μ_m dans le cas gaz-liquide (Djelveh, G. et al. 1999 - Hanselmann, W. et al. 1999 - Thakur, R. et al. 2003a, 2003b et 2005). La plupart de ces études ont supposé qu'il existe un nombre de Weber critique tel que:

$$We_{cr} = \frac{\mu_m \dot{\gamma} d_{\max}}{\sigma} \qquad \text{(I-38)}$$

dans le cas laminaire. Les valeurs de We_{cr} qu'ils ont obtenues sont comprises entre 0,2 et 0,9. Thakur, R. et al. (2003b) ont montré que We_{cr} dépend fortement de la formulation de la phase continue (Figure I-44). De plus, cette approche n'est valable que si le temps de séjour est assez long dans le foisonneur pour que l'équilibre coalescence-rupture soit établi. Cela n'est pas toujours le cas, comme le montrent les résultats de Thakur, R et al. (2005) dans le cas des mixes de crème glacée. De plus, contrairement au cas des émulsions (Janssen, J. et al. 2001), ces auteurs n'ont pas établi de relation entre We_{cr} et le rapport des viscosités p, ce qui pourrait expliquer une variation de We_{cr} en fonction de la formulation.

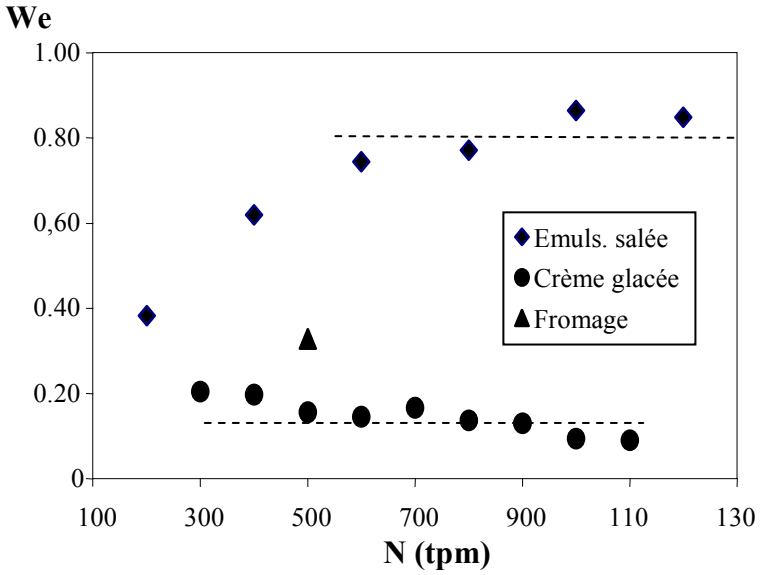


Figure I – 44 : Valeurs du nombre Weber obtenues par, Thakur R. et al. (2003b).

Une prise en compte de la coalescence nécessite l'étude des interactions entre deux bulles à l'échelle lagrangienne, puis l'obtention d'une description statistique en moyennant sur l'ensemble des bulles. L'un des premiers modèles théoriques décrivant la coalescence a été développé par Marrucci, G. (1969). Sa description qualitative de la coalescence en trois étapes est communément acceptée. La coalescence consiste en (Figure I-45)

- une étape de collision entre deux bulles qui sont alors séparées par un film liquide d'épaisseur h_0.
- une étape de drainage (ou « amincissement ») du fluide du film liquide qui sépare les bulles jusqu'à une épaisseur minimale critique $h_{crit.}$
- la rupture du film qui se traduit par la coalescence des deux bulles.

Il est également communément admis que l'étape limitante de la coalescence est le drainage du film, la rupture du film étant considérée comme instantanée. A partir de ce mécanisme, on comprend que coalescence dynamique et rupture des bulles sont liées, puisque deux bulles voisines formées par rupture présentent une probabilité non négligeable de recoalescence !

Prince M. et al. (1990) ont analysé les trois principales sources de collisions :

- les gradients de vitesse en régime laminaire.
- l'écoulement gravitaire responsable du mouvement ascensionnel des bulles.
- les fluctuations de vitesse des agrégats en régime turbulent.

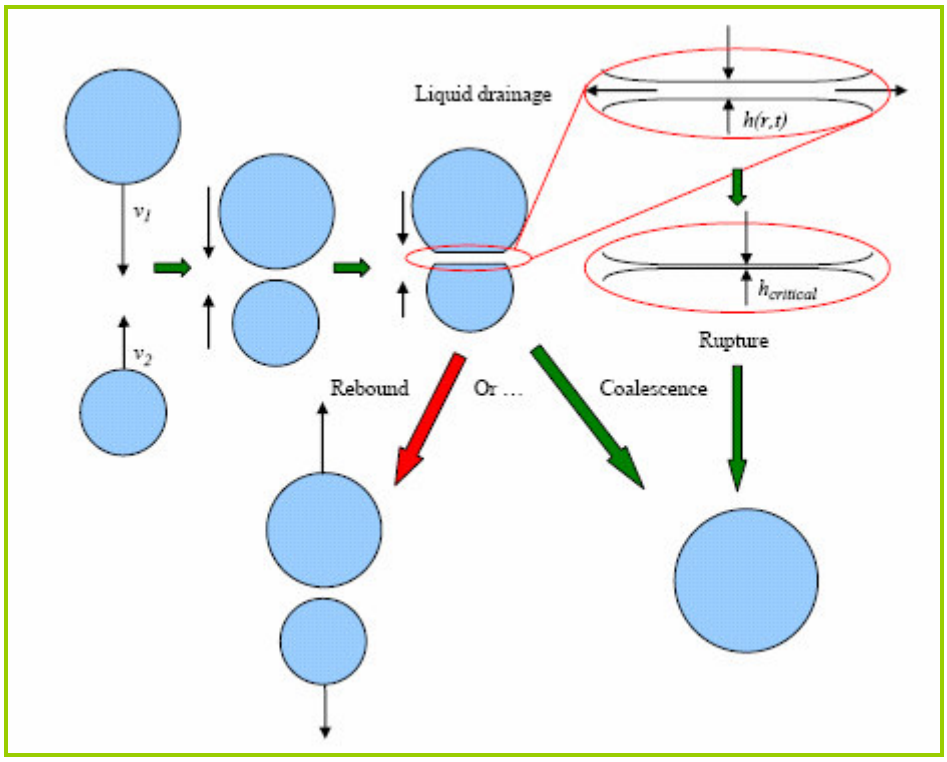


Figure I – 45 : Illustration des étapes de la coalescence de deux bulles (Chen, P.et al. 2005).

Seules la première et la dernière concernent le foisonnement. Les cinétiques de collision dans un écoulement laminaire et turbulent sont similaires à l'équation I-37, excepté qu'elles mettent en jeu deux bulles de diamètres respectifs d_1 et d_2 (Prince, M. et al. 1990) :

$$r_b\left(\text{turbulent}\right) = N(d_1)\cdot N(d_2)\cdot\frac{\pi}{4}\left(d_1^2+d_2^2\right)\cdot\left(v'(d_1)^2+v'(d_2)^2\right)^{1/2} \qquad \text{(I-39a)}$$

$$r_b\left(\text{laminaire}\right) = N(d_1)\cdot N(d_2)\cdot\frac{\pi}{6}\left(d_1+d_2\right)^3\cdot\left(\dot{\gamma}\right) \qquad \text{(I-39b)}$$

Comme précédemment, la probabilité de collision s'obtient en multipliant les cinétiques par un facteur d'efficacité de type (Coulaloglou, C. et al. 1977).

$$\lambda_b = \exp\left(-\frac{t_{\text{coalescence}}}{t_{\text{contact}}}\right) \qquad \text{(I-40)}$$

qui fait apparaître le rapport des temps caractéristiques de coalescence (temps nécessaire à l'amincissement du film) et du temps de contact pendant lequel les deux bulles restent à proximité. Un exemple de modèle d'amincissement du film est fourni par Oolman, T.O. et al. (1986) pour des bulles de taille identique et une interface mobile :

$$-\frac{dh}{dt} = \left(\frac{8}{R_e\rho_L}\right)^{1/2}\cdot\left[\left(\frac{-4C}{RT}\right)\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)^2+h^2\cdot\left(\frac{4\sigma}{d}+\frac{A_H}{6\pi h^3}\right)\right]^{1/2} \qquad \text{(I-41)}$$

où *h* est l'épaisseur du film, R_e le rayon du disque de liquide correspondant au film, *C* la concentration en tensioactifs et A_H la *constante de Hamaker* qui prend en compte les forces de van der Waals. Le temps de drainage peut être obtenu par intégration de l'équation I-41. En fait, cette équation doit être modifiée en fonction de la mobilité des interfaces qui dépend de la présence de surfactants. Trois cas sont alors possibles selon la rigidité de l'interface (Janssen, J. 1993):

- *l'interface est mobile* (profil de vitesse plan) en l'absence ou pour une très faible quantité de tensioactifs (écoulement piston dans le film).
- *l'interface est partiellement mobile* dans le cas de couches adsorbées non saturées ou présentant une certaine mobilité.
- *l'interface est immobile* dans le cas de membranes élastiques (profil de vitesse parabolique et écoulement de Poiseuille dans le film).

Les solutions approchées des valeurs initiales et des valeurs critiques de *h* ainsi que de $t_{coalescence}$ ont été estimées par Chesters, A. (1991). Quant au temps de contact $t_{contact}$, il dépend du régime d'écoulement (Tableau I-13).

Tableau I – 13 : Temps de contact entre deux bulles en fonction du régime d'écoulement.

Ecoulement	Laminaire	Turbulent	Turbulent
Voisinage bulle	Laminaire	Laminaire	Turbulent
$\mathbf{t_{contact}}$ (s)	$\frac{\pi}{8\varepsilon_G \dot{\gamma}}$	$\frac{\pi \mu_C^{1/2}}{8\varepsilon_G \varepsilon^{1/2}}$	$\frac{d^{2/3} \mu_L^{1/3}}{8\varepsilon_G \varepsilon^{1/3}}$

La stabilisation des bulles par les tensioactifs dépend du rapport entre le temps caractéristique d'adsorption et le temps de coalescence. Le temps d'adsorption $t_{adsorption}$ est lui-même fonction de l'étape limitante du transport du tensioactif qui peut être la convection ou la diffusion (Dalmazzone, C. 2000).

Tableau I – 14 : Temps caractéristique de l'adsorption dans le cas où le transport du tensioactif est dominé par la convection (Walstra, P. et al. 1997).

Régime	Laminaire	Turbulent
$\mathbf{t_{adsorption}}$ (s)	$\propto \frac{\Gamma}{d \cdot C \cdot \dot{\gamma}}$	$\propto \frac{\Gamma \cdot \mu_L^{1/2}}{d \cdot C \cdot \varepsilon^{1/2}}$

Dans le cas où la diffusion domine, on a

$$t_{adsorption} \propto \frac{\Gamma^2}{C^2 \cdot D_{tensioactif}} \qquad \text{(I-42)}$$

où Γ est l'excès de surface (en $mol.m^{-2}$) et $D_{tensioactif}$ est le coefficient de diffusion du tensioactif. Dans le cas de la convection, les résultats sont fournis par le Tableau I-14. L'influence du temps d'adsorption a été bien illustrée par la contribution de Hu, B. et al. (2003) obtenue en cuve agitée aérée en présence de caséinates de sodium : si les protéines permettent de réduire la taille de bulles lorsque l'équilibre dynamique coalescence/rupture est atteint (environ 60 min.), même à très faible concentration (0,05% w/w), elles ne peuvent empêcher la coalescence en conditions dynamiques, par exemple lors d'un changement brutal de conditions opératoires même à des concentrations plus élevées.

En conclusion, nous avons montré dans ce paragraphe comme dans le précédent que ce sont le cisaillement et la turbulence qui régissent à la fois les phénomènes de rupture et de coalescence dynamique du point de vue procédé et qui vont permettre d'obtenir la distribution des tailles de bulles en sortie de foisonneur. Le couplage avec les aspects formulation se fait non seulement via les propriétés rhéologiques de la phase continue, mais également via la dynamique de migration et d'adsorption du tensioactif qui a été rarement prise en compte dans les travaux sur le foisonnement. Du point de vue procédé, nous allons donc maintenant nous intéresser aux technologies qui permettent de générer cisaillement et turbulence.

I.5.2.4 - Aspects technologiques

En dehors des fiches techniques des équipementiers, il existe assez peu de documentation sur les équipements industriels dédiés au foisonnement. Comme cela a été annoncé dans l'introduction, il existe deux catégories de technologies permettant de réaliser l'opération de foisonnement à l'échelle industrielle : l'une fondée sur un système de dispersion statique et l'autre reposant sur une dispersion par un système mécanique rotatif. On peut donc superposer sur cette classification une seconde qui oppose procédés continus et discontinus. En fait, tous les procédés batch mettent en jeu des systèmes mécaniques tournants et presque tous les procédés continus utilisent également ce type de technologie, ce qui simplifie l'analyse. Si l'on ne privilégie que les technologies les plus utilisées, on peut établir le classement simplifié suivant :

- Les procédés discontinus de battage,
- Les procédés continus de foisonnement :
    - Le mélangeur rotor-stator (système rotatif),
    - L'échangeur à surface raclée ou ESR (système rotatif).

➢ *Procédés discontinus de battage :*

Dans les procédés discontinus, la force motrice du foisonnement est la puissance fournie par l'agitateur. Ils consistent à placer une quantité choisie de phase continue[16] dans une cuve de volume donné, puis à la fouetter jusqu'à l'obtention du taux de foisonnement désiré, voire du taux de foisonnement maximal possible si l'agitation est poursuivie assez longtemps. Le temps est donc le seul moyen de contrôler le taux de foisonnement, ce qui constitue la principale faiblesse de ces équipements : Comme l'évolution du taux de foisonnement au cours du temps dépend du type de matière première et de sa composition[17], ce paramètre doit être ajusté par expérience. Le foisonnement peut être conduit dans un récipient sous pression atmosphérique en injectant du gaz ou en l'aspirant par le ciel, sous pression avec injection.

a **b**

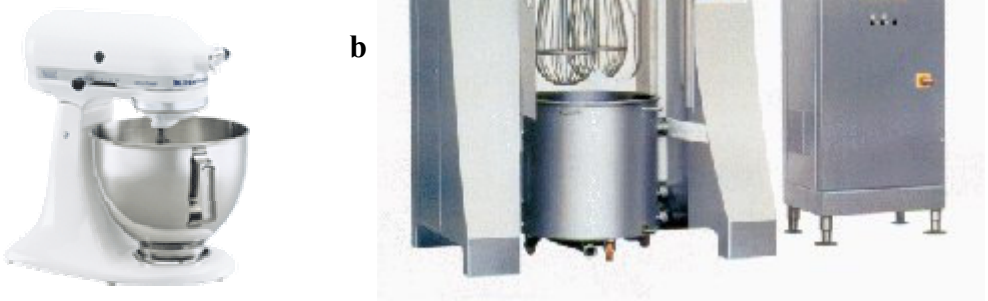


Figure I – 46 : Exemples de systèmes à batteur planétaire de petit volume (**a** : modèle KitchenAid® KSM150) et industriel (**b** : Tonelli® T-300).

L'exemple le plus simple est le batteur électrique ménager, le fouet électrique ou le robot-mixer qui peut mettre en œuvre des mobiles axiaux, deux mobiles excentrés ou des agitateurs planétaires. Une bonne partie des équipements industriels disponibles sur le marché dérivent

[16] qui doit tenir compte du taux de foisonnement final si l'on veut éviter les débordements !!
[17] on consultera l'exemple fourni par en fonction du taux de matière grasse dans la crème fouettée.

de ces systèmes et sont multi-usages : batteur, broyeur, malaxeur, mélangeur, pétrisseur … et accessoirement foisonneur. Deux exemples de systèmes batch à batteur planétaires sont représentés sur la figure I-46, tandis que la figure I-47 montre les combinaisons possibles de mobiles susceptibles de mélanger, battre, pétrir...

Les systèmes batch sont souvent utilisés pour élaborer des produits facilement moussants, tels que le blanc d'œuf battu en neige, la crème fouettée, les pâtes à gâteaux, pour des quantités comprises entre quelques litres et une centaine de litres de produit foisonné. Ils ne permettent pas en général un contrôle précis de la température, ni de la vitesse d'agitation, bien qu'ils disposent pour la plupart de variateurs de vitesse. La vitesse maximale est d'environ 3000 tours/min sur la plupart des modèles. Une exception concerne toutefois les systèmes de congélation de la crème glacée qui sont spécifiques, impérativement équipés d'un système d'échange de chaleur sous la forme d'une double-enveloppe et ont des vitesses maximales plus faibles. Ces derniers disposent systématiquement d'un système d'agitation assurant le raclage de la paroi afin d'éviter la formation d'une couche glacée qui entraînerait une baisse considérable de l'efficacité du transfert thermique. De façon similaire, on retiendra que l'utilisation de mélangeurs-racleurs est à conseiller lorsque l'on réalise le foisonnement en batch de produits collants. Dans le cas général, les équipements les plus performants sont équipés d'une injection de gaz qui donne la possibilité de travailler sous pression, ce qui permet d'éviter toute contamination extérieure tout en autorisant un meilleur contrôle de la température.

Figure 1 – 47 : Mélangeur multi-fonctions (modèles proposés par Tonelli® : 1-18) et système rotor-stator IKA® : 19-20).

Finalement, on retiendra que les systèmes industriels de battage présentent deux inconvénients majeurs : le foisonnement y est peu reproductible et ils sont difficilement extrapolables, d'autant plus qu'il y a peu d'études qui se sont intéressées à l'influence de la puissance dissipée par l'agitateur au cours du temps si l'on excepte la contribution de van Aken, G. (2001) sur un appareil de laboratoire pour la fabrication de la crème fouettée. On sait tout au plus qu'il existe en général une vitesse optimale et un temps de battage optimal au-delà desquels le taux de foisonnement diminue. En revanche, aucune théorie ne permet de les prédire.

➢ *Foisonnement continu par échangeur à surface raclée :*

Les échangeurs à surface raclée (ESRs) sont apparus en 1928 avec le brevet *Vogt* qui décrivait un système de congélation pour la production de crème glacée. En dehors de ce cas particulier, ils n'ont trouvé pendant longtemps que peu d'application dans les industries alimentaires, alors qu'ils ont été rapidement utilisés pour le chauffage ou le refroidissement de fluides visqueux dans l'industrie chimique (tels que les colles, les graisses, les cires ou les crèmes), mais également pour la séparation par cristallisation en chimie et en pétrochimie (déparaffinage des huiles en raffinerie …). Ce n'est qu'à partir des années 70 que les industries alimentaires ont redécouvert ces équipements, non seulement pour congeler ou cristalliser, mais aussi pour pasteuriser, stériliser et cuire. Les ESRs ont permis le passage en continu et l'automatisation des procédés et remplacé progressivement les cuves de refroidissement et les cuiseurs traditionnels (Härröd, M.1989), d'autant plus que leur nettoyage en place ne pose pas de difficulté grâce à la simplicité des géométries des éléments internes. Malgré l'importance du foisonnement de la crème glacée, l'utilisation des ESRs comme foisonneur industriel est restée en retrait par rapport aux systèmes rotor-stator à dents, bien que leur aptitude à produire des émulsions foisonnées ait été démontrée dans de nombreux cas, tels que ceux des mousses de foie de volaille (Gonzalez Mendez, N.1990) et de fruits et de légumes. D'un point de vue technologique, les ESRs sont constitués de deux tubes coaxiaux (Figure I-48 et I-.49).

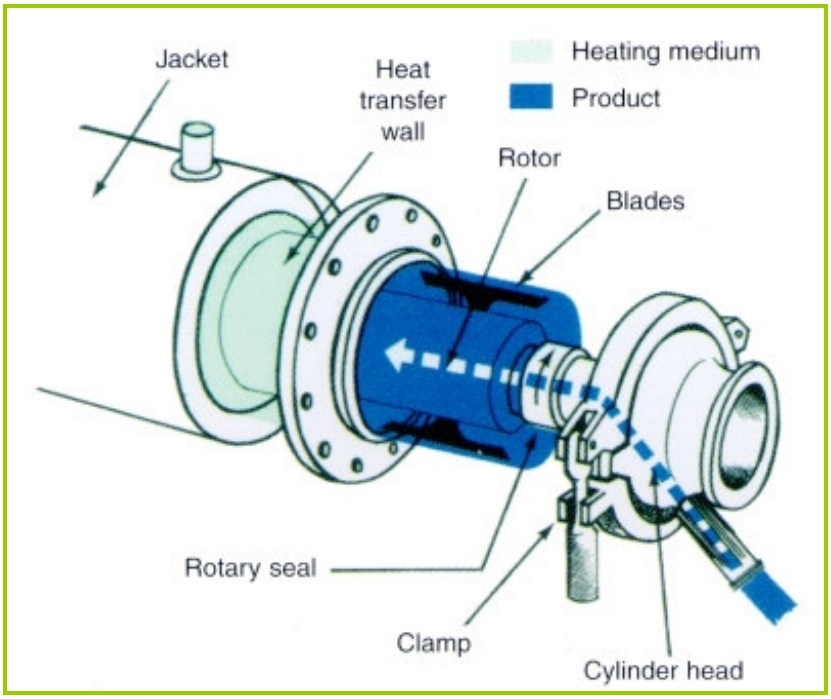


Figure I – 48 : Schéma de principe d'un échangeur à surface raclée.

Le produit à traiter s'écoule dans le tube intérieur qui est agité par un rotor axial équipé d'un nombre variable de lames capables de racler la paroi. Le fluide thermique (liquide froid ou chaud, vapeur d'eau, fluide frigorifique tel que ammoniac, propane/propylène …) circule à co-ou à contre-courant dans l'espace annulaire entre les deux tubes. L'ensemble est souvent entouré par un troisième tube coaxial qui maintient un matériau isolant destiné à minimiser les pertes thermiques. Parce qu'ils ont un domaine d'utilisation assez vaste, il existe de nombreux équipementiers capables d'en fournir et donc une grande variété de géométries disponibles.

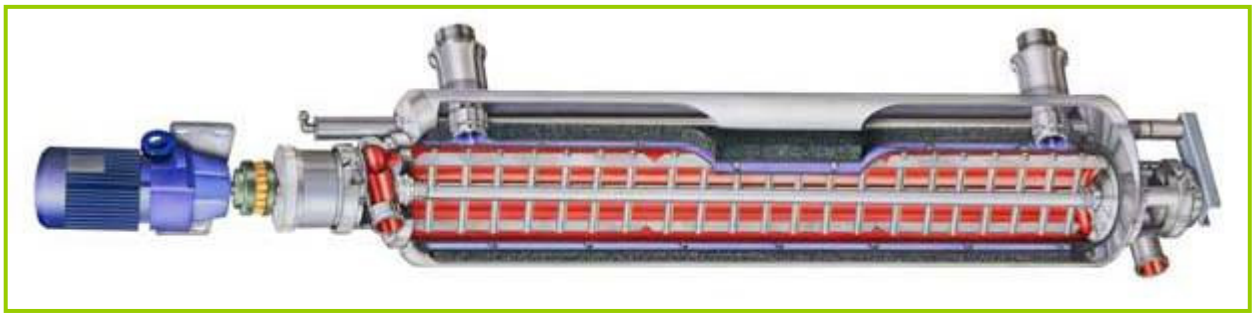


Figure I – 49 : Schéma complet d'un échangeur à surface raclée (modèle Alfa-Laval).

Le Tableau I-15 résume les caractéristiques principales de quelques ESRs commercialisés. En plus du diamètre interne du cylindre intérieur, c'est surtout la géométrie du rotor et le nombre de lames qui permettent l'existence d'un grand nombre de modèles d'ESRs. Parmi les plus originaux, on citera des variantes dans lesquelles le rotor est excentré ou encore pour lesquelles la section droite du tube axial est ovoïde. Ce rotor est équipé de lames racleuses, typiquement de deux à quatre. Ces lames permettent un renouvellement continu du fluide à la paroi. En congélation ou en cuisson, elles permettent donc d'éviter la formation de couches stagnantes qui peuvent cristalliser ou gélifier et qui pourraient réduire considérablement l'efficacité du transfert thermique.

Il existe une littérature abondante, mais déjà relativement ancienne sur les ESRs. Elle met principalement l'accent sur le transfert thermique, mais parfois aussi sur l'hydrodynamique (notamment les régimes d'écoulement) et la puissance dissipée qui constitue l'essentiel de la force motrice du foisonnement. Certaines de ces contributions peuvent être considérées comme des références que tout utilisateur d'un ESR devrait avoir lues (Härröd, M.1986). Nous n'insisterons pas sur le comportement thermique des ESRs qui a été abondamment décrit et qui est le mieux connu des équipementiers. Le transfert de chaleur

ne joue bien souvent qu'un rôle secondaire dans le procédé de foisonnement, sauf lorsque l'ESR est utilisé pour conduire des opérations couplées de foisonnement et congélation (crème glacée), ou encore de foisonnement et cuisson (mousses à base de viande).

Tableau I – 15 : Exemple d'ESRs industriels commercialisés.

Constructeur[*]	*Nom commercial*	*Surface de transfert (m^2)*	*Espace annulaire (mm)*	*Diamètre interne (mm)*
Alfa-Laval	Contherm	0,4-0,9	11-50	152
APV-Invensys	-	0,2-0,9	6-50	76-152
Armstrong Eng. Ass.Inc. / Chemtec BV	Scraped surface crystalliser	0,1-10	-	10-30
Gerstenberg & Agger - Schröder	Consistator	0,25-1,5	19-29	98-250
	Perfector	0,3-0,8	7-10	105-180
	Kombinator	0,3-1,6×10	5-15	60-336
GMF Goudat / Duprat	Thermorotor	0,1-1,6	22-50	60-260
Lödige	Unitherm	0,1-2,3	-	70-350
MPEgroup-Terlet	Thermotherm	0,6-4,5	50-70	500-700
Romaco-FrymaKoruma	Frytherm	0,7-6,0	-	-
Waukesha Cherry-Burell	Votator (4×120, II, extra heavy duty)	0,3-0,9	6-50	76-152

Du point de vue de l'hydrodynamique, les ESRs sont souvent assimilés à des systèmes annulaires dont l'écoulement est modifié par la présence des lames racleuses et l'écoulement axial. Plusieurs auteurs ont proposé de décomposer l'écoulement de fluides visqueux en régime laminaire comme la somme d'un écoulement de Couette[18] et d'un écoulement de Poiseuille[19] (Dumont, E. 1999). Les applications au foisonnement sont plus rares, excepté pour les crèmes glacées (Russell, A. et al. 1999). Ils permettent cependant de définir les paramètres opératoires et géométriques clés des ESRs lors du foisonnement en continu :

- *Géométriques* : forme et taille du tube intérieur, forme et taille du rotor, géométrie et nombre de lames,
- *Opératoires* : débits de gaz et de matière première, vitesse d'agitation, pression de fonctionnement (qui est contrôlée au moyen d'une vanne de contre-pression et d'un tube de décharge), température d'entrée de la phase liquide et du fluide thermique,

[18] Ecoulement entre cylindres concentriques à faible entrefer (Tableau I.10).
[19] Ecoulement sous l'effet d'une pression observé par exemple en conduite (Tableau I.10).

Les ESRs sont des systèmes à géométrie complexe. Ils sont donc assez coûteux, à la fois en termes d'équipement et de fonctionnement, notamment à cause de l'entretien des garnitures mécaniques et de l'étanchéité. En revanche, leur atout essentiel est leur flexibilité. Ils peuvent fonctionner en position verticale ou horizontale. Si certains modèles sont destinés à opérer à vitesse d'agitation fixe, beaucoup sont équipés de variateurs de vitesse. On distingue généralement les systèmes à rotors *larges* (Figure I-50) qui laissent un espace annulaire faible pour le passage des fluides des rotors de *faible volume* (Figure I-50). Les rotors larges permettent de réduire le temps de séjour, mais surtout ils minimisent la dispersion axiale, c'est-à-dire le rétro-mélange. Ils permettent donc de meilleures performances pour le transfert thermique par l'augmentation de la vitesse axiale et de la turbulence ; de plus, ils réduisent le gradient radial de température et donc de viscosité. Les rotors de faible volume permettent au contraire d'accroître le temps de séjour, d'élargir la distribution des temps de séjour (Thakur R.et al. 2003a) et de traiter les fluides chargés en particules solides de grande taille (Ramaswamy, H. et al. 1995). Les systèmes à rotor excentré ou tube ovoïde permettent de créer des écoulements pulsés par la dissymétrie de la géométrie. Ils sont recommandés pour le traitement des fluides très visqueux et collants (FigureI-50). Une autre variable géométrique importante est le nombre de lames qui est au minimum de deux. Les résultats obtenus en transfert thermique ont montré que l'augmentation du nombre de lames améliore le transfert thermique, mais que l'amélioration n'est plus significative d'un nombre de lames qui dépend du type de rotor : les systèmes à rotors de faible volume sont en effet bien plus sensibles au nombre de lames (Härröd, M. 1986). Ce résultat est probablement lié au fait que le rétro-mélange est réduit par l'augmentation du nombre de lames.

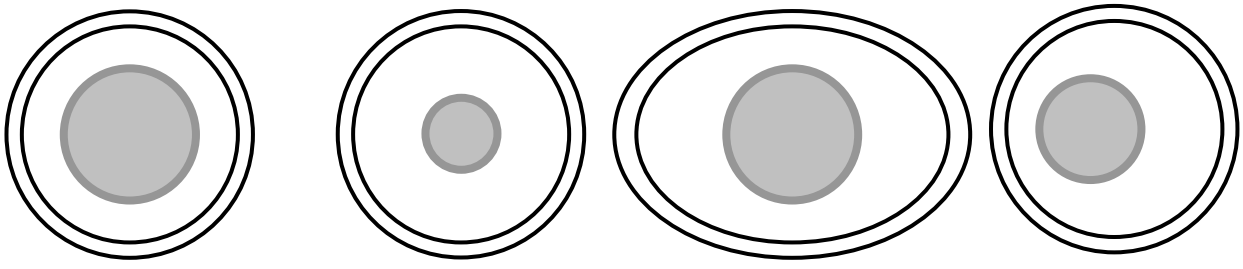


Figure I – 50 : Principaux types de rotors et de stators

L'hydrodynamique des ESRs est également assez complexe car elle fait apparaître un grand nombre de transitions de régime qui dépendent à la fois d'un nombre adimensionnel de Reynolds axial Re_{ax} et d'un nombre adimensionnel de Reynolds radial Re_{rad} ou d'un nombre de Taylor *Ta*, l'apparition des *tourbillons de Taylor* favorise la dispersion radiale et se traduit par un accroissement important du rétro-mélange.

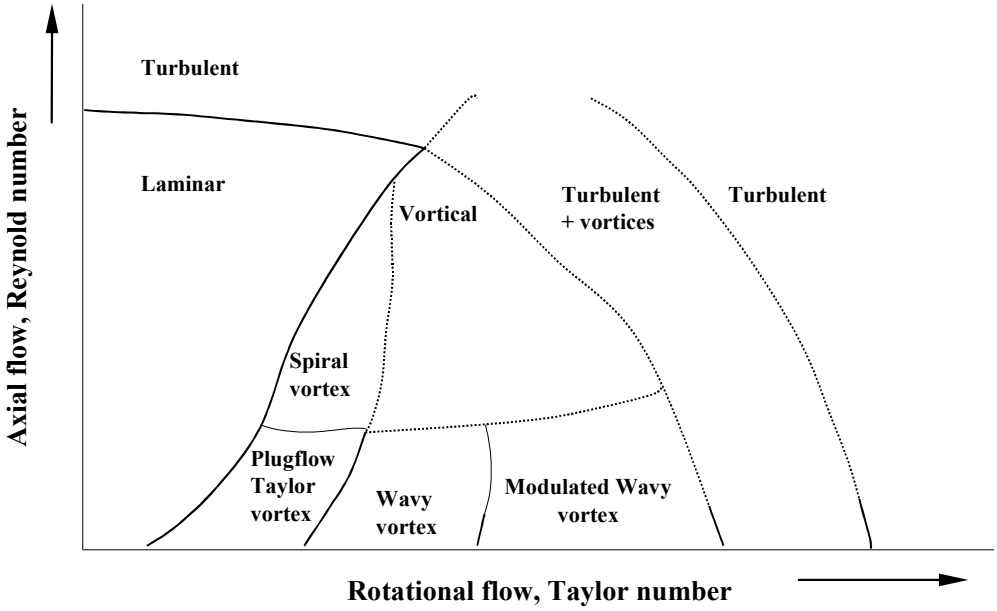


Figure I – 51 : Régime d'écoulement dans un ESR (Härröd, M.1986).

Les ESRs génèrent des gradients de vitesse très élevés au voisinage de la paroi, jusqu'à 40000 s^{-1} (Dumont, E. et al. 2000), mais également des gradients de vitesse élevés entre les lames et le rotor. La définition d'un gradient de vitesse moyen cache donc d'importantes hétérogénéités spatiales, le gradient moyen en l'absence de lames étant de compris entre 1 et 500 s^{-1}. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'estimation du gradient de vitesse moyen. Les principales corrélations sont résumées dans le Tableau I-16. On remarquera que deux sur cinq ne tiennent pas compte de l'écoulement axial et que seulement deux prennent en compte le nombre de lames. L'utilisation de ces corrélations pour prédire la capacité des ESRs à disperser un gaz en régime laminaire est donc sujette à caution, à cause de leur dépendance à la géométrie et au positionnement des lames.

Il résulte des considérations précédentes que le calcul de la puissance dissipée par l'agitation est en général insuffisant pour décrire l'hydrodynamique, le transfert thermique et a fortiori le foisonnement.

Tableau I – 16 : Principales corrélations estimant le gradient de vitesse moyen dans un ESR en régime laminaire.

Référence	Modèle	Remarque
Trommelen, A. et al. (1971)	$\dot{\gamma} = \frac{2\pi R_S N}{\delta}$	Estimation de δ: 10^{-6} m
Leuliet, J. et al. (1986)	$\dot{\gamma} = (3.213 x 10^{4} x 1.45^{n_L} n^{-0.7115} Q + 23.44 Q^{-0.03} n^{0.1754} N)$	-
Maingonnat, J. et al. (1987)	$\dot{\gamma} = \xi 1.3^{n_L} Q + \beta N$	β and ξ obtenus par des abaques
Naimi, M. (1989)	$\dot{\gamma} = \frac{2\sqrt{U_d^2 + (2\pi R_r N)^2}}{d_h}$	-
Härröd, M. (1990)	$\dot{\gamma} = \frac{d_S^2 + d_r^2}{d_S^2 - d_r^2}(2\pi N)$	Seulement si l'influence de l'écoulement axial et des lames est négligeable

L'extrapolation des ESRs est donc plus difficile que pour la plupart des autres systèmes rotatifs. En effet, la formulation classique Ne-Re ou Ne-Ta, même si elle inclut le nombre de lames, présente trois importantes limitations :

- Elle dépend fortement de la géométrie et du positionnement des lames ; obtenir une corrélation valable pour des modèles provenant d'équipementiers différents semble donc improbable (Härröd, M. (1986).
- Elle ne permet pas de distinguer tous les régimes d'écoulement car on obtient un produit $\mathrm{Ne} \cdot \mathrm{Re}_{\mathrm{Rad}}^{\alpha'} = \mathrm{K_P}$ constant dans plusieurs régimes, comme le montre le Tableau I-17.

En résumé, les principaux avantages des ESRs sont

- la flexibilité de leur design qui permet d'obtenir des systèmes « sur mesure » adaptés à chaque application,
- la possibilité de conduire simultanément le foisonnement et un traitement thermique sévère.

En revanche, leurs principaux inconvénients des ESRs sont les suivants :

- L'hydrodynamique est complexe dans les ESRs, caractérisée par un grand nombre de transitions de régime (Figure I-51),

- L'hydrodynamique et les transitions de régime dépendent fortement de la géométrie des lames, de leur angle et notamment de l'espace entre les lames et le rotor.

Globalement, on retiendra que, hors le cas de la crème glacée, l'utilisation des ESRs reste marginale dans le domaine du foisonnement, bien que leur aptitude à conduire le foisonnement ne soit plus à démontrer. En revanche, le rôle des ESRs est essentiel dans le domaine du transfert thermique dans la plupart des industries de transformation, y compris l'agroalimentaire.

Table I – 17 : Valeurs des paramètres de la courbe de puissance d'un ESR (Härröd, M.1986).

Référence	Fluide	Re_{Rad}	K_P	α'	Lames
Skelland A. H. et al. (1962)	Glycérol	90-250	$35656\ (n)^{0.59}$	-1.27	
Dinglinger, G. (1964)		20-20000	36522	-1.2	2
Leung, L. (1967)			$27322\ (n)^{0.59}$	-1	
Cox, D. et al. (1993)	Huile silicone, eau	< 15	8680	-1.59	3

n : nombre de lames

- *Foisonnement continu par système rotor-stator :*

On appelle classiquement « rotor-stator » un système mécanique rotatif non raclant à faible entrefer, c'est-à-dire pour lequel la distance entre la partie statique (le « stator ») et la partie mobile (le « rotor ») est faible devant la dimension de l'ensemble. En pratique, un grand nombre de systèmes d'agitation correspondent à cette définition, mais on attribue généralement cette dénomination uniquement aux systèmes équipés de dents. On peut distinguer les systèmes axiaux des systèmes radiaux (Figure I-52). Des géométries de ce type sont employées pour le mélange des fluides visqueux. Les systèmes radiaux sont plutôt utilisés pour l'émulsification en continu, alors que les systèmes axiaux sont préférés pour le foisonnement en continu.

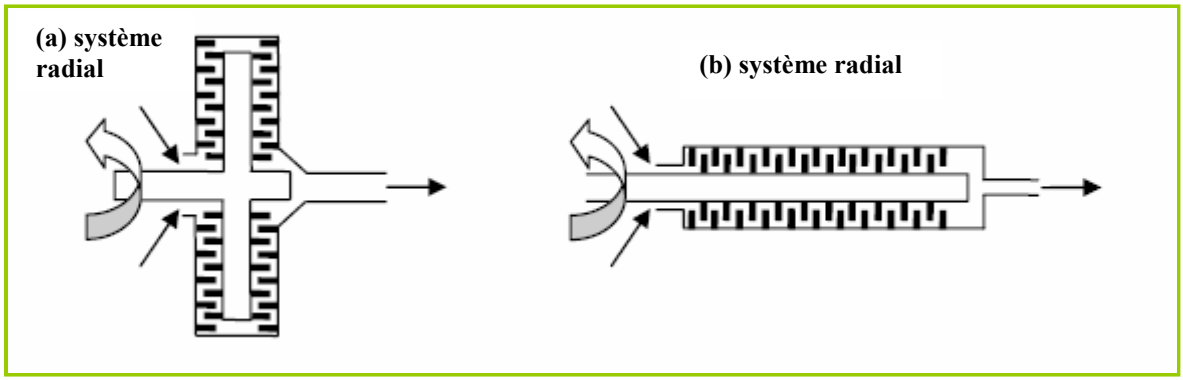


Figure I – 52 : Schéma de principe des systèmes rotor-stator.

En fait, les systèmes rotor-stator radiaux plus répandus pour la production en continu de mousses dans l'industrie agroalimentaire puisqu'on les rencontre dans des secteurs aussi variés que les préparations charcutières, la pâtisserie ou les desserts lactés, à l'exception des crèmes glacées, encore qu'elle ait été proposée pour réaliser une pré-dispersion du gaz avant congélation (Russell, A. et al. 1997). Leur utilisation dépasse le cadre de l'agroalimentaire puisqu'elle recouvre, par exemple, le domaine des textiles. Le gaz est généralement injecté en amont de la tête par un simple orifice sans véritable pré-dispersion. Certains systèmes sont toutefois équipés d'une chambre de pré-dispersion du gaz qui devrait améliorer l'efficacité de la tête. Toutefois, comme pour les ESRs, la géométrie des unités rotor-stator est complexe. Cela est bien illustré par la Figure I-53 qui représente plusieurs géométries de rotors à dents.

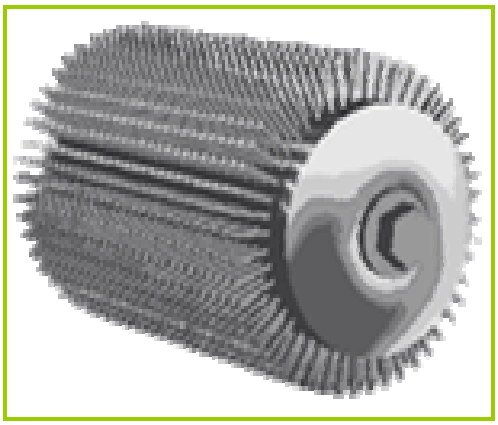


Figure I – 53 : Rotor à dents (Haas-Mondomix B.V.).

Les paramètres géométriques sont donc nombreux : en plus du diamètre du rotor et de celui du stator, il s'agit du nombre de rangées de dents[20], du nombre de dents par rangée, mais également de la longueur des dents, de leur largeur et leur hauteur[21], ainsi que de la distance axiale entre les rangées de dents. En pratique, les géométries disponibles sont souvent spécifiques à chaque fournisseur et rarement documentées. Le Tableau I-18 résume les principaux systèmes commercialisés et leurs caractéristiques.

Tableau I – 18 : Principaux fournisseurs d'unités d'aération rotor-stator.

Constructeur	*Type rotor*	*Volume utile (L)*	*Capacité de traitement estimée (L/h)*
Haas-Mondomix BV	dents	1,4-9,0	80-5000
E.T. Oakes	dents	?	5-6400
Trefa Continu Aerating Systems BV	dents	?	25-15000
Lipp Mishtechnik GmbH	dents	?	?

[20] c'est presque toujours le même sur le rotor et le stator.
[21] les dents sont le plus souvent carrées.

Les unités rotor-stator sont des systèmes « clef en main » qui ont été peu étudiés dans la littérature, notamment du point de vue théorique. De plus, la plupart d'entre elles ont eu pour application la production de mousses sèches pour déposer des couches minces sur des textiles (Kroezen, A. et al. 1986, 1987, 1988 a, b - den Engelsen, C. et al. 2002). Jusqu'à présent, les seules informations disponibles dans la littérature sur le mélange et la dispersion de gaz dans les systèmes rotor-stator à dents axiaux sont celles de, Kroezen, A. et al. (1987-1988a), Windhab, E. (1991), Hanselmann, W. (1999) ainsi que celle de Müller-Fischer, N. et al. (2005). En pratique, seules les deux dernières concernent le domaine de l'agroalimentaire et aucune n'a traité le cas des émulsions foisonnées. Le principal obstacle à l'étude des systèmes rotor-stator à dents est la complexité de leur géométrie déjà mentionnée. Bien que les unités rotor-stator soient proches des systèmes annulaires et devraient être décrits par une formulation Ne-Ta où Ta est un nombre adimensionnel de Taylor, la présence de dents en grand nombre se traduit par une hydrodynamique dominée par la variation de pression dans la direction radiale ; une formulation de type $Ne\text{-}Re_{rad}$ a donc été préférée dans la littérature et a mis en évidence un comportement classique avec une transition laminaire-turbulent, donc bien plus simple que pour les ESRs. Toutes ces études ont proposé une généralisation des nombres adimensionnels tenant compte de la géométrie des dents et de la disposition des rangées. Toutefois, aucune n'a obtenu une reconnaissance générale à ce jour et, même en l'absence de gaz, il n'existe toujours aucune formulation universellement acceptée permettant de relier la puissance dissipée à la géométrie et à la vitesse d'agitation. A l'instar des ESRs, leurs performances sont donc difficilement extrapolables lors d'un changement d'échelle.

D'un point de vue qualitatif, la force motrice du foisonnement est la puissance dissipée par l'agitation qui est a priori bien supérieure à celle engendrée par l'écoulement axial pour les produits visqueux. On notera cependant que cette hypothèse devrait être confirmée dans le cas de produits de faible viscosité ou fortement rhéofluidifiants car aucune étude ne le permet à l'heure actuelle. En fait, les unités rotor-stator dissipent une quantité importante d'énergie dont seulement une petite fraction est réellement utilisée pour la dispersion du gaz. Du point de vue du foisonnement, les performances des unités rotor-stator sont correctes en régime laminaire, meilleures en régime turbulent, mais très médiocres dans la région de transition entre ces régimes (Kroezen, A. et al. 1988a) comme le montre le Tableau I-19. L'influence des paramètres géométriques a été étudiée par Kroezen, A. et al. (1988a). Contrairement aux ESRs, on ne dispose pas d'études théoriques permettant de prédire le gradient de cisaillement moyen ou la constante de cisaillement K_S en régime laminaire. Kroezen, A. et al. (1988a) ont

cependant estimé les valeurs de K_S comprises entre 46 et 85 pour huit unités pilotes de géométries différentes. Bien qu'intéressantes d'un point de vue qualitatif, la portée de ces études reste limitée pour l'industriel qui devra choisir entre des caractéristiques géométriques imposées par les équipementiers et donc un nombre limité de modèles.

Tableau I – 19 : Influence du régime d'écoulement sur la dispersion de gaz dans un système rotor-stator axial (Kroezen, A. et al. 1988a).

Régime	Re_{Rad}	Dispersion du gaz	Mécanisme
Turbulent	>0.15	Bonne	Agrégats
Transition	0.02<Re <0.15	Mauvaise	
Laminaire	< 0.02	Acceptable	Cisaillement

Si les paramètres opératoires du foisonnement sont les mêmes que pour les ESRs, les temps de séjour sont usuellement plus courts dans les unités rotor-stator, presque toujours inférieurs à la minute, même sur les équipements les plus gros. Les vitesses axiales sont donc élevées. La vitesse de rotation de la tête peut la plupart du temps être augmentée linéairement jusqu'à 2000 tours/min. Elle permet d'accroître la puissance dissipée, ce qui favorise en général la formation de bulles plus petites. C'est pourquoi les vitesses élevées (vers 1500 tours/min) sont la règle dans l'industrie. Une pression de fonctionnement de l'ordre de 2-3 bars, contrôlée au moyen d'une vanne placée sur la sortie du foisonneur, joue en général un rôle positif sur le foisonnement. En pratique, la mousse n'est jamais ramenée à la pression atmosphérique par la vanne de contre-pression ; on lui adjoint toujours une longueur de tube adaptable qui permet une évolution progressive de la pression et évite un effondrement de la mousse dû à une variation trop rapide de la pression.

En revanche, le contrôle de la température constitue la principale faiblesse des unités rotor-stator : bien qu'équipés d'une double-enveloppe, les temps de séjour courts et la géométrie de la tête ne permettent pas un transfert de chaleur efficace, le système de refroidissement servant principalement à limiter l'échauffement du produit foisonné et à maintenir une température de sortie acceptable. Ce paramètre est d'ailleurs le principal facteur « non-contrôlé » qui doit être surveillé à l'échelle industrielle, la puissance dissipée augmentant avec la taille de l'équipement selon un facteur D^m (classiquement, 3<m<5).

En conclusion, on retiendra que des mélangeurs du type rotor-stator sont les plus répandus pour réaliser l'opération de foisonnement dans les industries agroalimentaires, mais qu'ils sont peu flexibles parce que ce sont des appareils « clef en main » dont la géométrie est

imposée et admet peu de variantes. Les temps de séjour courts qui les caractérisent peuvent parfois rendre difficile la reproductibilité de l'opération pour des produits difficiles à foisonner. Globalement, la compréhension des phénomènes et leur mise en œuvre reste fondée sur un savoir-faire empirique et les critères d'extrapolation sont encore mal définis. Un autre problème lié à la conduite de procédé a été décrit par Kikuchi, M. et al. (1995) et concerne l'apparition d'instabilités de fonctionnement lors d'un changement de conditions opératoires pour des produits à taux de foisonnement élevé qui se traduit par l'apparition d'oscillations de la pression de fonctionnement et du taux de foisonnement.

I.5.2.5 - Principaux résultats expérimentaux du foisonnement sur systèmes réels

Il existe assez peu d'études qui se sont intéressées au foisonnement en continu et leur nombre devient très faible si l'on ne considère que celles qui ont traité le cas des émulsions foisonnées. En effet, la plupart des travaux de la littérature concernent le foisonnement de fluides modèles ou d'émulsions dans des systèmes batch. Même si ceux-ci sont intéressants d'un point de vue théorique pour mieux comprendre les effets de formulation et les phénomènes interfaciaux sur la formation et la stabilisation des mousses, comme par exemple ceux de Brooker, B. (1993) - van Aken, G (2001) – Lau, C. et al. (2005) - Allen, K. et al. (2005) ou Rouimi, S. et al (2005), ils restent assez éloignés des conditions industrielles et ne sont pas représentatifs de l'opération unitaire de foisonnement. Les principaux résultats obtenus sur des unités pilotes sont résumés dans le Tableau I-20 et font apparaître trois catégories de foisonneurs :

- des unités rotor-stator proches des unités industrielles ;
- des ESRs proches des unités industrielles ;
- des « colonnes de foisonnement » qui sont des systèmes mécaniquement agités plus proches des systèmes d'agitation standard, avec un agitateur à pales non raclant et un stator lisse.

Nous allons maintenant détailler l'influence de la géométrie et des différents paramètres opératoires.

- *Effet de la vitesse d'agitation*

La vitesse d'agitation est probablement le paramètre qui a été le plus étudié dans la littérature. La plupart des études ont conclu que l'augmentation de la vitesse d'agitation se traduit par une amélioration du foisonnement, soit parce qu'elle permet d'atteindre le taux de foisonnement maximal, soit par une diminution de la taille moyenne des bulles lorsque celui- ci

Tableau I – 20 : Principales études sur le foisonnement en continu de la littérature.

Référence	Foisonneur	Formulation
Kroezen, A. et al. (1986)	Rotor-stator à dents	Fluides modèles
Kroezen, A. et al. (1987)	Rotor-stator à dents	Fluides modèles
Kroezen, A. et al. (1988 a ,b)	Rotor-stator à dents	Fluides modèles
Gonzalez Mendez, N. et al. (1990)	ESR	Mousse de foie de volailles
Djelveh, G. et al. (1994)	Colonne de foisonnement	Emulsion alimentaire modèle
Djelveh, G. et (1995)	Colonne de foisonnement	Emulsion alimentaire modèle
Kikuchi, M.et al. (1995)	*Géométrie non détaillée*	Crème fouettée
Hanselmann, W. (1999)	Rotor-stator à dents	Fluides alimentaires modèles
Djelveh, G. et al. (1999)	Colonne de foisonnement	Emulsion alimentaire modèle
De Lorgeril, C. et al. (2000)	Colonne de foisonnement	Produit fromager modèle
Den Engelsen, C. et al. (2002)	Rotor-stator à dents	Fluides modèles
Thakur, R. et al. (2003a)	Colonne de foisonnement	Emulsion alimentaire modèle
Thakur, R. et al. (2003b)	Colonne de foisonnement	Emulsions alimentaires modèles
Thakur, R. et al. (2004)	Colonne de foisonnement	Emulsion alimentaire modèle
Thakur, R. et al. (2005)	Colonne de foisonnement	Mixe de crème glacée
Müller-Fischer, N. et al. (2005)	Rotor-stator à dents	Fluides alimentaires modèles
Vial, Ch. et al. (2005a)	Colonne de foisonnement	Fromage frais
Vial, Ch. et al. (2005b)	Colonne de foisonnement	Fromage frais

est atteint. Un tel comportement est observé aussi bien en régime laminaire (Djelveh, G. et al. 1995 et 1999 – Hanselmann, W. et al. 1999 - Thakur, R. et al. 2003a et 2004, qu'en régime turbulent Kroezen, A. et al. 1987 et 1988a – Hanselmann, W. et al. 1999).

L'effet sur le taux de foisonnement est illustré par la Figure I-54 et celui sur la taille des

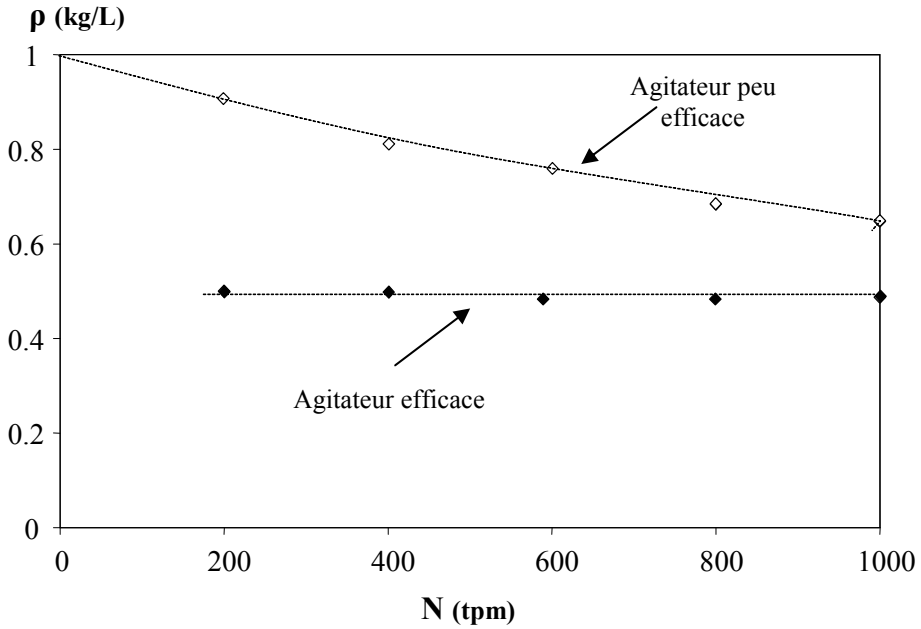


Figure I – 54 : Influence de la vitesse d'agitation sur le taux de foisonnement et sur la taille des bulles pour deux agitateurs (Thakur, R. et al. 2003a).

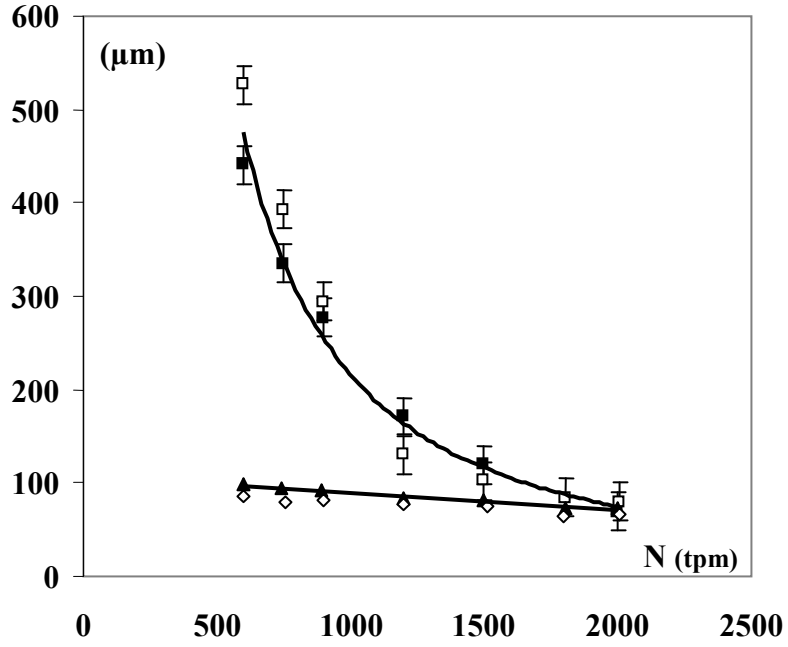


Figure I – 55 : Influence de la vitesse d'agitation et du temps de séjour (τ) sur la taille moyenne des bulles d'une solution de protéines de lait (■ τ, 73s.- □ τ, 15s. foisonnement en régime turbulent) et d'un mélange protéine+guar (▲ τ, 73s.- ◊ τ, 37s foisonnement en régime laminaire) (Hanselmann, W. et al. 1999).

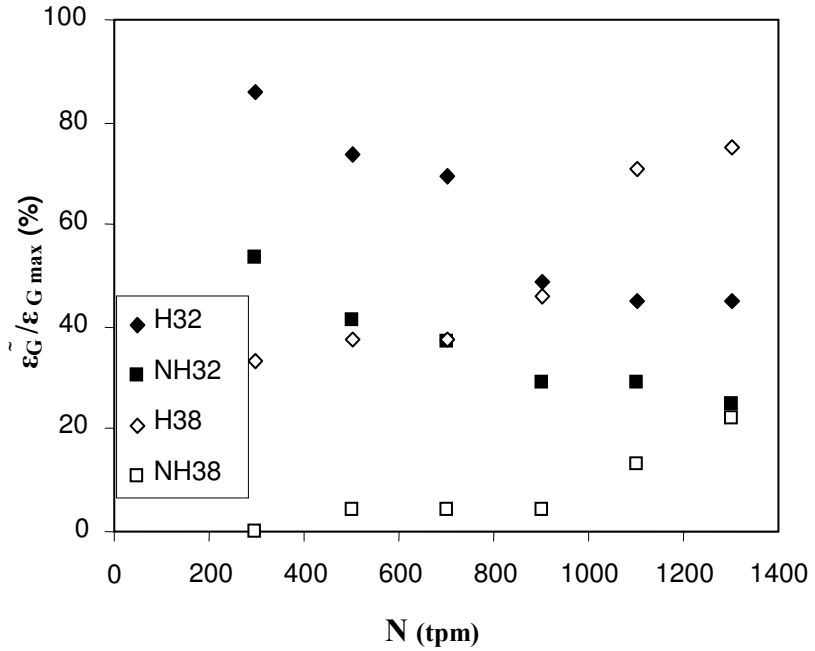


Figure I - 56 : Influence de la vitesse d'agitation sur le foisonnement d'un fromage frais. H32 : homogénéisé à 32% de matière sèche, NH32 : non-homogénéisé à 32% de matière sèche, H38 : homogénéisé à 38% de matière sèche, NH38 : non homogénéisé à 38% de matière sèche (Vial, Ch.et al. 2005a).

bulles par la Figure I-55. La Figure I-54 démontre également l'influence de la géométrie de l'agitateur sur le foisonnement pour une même vitesse d'agitation.

La littérature met cependant en évidence la présence d'une interaction entre la vitesse d'agitation et la rhéologie des fluides en régime laminaire. En effet, la taille des bulles diminue généralement lorsque la viscosité du fluide augmente (Hanselmann, W. et al. 1999 - den Engelsen, C. et al. 2002). En revanche, cet effet est atténué pour les fluides rhéofluidiants, comme l'ont fait remarquer Djelveh, G. et al. (1999) et de Lorgeril, C. et al. (2000) parce que la viscosité apparente du fluide diminue lorsque le gradient de vitesse augmente. Des comportements atypiques ont même été observés par Vial, Ch. et al. (2005a) en faisant varier l'extrait sec de leur émulsion : le taux de foisonnement diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente pour un extrait sec est de 32%, alors qu'il augmente avec N pour une valeur de 38% (Figure I-56). Trois explications de ces phénomènes sont possibles :

- La première repose sur un déplacement de l'équilibre coalescence-rupture des bulles vers la coalescence lorsque la quantité d'énergie dissipée par l'agitation est trop élevée : en effet, les vitesses élevées augmentent la probabilité de collision des bulles (Müller-Fischer, N. et al. 2005) et un cisaillement trop intense peut favoriser la désorption des protéines des membranes (Dickinson, E. et al. 1987) ;
- La seconde suppose que le foisonnement du produit le plus visqueux (extrait sec 38%) a lieu en régime laminaire, alors qu'elle se déroule dans la zone de transition qui est connue pour être moins favorable au foisonnement en continu le moins visqueux (Kroezen, A. et al. 1988a).
- La troisième a été proposée par Kroezen, A. et al. (1988a) ; elle suppose un écoulement turbulent et considère l'effet négatif de la force centrifuge à vitesse d'agitation élevée qui a tendance à maintenir le gaz autour du centre du foisonneur sous forme de poches et l'éloigne donc des régions où la rupture est favorisée.

L'interprétation des phénomènes est également rendue plus complexe par le fait que la littérature présente des résultats contradictoires : par exemple, Müller-Fischer, N. et al. (2005) ont montré que les distributions des tailles de bulles deviennent plus étroites lorsque N augmente, alors que Kroezen, A. et al. (1986) présentent des résultats strictement opposés en régimes laminaire et turbulent. L'incertitude expérimentale sur la mesure des tailles de bulles et la dépendance des paramètres mesurés à la méthode utilisée pourraient expliquer ces écarts, sans pour autant permettre de conclure sur les tendances. Enfin, l'influence de la vitesse

d'agitation semble aussi dépendre des autres paramètres opératoires, et notamment du rapport entre les débits de gaz et de matière première : Müller-Fischer, N. et al. (2005) ont montré que l'influence de la vitesse d'agitation sur les tailles de bulles diminue lorsque le taux de foisonnement augmente et ces auteurs l'ont expliqué en considérant une augmentation de la probabilité de collision des bulles et donc de la probabilité de coalescence dynamique.

En conclusion, on retiendra que, bien que la majorité des études citées précédemment se soient intéressées à l'influence de la vitesse d'agitation, celle-ci reste difficile à prévoir même qualitativement sur le taux de foisonnement et les tailles des bulles car elle est fortement liée à la rhéologie et donc à la formulation de l'émulsion, à la géométrie de l'agitateur, mais également aux autres paramètres opératoires.

- *Temps de séjour*

Contrairement à la vitesse d'agitation, l'influence du temps de séjour n'a été que peu étudiée dans la littérature car la majorité des études suppose qu'il est assez long pour atteindre l'équilibre dynamique entre coalescence et rupture. Il existe deux façons de modifier le temps de séjour sans modifier le taux de foisonnement maximal : réduire le débit de matière première en conservant le rapport avec le débit de gaz, ou diminuer le volume du rotor. La plupart des études ont porté sur la première méthode et seuls Müller-Fischer, N. et al. (2005) ont étudié la seconde ; ces auteurs ont montré que l'augmentation du temps de séjour ne compense pas la diminution du nombre de paires de rangées de dents sur une unité rotor-stator.

En jouant sur les débits, Kroezen, A. et al. (1987) ont démontré que l'équilibre dynamique correspondant à la taille minimale des bulles est établi en moins de 5 secondes dans une unité rotor-stator et qu'il s'établit d'autant plus vite que le taux de foisonnement est faible. Toutefois, leurs résultats ne sont pas représentatifs des matières premières alimentaires car leurs fluides modèles ne contient pas de protéines et correspondent à des phases newtoniennes. Ainsi, Hanselmann, W. et al. (1999) ont fait apparaître une influence plus marquée du temps de séjour sur la taille des bulles, jusqu'à 40 s, dans une unité rotor-stator pour des fluides de faible viscosité en régime turbulent. En régime laminaire, l'influence du temps de séjour sur la taille des bulles est presque négligeable (Figure I-55), mais le temps de séjour minimal permettant d'incorporer la totalité du gaz et d'atteindre le taux de foisonnement maximal semble augmenter avec la viscosité : il est voisin de 37 s dans le cas

du fluide le plus visqueux de Hanselmann, W. et al. (1999) (Bipro+guar), comme cela est illustré par la Figure I-57.

L'impact du temps de séjour dépend aussi de la formulation de l'émulsion. Thakur, R et al. (2005) ont montré une influence importante du temps de séjour sur le taux de foisonnement et la texture d'une émulsion foisonnée de type crème glacée refroidie à -2°C. L'effet du temps de séjour est alors lié à la cinétique de refroidissement de l'émulsion, à la cristallisation de la matière grasse et au taux de coalescence partielle. En conséquence, il semble dangereux de s'appuyer sur les résultats obtenus à partir de fluides modèles (même lorsqu'ils contiennent des protéines) pour prédire l'influence du temps de séjour sur la formation et la stabilisation des émulsions foisonnées lorsque la coalescence partielle est le mécanisme gouvernant la stabilisation de la phase gaz.

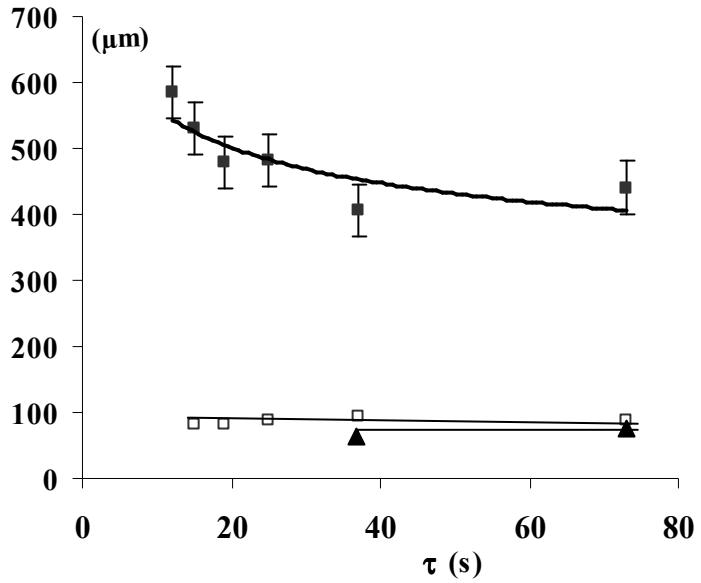


Figure I – 57 : Influence du temps de séjour(τ) sur la taille moyenne des bulles et le taux de foisonnement,■ Protéine 600 (tpm), □ Protéine 1800 (tpm), Protéine +guar 1800(tpm) (Hanselmann, W. et al. 1999).

- *Pression de fonctionnement*

Il existe très peu de travaux qui se soient intéressés quantitativement à l'influence de la pression de fonctionnement d'une unité de foisonnement en continu. Son influence a été discutée théoriquement par Kroezen, A. et al. (1987) à partir de la compressibilité du gaz qui permet d'obtenir des taux de foisonnement plus élevés à pression atmosphérique en maintenant le foisonneur sous pression. Ce résultat est confirmé expérimentalement par

Müller-Fischer, N. et al. (2005). Cet effet positif est toutefois atténué lors du retour de la mousse à l'atmosphère qui s'accompagne d'une expansion des bulles, ce qui se traduit par une augmentation de la taille des bulles avec la pression. Müller-Fischer, N. et al. (2005) sont probablement les seuls à avoir étudié le foisonnement sous pression réduite. Dans ce cas, la situation s'inverse et la fraction volumique du gaz dans le foisonneur est plus élevée qu'en sortie. Cette méthode semble cependant être réservée aux taux de foisonnement faibles (vers 50%), mais elle donne dans ces conditions des tailles moyennes de bulles plus faibles qu'en travaillant sous pression.

Le foisonnement sous pression est cependant la source d'un mode de fonctionnement « cyclique » des foisonneurs continus qui a été décrit par Kikuchi, M. et al. (1995) pour le foisonnement de la crème fouettée. Leur étude tient compte de l'influence du tube de décharge qui permet de ramener la mousse sous pression atmosphérique. Ces auteurs ont montré qu'une augmentation à t=0 de la vitesse de l'agitation se traduit par des oscillations déphasées de la pression de fonctionnement et du débit ainsi que de la consistance de la mousse

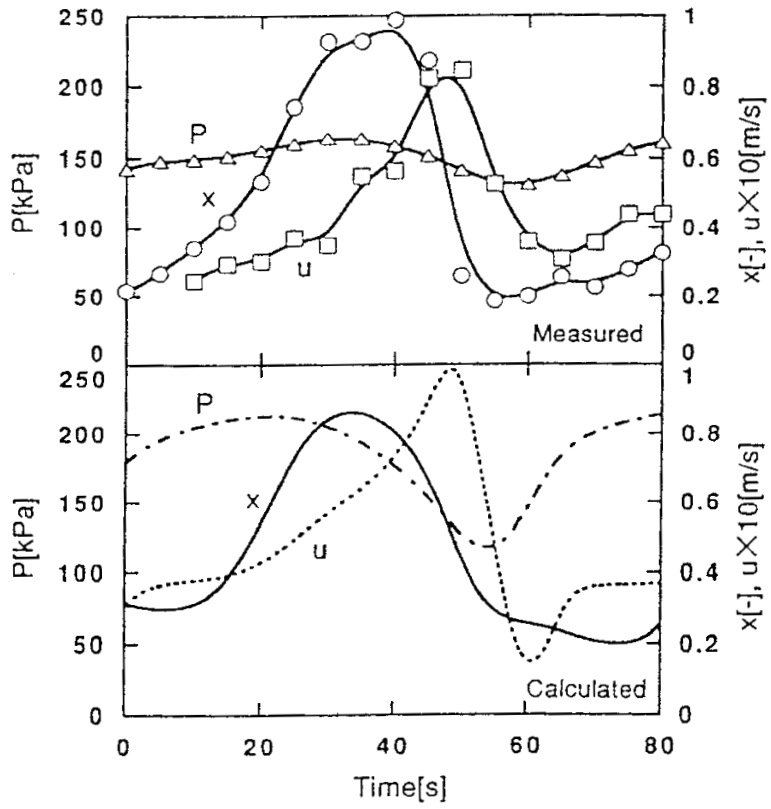


Figure 1 – 58 : Comportement cyclique de la pression (P), de la vitesse en sortie (u) et de l'indice de fermeté (x). x est compris entre 0 et 1 et augmente avec la fermeté de la mousse ; les auteurs recommandent une valeur optimale de 0,446 pour un topping utilisé comme décoration de gâteaux (Kikuchi, M. et al. 1995).

en sortie du tube de décharge qui permet le retour à la pression atmosphérique du produit foisonné. En effet, une mousse plus ferme augmente les pertes de charge dans le tube de décharge, la pression de fonctionnement du foisonneur, alors qu'elle diminue le débit de mousse en sortie. Ce phénomène se poursuit jusqu'à une valeur limite de pression à laquelle il n'est plus possible de maintenir le taux de foisonnement. La mousse perd alors sa fermeté, les pertes de charge et la pression diminuent, et le débit de sortie augmente jusqu'à retrouver les valeurs initiales. Le cycle peut ainsi recommencer. On peut noter que Kikuchi, M. et al. (1995) sont les seuls à avoir proposé un modèle de commande d'un foisonneur continu, même si le type de foisonneur qu'ils ont utilisé n'est pas décrit (Figure I-58). Ces auteurs considèrent que le comportement cyclique décrit ci-dessus est le principal obstacle à l'utilisation des foisonneurs continus sous pression constante.

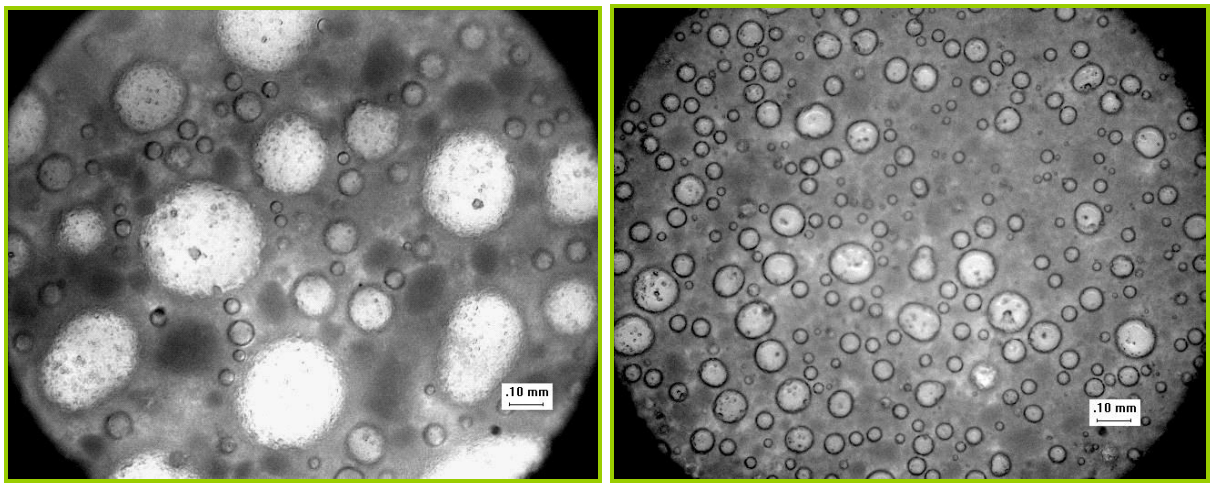
D'un point de vue pratique, il a été démontré qu'il est bien souvent indispensable de travailler sous pression (2-3 bars en général) pour pouvoir atteindre le taux de foisonnement désiré. Toutefois, des résultats contradictoires ont également été obtenus et il n'existe en fait aucune règle établie pour le choix de la pression de fonctionnement d'un foisonneur continu en dehors du savoir-faire empirique obtenu par les industriels, généralement limité à un produit particulier et qui est rarement publié.

- *Température de foisonnement*

Il n'existe que très peu de résultats sur la température d'opération lors du foisonnement en continu en dehors du cas des crèmes glacées. Cela provient principalement du fait que la plupart des études ont été conduites sur des fluides modèles dont les propriétés ont été mesurées à température ambiante et dont le mode de stabilisation n'est pas lié à la présence de matière grasse. Seuls les rares travaux sur produits réels se sont donc intéressés à l'effet de la température.

Traditionnellement, il est bien connu que le foisonnement est plus facile à « froid » qu'à « chaud », notamment en termes de stabilité de la mousse puisque la viscosité de la matière première diminue lorsque la température augmente. Dans le cadre du foisonnement du fromage frais, Vial, Ch. et al. (2005a) ont montré que le foisonnement est amélioré par l'introduction d'un caillé lactique chauffé à 80°C, au lieu de 30°C ou 4°C (Figure I-59) et par la cinétique de refroidissement la plus rapide dans le foisonneur (température basse et uniforme le long du foisonneur). Les auteurs ont expliqué ce comportement en considérant l'effet favorable d'une cristallisation de la matière grasse conduit simultanément à la

dispersion du gaz, ce qui permet de former une microstructure stable plus cohérente. Gonzalez Mendez, N. (1990) ont également proposé une méthode alternative fondée sur l'utilisation de trois ESRs en série : le premier sert à pré-disperser le gaz à chaud, alors que les suivants assurent à la fois la dispersion et le refroidissement qui permet de figer la structure.



(a) 30°C (b) 80°C

Figure I – 59 : Influence de la température d'entrée de l'émulsion sur la distribution de tailles des bulles d'un fromage frais ultrafiltré homogénéisé à 200 bars (pH=4,7±0,1, extrait sec 37%, N=600 tpm).

Cette méthode fondée sur l'emploi de plusieurs foisonneurs n'a à notre connaissance pas d'équivalent dans la littérature ; elle peut être avantageuse pour assurer le foisonnement de matières premières très visqueuses.

- *Paramètres géométriques*

Les seules études ayant détaillé l'influence des paramètres géométriques sont celles de Kroezen, A. et al. (1986 – 1887 – 1988a) pour une unité rotor-stator. Ces auteurs ont montré que le foisonnement augmente avec le nombre de paires de dents. Ils se sont également intéressés à l'influence de l'entrefer entre le rotor et le stator. Dans ce cas, ils ont distingué le régime laminaire dans lequel le foisonnement est très sensible à la valeur de l'entrefer et à la hauteur des dents : une diminution de ces deux paramètres améliore fortement la dispersion du gaz. En régime turbulent, ils ont montré tous d'abord une faible dépendance entre le foisonnement et la dimension de l'entrefer, mais également que les dents à bouts carrés semblent correspondre à la géométrie optimale pour le foisonnement. On retiendra cependant que ces résultats ont été obtenus sur des fluides modèles ne contenant ni matière grasse, ni protéines.

I.6 - Conclusions de la synthèse bibliographique

Il ressort de l'étude bibliographique que l'opération unitaire de foisonnement en continu reste encore mal comprise et mal maîtrisée parce qu'elle met en jeu à la fois :

- des formulations complexes dans lesquelles les interactions entre les ingrédients sont difficiles à prédire ;
- des équipements de géométries complexes dont les comportements dynamiques n'ont été que peu étudiés ;
- des paramètres opératoires dont les effets sont connus au mieux qualitativement, mais impossibles à prédire quantitativement.

On ne dispose donc bien souvent que de connaissance sur les tendances obtenues à partir d'expérimentations sur des produits modèles et qui n'ont pas été validées sur les produits réels. Force est de constater que si les industriels ont souvent un savoir-faire empirique par produit dans leur domaine d'activité, le savoir-faire procédé reste très limité pour l'opération unitaire de foisonnement.

Le but de cette étude va donc être d'améliorer notre compréhension de l'opération de foisonnement en continu en travaillant sur un système industriel, un « topping » de dessert lacté similaire à une crème fouettée, et en s'intéressant à la fois :

- à la formulation des agents épaississants ;
- aux conditions de l'émulsification ;
- à la technologie utilisée pour le foisonnement ;
- aux effets d'échelle ;
- aux conditions opératoires du foisonnement.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1 - Préparation des émulsions

Deux types d'émulsions ont été préparées dans le cadre de ce travail : il s'agit d'une émulsion modèle de type sauce blanche et d'une émulsion modèle de type base laitière dont la formulation a été définie dans le cadre du programme RARE SEA auquel a participé le laboratoire. Cette dernière correspond à une formulation de type « topping » de dessert lacté. Ces deux émulsions ont été utilisées dans le but de comparer les performances du foisonneur rotor-stator utilisé dans ce travail par rapport à celles de la colonne de foisonnement (CF) qui a été utilisée précédemment au laboratoire dans le cadre de la thèse de Thakur, R. (2004). En parallèle, une émulsion de type fromage frais a été utilisée afin de compléter les travaux de Thakur, R. (2004) sur le foisonnement des matières premières thixotropes, mais seulement sur le système colonne de foisonnement (CF).

II.1.1 - Emulsion modèle « sauce blanche »

La composition de ce modèle et le rôle principal de chaque ingrédient ainsi que sa concentration dans la recette sont indiqués dans le tableau II-1 :

Tableau II-1 : Compositions de l'émulsion modèle type sauce blanche (pH 4,6 et 6,7)

Composants	Rôle	%
Matière grasse laitière anhydre (MGLA)[1]	Phase dispersée	**15**
Amidon prégel, guar & xanthane	Agents de texture	**6,5**
Caséinates de sodium, isolat de protéines sériques[2]	Emulsifiant et Moussant	**4**
Sel (99%)	Minéraux	**1**
Eau liquide, glace et acide L-lactique (85%)	Solvant, régulation de température et du pH	**73,5**

[1] MGLA standard, Corman, Belgique.
[2] α-116, Cana Protéines, France.
[3] Protarmor 865, Armor Protéines France.

Pour la préparation, un mélangeur rapide de type Stephan UMC-5 de 2,5L utile a été utilisé (Figure II-1). Les différentes étapes de la préparation sont décrites dans le Tableau II-2.

Figure II-1 : Mélangeur Stephan UMC-5

Figure II -2 : Homogénéisateur APV-2000

Tableau II -2 : Etapes de préparation de l'émulsion modèle (sauce blanche)

	Ingrédient	TM[1] (sec)	N (tpm)	Vide	T (°C)
1	Eau + caséinates de sodium	60	750	non	Ambiante
2	MGLA	90	3000	oui	Ambiante
3	Sel	60	3000	oui	Ambiante
4	Amidon, Guar,Xanthane protéines sériqueS	30	750	non	Ambiante
5	Eau liquide & glace	150	3000	oui	7

[1] TM : temps de mélange

Pour étudier l'effet procédé de l'homogénéisation hautes pressions sur le foisonnement de cette émulsion, le mélange issu de l'étape 5 a été homogénéisé sous pression dans un homogénéisateur APV 2000 (APV-Invensys, France) à deux étages (Figure II-2). Cette étape d'homogénéisation hautes pressions consiste à faire passer l'émulsion grossière sous pression à travers un entrefer très étroit appelé valve ou filière. La combinaison des mécanismes de cisaillement, de turbulence et d'élongation aboutit à une réduction importante de la taille moyenne des globules gras de l'émulsion, ce qui devrait en retour modifier la répartition des protéines aux interfaces, l'adsorption des globules gras sur les bulles et donc l'aptitude de l'émulsion au foisonnement. La pression totale a été maintenue à 100 bars dont 10 bars sur la deuxième étape.

II.1.2 - Préparation d'une émulsion laitière (type fromage à pH 4,6).

La préparation de cette émulsion a consisté à faire fermenter le lait écrémé pasteurisé par inoculation d'une bactérie mésophilique et par l'ajout de présure. Cette dernière est connue pour donner de la fermeté au fromage et favoriser la séparation du lactosérum. L'acidification continue jusqu'à l'obtention du pH désiré (4,6). Dans un deuxième temps, on opère la standardisation du lait en ajoutant la matière grasse sous agitation mécanique après chauffage à 50°C pour solubiliser l'ensemble des matières grasses. La formulation obtenue contient entre 19% et 25% p/p de matière grasse en fonction de la quantité ajoutée, environ 7,5% p/p de protéines, 3,5% p/p de lactose et 1% p/p de minéraux.

II.1.3 - Préparation d'une émulsion fromage frais avec des agents texturant.

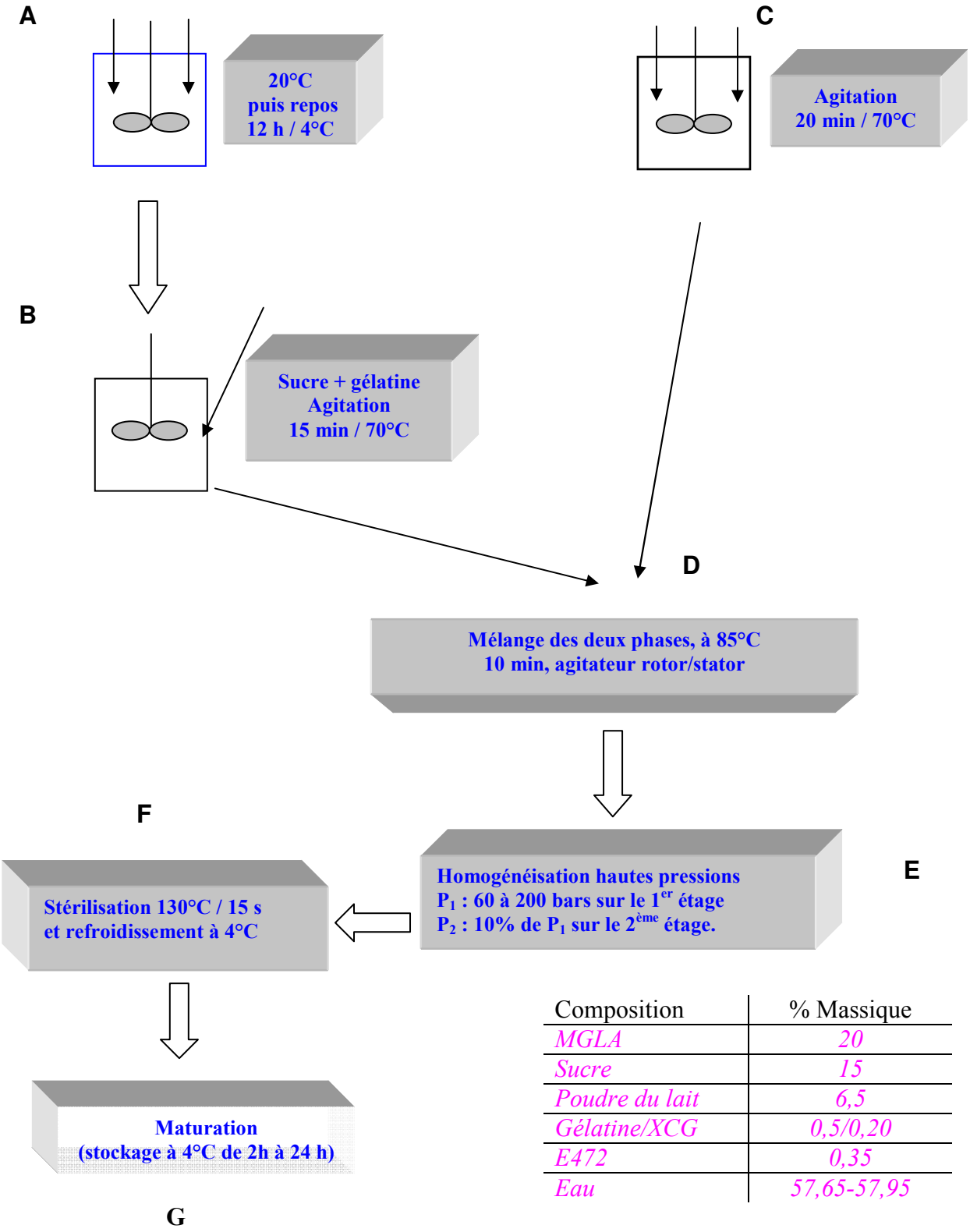
Le fromage frais utilisé pour cette préparation est un produit commercial (pH 5, matière sèche 20%, matière grasse 8%, protéines 6 %).

Les différentes concentrations de polysaccharides utilisés sont respectivement : 0,1%, 0,25%, et 0,5% p/p pour le carrhaghénane (ι :80%, *k* : 20%), la pectine LM et le xanthane. Les polysaccharides ont été mélangés au fromage frais dans un mélangeur de type Stephan UMC-5, sous vide, pendant une minute, à la température de 5°C et à la vitesse de 700 tpm, (Figure II-1). Le mélange est ensuite stocké à 4°C pendant une nuit.

II.1.4 - Emulsion laitière de type « topping »

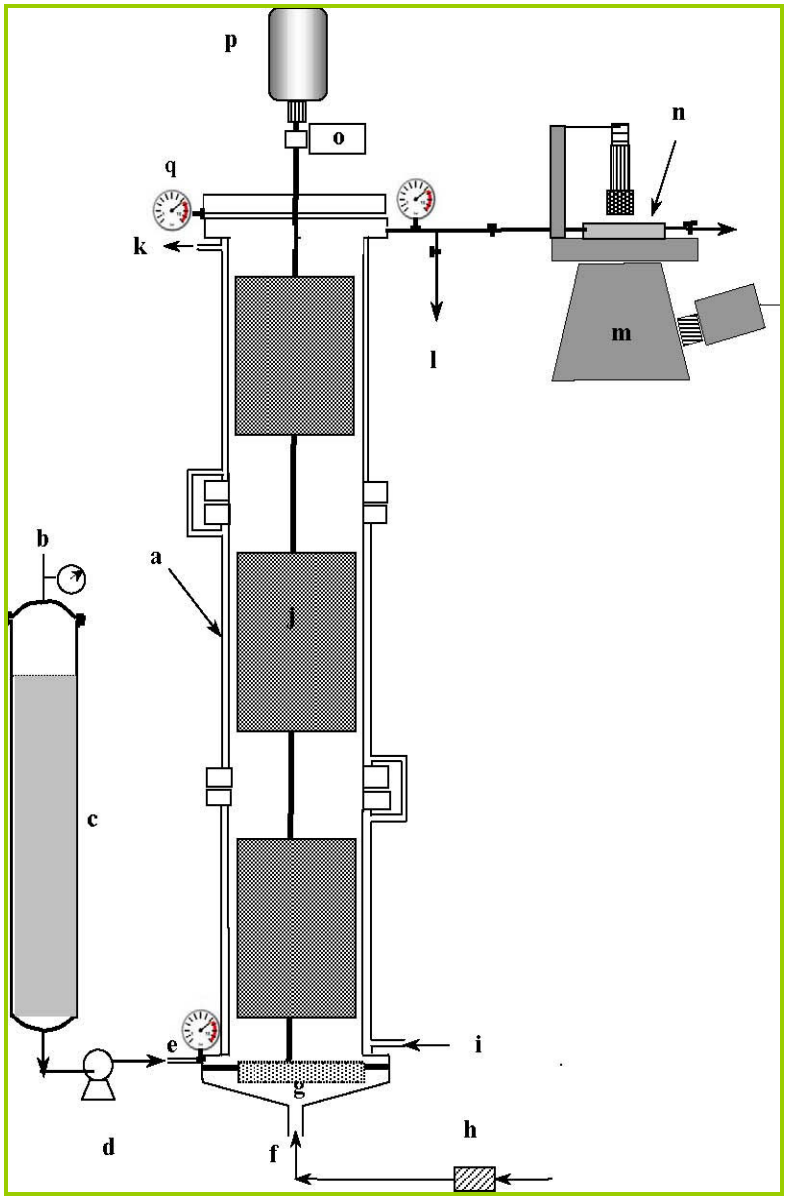
La formulation de cette émulsion a été définie dans le cadre du programme RARE SEA. Il s'agit d'une formulation de type « topping » (crème chantilly industrielle) contenant 20% p/p de matière grasse laitière anhydre « MGLA » (Lactalis, France), 0,35% p/p d'émulsifiant E472b (ester lactique d'acide gras, Degussa, France), 6,5% p/p de poudre de lait écrémée (Lactalis), 0,5% p/p de gélatine de peau bovine chaulée de degré bloom égal à 175 (Degussa-France) et 15% de sucre (Beghin-Say, France). Notons qu'une deuxième formulation dans laquelle la gélatine a été remplacée par un mélange xanthane, carraghénane et guar (XCG) (Rhodia Food, France) de composition 0,05%, 0,05% et 0,1% (p/p) a été étudiée dans le cadre de ce travail. Le but était de mettre en évidence l'influence de la substitution de la gélatine par des polysaccharides sur le foisonnement de cette émulsion.

Le protocole de la préparation de cette émulsion laitière est décrit dans la figure II-3. Il s'agit de réhydrater le poudre de lait dans l'eau à la température ambiante (a), le mélange est ensuite stocké à 4°C pendant une nuit. A cette solution, on ajoute la gélatine ou le mélange XCG et 1/3 de la quantité totale du sucre sous une forte agitation. Enfin, les 2/3 du sucre restant sont ajoutés à cette solution. Le mélange final est porté à 70°C pendant 15 minutes dans une enceinte muni d'une double enveloppe (b). Parallèlement à cette opération, l'émulsifiant (E472b) est ajouté dans la matière grasse, le mélange est chauffé à 70°C pendant 20 minutes (c). Les deux phases (b et c) sont d'abord mélangées au moyen d'un système rotor/stator (turbine) et chauffées à 85°C (d). Puis l'émulsion grossière (ou « mixe ») passe dans un homogénéisateur hautes pressions (e) à deux effets (homogénéisateur APV Gaulin, GEPEA). Dans cette étude, nous avons fait varier la pression de 60 à 200 bars sur le 1^{er} étage ; une pression égale à 10% de cette valeur a toujours été appliquée sur le $2^{ème}$ étage. Par la suite, l'émulsion a été soumise à une étape de stérilisation à 130°C pendant 15 s (f) suivie d'un refroidissement jusqu'à 4°C en 30 s grâce à un stérilisateur à plaques et un échangeur à plaques. Les émulsions ainsi préparées ont été stockées à 4°C pendant 12 heures (g).



Composition	% Massique
MGLA	*20*
Sucre	*15*
Poudre du lait	*6,5*
Gélatine/XCG	*0,5/0,20*
E472	*0,35*
Eau	*57,65-57,95*

Figure II -3 : Composition et étapes de fabrication des émulsions de base laitière.



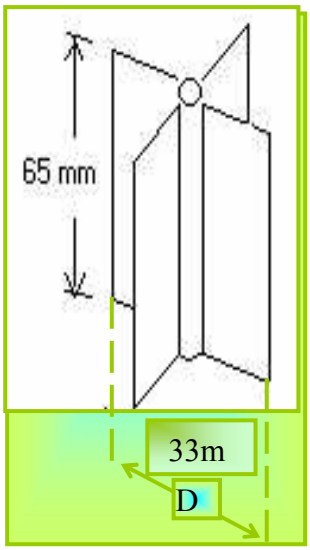


Figure II-5b : Agitateur 4 pales

Figure II-5a : schéma de la colonne (a) double enveloppe (b) air comprimé 0.5 bar (c) réservoir de liquide (d) pompe à vis (e) entrée du liquide (f) entrée du gaz (g) fritté (h) débitmètre massique (i) entrée réfrigérant (j) agitateur (k) sortie de réfrigérant (l) sortie de mousse (m) microscope et camera (n) cellule en quartz (o) couplemètre (p) moteur (q) capteur de la pression.

II.1.5 - Préparation par membrane

La préparation des émulsions par membrane a été réalisée à l'INRA de Nantes (URBIA). La formulation est celle utilisée dans le cadre du programme RARE SEA. (II.1.4). Cette méthode consiste à solubiliser à 80°C la MGLA dans laquelle on incorpore l'émulsifiant E472b, les autres ingrédients étant ajoutés dans la phase aqueuse, comme sur la figure II-3. Lorsque l'émulsion est préparée à l'aide d'une membrane, la phase aqueuse circule en boucle à l'intérieur de la membrane et la phase grasse est progressivement injectée dans la phase aqueuse à travers la paroi de la membrane (figure II-4), comme décrit par Berot, S. et al. 2003. Deux types de membranes céramiques de diamètres respectifs 100 nm et 500 nm ont été utilisées dans cette étude.

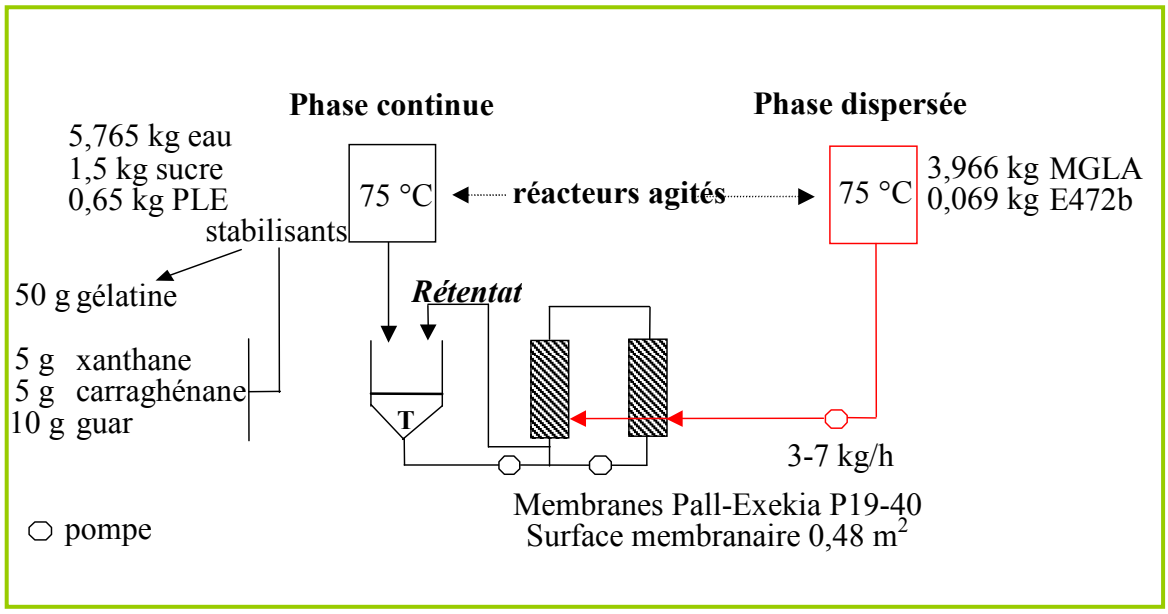


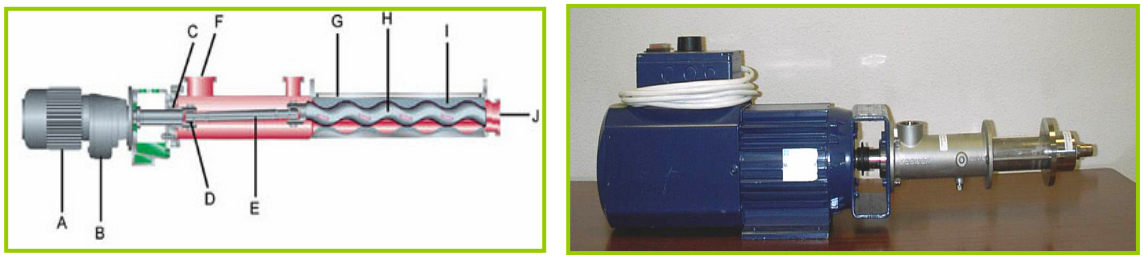
Figure II - 4 : Schéma de principe de l'émulsification par membrane. (Berot, S. et al. 2003)

II.2 - Dispositifs expérimentaux

II.2.1 - Colonne de foisonnement (CF)

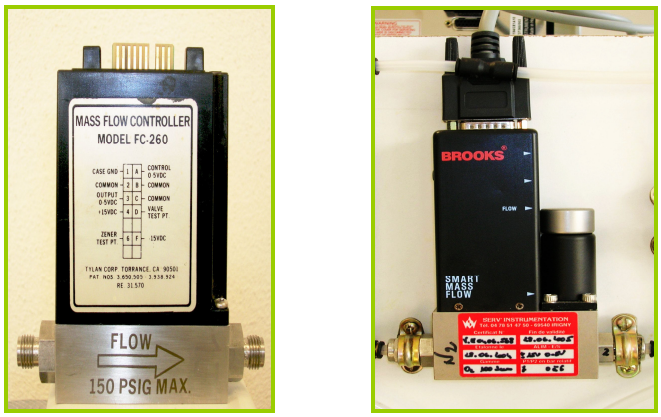
Une installation de laboratoire constituée principalement d'une colonne simulant un échangeur à surface raclée (Djelveh, G. et al. 1995), a été utilisée dans un premier temps pour réaliser le foisonnement en continu (Figure II-5a). Le corps de la colonne est en acier inoxydable et il est constitué de trois étages de 141 mm de hauteur et de 35 mm de diamètre intérieur. Chaque étage est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau glycolée thèrmostatée. La circulation de l'eau est assurée par un thermostat Haake K20 (Thermo Electron, France) qui permet de maintenir une température constante à ±1°C (Figure II-6). La dispersion du gaz dans l'émulsion est réalisée par une agitation mécanique à l'aide d'

Figure II - 6 : Cryostat de type Haake K20



(a) (b)

Figure II - 7 : Schéma de principe (a) et photo de la pompe à vis excentrée (Seepex).



(a) (b)

Figure II - 8 : Débitmètre massique du gaz (a) Tylan FC 260 RU 0-100ml/min.
(b) Emerson Brooks, P.B. 0-500ml/min.

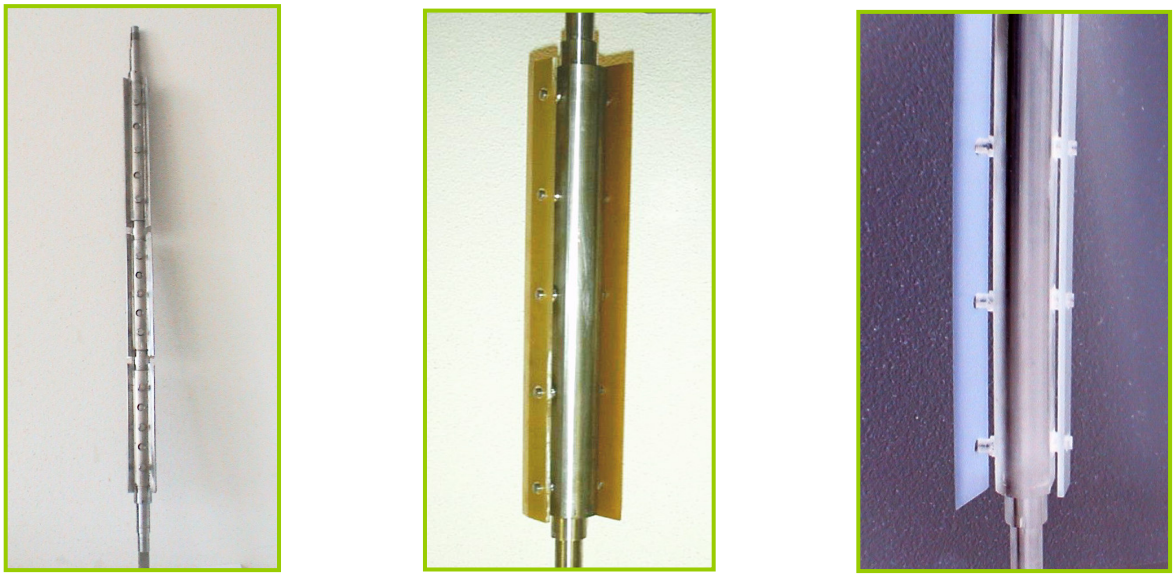
un axe muni de trois éléments à 4 pales droites de 33 mm de diamètre et de 65 mm de hauteur (Figure II-5b). L'axe des agitateurs est relié à un moteur IK LaborTechnik RE-16 (Ikavisc, Allemagne) dont la vitesse de rotation peut être contrôlée entre 10-1600 tpm et qui est équipé d'une jauge de contrainte IK MR-D1 (Ikavisc, Allemagne) permettant la mesure du couple résistant sur l'axe. L'émulsion à foisonner est introduite dans la colonne à l'aide d'une pompe à vis excentrée (Seepex, Allemagne) de débit compris entre 0,1-1,6 L/h (Figure II-7) réglable au moyen d'un variateur de vitesse. Le gaz (azote) est introduit à la base de la colonne à travers un fritté métallique ayant des pores de taille 20 µm. Son débit est imposé à l'aide d'un débitmètre massique (Tylan FC260 RU 0-100 mL/min) (Figure II-8a). Deux jauges de pression ont été placées respectivement à l'entrée et à la sortie de la colonne. La pression peut être ajustée jusqu'à 4 bars relatifs en modifiant la longueur d'un tuyau en polymère souple de diamètre fixé (Ø = 2mm) dans lequel le produit foisonné circule dès la sortie de la colonne.

II.2.2 - Echangeur à surface raclée échelle pilote (ESR)

L'échangeur à surface raclée pilote (Duprat SA, France) est une unité modulable en acier inoxydable (figure II-9) qui peut fonctionner soit comme un échangeur à surface raclée lorsqu'il est muni de lames, soit comme une extrapolation de la colonne de foisonnement lorsqu'il est muni d'un système à quatre pales non raclant. Pour cette raison, il a été conçu dans le même esprit que la colonne de foisonnement (CF). Il est constitué de trois étages respectivement de diamètre 60 mm en série pour une longueur totale de 600 mm. Chaque étage est muni d'une double enveloppe pour permettre le réglage la température séparément ou de maintenir la même température sur tous les étages. La circulation de l'eau est assurée par un thermostat Haake K20 (ThermoElectron, France) qui permet de maintenir une température constante à ±1°C (Figure II-6). Deux types d'agitateurs ont été utilisés pour l'étude du foisonnement. Le premier est similaire à celui utilisé dans la colonne de foisonnement avec trois mobiles non raclants à 4 pales droites caractérisés un entrefer de 2 mm avec la paroi (Figure II-10a), alors que le second est muni de deux lames et permet de racler la paroi de l'échangeur (Figure II-10 b1 et b2). L'agitateur est relié à un moteur de 2,2 kW dont la vitesse de rotation, peut être contrôlée entre 50 - 1400 tpm au moyen d'un variateur de fréquence. Le système ESR est alimenté en émulsion à l'aide d'une pompe à vis excentrée (Seepex, Allemagne) de débit compris entre 10-200 L/h réglable au moyen d'un variateur de vitesse. (Figure II-7). Le gaz (azote) est introduit dans le premier étage au même en droit que l'émulsion. Son débit est imposé à l'aide d'un débitmètre massique (Emerson

Brooks, P.B., 0-500 mL/min) (Figure II-8b). L'ESR est également muni d'une jauge de pression en sortie. La pression de fonctionnement est réglée à l'aide d'une vanne de contre-pression située à la sortie du système entre 0 et 4 bars relatifs.

Figure II - 9 : Echangeur à surface raclée pilote (ESR)



(a) (b1) (b2)

Figure II - 10 : Système d'agitation à 4 pales droites (a). deux lames racleuses (b1 et b2).

II.2.3 - Foisonneur Rotor -Stator (RS)

Le foisonneur rotor- stator est un dispositif similaire en diamètre à celui de la colonne de foisonnement, sauf que le dispositif pour l'agitation (4 pales droites) a été remplacé par un système rotor-stator équipé de dents. Le diamètre de stator est 35 mm, comme pour CF, alors que le diamètre de rotor est de 15 mm, et le diamètre de rotor + dents est de 30 mm. Le rotor et le stator sont munis de sept rangées de six dents à bouts carrés (7,5×4×4 mm). L'entrefer entre le rotor et le stator «d» est de 2,5 mm. La géométrie ainsi que les dimensions caractéristiques de ce système sont reportées sur la figure II-11. Le rotor est relié au moteur IK LaborTechnik RE-16 (Ikawerke, Allemagne) et à la jauge de contrainte IK MR-D1 (Ikavisc, Allemagne) comme le système CF. Le foisonneur est muni d'une double enveloppe dans laquelle circule un réfrigérant fourni par un cryostat Haake K20 (figure II-6) qui permet de maintenir une température de sortie constante. Les dispositifs d'alimentation en gaz et en émulsion, ainsi que les systèmes de maintien et de mesure de la pression de fonctionnement (0-4 bars relatifs) sont les mêmes que ceux utilisés pour la colonne de foisonnement.

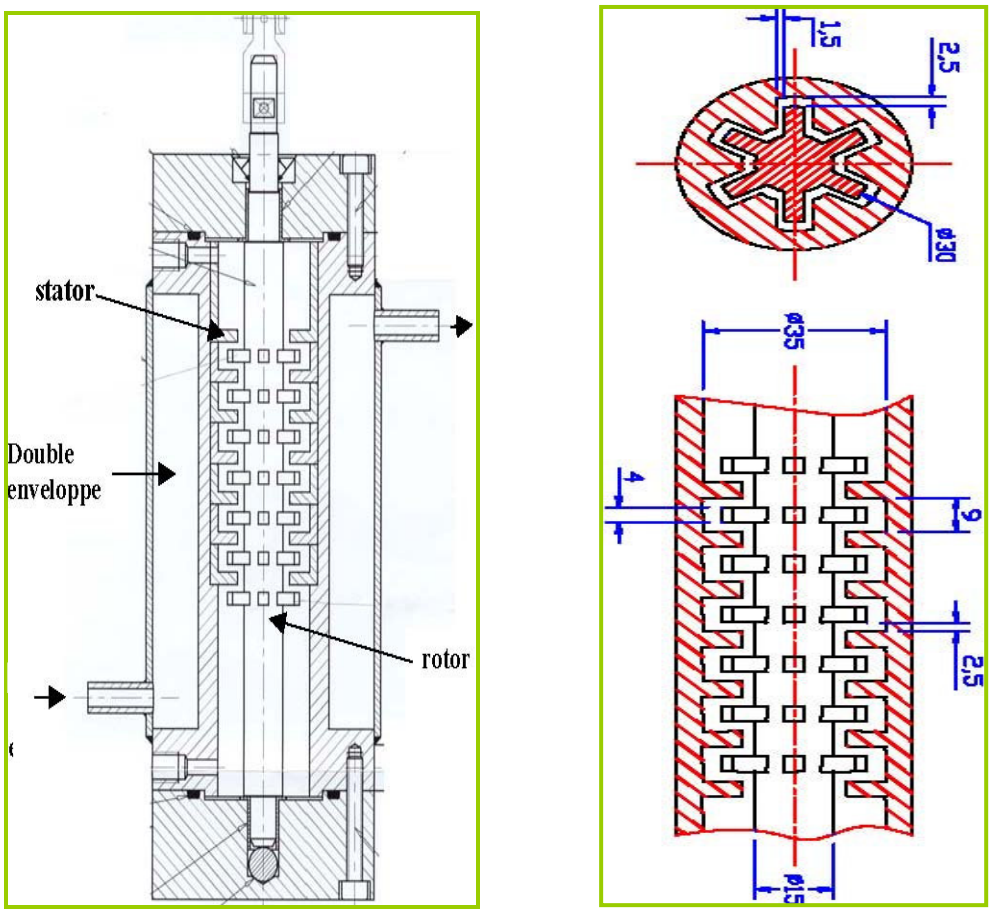


Figure II -11 : Schéma et coupe de l'unité rotor-stator

II.2.4 – Paramètres opératoires du foisonnement

Les paramètres opératoires du foisonnement sont les débits volumiques des deux phases liquides et gaz (L et G), la vitesse d'agitation (N), la pression et la température d'opération (P et T). Dans ce travail, le foisonnement est toujours conduit à froid et la température ne peut être considérée comme un paramètre opératoire dans le cas de RS et CF. En fait, la seule contrainte dans le cadre du programme CANAL-SEA était d'avoir une température en sortie de foisonneur comprise entre 4 et 10°C, celle-ci ne pouvant être maintenue constante le long du foisonneur dans le cas d'un système rotor-stator pilote à cause de la dissipation importante de chaleur due à l'agitation. D'après la relation II-1, à taux de foisonnement (Φ) fixé, les débits des deux phases ne sont pas indépendants puisque l'on est alors sous pression atmosphérique lors d'une incorporation totale du gaz.

$$G = L \cdot \Phi \qquad \text{(II-1)}$$

Toutes les expériences à formulation fixée sont donc définies par le triplet (L, P, N). De façon à obtenir des grandeurs extrapolables, il est possible d'introduire un nombre de Reynolds radial ou de Taylor à la place de N. Pour L, nous avons préféré introduire la notion de « temps de séjour apparent ». Dans le cas d'un écoulement monophasique, par exemple, le temps de passage est défini par :

$$\tau = \frac{V}{L} \qquad \text{(II-2)}$$

où V est le volume utile du foisonneur accessible au fluide.

Dans le cas du foisonnement avec une incorporation totale du gaz dans la mousse, le « temps de séjour apparent » peut être défini par analogie avec la relation précédente pour tous les systèmes (CF, RS, ESR) en considérant la mousse comme un pseudo-fluide et en découplant l'influence des débits et celle de la pression. On obtient la relation suivante :

$$\tau = \frac{V}{L + G} \qquad \text{(II-3)}$$

où V correspond au rapport du volume utile du foisonneur qui est divisé par la somme des débits volumiques des deux phases (liquide et gaz) sous pression atmosphérique. Ainsi, l'influence des débits a été étudiée par l'intermédiaire de τ que l'on a fait varier entre 75 et 250 secondes sur RS, et 4 et 8 minutes sur CF et ESR.

On remarquera que si l'incorporation de gaz n'est pas totale et qu'il y a donc un excès de gaz, les temps de séjour des deux phases diffèrent et τ reste un paramètre opératoire, mais il perd son sens physique de temps de séjour moyen et son utilité comme paramètre d'extrapolation.

II.3 Mesures

II.3.1 – Masse volumique, pH et extrait sec

Les émulsions ont été caractérisées en termes de masse volumique par pesée d'un volume connu d'émulsion, en terme de pH et leur extrait sec a été vérifié au moyen d'une balance de précision munie d'un système de séchage infrarouge (Precisa HA-310M, Precisa, Suisse) par séchage d'un échantillon de 2 g à 130°C pendant 30 minutes. Chacune de ces mesures a été répétée au moins trois fois.

II.3.2 - Tension de surface

Le tensiomètre K12 (KRÜSS, Allemagne) a été utilisé pour mesurer la tension de surface des émulsions par la méthode de la lame de Wilhelmy sur une période d'une heure et à 4°c. Pour l'émulsion modèle de type sauce blanche, compte tenu de sa viscosité, nous avons procédé à une dilution de 20% avant d'effectuer les mesures. Pour l'émulsion laitière, la mesure a été effectuée sans dilution.

II.3.3 - Mesure granulométrique

La distribution de tailles des globules gras des émulsions et des mousses a été estimée par la technique classique de diffusion de la lumière (Mastersizer 2000, *Malvern*, R.U.). Le principe de cette mesure consiste à faire circuler un échantillon dilué dans une cellule optique où il est exposé à un faisceau laser. Les gouttelettes de l'huile font dévier le faisceau laser de son axe principal. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer la taille des gouttelettes. Le granulomètre donne accès à la distribution des tailles en volume, mais celle-ci est souvent décrite par les paramètres statistiques suivants :

- Le diamètre moyen en volume ($d_{4.3}$) :

$$d_{4.3} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^{n} n_i d_i^3} \qquad \text{(II-4)}$$

où n_i est le nombre de gouttelettes de taille d_i.

- Le diamètre moyen en surface $d_{3.2}$ ou diamètre de Sauter :

$$d_{3.2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^{n} n_i d_i^2} \qquad \text{(II-5)}$$

- Le « span » qui est défini par :

$$\text{Span} = \frac{[d_{90} - d_{10}]}{d_{50}} \qquad \text{(II-6)}$$

et donne une indication sur la largeur de la distribution de tailles des gouttelettes dans une émulsion. Dans l'équation II-6, d_{10}, d_{50} et d_{90} correspondent respectivement aux diamètres lorsque l'on se place à 10, 50 et 90 % de la distribution granulométrique cumulée. On notera que plus la valeur du span est faible, plus la distribution est étroite. Toutefois, cette notion n'a de sens physique que si la distribution de tailles a une allure monomodale.

Pour nos mesures, nous avons choisi comme indices de réfraction pour nos milieux 1,33 pour l'eau et 1,467 pour la matière grasse. Les mesures ont été effectuées selon la norme 3NDD en suivant le protocole ci-dessous pour les émulsions :

A) 1 ml d'échantillon (émulsion) est dilué dans 9 ml d'eau déminéralisé.

B) On ajoute 10 ml d'une solution SDS (2% p/p) (sodium dodécyle sulfate).

C) La solution obtenue est versée goutte à goutte dans un bécher qui contient 600 ml de l'eau déminéralisée sous agitation à 3000 tpm circulant dans la lentille du Mastersizer. On poursuit l'opération jusqu'à l'obtention d'un taux d'obscuration dans la cellule compris entre 10 à 20%. Dans cette gamme, la mesure peut débuter.

Pour les mousses, le protocole consiste à solubiliser 0,5 g de mousse dans 29,5 g de SDS 1% (p/p) sous agitation de façon à éliminer la phase gaz, l'étape C étant identique à celle des émulsions.

II.3.4 - Caractérisation rhéologiques

Les paramètres rhéologiques des émulsions et des produits foisonnés correspondant ont été obtenus à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (modèle SR-5 Rheometric Scientific-USA) muni d'un système à effet Peltier pour assurer le maintien en température de l'échantillon à froid (Figure II-12). Le module utilisé pour les mesures est de type plan - plan non rugueux de 40 mm de diamètre.

Figure II-12 : Schéma du rhéomètre SR-5

Pour les émulsions, leurs caractéristiques en écoulement cisaillant ont été mesurées. Elles ont été représentées par la loi d'Herschel-Bulkley ;

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \qquad \text{(II-7)}$$

qui fait apparaître les indices de consistance (k) et d'écoulement (n) (ce dernier valant 1 dans le cas d'une fluide newtonien), ainsi que la contrainte de seuil (τ_0) au–dessus de laquelle le produit se comporte comme un solide. Le principe de l'expérience consiste à placer un échantillon de l'émulsion d'épaisseur 1 mm entre les plateaux du rhéomètre. On mesure alors la contrainte τ (Pa) en faisant varier la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ en écoulement stationnaire de 0,2 à 1000 s^{-1} pendant trois minutes. Toutes les mesures ont été répétées trois fois à 4°C. Notons que pour la majorité des émulsions étudiées dans ce travail, τ_0 était toujours proche de zéro, sauf pour les émulsions de type fromage. Les valeurs de k et n ont été obtenues en optimisant le modèle (eq.II-7) sur les courbes expérimentales de τ=f (γ).

Pour les émulsions, on s'est également intéressé aux propriétés mécaniques à faible déformation en cisaillement. Les modules conservatif G' et dissipatif G" ont été obtenus en mode harmonique (oscillations périodique), ainsi que la tangente de perte tan (δ) qui correspond au rapport G"/G'. Ces mesures sont réalisées dans le domaine de déformation linéaire réversible pour lequel les modules sont indépendants de la déformation γ (%). Les mesures incluent l'évolution des modules en fonction de γ à fréquence d'oscillations et température fixées de façon à déterminer la déformation limite du comportement viscoélastique linéaire, mais également les spectres mécaniques en fonction de la fréquence des oscillations de 0,1 à 10 Hz à γ=1% et température fixés. Pour les mousses, seules les mesures en mode dynamique ont été réalisées. La seule différence est l'épaisseur de entrefer qui est en général de 2,5 mm pour les mousses, alors qu'elle est fixée à 1 mm pour les émulsions.

A titre d'exemple, les figures II-13 et II-14 montrent pour l'émulsion laitière et son produit foisonné correspondant que le domaine de viscoélasticité linéaire obtenu à une fréquence de 1 Hz s'étend jusqu'à environ 10% pour l'émulsion et 5% pour la mousse.

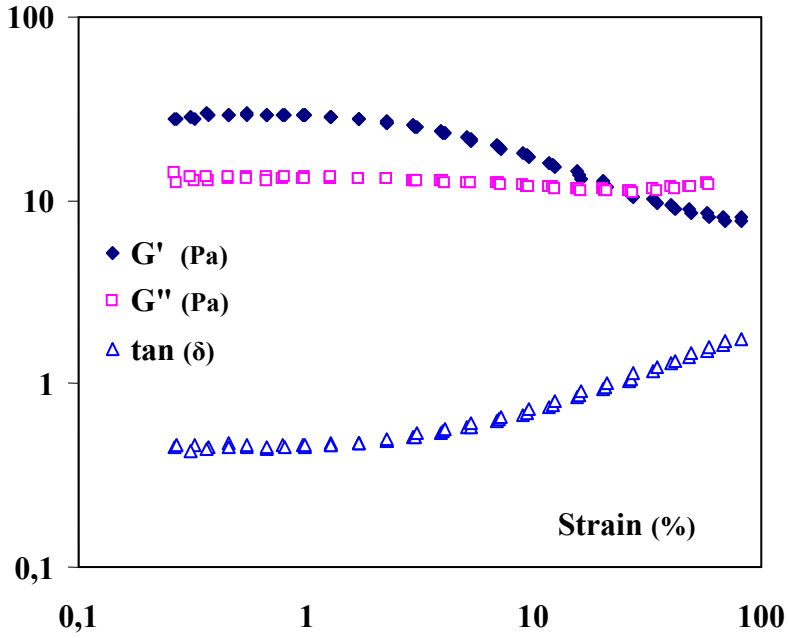


Figure II -13 : Effet de la déformation entre 0,2 à 100% sur les modules G' et G" d'une émulsion laitière avec XCG.

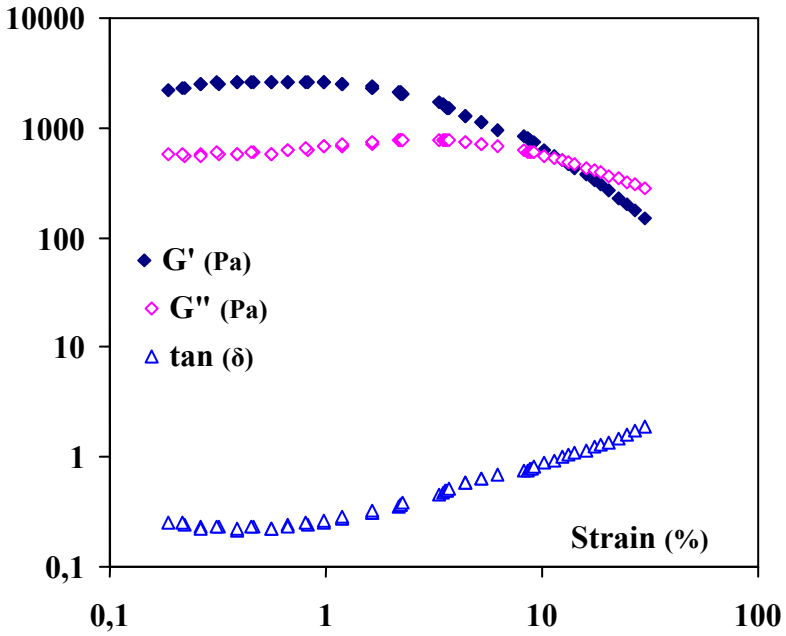


Figure II - 14 : Effet de la déformation entre 0,2 à 100% sur les modules G' et G" d'une mousse laitière avec XCG.

II.3.5 - Distribution du temps de séjour « DTS »

La DTS (distribution du temps de séjour) est une technique qui permet d'identifier la nature de l'écoulement, d'identifier la présence de zones mortes et de mesurer le temps de séjour moyen dans un mélangeur. Dans le cas des systèmes décrits précédemment (CF, RS, ESR), il s'agit de voir comment s'opère le mélange d'un écoulement monophasique qui pourrait représenter l'écoulement d'une mousse lorsque celle-ci se comporte comme un fluide pseudo-homogène. En pratique, elle consiste à injecter un traceur passif en entrée du foisonnement à t=0 et à mesurer l'évolution du flux de traceur en sortie. Une méthode simple consiste à injecter un électrolyte et à opérer un suivi conductimétrique. C'est celle qui a été retenue dans ce travail, les mesures ayant été réalisées au moyen d'un conductimètre CDM210 (Radiometer Analytical, France), (Figure II-15).

(Figure II-15) : Conductimètre CDM210 équipé d'une cellule de conductivité (CDC745-9) à 2 pôles (conductivités < 100 mS/cm).

Dans le cas de l'ESR compte tenu du volume de l'appareil, nous avons injecté instantanément (impulsion) 2 mL d'une solution de NaCl 6% (p/p) dans le fluide en écoulement à l'entrée de l'appareil. Ce type d'injection donne directement accès à la DTS. Pour les deux autres appareils (CF, RS) nous avons utilisé une injection-échelon d'une solution salée. Dans les deux cas, la mesure de la concentration à la sortie du système $C(t)$ au cours du temps permet de calculer le temps de séjour moyen et d'identifier la nature de l'écoulement. Pour réaliser ces expériences, nous avons utilisé dans un premier temps une solution newtonienne, une solution aqueuse de polyalkylène glycols commercialisée sous le nom d'huile Emkarox HV45 (Métaux et Chimie, France). Celle-ci a été diluée par de l'eau à 50% de façon à lui conférer une viscosité 0,37 Pa.s. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé une solution de xanthane à 2% (p/p). Celle–ci est rhéofluidifante et suit une loi

d'Ostwald-de Waele avec un indice consistance de k=12.6 (Pa.s^{-1}) et l'indice d'écoulement de n= 0,20. Les différentes relations utilisées pour l'exploitation des courbes de réponse à une impulsion et à une injection échelon sont résumées dans le tableau II-3. Elles font apparaître un temps adimensionnel t^+ qui est le temps t normé par le temps de séjour moyen τ, ainsi qu'une concentration normalisée C^+.

Tableau II-3 : Définition des grandeurs fondamentales pour la mesure de la DTS.

	Injection	*Echelon*
Temps normalisé	$t^+ = \frac{t}{\tau}$	$t^+ = \frac{t}{\tau}$
Concentration normalisée	$C^+(t) = \frac{V \cdot C(t)}{m_0}$	$C^+(t) = \frac{C(t)}{C_0}$
Relation fondamentale	$\int_0^\infty C^+(t^+) \cdot dt^+ = 1$	$\lim_{t^+ \to +\infty} [C^+(t^+)] = 1$
Temps de séjour moyen	$\tau = \int_0^\infty t^+ \cdot C^+(t^+) \cdot dt^+$	$\tau = \int_0^1 t^+ \cdot dC^+$

II.3.6 - Taux de foisonnement

Le taux de foisonnement (Φ) d'une mousse qui représente le volume de gaz incorporé par volume de liquide initial peut être calculé par la relation suivante :

$$\phi = \frac{\rho_e - \rho_m}{\rho_m} \times 100 \qquad \text{(II-8)}$$

Dans cette relation, ρ_e et ρ_m correspondent respectivement à la masse volumique de l'émulsion et de la mousse. Elles ont été obtenues par pesée dans un récipient de volume connu. Nous avons également utilisé une autre grandeur pour quantifier le volume de gaz incorporé : le taux de gaz «ε_g» qui est défini comme le volume du gaz dans le produit foisonné sur le volume total. Il s'estime par :

$$\varepsilon = \frac{\rho_e - \rho_m}{\rho_e - \rho_g} \qquad \text{(II-9)}$$

Dans le cas du foisonnement en continu, le taux de gaz maximum «ε_{max}» sous pression atmosphérique s'exprime à partir des débits volumiques de gaz et d'émulsion de la façon suivante :

$$\varepsilon_{\max} = \frac{G}{L+G} \qquad \text{(II-10)}$$

On peut alors définir une efficacité du foisonnement «*Eff*» comprise entre 0 et 100% :

$$Eff = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}} \times 100 \qquad \text{(II-11)}$$

On a également défini plusieurs critères de stabilité de la mousse au bout de *n* jours, tels que la stabilité relative SR :

$$SR = \frac{\varepsilon_{+n}}{\varepsilon} = \frac{\rho_e - \rho_{m+7}}{\rho_e - \rho_m} \qquad \text{(II-12)}$$

où ρ_{m+n} et ε_{+n} sont la densité et la fraction de gaz de la mousse à J+n, ainsi que la stabilité absolue (SA) qui est exprimée par :

$$SA = \frac{\varepsilon_{+n}}{\varepsilon_{\max}} \qquad \text{(II-13)}$$

Une efficacité de 100% indique que tout le gaz est incorporé au sein de la phase continue pendant le temps de passage dans le foisonneur. On remarquera que Eff, SR et SA ne sont pas des variables indépendantes car ces grandeurs sont reliées par la relation suivante :

$$SA = SR \times Eff \qquad \text{(II-14)}$$

Les valeurs reportées dans ce travail correspondent à la moyenne de trois mesures.

II.3.7 – Distribution de taille des bulles

Afin de mesurer la taille et la distribution de taille des bulles dans les mousses fabriquées dans différents types de foisonneurs, nous avons utilisé une technique d'analyse d'images reposant sur la microscopie optique. La méthode développée au LGCB est originale car elle permet de prendre des clichés en ligne du produit à la sortie du foisonneur. A cet effet, une cellule en quartz de faible épaisseur (figure III-16) est placée sur la platine d'un microscope inversé à contraste de phase (*Zeiss*, Allemagne). Ce dispositif est équipé d'une caméra CCD (*Kappa*, Allemagne) reliée à une carte d'acquisition intégrée à un PC (Figure III-17).

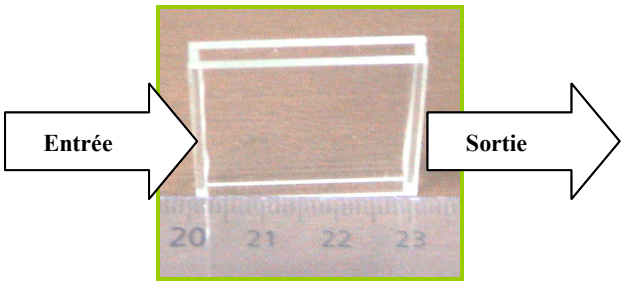


Figure II - 16 : Cellule en quartz (30×30×2 mm)

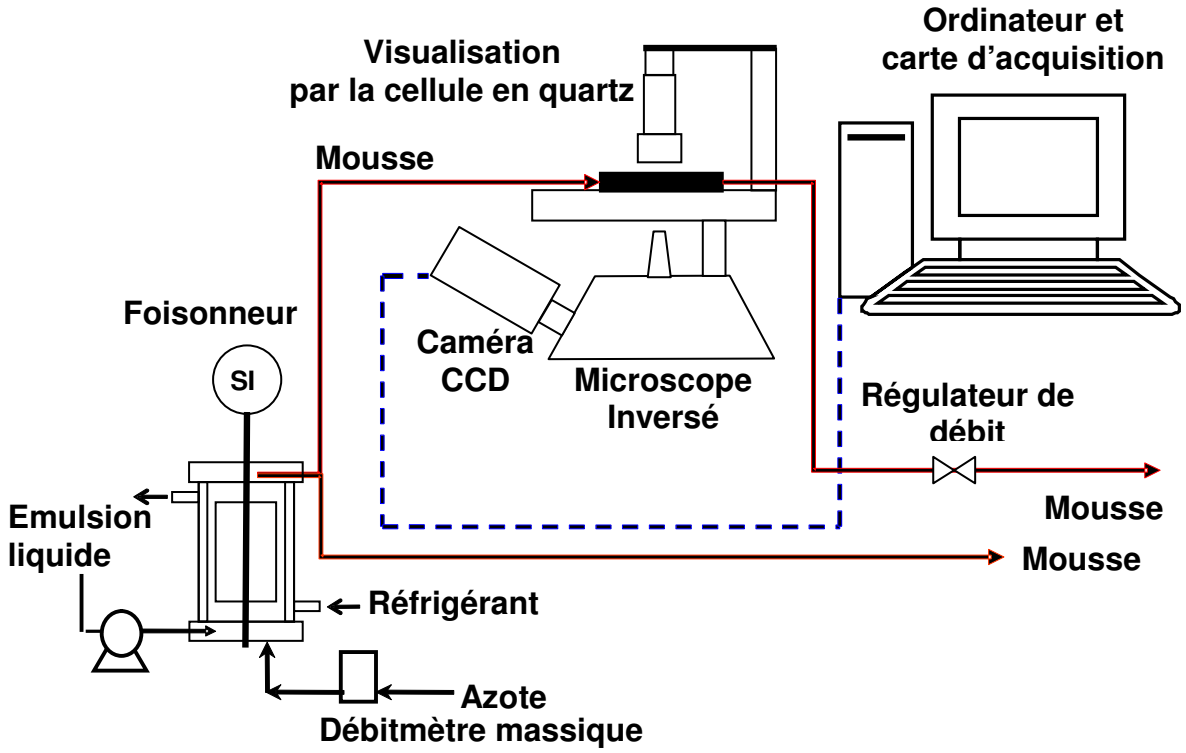
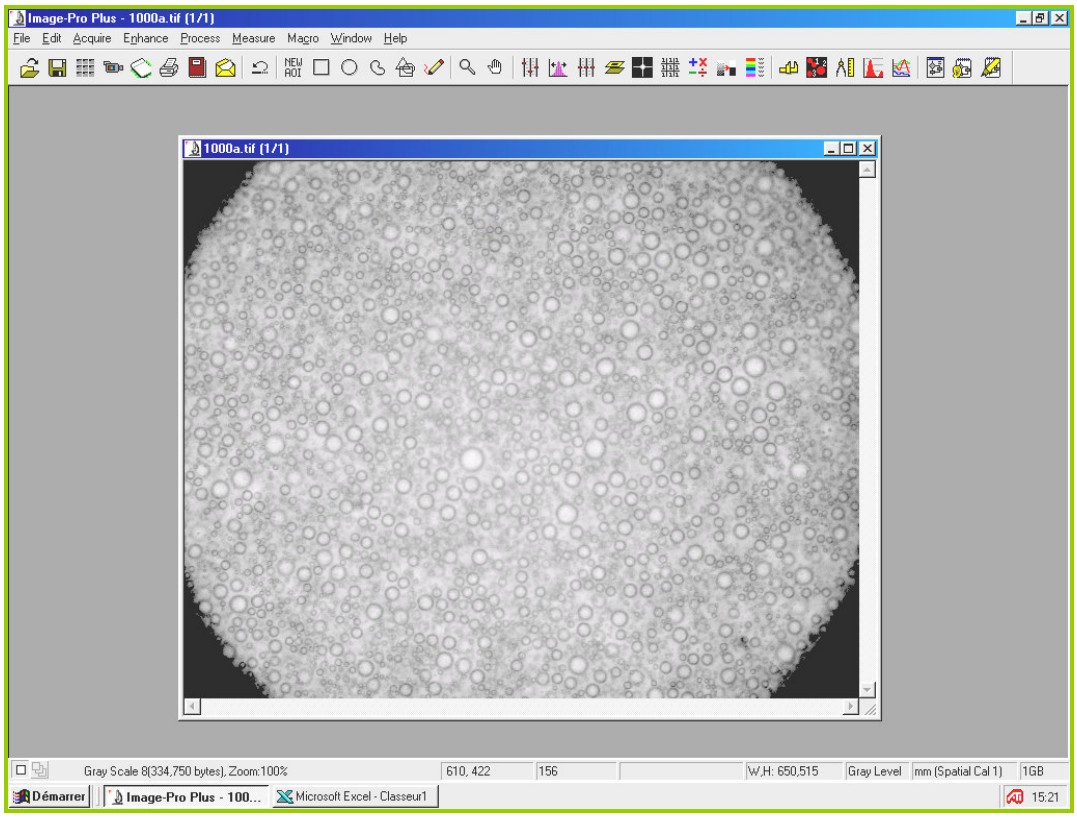
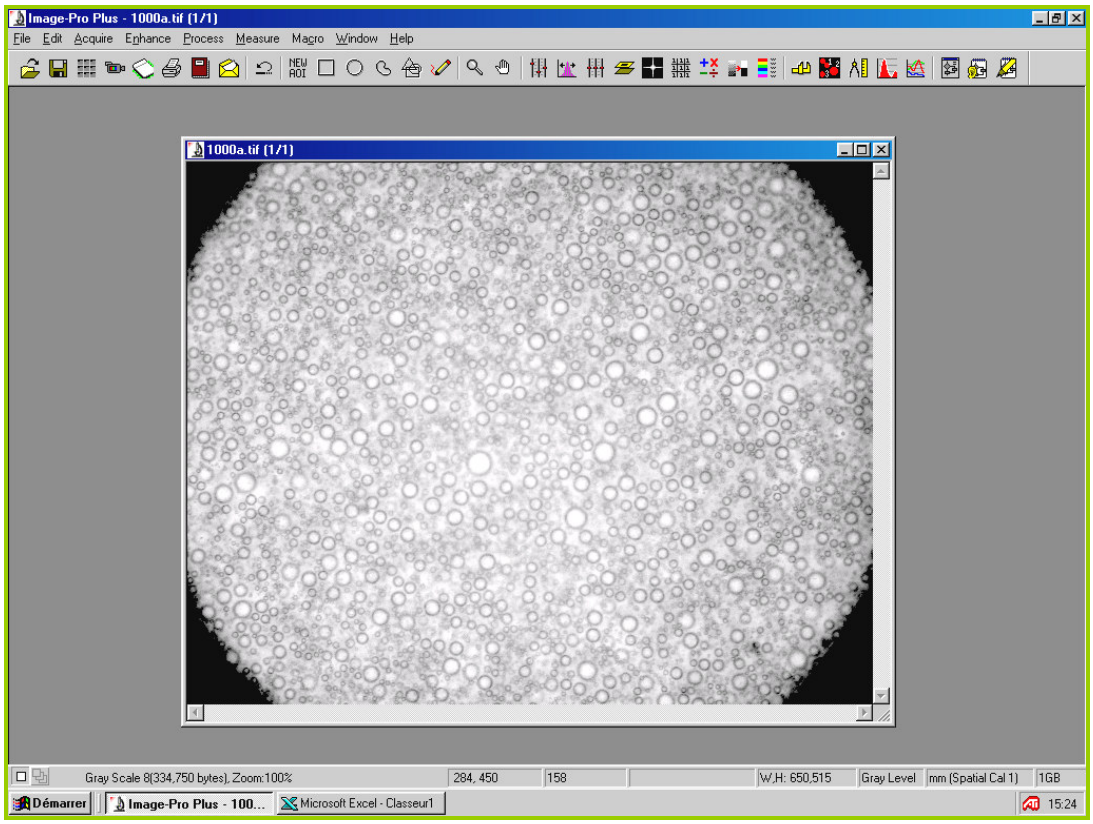


Figure II - 17 : Schéma de l'analyse d'images on-line

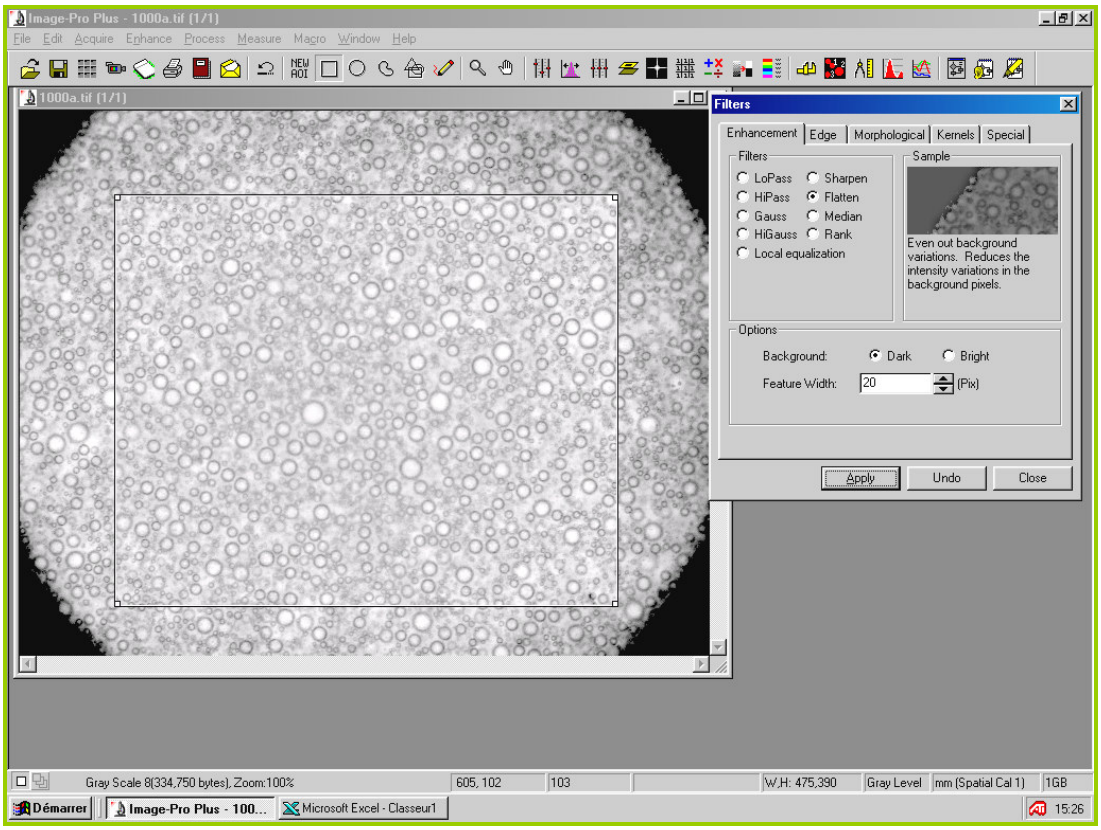
Ce dispositif permet de prendre des images de la mousse obtenue et donc des bulles qu'elle contient dans les conditions de température et de pression proches de celles dans les foisonneurs. Ceci évite toute destructuration du produit due à une augmentation de température ou à une chute de pression lors de l'échantillonnage et permet d'avoir des échantillons reproductibles, notamment en terme d'épaisseur. Les clichés ainsi obtenus sont analysés de façon automatique ou manuelle à l'aide du logiciel *ImagePro*+ 4.01 développé par *MédiaCybernetics* (USA). Ce dernier est capable de détecter des objets clos, sombres ou clairs à partir d'un seuillage des niveaux de gris (256 niveaux) ou des images RGLa procédure d'acquisition a consisté à obtenir des images de 640×515 pixels à 256 niveaux de gris au format TIF non-compressé. La procédure d'analyse de ces images mise au point au laboratoire consiste en six étapes successives et peut être décrite comme suit :



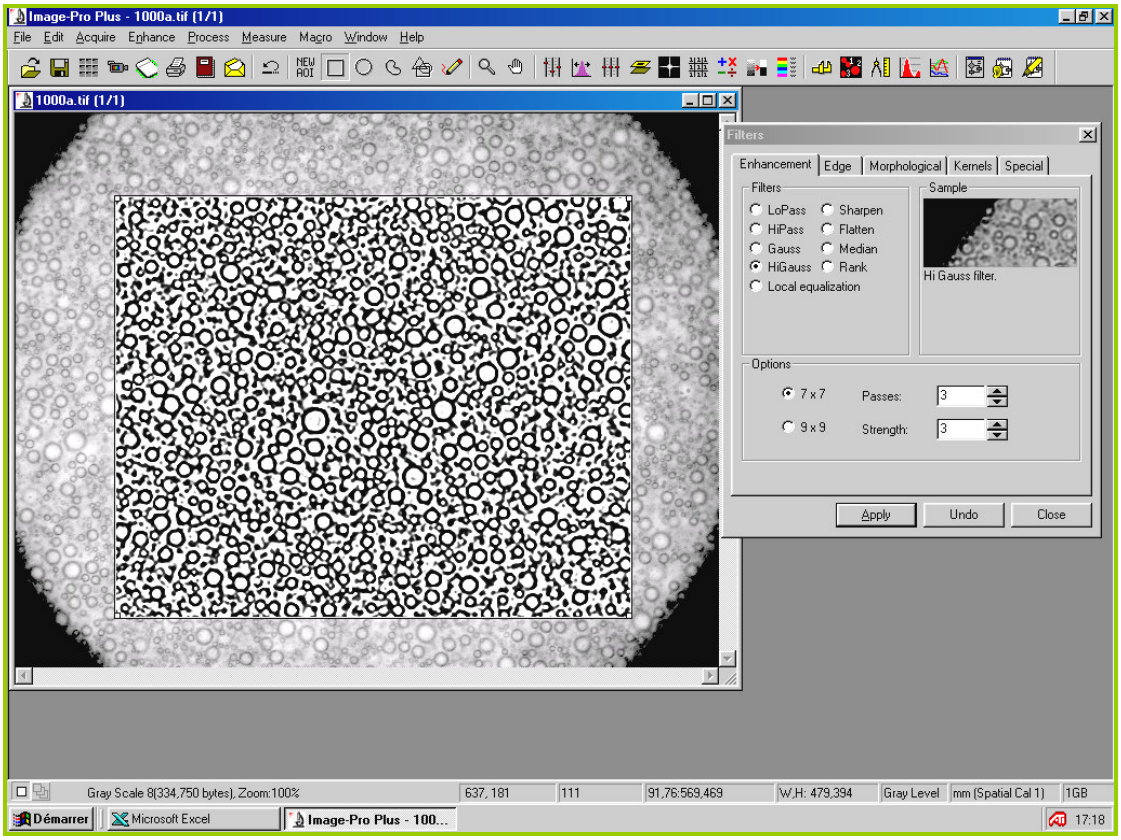
A) Image originale, lors du passage de l'échantillon dans la cellule.



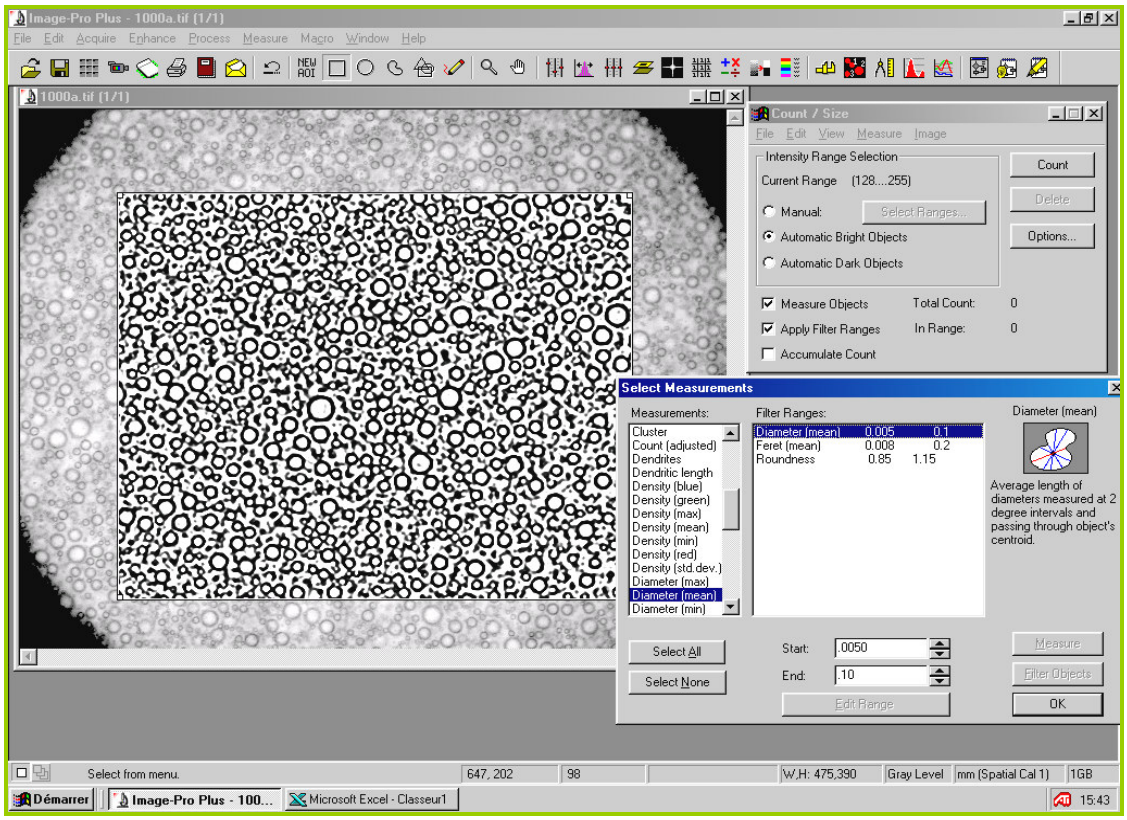
B) Réglage de luminosité sur l'image obtenue en A.



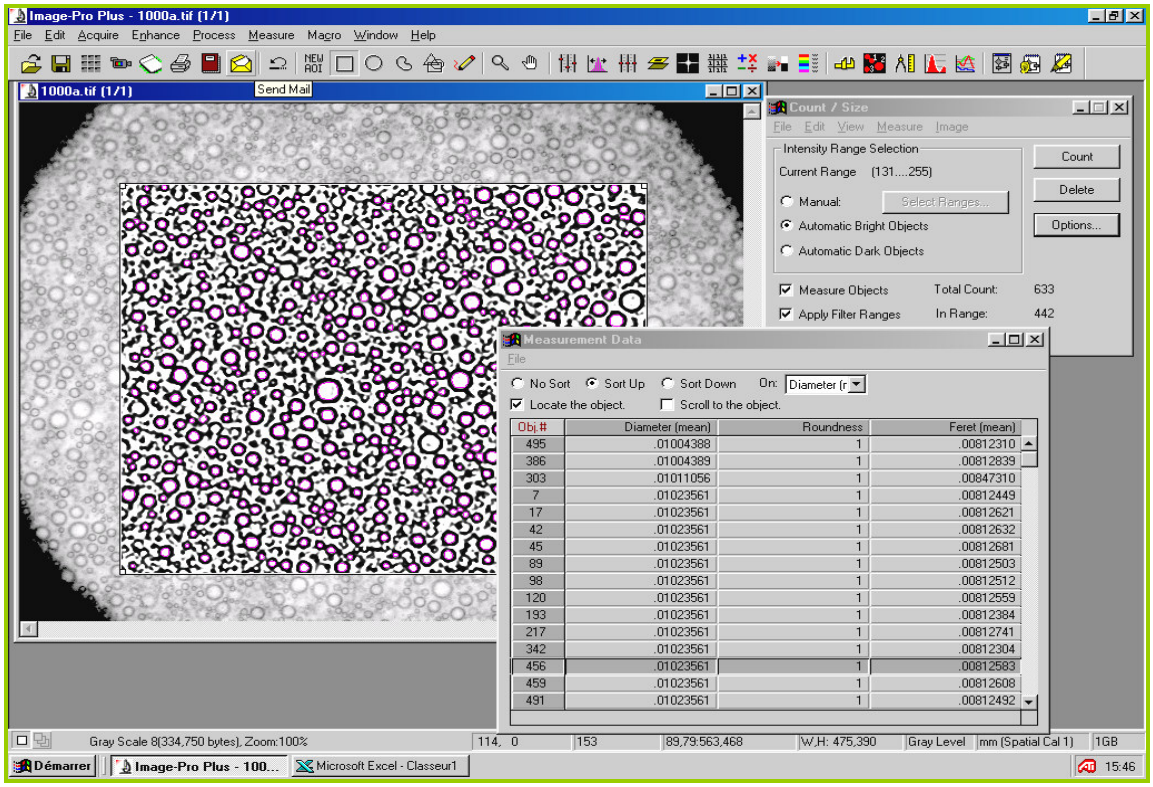
C) Définition d'une surface de comptage après l'étape B.



D) Application des filtres (flatten, median, hi-gauss…) selon la qualité de l'image.



E) Définition du domaine de diamètre moyen des bulles (0,005 mm à 0,2 mm) et la sphéricité (0,85 à 1,15).



F) Application du comptage, calcul du diamètre moyen et la distribution de taille.

Figure II – 18 : Différentes étapes pour l'estimation de la taille et la distribution de taille des bulles.

Les étapes (B) à (D) ont pour but d'améliorer la qualité de l'image de façon à faire ressortir les interfaces et permettre une détection et un comptage automatique des objets par le logiciel. Après le comptage, des filtres post-traitement sont ajoutés de façon à filtrer des objets trop petits ou des artefacts. On utilise pour cela le fait que les bulles sont toutes sphériques et ont donc une circularité et un allongement proche de 1 (étape E) de façon à permettre la construction de la distribution des tailles (étape F).

Pour chaque ensemble de conditions opératoires à formulation fixée, un minimum de cinq images ont été prises en ligne pendant le foisonnement. Sur chaque image, on compte de façon aléatoire entre 100 à 400 bulles en fonction du taux de foisonnement. Le diamètre moyen des bulles a été défini comme le diamètre de sauter, il est obtenu à l'aide de l'équation II-5 en utilisant 500 à 2000 bulles en fonction du taux de foisonnement. On a également utilisé l'écart-type de la distribution des tailles de façon à caractériser la largeur des distributions.

Chapitre III

Résultats

Première Partie

Etude hydrodynamique du système Rotor/Stator – Application au foisonnement d'émulsions acides

III - Etude hydrodynamique du système RS et foisonnement d'une émulsion acide

L'objectif de cette partie de notre étude était de compléter le travail déjà réalisé au laboratoire dans le cadre de la thèse de Thakur, R. (2004) sur le foisonneur CF. En effet lors du foisonnement d'une formulation du type fromage (pH=4,6), l'auteur a rencontré des difficultés pour obtenir un produit foisonné ayant le même taux de foisonnement que celui obtenu sur la même émulsion à pH neutre. Nous avons donc décidé d'étudier le foisonnement de ces émulsions et d'examiner la possibilité d'améliorer le foisonnement de ce type de formulation. A cet effet, nous avons choisi quatre paramètres : deux qui influencent directement les propriétés rhéologiques de l'émulsion, à savoir le pH qui modifie le comportement des protéines (notamment au voisinage de leur pI) et la pression d'homogénéisation qui affecte la granulométrie de l'émulsion, et deux paramètres qui concernent plutôt la mise en œuvre de l'opération, à savoir le type d'appareil (RS et CF) et la vitesse d'agitation.

Dans un premier temps nous allons étudier l'influence du pH et la pression d'homogénéisation sur le foisonnement de notre émulsion modèle sur les deux système RS et CF. Les résultats seront analysés en terme de puissance dissipée et en terme du nombre de Weber qui sont susceptibles de constituer des paramètres d'extrapolation pour l'opération de foisonnement. Puis nous comparerons le foisonnement d'une émulsion fromagère avec ceux obtenus sur l'émulsion modèle de type sauce blanche. Ensuite en utilisant une émulsion acide commerciale (fromage frais) nous tenterons de montrer comment et dans quelles conditions l'addition d'agents épaississants pourrait améliorer le foisonnement des émulsions acides.
Cependant avant de présenter ces résultats, nous avons jugé nécessaire de caractériser et de comparer le comportement du système RS en terme de mélange et d'hydrodynamique avec celui du système CF. Ce travail a déjà été effectué pour le système CF par Thakur, R. (2004) dans le cadre de sa thèse et nous l'avons complété pour RS. Les caractéristiques géométriques des différents systèmes étudiés sont résumées dans le tableau III-1. Notons que l'étude du comportement hydrodynamique de l'ESR fera l'objet d'une présentation ultérieure.

III.1 - Caractérisation du système RS en terme de mélange

En se fondant sur les travaux de Kroezen, A. et al. (1988a), la puissance dissipée pendant l'agitation mécanique a été corrélée à la vitesse d'agitation et à la géométrie des équipements par une courbe de puissance qui relie un nombre adimensionnel de Newton **Ne** au nombre de Reynolds **Re** pour un fluide newtonien :

$$\mathbf{Ne} = \frac{P_0}{\rho N^3 D^4 \beta} = \frac{2\pi C}{\rho N^2 D^4 \beta} \quad \text{(III–1)}$$

$$\mathbf{Re} = \frac{\rho N D \alpha}{\mu_0} \quad \text{(III–2)}$$

Où ρ est la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$), N est la vitesse d'agitation, D le diamètre du rotor, C le couple mesuré sur l'axe et α et β sont des paramètres qui dépendent de l'entrefer ainsi que de la longueur, la largeur et du nombre de dents. D'après Kroezen, A. et al. (1987), on a :

$$\beta = \frac{1}{l.d} \frac{(\pi \cdot D - m \cdot d)}{m \cdot r} \quad \text{(III–3)}$$

$$\alpha = e\left(71 + 553 \cdot \frac{e}{\sqrt{D \cdot d}}\right)^{-1} \quad \text{(III–4)}$$

d, e, l, m, r correspondent à des paramètres géométriques qui sont définis dans le Tableau III-1. Pour le foisonneur RS, on a $\alpha = 1{,}27.10^{-5}$ m et $\beta = 1{,}75.10^{-2}$ m.

Tableau III - 1 : Caractéristiques des différents types de foisonneurs.

Types de foisonneurs				
Paramètres	**Echelle laboratoire**		**ESR, échelle pilote**	
	RS	**CF**	**4 pales**	**Raclée**
Raclage parois	non	oui	non	oui
Type de pales	-	droites	droites	droites
Rangées de dents sur RS (*r*) ou éléments sur CF et ESR	7	3 éléments	3 éléments	3 éléments
Nombre de dents par rangée (*m*)	6	-	-	-
Dimensions des dents (RS) ou pales (CF et ESR) (*l*×*d*×*d*)	7,5×4×4 mm	65×33×1 mm	260×56×2,5 mm	260×35×0,4mm
Entrefer axial entre dents ou entre pale et paroi (*e*)	2,5 mm	1 mm	2 mm	0,2 mm
Nombre de pales	-	4	4	2
Diamètre stator	35 mm	35 mm	60 mm	600 mm
Diamètre rotor	15 mm	4 mm	27 mm	40 mm
Diamètre rotor+dents (*D*) ou Diamètre axe + pale	30 mm	33 mm	56 mm	-
Diamètre des pales	-	33 mm	56 mm	-
Longueur totale (*L*)	180 mm	420 mm	600 mm	600 mm
Volume utile (*V*)	70 mL	375 mL	1250 mL	1250 mL

Les fluides newtoniens utilisés pour la caractérisation du foisonneur en l'absence de gaz sont des huiles HV45 diluées (notées H1 à H5) et une solution eau-glycérol. Nous avons également utilisé des fluides complexes non newtoniens, tels que des solutions aqueuses de polymères (carboxyméthylcellulose, guar, polyacrylamide, xanthane) de concentrations variables. Leurs propriétés physiques sont résumées dans le Tableau III-2.

Tableau III - 2 : Propriétés physiques des fluides utilisés.

Fluides	ρ (kg.m^{-3})	μ_0 (Pa.s)	k (Pa.s^n)	n	Gradient de vitesse γ (s^{-1})
H1	1086	6,70 [b]	–	–	1 - 500
H2	1081	1,08 [a]	–	–	1-1000
H3	1075	0,56 [a]	–	–	1-1000
H4	1072	0,28 [a]	–	–	1-1000
H5	1070	0,24 [b]	–	–	1-1000
Glycérol-H_20 (98,5%)	1252	0,88 [b]	–	–	1-800
CMC (2% p/p)	1050	–	56,0 [a]	0,22	1-300
Guar (2% p/p)	1050	–	128 [a]	0,11	1-500
Xanthane (2% p/p)	1070	–	12,6 [a]	0,20	1-900
Xanthane (4% p/p)	1070	–	38,0 [a]	0,17	1-800
ENH7	1000	–	87,0 [a]	0,26	1-100
ENH5	1040	–	181 [a]	0,19	1-100
EH7	1000	–	55,0 [a]	0,38	1-100
EH5	1060	–	91,0 [a]	0,25	1-100

[a] Température 4°C [b] Température 25°C.

Pour les fluides non-newtoniens, l'accent a été mis sur les fluides fortement rhéofluidifiants qui sont susceptibles de représenter le comportement rhéologique des émulsions utilisées dans ce travail. L'émulsion modèle de pH 7 non-homogénéisée ENH7 utilisée pour le foisonnement est composée de 15% de matière grasse, 4% de protéines, 6,5% d'épaississants, 1% de sel. Elle a été préparée selon un mode de préparation similaire à celui décrit par Thakur, R. et al. (2003). Sa composition est proche de celle d'une sauce blanche, mais ses propriétés rhéologiques sont grossièrement similaires à celles des émulsions salées destinées du foisonnement des produits carnés. La taille moyenne des globules gras est de l'ordre de 5 µm. Les protéines jouent ici à la fois le rôle d'agent émulsifiant (caséinates de sodium) et d'agent moussant (protéines du lactosérum). Les autres émulsions ont été obtenues à partir de ENH7, soit par ajout d'acide lactique pour faire varier le pH jusqu'à 4,6 (ENH5), soit en ajoutant une étape d'homogénéisation sous pression au moyen de l'homogénéisateur APV-2000 (Figure II-2) à deux étages de pression (réglés respectivement à 100 bar et 10 bar). Ainsi, on peut préparer deux émulsions homogénéisées, EH7 à pH=6,7 et EH5 à pH 4,6. On notera que 4,6 est le point isoélectrique des caséines ; le changement de pH affecte donc

fortement la microstructure des émulsions et donc aussi leurs propriétés foisonnantes (Thakur, R. et al. 2004).

Afin d'obtenir la courbe de puissance (Ne en fonction Re), les fluides newtoniens (tableau III-2, H1-H5, Glycérol-H_2O, 98,5%) ont fait l'objet des expériences suivantes. Nous avons rempli l'unité rotor-stator (RS) par chacun de ces fluides et nous avons mesuré le couple en fonction de la vitesse d'agitation. Les relations III-1 et III-2 sont alors utilisées pour déterminer les nombres de Newton et de Reynolds. La courbe de puissance obtenue pour les fluides newtoniens présente bien un comportement linéaire en échelle logarithmique avec une pente de -0,99 ± 0,01 (Figure III-1). Elle est en bon accord avec les résultats théoriques de Kroezen, A. et al. (1988a). De même, elle est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Hanselmann, W. et al. (1999).

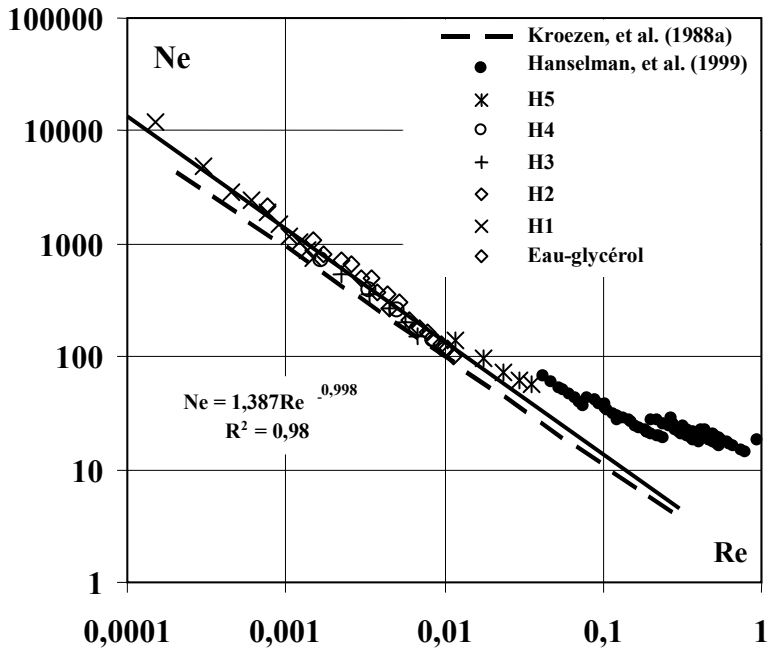


Figure III – 1 : Courbe de puissance d'un foisonneur RS axial à dents pour les fluides newtonien

Pour généraliser la courbe obtenue aux fluides non newtoniens suivant une loi d'Ostwald de Waele (Aït-Kadi, A. et al. 2002 – Thakur, R. et al. 2004b) nous avons utilisé l'analogie de Couette. Elle consiste à déterminer une géométrie de Couette virtuelle avec un cylindre intérieur de rayon r* qui a le même rayon de stator et qui consomme la même quantité d'énergie que le système rotor-stator RS utilisé dans ce travail. La variation du gradient de vitesse en fonction du rayon de l'agitateur pour un système de Couette est donnée par l'équation suivante :

$$\gamma(r,n) = \frac{4\pi N}{n}\left(\frac{r*}{2r}\right)^{2/n}\left[1-\left(\frac{r^*}{r_s}\right)^{2/n}\right]^{-1} \qquad \text{(III-5)}$$

Une relation entre r* et le rayon de stator (r_s) peut être trouvée (éq. III-6) par estimation du gradient de vitesse à l'aide de la relation III-5 et de la puissance consommée pendant l'agitation dans le système RS. Le détail des calculs est reporté en annexe.

$$r* = r_s\left[1+\frac{4\pi N}{n}\left(\frac{k\pi L r_s^2}{2C}\right)^{1/n}\right]^{-n/2} \qquad \text{(III-6)}$$

Dans cette relation, L correspond à la longueur de la zone agitée. En première approximation, on peut montrer que r* dépend peu de *n* ; dans ce cas, r* peut être estimé en tenant compte uniquement des fluides newtoniens avec $k=\mu$ et $n=1$. On rappelle que pour un fluide newtonien, on a C proportionnel à N dans une géométrie de Couette ; r* est donc bien constant (éq.III-6). Il est alors possible de calculer la valeur de r* à l'aide de la mesure du couple pendant l'agitation de fluides newtoniens de viscosités connues. Comme le montre le tableau III–3 la valeur de r* est relativement constante et proche de 0,0153 m.

Tableau III – 3 : Valeurs expérimentales du rayon équivalent (r*) de la géométrie de Couette virtuelle (Eq.III-6) pour le système RS.

Fluide	**ρ (kg.m^{-3})**	**μ (Pa.s)**	**Couple (N.m)**	**r*(m)**
Glycérol (98,5%)	1252	0,88	0,01 - 0,127	0,0151
HV45	1074	3,5	0,08 - 0,559	0,0154

Dans la géométrie virtuelle, on peut montrer qu'il existe une coordonnée radiale unique, r_0, telle que le gradient de vitesse soit très peu sensible à l'indice d'écoulement quelle que soit la vitesse d'agitation.

Le paramètre r_0 a été obtenu par optimisation. Dans notre système, comme le montre la figure III-2, la valeur de r_0 est égale à 0,01625 m. En introduisant la valeur de r_0 dans l'équation III-5, nous avons calculé la variation de γ (r_0 , n) pour différentes valeurs de n en les comparant avec le gradient de vitesse calculé dans les même conditions, mais en prenant $n=1$, c'est-à-dire pour un fluide newtonien. La figure III-3, montre qu'à ce rayon, la valeur de γ ne dépend presque pas de *n*.

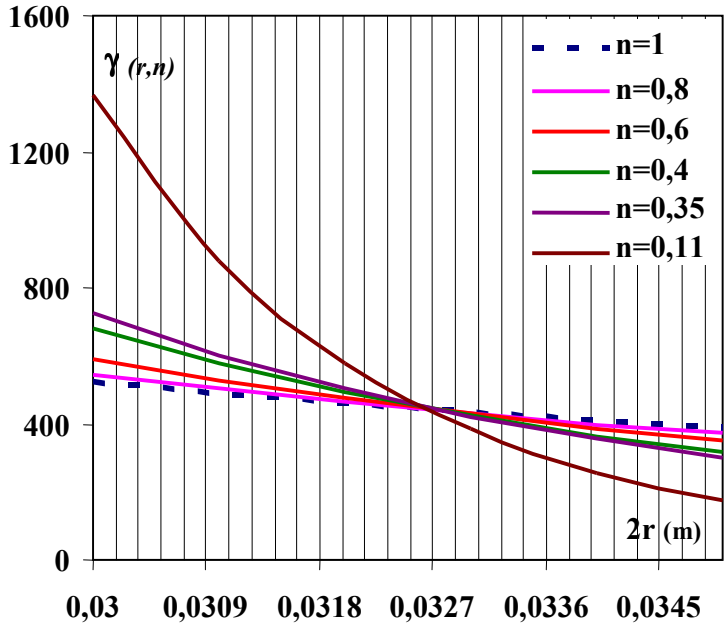


Figure III - 2 : Evolution radiale du gradient de vitesse dans une géométrie de Couette pour un système RS pour différents indices d'écoulement *n* (N=500 tpm).

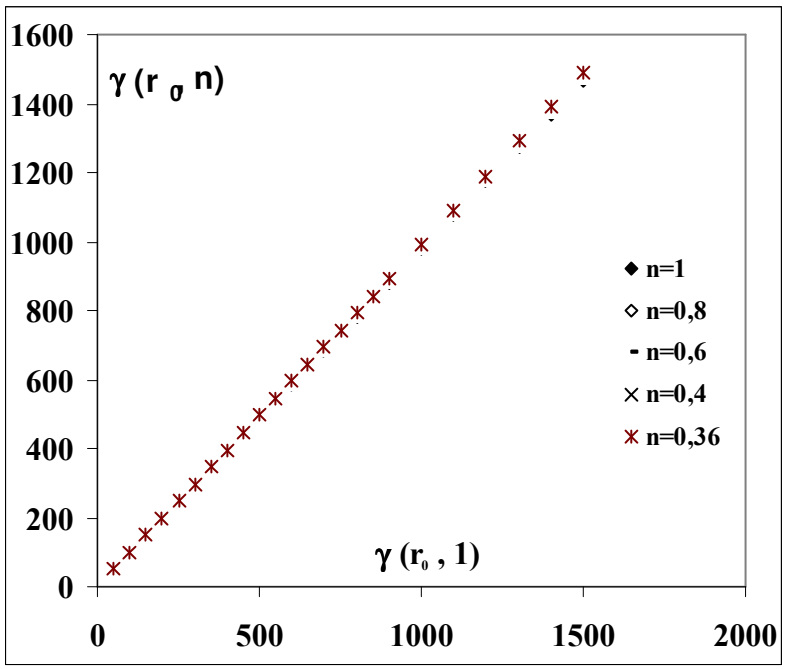


Figure III - 3 : Comparaison entre $\gamma(r_0, n)$ et $\gamma(r_0, 1)$.

Autrement dit on peut écrire :

$$\gamma(r_0, n) \approx \gamma(r_0, 1) = \gamma(r_0) = 4\pi\left(\frac{r^*}{2r_0}\right)^2\left[1-\left(\frac{r^*}{r_s}\right)^2\right]^{-1} N = K_s N \qquad \text{(III–7)}$$

$$K_S = 4\pi\left(\frac{r^*}{2r_0}\right)^2\left[1-\left(\frac{r^*}{r_s}\right)^2\right]^{-1} \qquad \text{(III–8)}$$

En utilisant les valeurs de r* et r_0, il est alors possible d'accéder à une relation permettant de prédire le gradient de vitesse obtenue avec des fluides non-newtoniens suivant une loi puissance. Ensuite on peut estimer la viscosité apparente moyenne du fluide sous agitation dans système RS à l'aide de la relation suivante :

$$\mu(\gamma) = \frac{C}{2\pi r_0^2 L\ K_s N} \qquad \text{(III-9)}$$

Où C représente le couple et L la longueur de la zone munie de dents. Pour le système RS, selon l'équation III-8, nous avons trouvé K_S=51±1. Ce résultat a été validé en utilisant une base de données expérimentale combinant des fluides newtoniens (huiles HV45 à différent taux de dilution) et des fluides rhéofluidifiants (solutions de xanthane, guar, polyacrylamide…) en fonction d´un nombre de Reynolds généralisé :

$$\mathrm{Re_g} = \frac{\rho N^{2-n} D\alpha}{kK_S^{n-1}} \qquad \text{(III-10)}$$

Dans l'équation III-10, α est donné par la relation III-4. La Figure III–4 montre qu'il existe donc pour les systèmes RS une courbe de puissance généralisée valable même pour les fluides fortement rhéofluidifiants. Elle fait apparaître une zone laminaire de pente proche de -1 lorsque $\mathbf{Re}_g$<5,10^{-2} suivie d'une région de transition. Elle confirme également le bon accord

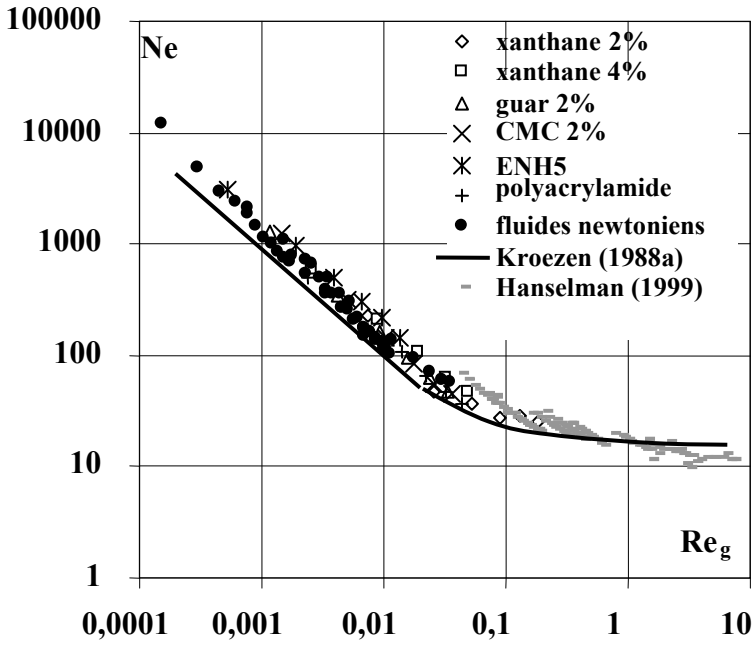


Figure III – 4 : Courbe de puissance du système RS axial à dents généralisée aux fluides non-newtonien

entre les résultats obtenus pour les fluides complexes au cours de ce travail et les données de Kroezen, A. et al. (1988a) fondées uniquement sur des fluides newtoniens, notamment pour prédire la transition de régime laminaire-turbulent. En revanche, la concordance est un peu moins bonne avec les résultats d'Hanselmann, W. et al. (1999) au début de la zone de transition.

III.1.1 - Comparaison entre les deux systèmes RS et CF en terme de mélange

La courbe généralisée du nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds obtenue par Thakur, R. (2004) a été reproduite sur la figure III-5.

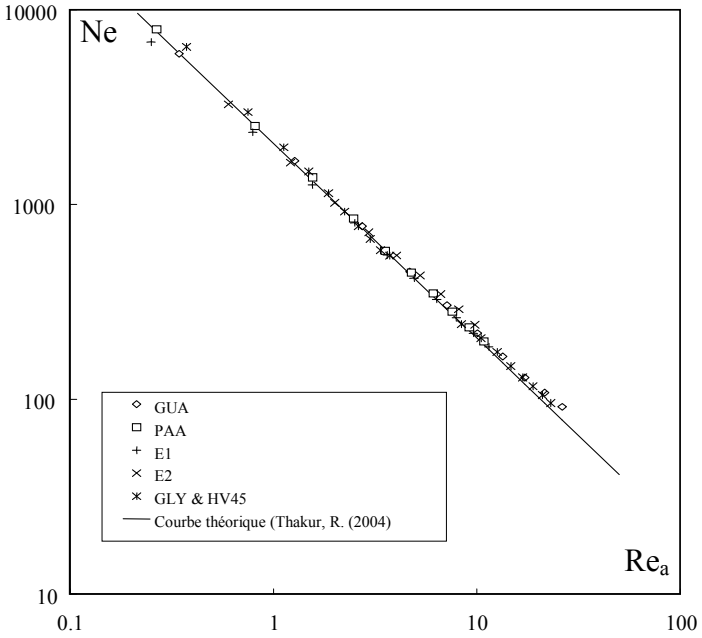


Figure III – 5 : Courbe de puissance du système CF généralisée aux fluides non-newtoniens (Thakur, R. 2004).

Notons que pour le système CF le nombre de Re_a a été défini comme $\rho N^{2-n} D^2/(kK_S^{n-1})$ dans lequel D correspond au diamètre de l'agitateur. La comparaison entre cette courbe et celle obtenue pour le système RS (figure III-4) montre que quel que soit le fluide, newtonien ou non-newtonien, le régime d'écoulement reste laminaire pour CF dans le domaine de la vitesse d'agitation utilisé (200 à 1200 tpm), alors que pour le système RS le régime évolue de laminaire vers un régime de transition dans le même domaine de vitesse d'agitation. Ce changement, comme on le verra plus loin, peut affecter la conduite de l'opération de foisonnement. Notons que α (eq. III-4) qui représente la dimension caractéristique des dents, a une valeur plus faible que D (pour le système CF), ce qui explique la différence entre les ordres de grandeur du nombre de Reynolds pour CF et RS.

III.2 - Caractérisation du système RS en terme d'hydrodynamique

Afin d'étudier le comportement en écoulement du système RS, nous avons réalisé des expériences de DTS à partir des méthodes décrites dans le chapitre Matériels et Méthodes. L'objectif est d'étudier l'aspect hydrodynamique, ou plus exactement d'estimer l'influence de la vitesse d'agitation et des débits sur le comportement du fluide en écoulement, notamment sur les phénomènes de dispersion, ainsi que l'effet de la transition du régime d'écoulement laminaire vers le turbulent sur la DTS dans le système RS. A cet effet, deux types de fluides, newtonien (huile HV45 diluée à 50%, viscosité 0,37 Pa.s) et non-newtonien (solution xanthane 2% massique avec un indice d'écoulement n=0,20) de comportement rhéologique proche de celui de l'émulsion modèle ont été utilisés, comme cela a été montré par Thakur et al. (2003a). La DTS a été mesurée en utilisant une injection–échelon d'une solution de sel à l'entrée et un suivi de la conductivité à la sortie moyennant les courbes d'étalonnages suivantes :

Pour HV45 (50%) $C(t) = 1{,}53 \times E\text{-}0{,}109$ (g/L) $0<C_{NaCl}<1$ g/L (III-11)

Pour le xanthane (2%)C (t) = 0,600 ×E-0,686 (g/L) $0<C_{NaCl}<1$ g/L (III-12)

L'influence de la vitesse d'agitation a été étudiée entre 200 à 1200 tpm. Les figures (III-6a et b) représentent l'influence de la vitesse d'agitation sur la DTS lors de l'écoulement d'un fluide newtonien (a) et non newtonien (b) dans le système RS. On observe une augmentation de la dispersion avec la vitesse, cet effet s'atténuant en augmentant la vitesse d'agitation.

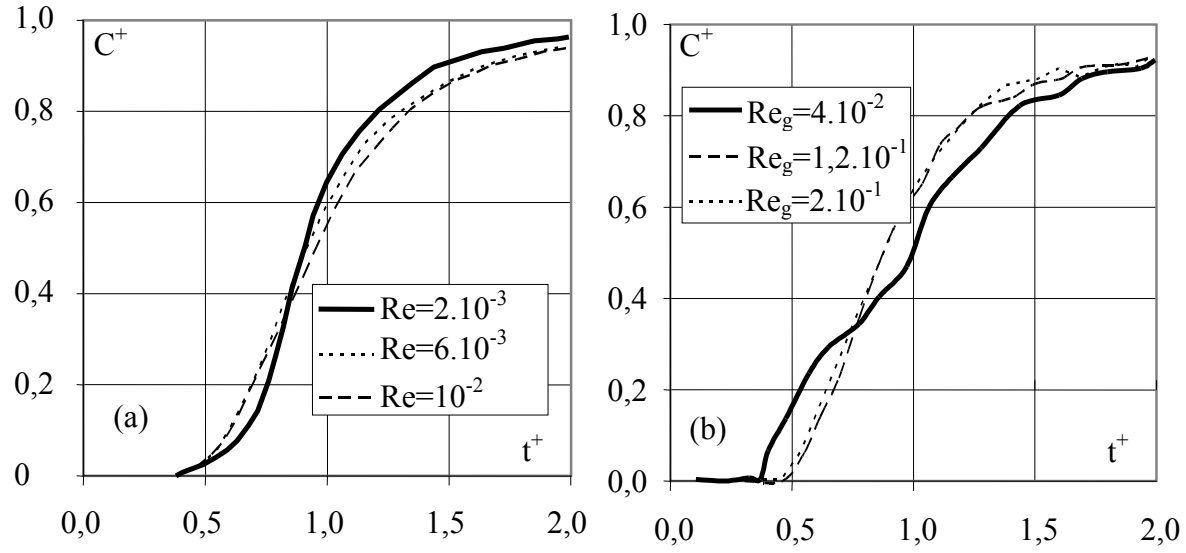


Figure III - 6 : Courbes de réponses en concentrations normalisées (C^+) à une injection-échelon en fonction du temps normalisé (t^+): (**a**) pour un fluide newtonien (2.10^{-3}<**Re**<2.10^2) ; (**b**) pour un fluide rhéofluidifiant suivant une loi d'Ostwald de Weale (4.10^{-2}<$\mathbf{Re}_g$<2.10^{-1}).

Ainsi, sur la figure III-6a, on constate que la dispersion axiale augmente progressivement avec Re entre 2.10^{-3} et 6.10^{-3} ; cependant cette progression reste faible pour les vitesses d'agitation de 600 (Re ≈ 6.10^{-3}) à 1000 tpm (Re ≈ 10^{-2}). En revanche, pour le fluide non-newtonien, on constate une différence importante de comportement aux faibles vitesses d'agitation (200 tpm, $Re_g = 4.10^{-2}$) par rapport aux fluides newtoniens. Les essais ont clairement fait apparaître une diminution nette de la dispersion lorsque Re_g dépasse 4.10^{-2} (Figure III-6b). Cette différence est vraisemblablement liée à la transition de régime. Il est probable que la sortie précoce du traceur et la traînée plus importante soient non seulement dues au régime d'écoulement laminaire, mais également à la présence d'un volume mort correspondant à une zone mal agitée (celle dans laquelle l'axe du système RS n'est pas pourvu de dents). Celle-ci représente environ 50% du volume total du foisonneur, elle est mal mélangée car un fluide non-newtonien peut avoir des viscosités locales très élevées. L'effet de ce volume mort est fortement atténué dès que la vitesse d'agitation dépasse 400 tpm. En revanche, l'influence du débit est beaucoup plus faible sur la dispersion. Une augmentation du débit réduit cependant légèrement la dispersion, comme cela est illustré sur la figure III-7.

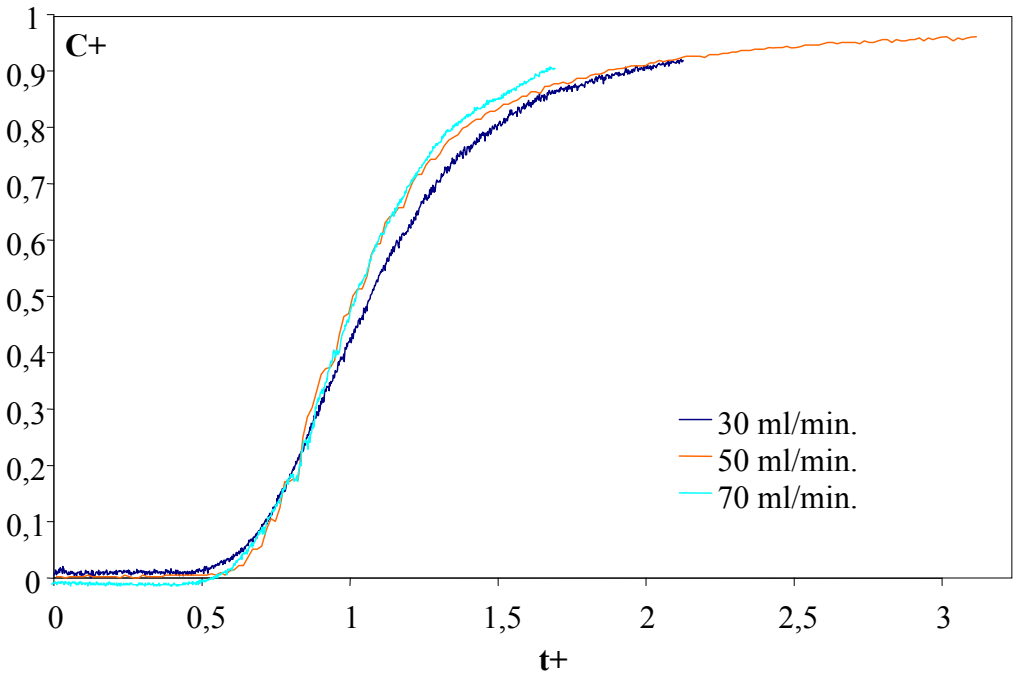


Figure III - 7 : Influence du débit sur l'évolution de la concentration normalisée, C^+, du traceur en fonction du temps normalisé, t^+ suite à une injection-échelon (système RS, solution de xanthane 2% - N = 400 tpm).

Les résultats de DTS confirment la transition du régime observé sur la courbe de puissance (figure III-4). En effet tant que le Reynolds reste inférieur à $1,2.10^{-2}$, le régime est

bien laminaire alors que au-delà, on se trouve plutôt dans la zone de transition. Notons que ces résultats ne sont pratiquement pas affectés par les changements de débits dans la gamme étudiée, ce qui confirme que la puissance transmise par l'écoulement axial est négligeable devant celle fournie par l'agitation (figure III-7).

III.2.1 - Comparaison entre les deux systèmes RS et CF en terme d'hydrodynamique

Les résultats de DTS obtenus par Thakur, R. (2004a, b) sur le système CF dans les mêmes domaines du débit et de vitesse d'agitation sont reportés sur la figure III-8.

Ils montrent que comme pour le cas du système RS, l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la dispersion. Une étude complémentaire sur la vitesse d'agitation pour le système CF a montré que l'écoulement dispersif dû à l'agitation devient quasiment en un écoulement laminaire axial en conduite annulaire seulement lorsque la vitesse d'agitation est inférieure à 25 tpm (Thakur, R. et al. 2003a).

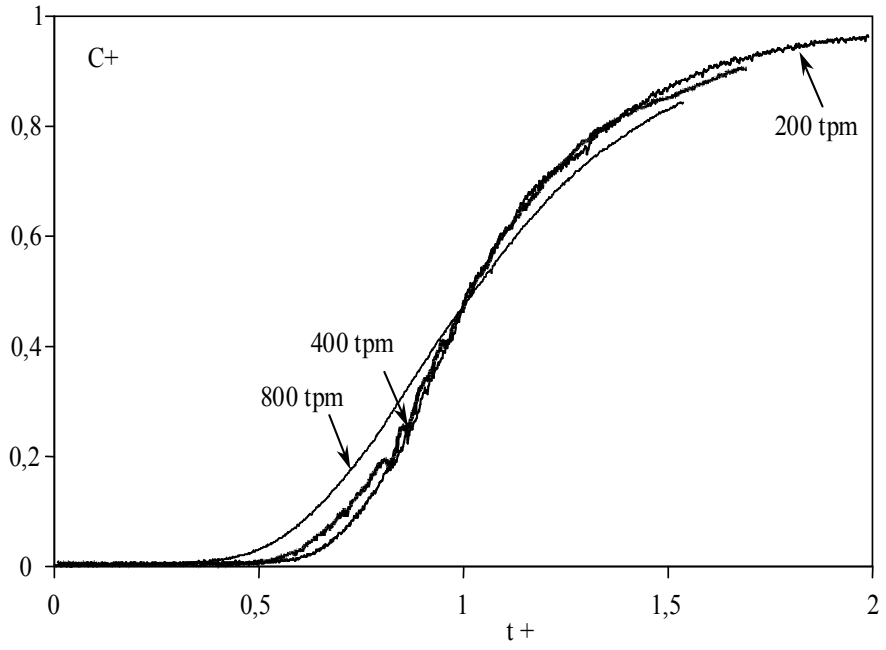


Figure III – 8 : Influence de la vitesse sur la l'évolution de la concentration normalisée (C^+) en fonction du temps normalisé (t^+) suite à une injection–échelon d'un traceur (Système CF, solution xanthane 2%, débit 30 ml/min).

Enfin, notons que quelle que soit la vitesse d'agitation ou la nature du fluide (newtonien ou non newtonien), l'écoulement dans le système CF reste en régime laminaire tant que $Re_a<30$ (Thakur, R. et al. 2004a). D'après nos résultats, à forte vitesse d'agitation, les deux systèmes RS et CF ont des performances similaires en terme de mélange. Comme le montre la comparaison entre les figures III-6b et III-8, il semble que le système CF soit moins sensible au caractère rhéofluidifiant des fluides, notamment à faible vitesse d'agitation, que le système RS. La géométrie de CF évite notamment la présence de zones mortes qui apparaissent dans

le système RS probablement en amont de la partie agitée par les dents. Sur la base de ces résultats, il semble que le foisonnement dans le système RS nécessite donc une vitesse d'agitation plutôt élevée. Quant au débit de la phase continue, la dispersion se montre peu sensible à ce paramètre quel que soit le système (CF ou RS) et la vitesse d'agitation. Notons enfin que pour le système RS, l'augmentation de la vitesse d'agitation peut entraîner assez rapidement un changement de régime d'écoulement de type laminaire vers une région de transition. Ce changement est susceptible de modifier fortement l'aptitude au foisonnement de la phase continue comme l'ont montré Kroezen, A. et al. (1987).

III – 3 : Etude du foisonnement de l'émulsion acide : Influence du pH et de la pression d'homogénéisation

Cette étude a été réalisée sur l'émulsion modèle (sauce blanche) à deux pH différents (4,6 et 6,7). Les émulsions sont préparées soit sans homogénéisation (voir page 122), soit en homogénéisant l'émulsion à 100 bars, soit au total quatre préparations. Les propriétés rhéologiques, la tension de surface et la distribution de taille des globules gras sont reportées dans le tableau III-4. Pour déterminer si ces paramètres seuls ou combinés ont un effet significatif sur les différentes propriétés de l'émulsion, nous avons effectué une analyse de variance (ANOVA) associé à un test de Fisher à l'aide d'un logiciel commercial d'analyse statistique Statgraphics 5.0.

Tableau III - 4 : Caractères physiques, rhéologiques et granulométrie de l'émulsion modèle.

pH	P(bar)	ρ (kg/L)	k Pa.s^n	n	G' (Pa)	tan(δ)	$d_{3,2}$ (µm)	Span	σ(mN/m)
6,7	-	0,99 ±0,02	87 ± 3	0,27±0,02	250±10	0,26	9,9 ± 1,0	3,8±0,7	44±2
6,7	100	1,00 ± 0,02	55 ± 4	0,38±0,02	127±10	0,49	3,6 ± 0,5	5,5±0,5	46±3
4,6	-	1,04 ± 0,02	179±5	0,20±0,02	546 ± 5	0,20	11,2±1,0	6,2±0,7	49±3
4,6	100	1,06 ± 0,02	204±4	0,19±0,02	560 ± 5	0,20	4,7 ± 0,7	6,2±0,5	52±3

P : pression homogénéisation ; σ : tension de surface mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy.

L'examen des résultats du tableau III-4 montre que quel que soit le pH, l'émulsion modèle présente un comportement rhéofluidifiant pour un gradient de vitesse compris dans l'intervalle 10^{-2} et 10 s^{-1}. L'analyse statistique des résultats montre que l'indice de consistance, *k*, diminue et que l'indice d'écoulement, *n*, augmente significativement quand le pH passe de 4,6 à 6,7 ($p<0,05$). De façon similaire, G' diminue d'un facteur d'au moins deux et tan (δ) augmente de 0,20 à 0,26 et même 0,49 lorsque le pH passe de 4,6 à 6,7. Le changement de comportement des protéines, particulièrement celui des caséinates de sodium dont le pI se trouve à pH 4,6 pourrait expliquer ces variations. En effet la précipitation des protéines à ce pH augmente le caractère solide de l'émulsion (c'est-à-dire diminution de tan δ)

et donc sa viscosité apparente au cours du foisonnement (figure III-9). Pour ce qui concerne l'effet de l'homogénéisation sous pression, comme cela était attendu sous l'effet de ce paramètre la taille moyenne des globules gras diminue, mais pas le span, contrairement à ce qui était attendu. Cette opération modifie également la rhéologie de l'émulsion, mais surtout à pH 6,7, comme le montrent les courbes d'écoulement reportées sur la figure III-9.

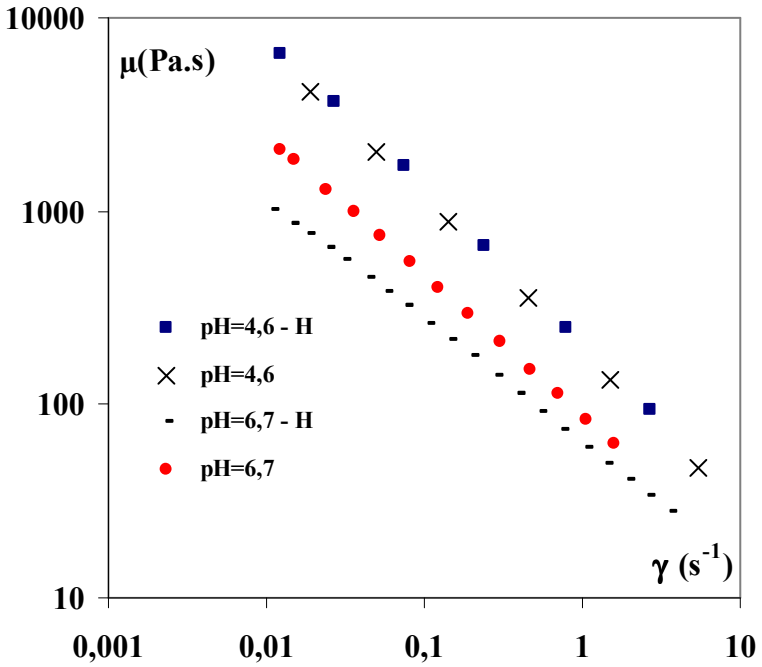


Figure III - 9 : Courbes d'écoulement des différents types d'émulsions modèles (H=homogénéisé).

L'examen des résultats montre qu'à pH=4,6, l'homogénéisation hautes pressions (100 bars) n'a aucun effet significatif sur la rhéologie du mélange ($p>0,05$), par contre à pH 6,7, elle conduit à une légère diminution de la viscosité. Notons enfin que pour la formulation étudiée, la viscosité de l'émulsion est due principalement à la présence de l'amidon (6%) sur lequel l'homogénéisation à 100 bars n'a pas d'effet (Floury, J. et al. 2002). Ce comportement est renforcé à pH 4,6 par les protéines au pI qui masquent totalement l'effet de l'homogénéisation hautes pressions sur les gouttelettes, alors que celui-ci est observable, mais faible à pH 6,7. Les mesures des propriétés viscoélastique à faible déformation et à une fréquence de 1 Hz ont montré que G′ et G" présentent une zone de viscoélasticité linéaire relativement large (jusqu'une déformation de 10%) due à la présence d'un fort pourcentage d'amidon dans la formulation. Ces propriétés restent indépendantes du pH. Le module G′ est au moins 2 à 3 fois supérieur au module G", ce qui correspond à une tangente de perte tan (δ) inférieure à 0,4. Par ailleurs, le spectre mécanique (variation de G' en fonction de la fréquence pour une faible déformation (1%)) montre que le module d'élasticité augmente en fonction de la fréquence

selon une loi puissance qui est caractéristique d'un gel physique de polymère (Gunasekaran, S. et al, 2000). En ce qui concerne la tension de surface, la diminution du pH de 6,7 à 4,6 entraîne une augmentation attendue de ce paramètre car σ est sensible au pH au voisinage du pI des protéines ; par contre, l'homogénéisation hautes pressions ne semble pas affecter sa valeur (tableau III-4). Notons que les valeurs indiquées dans le tableau sont celles correspondant à la tension de surface à l'équilibre. Ce résultat est surprenant car on s'attendait à une augmentation de la tension de surface sous l'effet du pH et de la pression d'homogénéisation, ce qui d'après le test statistique sur les valeurs de σ, est loin d'être le cas car p>0,05 (tableau III-4). En effet, la précipitation des protéines sous l'effet du pH et l'augmentation du nombres des globules gras sous l'effet de la pression d'homogénéisation entraînent tous deux une diminution de la concentration des protéines au sein de la phase continue qui devrait logiquement entraîner une augmentation de la tension de surface. On pourrait expliquer l'effet faible du pH et de la pression d'homogénéisation sur σ par la présence d'un large excès de protéines dans l'émulsion (4% de protéines pour seulement 15% de matières grasses laitière) : or, 50% de ces protéines sont des protéines du lactosérum qui contrairement aux caséines sont peu sensibles au changement de pH effectué dans le cadre de ce travail.

III.3.1 - Analyse des résultats du foisonnement de la formulation modèle

Nous avons réalisé 24 expériences sur les deux appareils RS et CF. Les conditions de ces expériences sont données dans le tableau III-5. Les résultats de ces expériences en terme d'efficacité définie par équation.II-11 (rapport de la fraction volumique du gaz dans le produit foisonné par rapport à la fraction volumique maximum) lorsque tout le gaz était incorporé dans la phase continue sont donnés dans le tableau III-6.

L'examen des résultats montre que le taux de foisonnement maximal (100 %) a toujours été atteint dans les deux appareils, lorsque le pH de la formulation était égal à 6,7 (expériences 7 à 12 et 19 à 24). Au contraire, lorsque le pH était 4,6, le taux de foisonnement atteint seulement 100% pour les expériences 5 et 6 réalisées sur le système CF, et sur les formulations homogénéisées sous pression 100 bars. Ce résultat confirme que lorsque la formulation contient des protéines laitières, des pH proches du pI des protéines sont défavorables au foisonnement en continu. Par ailleurs, les résultats de ce tableau montrent également que le système CF est plus efficace que le système RS pour le foisonnement, surtout pour le pH 4,6 bien que cet effet reste faible statistiquement ($p \approx 0,08$). De plus, l'effet de la vitesse d'agitation reste négligeable dans le domaine du 400-1200 tpm. Enfin,

l'homogénéisation hautes pressions de la formulation a un effet positif puisqu'elle conduit systématiquement à une augmentation de l'efficacité du foisonnement par rapport à une formulation non homogénéisée et ceci indépendamment du type de foisonneur (RS ou CF).

Tableau III - 5 : Conditions opératoires appliquées lors du foisonnement de la formulation modèle.

Expérience	Foisonneur	P* (bar)	pH	N (tpm)
1	CF	-	4,6	400
2		-		800
3		-		1200
4		100		400
5		100		800
6		100		1200
7	CF	-	6,7	400
8		-		800
9		-		1200
10		100		400
11		100		800
12		100		1200
13	RS	-	4,6	400
14		-		800
15		-		1200
16		100		400
17		100		800
18		100		1200
19	RS	-	6,7	400
20		-		800
21		-		1200
22		100		400
23		100		800
24		100		1200

* pression homogénéisation

Tableau III - 6 : Efficacité du foisonnement sur l'émulsion modèle pour 24 expériences

expérience *Eff* (%)	1 82±2	2 61±1	3 47±3	4 92±2	5 100	6 100	7 100	8 100	9 100	10 100	11 100	12 100
	13 68±2	14 46±3	15 30±4	16 73±2	17 79±2	18 73±2	19 100	20 100	21 100	22 100	23 100	24 100

On notera que compte tenu de la présence en large excès des protéines, ce résultat ne peut pas être attribué à la disponibilité des protéines, mais plutôt à une amélioration de la stabilisation

par les globules gras. En effet, les globules gras s'adsorbent à l'interface gaz/liquide par l'intermédiaire de leur couche protéique créant ainsi une forte liaison entre la phase continue et les bulles de gaz qui conduit à une meilleure stabilité du produit. L'homogénéisation par son action sur la taille des globules gras semble augmenter cet effet de stabilisation.(Fig. III-10)

En conclusion, nos résultats montrent que l'efficacité du foisonnement semble être très dépendante du pH ($p<0,001$), et qu'elle présente une forte dépendance à l'homogénéisation ($p<0,01$) alors que les effets de la vitesse d'agitation et du type d'appareil (RS ou CF) jouent plutôt un rôle secondaire pour la conduite de cette opération dans le cas de la formulation modèle.

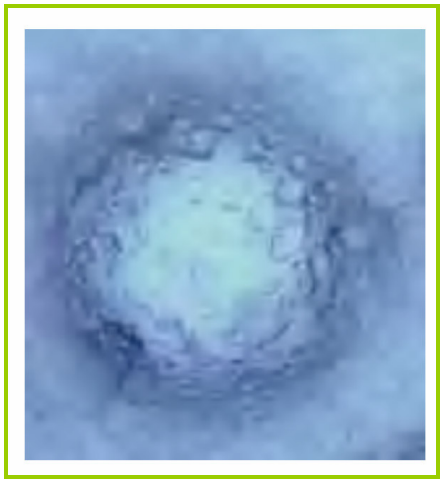


Figure III - 10 : Image montrant l'adsorption des globules gras sur la surface d'une bulle d'air (émulsion modèle, agrandissement ×40).

III.3.2 - Analyse des performances des deux systèmes de foisonnement en terme de puissance dissipée

Lors de l'opération du foisonnement de la formulation modèle à différents pH, nous avons mesuré l'énergie fournie par l'agitateur par la relation suivante :

$$P \text{ expérimentale} = 2\pi NC \qquad \text{(III-13)}$$

Selon la méthode décrite dans le paragraphe III.1, les résultats sont présentés sur les figures III-11 et III-12 en terme de la puissance dissipée par unité du volume du foisonneur en fonction de la vitesse d'agitation. L'examen de ces figures (III-11 et 12) montre que, sauf dans le cas de la formulation à pH 4,6 non homogénéisée où les deux systèmes de foisonnement ont la même performance pour disperser le gaz, dans les autres cas la colonne de foisonnement a nécessité moins d'énergie que le système RS. A pH 4,6 pour la formulation homogénéisée le taux de foisonnement est bien plus faible pour RS que pour CF. Or, il est connu que la puissance dissipée augmente avec le taux de foisonnement (Thakur, R. 2004).

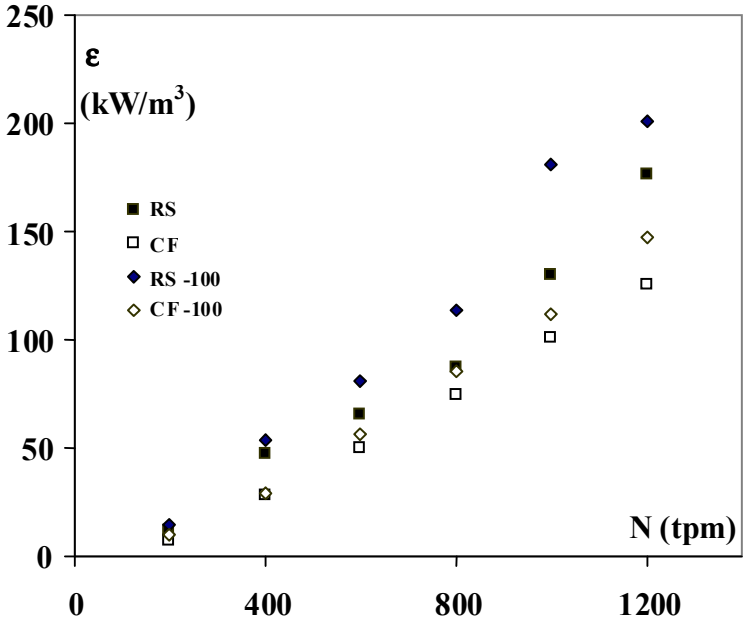


Figure III - 11 : Puissance dissipée par unité du volume en fonction de la vitesse d'agitation et de la pression d'homogénéisation (0 et 100 bars) pour la formulation à pH 6,7.

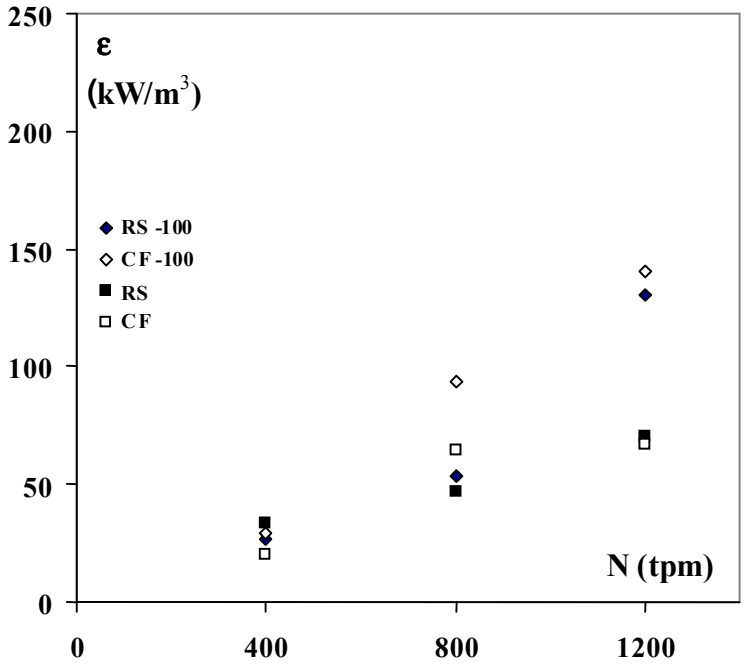


Figure III - 12 : Puissance dissipée par unité du volume en fonction de la vitesse d'agitation et de la pression d'homogénéisation (0 et 100 bars) pour la formulation à pH 4,6.

En conclusion, on peut considérer que la puissance dissipée par unité de volume (**ε**) est toujours plus élevée dans le système RS à taux de foisonnement constant.

Par ailleurs, nous avons reproduit la variation du nombre de Newton Ne en fonction du nombre de Reynolds (Re_a pour CF et Re_g pour RS) sur la figure III-13 en coordonnés logarithmique. On constate que la droite obtenue a une pente proche de -1, ce qui confirme que quel que soit le nombre de Reynolds, la dispersion du gaz pour cette formulation s'opère en régime laminaire et ceci pour les deux types de foisonneur CF ou RS.

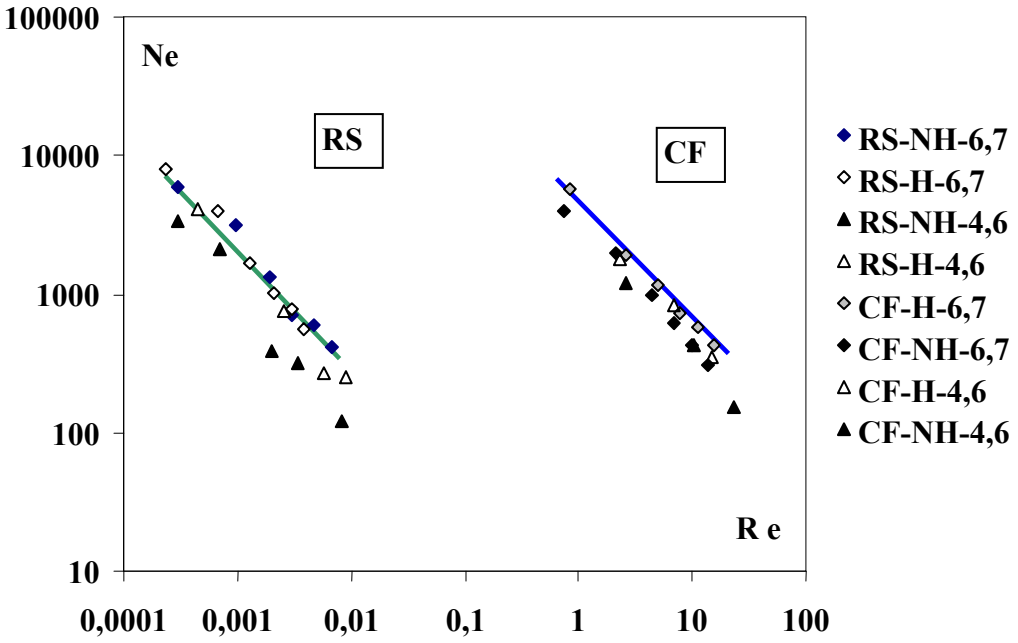


Figure III – 13 : Variation du nombre de Newton (Ne) en fonction du nombre de Reynolds (Re_g et Re_a) pour le système RS et le système CF.

III.3.3 - Analyse des résultats à l'aide du nombre de Weber

Les travaux réalisés au laboratoire ont montré que pour une formulation donnée, le nombre de Weber (We) reste à peu près indépendant des conditions opératoires (Thakur, R. 2004). Nous avons calculé ce nombre dans le cas des expériences réalisées sur les émulsions modèles préparées dans différentes conditions de pH et de pression d'homogénéisation. Pour le calcul de ce nombre nous avons besoin de quatre paramètres : le gradient de vitesse (γ) la viscosité apparente moyenne (μ_a) et le diamètre moyen des bulles de gaz ($d_{3.2}$) et la tension de surface (σ). Le nombre de Weber en régime laminaire est alors donné par la relation suivante :

$$W_e = \frac{\mu \gamma d}{\sigma} \qquad \text{(III-14)}$$

Pour calculer le gradient de vitesse (γ) nous avons utilisé la relation III-7 en prenant Ks = 51±1. Les viscosités apparentes moyennes ont été calculées par la mesure de couple à l'aide de la relation (III-9). Ces valeurs ainsi que celles de $d_{3,2}$ sont données dans le tableau III-7.

Tableau III – 7 : Variation de la viscosité et de la taille des bulles en fonction de la vitesse d´agitation pour l'émulsion modèle dans le système RS.

Emulsions	ENH (1)		EH (2)		ENH		EH	
	pH = 6,7				pH = 4,6			
N(tpm)	μ_a (Pa.s)	$d_{3,2}$ (µm)	μ_a (Pa.s)	$d_{3,2}$ (µm)	μ_a (Pa.s)	$d_{3,2}$ (µm)	μ_a (Pa.s)	$d_{3,2}$ (µm)
400	2,97	57	3,2	58	1,91	52	1,69	67
600	1,91	54	2,27	51	0,99	53	1,27	63
800	1,43	52	1,79	51	0,74	54	0,84	64
1000	1,31	51	1,83	45	0,59	58	0,72	58
1200	1,23	50	1,41	47	0,46	70	0,77	53

1 : Emulsion non homogénéisée 2 : Emulsion homogénéisée

La valeur de la tension de surface obtenue expérimentalement varie très peu selon les émulsions. Notons que les expériences ont montré que l'établissement de l'équilibre pour la tension de surface est très lent (près de une heure pour atteindre l'équilibre). Pour tenir compte de cette dynamique, nous avons utilisé la valeur mesurée à la moitié du temps de séjour dans le foisonneur RS pendant le foisonnement et non la valeur d'équilibre. La figure III-14 donne la variation de ce nombre pour différentes émulsions (différents pH, homogénéisée ou non homogénéisée) foisonnées en fonction de la vitesse d'agitation. Ces résultats montrent d'abord que l'hypothèse du nombre de Weber constant est plausible puisque sa valeur pour un pH donné, reste indépendante de la vitesse d'agitation et du taux de foisonnement (Figure III-15), même si les valeurs de *n* et *k* sont affectées par la pression d'homogénéisation. Par contre, sa valeur change quand le pH est modifié. On peut donc penser que la modification des grandeurs macroscopiques telles que les paramètres rhéologiques moyens ne sont pas les seuls responsables de la variation du Weber. En fait, le changement de pH modifie les interactions au niveau des interfaces entre la phase aqueuse et la phase dispersée, mais ces modifications sont difficiles à quantifier avec les techniques (tensiométrie) dont nous disposons dans le cadre de notre travail.

III.3.4 - Comparaison entre le foisonnement de la formulation modèle et d'une émulsion laitière (type fromage à pH 4,6)

Le foisonnement d'une émulsion laitière à pH 4,6 a fait l'objet d'une série d'expériences au laboratoire sur la colonne de foisonnement (CF). La composition ainsi que la procédure de la préparation de cette émulsion ont été décrites précédemment dans le chapitre II.

Cette formulation a fait l'objet d'expériences de foisonnement en continu dans les conditions suivantes :

- Deux niveaux de pressions d'homogénéisation 0 et 100 bars.
- Deux niveaux de taux de matière sèch,e 32% et 39% massique, en fonction de la matière grasse ajoutée lors de la standardisation du lait (voir Matériels et Méthodes).

L'effet des paramètres opératoires a été étudié par l′intermédiaire de la vitesse d'agitation entre 250 à 1500 tpm. Le tableau III-8 résume les conditions dans lesquelles sont réalisées les expériences sur cette émulsion.

Tableau III - 8 : Conditions opératoires appliquées pour le foisonnement du fromage

expérience	P (bar) (1)	M. S. (%) (2)	N (tpm)
1	100	32,0	250
2			500
3			750
4			1000
5			1250
6			1500
7	-	32,0	250
8			500
9			750
10			1000
11			1250
12			1500
13	100	38,4	250
14			500
15			750
16			1000
17			1250
18			1500
19	-	38,4	250
20			500
21			750
22			1000
23			1250
24			1500

1) Pression homogénéisations 2) Matière sèche

Notre objectif était de vérifier si le foisonnement peut être amélioré à pH 4,6 en jouant sur la quantité de matière grasse et sur l'homogénéisation hautes pressions. Dans un premier temps

nous allons analyser le comportement rhéologique de cette formulation par rapport à celui de la formulation modèle. Rappelons que cette dernière avait un comportement rhéofluifiant (figure III-9), sans contrainte de seuil et avec une viscoélasticité linéaire dans un large domaine de déformation (jusqu'à 10%). Par contre, l'étude rhéologique de l'émulsion à base du fromage a montré un comportement thixotrope (tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps quand on lui applique une contrainte) avec une contrainte seuil qui augmente avec le taux de matière sèche et la pression d'homogénéisation. Toutefois, on parlera plutôt de thixotropie partielle ou irréversible car le produit ne retrouve pas sa viscosité initiale après arrêt de la contrainte. Le spectre mécanique a montré un comportement de gel physique faible avec un domaine de viscoélasticité linéaire limité à 1% de déformation. Le module d'élasticité (G') et la tangente de perte – tan (δ) – de cette émulsion augmentent avec le taux de matière sèche et la pression d'homogénéisation (Tableau III-9) et restent dans les intervalles 24.10^3 et 58.10^3 (Pa) pour G' et 0,23 à 0,30 pour tan (δ).

Tableau III - 9 : Compositions et propriétés rhéologiques des émulsions laitières (type fromage)

pH	**P(bars)**	**M.S,(%)**	**M.G, (%)**	**Protéine(%)**	**ρ_e (kg/l)**	**τ_0** (Pa)	**G'(10^3Pa)**	**tan (δ)**
4,55	100	32,0 ± 0,2	19,1 ±0,1	6,4 ± 0,2	1,02 ±0,02	280 ±10	24 ± 1	0,23
4,53	0	32,0 ± 0,2	19,1 ±0,1	6,4 ± 0,2	1,01 ± 0,02	140 ± 5	1,2 ±0,2	0,24
4,55	100	38,4 ± 0,2	28,0 ±0,2	8,1 ± 0,2	1,01 ± 0,03	540 ±15	58 ± 1	0,26
4,53	0	38,4 ± 0,2	28,0 ±0,2	8,1 ± 0,2	0,99 ± 0,03	320 ±10	3,6 ±0,1	0,25

P : pression d'homogénéisation M. S.: matière sèche M.G. : matière grasse

Ces propriétés se traduisent par une plus grande fermeté de cette émulsion par rapport à l'émulsion modèle à pH similaire. Enfin, comme le montre la figure (III-16), le module d'élasticité en fonction de la déformation d'une même préparation diminue fortement immédiatement après un traitement mécanique et augmente en fonction de la durée de conservation. Cette émulsion se comporte donc comme un gel de particule dont la structure est partiellement détruite sous l'effet de contraintes mécanique, ce qui explique sa difficulté à retrouver son état initial après arrêt de l'agitation. Ce comportement pourrait être à l'origine des difficultés rencontrées lors du foisonnement, lorsque le temps pour que l'émulsion foisonne est inférieur au temps de restructuration de l'émulsion.

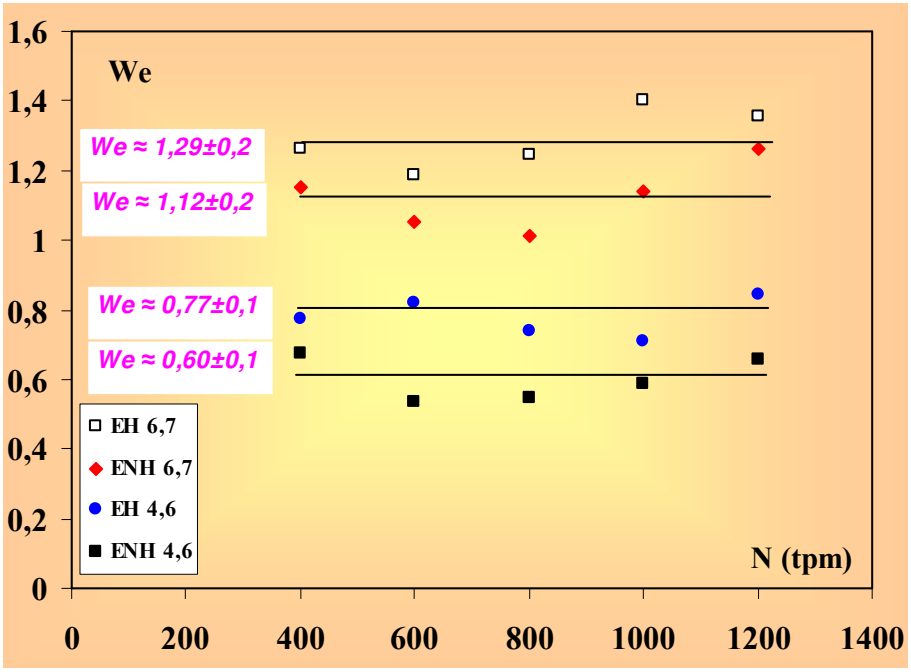


Figure III-14 : Variation du nombre de weber (W_e) en fonction de la vitesse d'agitation (N) lors du foisonnement des émulsions modèles (système RS).

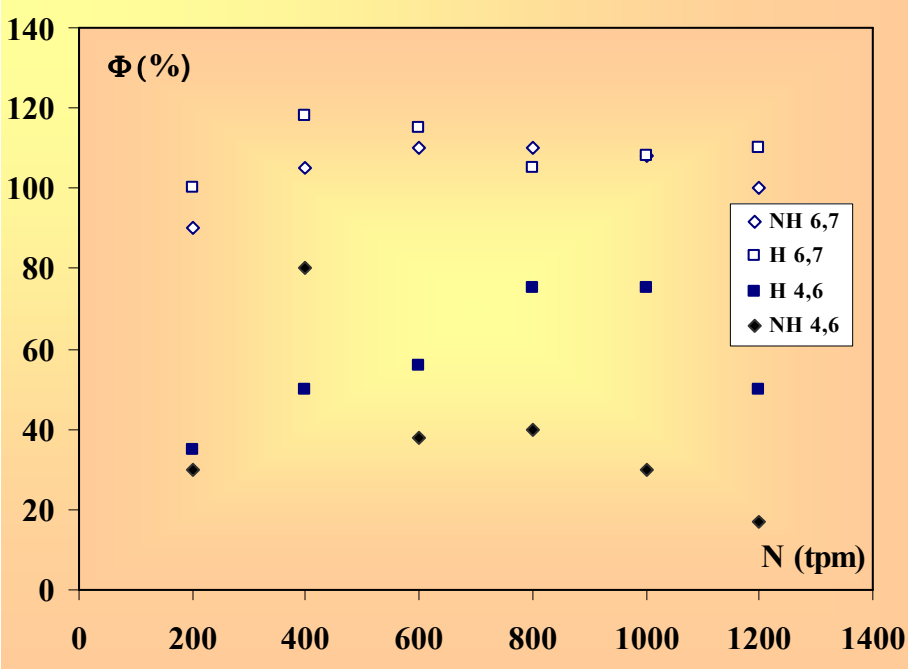


Figure III-15 : Variation du taux de foisonnement (Φ) en fonction de la vitesse d'agitation (N) lors du foisonnement des émulsions modèles (système (RS).

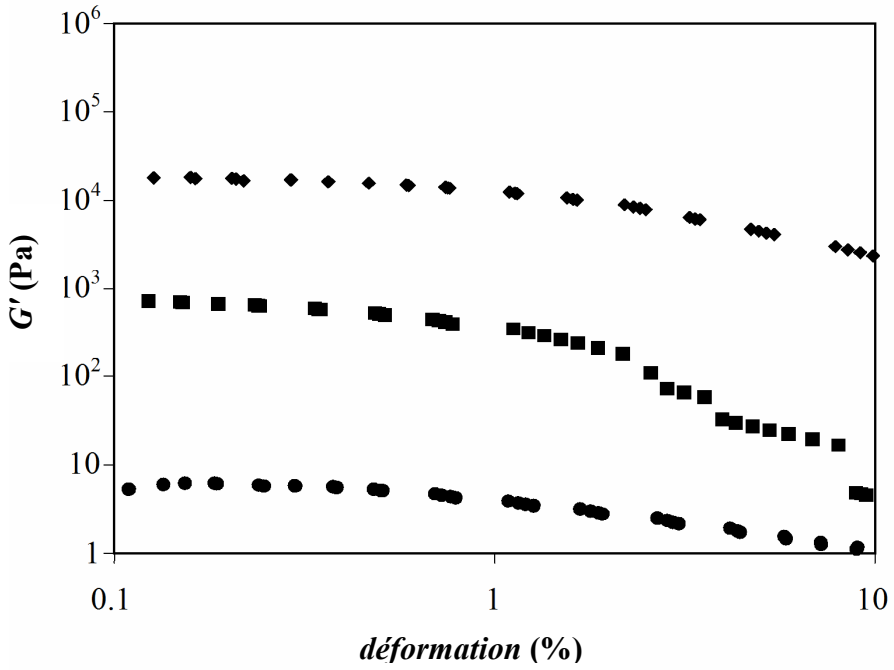


Figure III – 16 : Evolution de l'élasticité de l´ émulsion fromage en fonction du temps ;
♦ Avant l'agitation ● 5 minutes après l'agitation à 500 tpm ■ après 7 jours.

Enfin, l'effet de l'homogénéisation hautes pressions sur la distribution granulométrique des globules gras dans cette émulsion est similaire à celui observé sur l'émulsion modèle, à savoir une diminution de la taille moyenne des globules gras, la formation de nouvelles membranes pour les globules gras composées essentiellement de micelles de caséines et la fragmentation de ces micelles de caséine en micelles de plus petites tailles, bien que ce dernier résultat soit controversé (Walstra, P. et al. 1999). Cependant il semble que la structure du lait coagulé soit plus sensible à l'homogénéisation hautes pressions que celle des gels de polymères tels que l'émulsion modèle utilisée dans ce travail.

Les résultats concernant le foisonnement de cette l'émulsion (pH=4,6) sont présentés sur le Tableau III-10 en termes de l'efficacité *Eff* (eq. II-11) et de stabilité relative *SR* (eq. II-12).

Le produit est considéré comme foisonné avec la stabilité requise lorsque la stabilité absolue (SR × Eff) est supérieure à 60%. L'examen de ce tableau montre que seulement 5 expériences (1, 2, 3, 17 et 18) répondent à ce critère. Les expériences de 19 à 23 n'ont pas conduit à une mousse stable. L'analyse statistique a montré un effet significatif de l'homogénéisation sur l'efficacité. En effet, seulement les émulsions homogénéisées ont conduit à la formation d'une mousse. Cependant, d'après les valeurs du paramètre statistique *p* (tableau III-11), l'effet de ce paramètre semble présenter des interactions avec le taux de solide de la formulation et la vitesse d'agitation.

Tableau III – 10 : Efficacité du foisonnement et la stabilité du produit dans différents conditions opératoire données dans le tableau III-8.

Expérience	Efficacité (%)	Stabilité relative (%)	Efficacité× Stabilité relative (%)
1	85,5	90,3	**77,5**
2	73,5	99,2	**72,9**
3	70,4	85,8	**60,4**
4	49,0	71,4	35,0
5	44,9	78,8	35,4
6	44,9	77,0	34,6
7	53,6	40,4	21,7
8	41,3	51,5	21,3
9	37,1	56,1	20,8
10	28,9	69,3	20,0
11	28,9	69,3	20,0
12	24,8	72,4	17,9
13	33,3	90,0	30,0
14	37,5	78,9	29,6
15	37,5	81,1	30,4
16	45,8	90,9	41,7
17	70,8	88,2	**62,5**
18	75,0	88,9	**66,7**
19	liquide	liquide	Liquide
20	4,4	liquide	Liquide
21	4,4	liquide	Liquide
22	4,4	liquide	Liquide
23	13,3	liquide	Liquide
24	22,2	90,2	21,7

Tableau III - 11 : Résumé des *p* –valeurs issues de l'analyse de la variance des résultats du tableau III-10.

Effet	*p*-valeurs de l'efficacité		*p*-valeurs de la stabilité relative		*p*-valeurs de la stabilité absolue	
	Test Fisher	*p- valeur*	*Test Fisher*	*p- valeur*	*Test Fisher*	*p- valeur*
H (1)	145,5	0,000000	53,885	0,000001	81,8997	0,000000
M .S (2)	48,58	0,000002	10,588	0,004672	10,5713	0,004698
N (3)	0,159	0,694576	4,5704	0,047349	0,0133	0,909589
H ×M.S	8,610	0,009262	13,339	0,001972	0,9840	0,335132
H ×N	0,254	0,620546	8,7903	0,008681	0,6857	0,419099
M.S×N	69,58	0,000000	2,2560	0,151447	22,0158	0,000210

1) H.: homogénéisation 2) M.S: matière sèche 3) N : vitesse d'agitation

Contrairement à ce qui a était attendu, l'augmentation du taux de solide de 32% à 38,4% joue un rôle négatif, à la fois sur l'efficacité et sur la stabilité du produit foisonné. Il semble que cette augmentation favorise le comportement thixotrope de l'émulsion lorsqu'elle est soumise à une homogénéisation hautes pressions. Par ailleurs, l'effet de la vitesse d'agitation présente une interaction avec le taux du solide et l'homogénéisation. En fait, l'augmentation de la vitesse d'agitation améliore la capacité foisonnante de l'émulsion lorsque le taux du solide est entre 38-39%, alors qu'un effet opposé est observé lorsque le taux du solide est seulement 32%, ce qui explique que l'interaction M.S×N est significative alors que l'effet du facteur principal N ne l'est pas.

En conclusion, il semble que le comportement rhéologique de l'émulsion laitière de type fromage acide est un des facteurs déterminants pour la conduite de l'opération du foisonnement et notamment son caractère « dépendant du temps ». D'après les résultats cités plus haut, Les paramètres tels que l'homogénéisation hautes pressions, la vitesse d'agitation, ou encore le taux du solide sur le foisonnement, influencent également le foisonnement, mais le plus souvent au travers du comportement rhéologique. Il nous semble maintenant intéressant d'examiner de façon plus approfondie cette dépendance. Cependant, n'ayant plus accès à l'émulsion fromagère fournie par les *Fromagerie Riches Monts*, nous avons réalisé cette étude en utilisant un autre fromage frais commercial. Il s'agira d'étudier l'influence de l'incorporation de quantités variables d'agents texturants qui modifient le comportement rhéologique de l'émulsion et d'analyser l'impact de ces modifications sur le foisonnement.

III.3.5 - Foisonnement de la formulation fromage frais, effet des agents texturants

Le fromage frais utilisé dans cette partie est un produit commercial (pH 5, matière sèche 20%, matière grasse 8%, protéines 6 %). Il a fait l'objet de foisonnement seul ou en ajoutant du carraghénane (ι:80%, κ:20%), de la pectine LM ou du xanthane, respectivement à 0,1%, 0,25% et 0,5% (p/p %), L'addition des agents texturant a été réalisée dans un mélangeur Stefan sous une pression réduite à 5°C (figure II-1). La dispersion du gaz a été réalisée à l'aide du système CF (figure II-5) avec un débit d'émulsion égal à 30 mL/min et un débit de gaz de 20 à 30 mL/min.

Pour déterminer les paramètres rhéologiques, les échantillons ont subi un pré-cisaillement. Sur les figures III-17 et 18 nous avons comparé la variation de la viscosité apparente des émulsions après ajout de pectine et xanthane en fonction du gradient de vitesse. Ces courbes sont issues des mesures en mode d'écoulement au temps *t* (juste à la fin de l'opération de mélange du polysaccharide dans l'émulsion) et *t+5* minutes (après 5 minutes de repos). Dans tous les cas, on observe comme précédemment que l'émulsion ne retrouve pas sa rhéologie initiale au temps *t+5*. Autrement dit les émulsions avec des épaississants présentent le même caractère thixotrope partiel que celles sans les épaississants. Les caractéristiques rhéologiques du fromage frais seul ou modifié sont rapportées dans le tableau III-12, Les valeurs de l'indice de consistance *k* et de l'indice d'écoulement *n* ainsi que les modules G' et G" données dans ce tableau correspondent à ceux obtenus à *t+5* minutes.

Tableau III – 12 : Caractéristiques rhéologiques du fromage frais sans et avec épaississants

Epaississant (%)	*k* (Pa.s^n)	n	G' (Pa)	G" (Pa)	tan (δ)
Fromage frais					
	28	0,34	64	25	0,39
Fromage + Xanthane					
0,10	30	0,28	110	36	0,33
0,25	15,5	0,43	116	35	0,31
0,50	30	0,40	217	61	0,29
Fromage + Pectine					
0,10	21	0,33	82	29	0,36
0,25	*	*	53	25	0,48

Les courbes confirment le caractère thixotrope de tous les fromages frais, même après ajout des texturants. Notons que pour l'émulsion avec le carraghénane, il ne nous a pas été possible de quantifier l'indice d'écoulement *n* à cause de la modification trop rapide des propriétés rhéologiques de la mousse. Les caractéristiques des mousses obtenues avec et sans agents texturant sont données sur le tableau III-13.

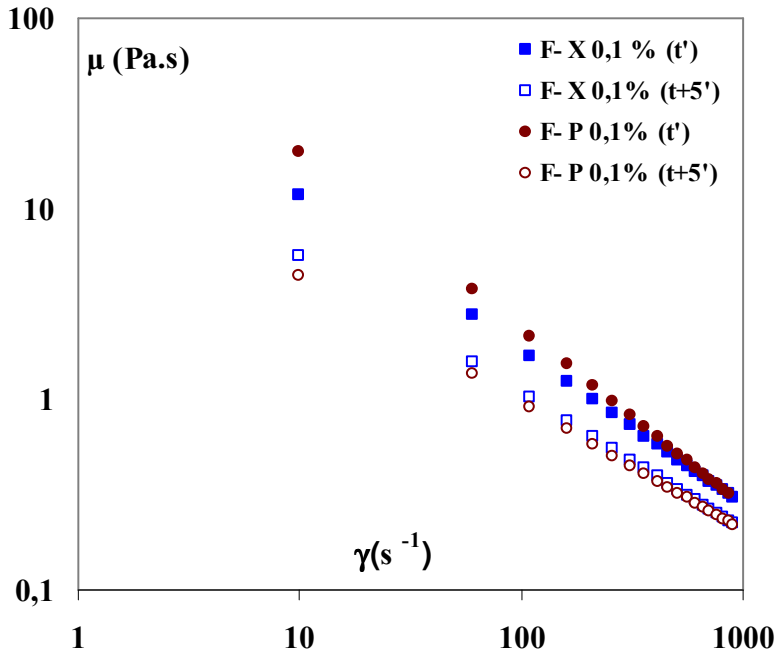


Figure III - 17 : Evolution de la viscosité apparente du fromage frais (F) en fonction du gradient de vitesse (influence de l'ajout de xanthane 0,1%, et pectine 0,1%).

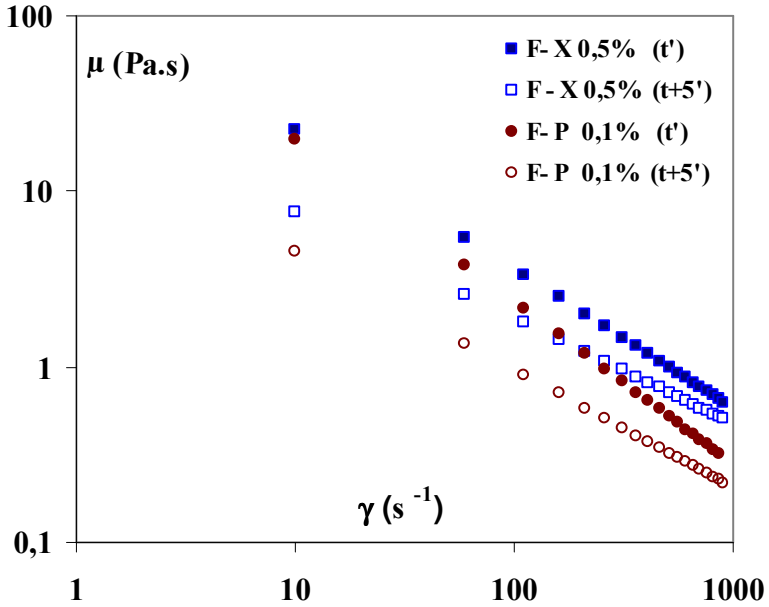


Figure III – 18 : Evolution de la viscosité apparente du fromage frais en fonction du gradient de vitesse (influence de l'ajout de xanthane 0,5%. et pectine 0,1%).

Tableau III – 13 : Caractéristiques des mousses obtenues à partir du fromage frais en présence des différents épaississants (N=500tpm).

Echantillons	L/G	Gaz (%)	*Eff* (%)	G' (Pa)	tan(δ)	$d_{3,2}$(µm)
Fromage	30/15	11,5	35	200	0,31	46
	30/20	18,8	47	430	0,31	51
Fromage + 0,10% Pectine	**30/15**	**31,0**	**93**	**1000**	**0,25**	70
	30/20	34,3	86	936	0,26	89
Fromage + 0,25% Pectine	**30/15**	**33,3**	**100**	**1055**	**0,27**	72
	30/20	**40,0**	**100**	**1071**	**0,29**	85
Fromage + 0,10% Xanthane	30/15	16,8	51	107	0,36	60
	30/20	18,7	43	150	0,35	53
Fromage + 0,25% Xanthane	**30/15**	**32,7**	**99**	**62**	**0,39**	64
	30/20	35,4	80	61	0,40	63
Fromage + 0,50% Xanthane	**30/15**	**32,1**	**97**	**194**	**0,26**	46
	30/20	**36,8**	**92**	**300**	**0,27**	49

III.3.5.1 Foisonnement de la formulation avec carraghénane

Nous avons réalisé quatre expériences avec des émulsions contenant respectivement 0,25% et 0,50% de carraghénane. Les quatre émulsions ont fait l'objet du foisonnement dans le système CF avec deux débits de gaz (15 et 20 mL/min). L'examen des résultats de ce tableau montre que la présence de carraghénane n'affecte ni le taux de foisonnement, ni le facteur d'efficacité. Au contraire, l'augmentation de la concentration de 0,25% à 0,50% réduit la capacité du fromage à retenir le gaz (Tableau III-14).

Tableau III – 14 : Caractéristiques des mousses obtenues à partir du fromage frais en présence des différentes quantités de carraghénane.

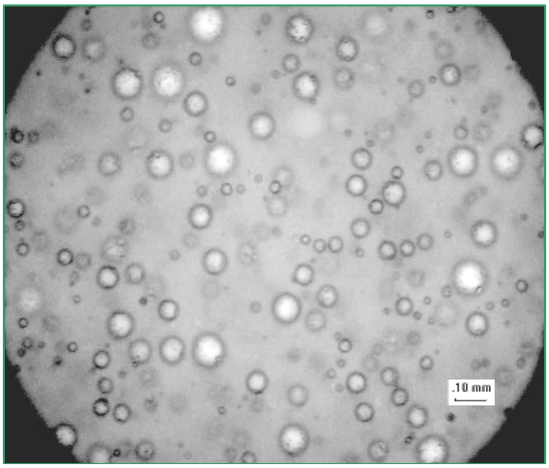
L/G (mL/min)	0,25 (%)		0,50 (%)	
	Φ (%)	**Eff (%)**	**Φ (%)**	**Eff (%)**
30/15	**28**	**66**	**10**	**24**
30/20	**27**	**50**	**19**	**40**

Notons que nous avons observé le caractère fortement thixotrope de cette émulsion pendant l'étude rhéologique. En effet, cette émulsion perd rapidement son caractère solide sous l'effet des contraintes de cisaillement. L'incompatibilité entre le carraghénane et les protéines du lait peut être à l'origine de ce comportement. En effet d'après Syrbe, A. et al. (1998), le carraghénane peut s'adsorber sur les micelles de caséine, ce qui réduit sa capacité à former un réseau dans la phase continue lorsque la quantité de carraghénane ajoutée est faible. D'après ces auteurs, une concentration de 0,1% massique de carraghénane conduit plutôt à une séparation de phase dans un lait écrémé qui contient plus de 3% de caséines.

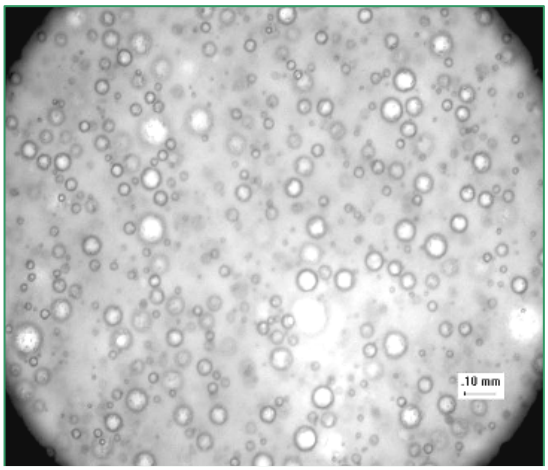
III.3.5.2 - Foisonnement des formulations avec pectine et xanthane

Seulement les expériences pour lesquelles le facteur efficacité est supérieur à 90% ont été considérées comme satisfaisantes. Ce sont les émulsions qui contiennent au minimum 0,1% de pectine et 0,25% de xanthane. Cependant, la stabilité des mousses obtenues reste faible. L'augmentation de la concentration de pectine à 0,25% et du xanthane à 0,5% permet d'améliorer la stabilité du produit final. Comme le montre le tableau III–13, le module d'élasticité G' à débit de gaz constant (20 ml/min) dépend de la nature de l'épaississant. En effet, ce paramètre est égal à 936 (Pa) pour une mousse issue d'une émulsion contenant 0,1% de pectine alors qu'il est égal à 300 (Pa) pour une mousse obtenue à partir d'une émulsion qui contient 0,5% de xanthane. Le paramètre tan (δ) semble aussi dépendre de la nature et la concentration de l'épaississant. Avec la pectine, un taux de 0,1% massique conduit à une mousse avec tan (δ) = 0,26. Pour obtenir la même solidité, il faut 0,5% massique de xanthane (Tableau III–13). Cependant, notons que l'addition d'une quantité supplémentaire de pectine ne modifie plus ni le module d'élasticité, ni la valeur de tan (δ). Par contre, comme le montre le tableau III-13, le diamètre moyen des bulles est plus faible pour les mousses issues des émulsions qui contiennent du xanthane.

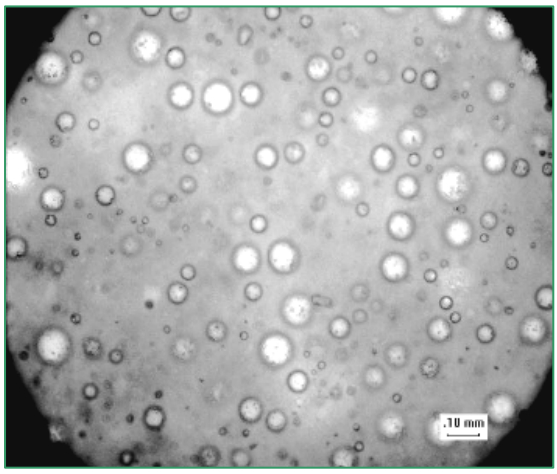
En effet, si l'on examine les courbes présentant la variation de la viscosité apparente obtenues à *t* et à *t+5* minutes en fonction de la contrainte de cisaillement, on constate que les émulsions avec xanthane à gradient de vitesse constant à *t+5* minutes présentent une viscosité plus élevée que celles avec pectine. Or, si l'on suppose que le nombre de Weber reste constant en régime laminaire, l'augmentation de la viscosité conduit à une diminution du diamètre des bulles (Djelveh, G. et al. 1998), ce qui expliquerait la taille moyenne plus petite des bulles dans une mousse qui contient du xanthane,(Figure III-19).



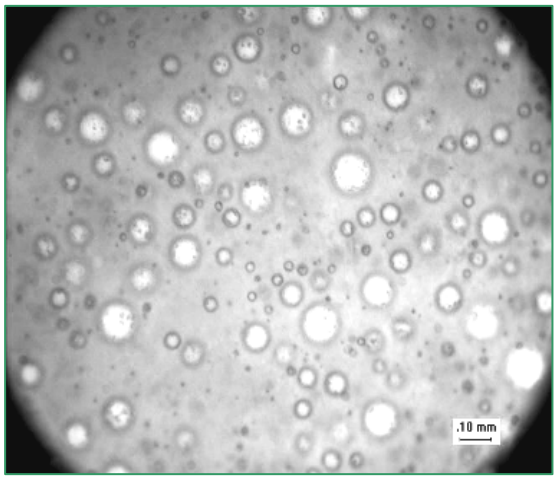
A: Pectine 0,10%, L/G = 30/15, $d_{3,2}$=70µm



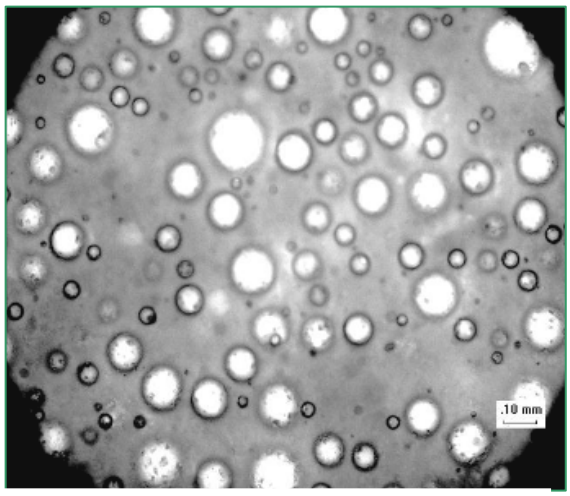
D: xanthane 0,25%, L/G=30/15, $d_{3,2}$=64µm



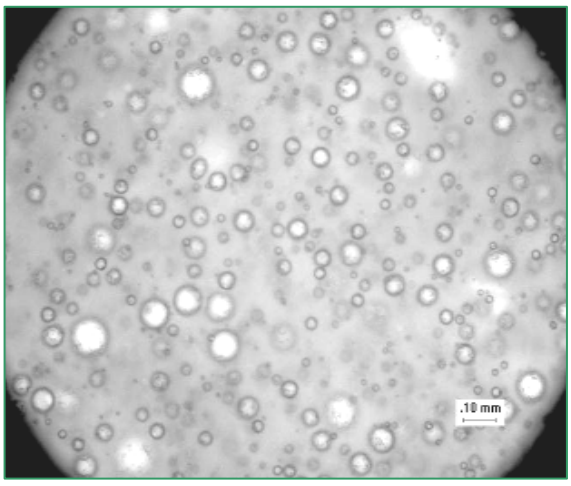
B : pectine 0,25%, L/G = 30/15, $d_{3,2}$= 72µm



E : xanthane 0,50%, L/G=30/15, $d_{3,2}$ =46µm



C : pectine 0,25%, L/G=30/20, $d_{3,2}$=85µm



F : xanthane 0,25%, L/G = 30/20, $d_{3,2}$= 49µm

Figure III – 19 : Images des bulles dans les produits foisonnés obtenus à partir de fromage frais avec différents types d'épaississants (système CF, N=500 tpm).

L'examen plus général des résultats montre que le caractère thixotrope d'une émulsion réduit sans aucun doute son aptitude au foisonnement, mais ceci n'est pas rédhibitoire si les temps de restructuration de la phase continue sont assez courts. En effet, les émulsions utilisées dans ce travail présentent un caractère plus ou moins thixotrope (figures III-17 et 18). Nous avons montré que l'ajout de polysaccharides confère non seulement de la viscosité et de l'élasticité à ces émulsions, mais aussi il accélère la récupération de leur structure après cisaillement. De plus, les polysaccharides modifient ou engendrent les interactions nouvelles entre les différents constituants de l'émulsion, notamment avec les protéines. Selon la nature des polysaccharides, ces modifications peuvent également être bénéfiques au foisonnement. Ainsi, on sait par exemple qu'à basse température, il y a peu d'interactions entre le carraghénane et les protéines (Langendorff, V. et al. 1999). A température ambiante, il peut y avoir séparation de phase par un effet floculation par déplétion. Par contre, la présence des ions Ca^{++} dans les micelles de caséine à pH 5,1 favorise la stabilisation des globules gras et des bulles de gaz selon un pontage par floculation entre la pectine et les micelles de caséine (Syrbe, A. et al, 1998). De telles interactions n'existent pas avec le xanthane qui, comme le carraghénane, favorise au contraire la séparation par floculation par déplétion (Dickinson, E. 1991). Pour le xanthane, on conclura que c'est donc surtout l'effet sur la rhéologie qui prédomine pour stabiliser les bulles, alors que pour le carraghénane et la pectine, ce sont probablement les interactions avec les protéines qui prédominent.

Chapitre III

Résultats

Deuxième Partie

Foisonnement d'une émulsion de type « topping » de dessert lacté

III.4 - Foisonnement du topping de dessert lacté

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre Matériels et Méthodes, l'étude du foisonnement de cette formulation a été réalisée dans le cadre du programme RARE-CANAL SEA. La préparation de l'émulsion selon le schéma classique incluant une étape d'homogénéisation sous pression (figure II-3) a été effectuée essentiellement par le laboratoire de Génie des Procédés Environnement Agroalimentaire (GEPEA) à Nantes, mais également pour certaines formulations par le groupe Danone (Centre de Recherche Danone Vitapole), les deux étaient nos partenaires dans le cadre de ce programme. Pour les émulsions, l'effet des paramètres de préparation et de formulation tels que la pression d'homogénéisation (60-200 bars) et la substitution de la gélatine par un mélange noté XCG (xanthane, carraghénanes, guar) ont été étudiés. On rappelle qu'à titre de comparaison d'un point de vue procédé, cette émulsion a également été préparée par un procédé membranaire à l'INRA de Nantes sans homogénéisation hautes pressions (figure II-4).

Notre principal objectif dans le programme RARE était d'étudier comment et dans quelles conditions il est possible de remplacer la gélatine dans les émulsions destinées au foisonnement par le mélange de polysaccharides XCG défini par les partenaires « formulation » du programme. Ce travail était motivé par la mauvaise image de la gélatine auprès des consommateurs depuis l'affaire de la vache folle qui a persisté malgré l'interdiction de la gélatine issue des os de bovins dans les préparations alimentaires. Il s'agissait donc d'obtenir avec le mélange XCG une efficacité de foisonnement proche de celle obtenue avec la gélatine, c'est-à-dire un taux de foisonnement de 180%. Cette valeur a été fixée dans le cadre du programme RARE.

Dans un premier temps, nous avons réalisé les expériences de foisonnement en continu avec l'émulsion à base de gélatine sur les deux systèmes de foisonnement disponibles au laboratoire (RS et CF). Ces résultats ont servi de référence et ont permis d'analyser comparativement l'influence du mélange XCG sur les performances du foisonnement. Nous avons étudié ensuite le rôle du mode de préparation (homogénéisation hautes pressions versus membrane) sur le foisonnement. Enfin, nous avons comparé les résultats obtenus sur le système RS avec ceux obtenus en utilisant deux autres types d'appareils pour la dispersion du gaz, c'est-à-dire CF comme pour l'émulsion incluant la gélatine, mais également l'ESR sur lequel nous avons travaillé en collaboration avec l'ADIV. L'utilisation de l'ESR présentait une finalité double : lorsqu'il est équipé d'un système à 4 pales non-raclant, il peut être utilisé comme une extrapolation de CF ; lorsqu'il est équipé de lames qui raclent les parois, il

constitue une technologie alternative dont l'efficacité en terme de foisonnement a déjà été prouvée sur d'autres types de produits foisonnés (Thakur, R. 2004). Les résultats expérimentaux présentés incluent le taux de foisonnement (Φ), les propriétés rhéologiques des mousses (notamment G' et tan(δ)) et les diamètres moyens des bulles ($d_{3.2}$) en fonction des paramètres procédé, tels que la vitesse d'agitation (N), le temps de séjour apparent (τ) et la pression de fonctionnement du foisonneur. L'efficacité *Eff* (Eq.II-11) du foisonnement sera estimé à partir du taux de foisonnement sur la base Φ_{max}=180%.

III.4.1 - Foisonnement d'une émulsion à base de la gélatine avec le système RS

La préparation de l'émulsion avec la gélatine est décrite en détail dans le chapitre II (Matériels et Méthodes). La gélatine bien qu'étant une protéine, est couramment utilisée dans les préparations laitières pour ses propriétés d'agent épaississant et/ou gélifiant. Le principal paramètre procédé qui a été modifié lors de la préparation de l'émulsion contenant la gélatine au GEPEA est la pression d'homogénéisation. Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier l'influence de ce paramètre sur l'aptitude au foisonnement de l'émulsion dans un foisonneur continu.

III.4.1.1 - Effets de la pression d'homogénéisation, du temps de séjour et de la vitesse d'agitation sur le foisonnement

L'émulsion laitière à base de gélatine a été préparée au moins deux fois à plusieurs pressions d'homogénéisation, les quatre valeurs retenues étant respectivement à 60, 100, 150 et 200 bars. Les paramètres rhéologiques de ces émulsions après transport du GEPEA vers le LGCB sont rapportés dans le tableau III-15. De même, la distribution granulométrique des globules gras dans chacune des différentes préparations est représentée sur la figure III-20.

L'examen des résultats du tableau montre que *k* augmente et *n* diminue lorsque la pression d'homogénéisation augmente, ce qui est attendu compte tenu du couplage entre *k* et *n* ; dans la décade 100-1000 s^{-1} qui intéresse le foisonnement, la viscosité apparente augmente d'un facteur compris entre 5 et 7 lorsque la pression d'homogénéisation passe de 60 à 200 bars, ce qui est un résultat assez classique dans la littérature sur l'homogénéisation hautes pressions (Walstra, P. 1983). Les modules G' des émulsions sont faibles et donc peu précis par rapport à la sensibilité du rhéomètre, ce qui ne permet pas d'analyser leur évolution en fonction de la pression. Il en va de même pour tan (δ). La seule information que l'on peut retirer des valeurs élevées de tan (δ) dans le tableau III-15 est que les émulsions étudiées sont moins viscoélastiques que d'autres matières premières utilisées précédemment pour le

foisonnement (Thakur, R. 2004). D'un point de vue de la granulométrie des émulsions, il semble que la distribution de tailles des globules gras devient plus étroite quand la pression d'homogénéisation augmente.

Tableau III - 15 : Caractéristiques rhéologiques des émulsions gélatine homogénéisées à différentes pressions.

	60 bars	**100 bars**	**150 bars**	**200 bars**
k **(Pa.s^n)**	2	7	4,3	30
n	0,53	0,42	0,51	0,38
G' (Pa)	7	10	9	-
G"(Pa)	4	7	7	-
tan (δ)	0,53	0,70	0,80	-
ρ (g/ml)	1,1	1,08	1,1	1,06
MS (%)	39	40	40	42

Cet effet était attendu puisque les homogénéisateurs hautes pressions sont connus pour produire des émulsions avec des distributions plus étroites. Par contre, le diamètre moyen des quatre distributions semble être peu sensible à la pression d'homogénéisation (figure III-20).

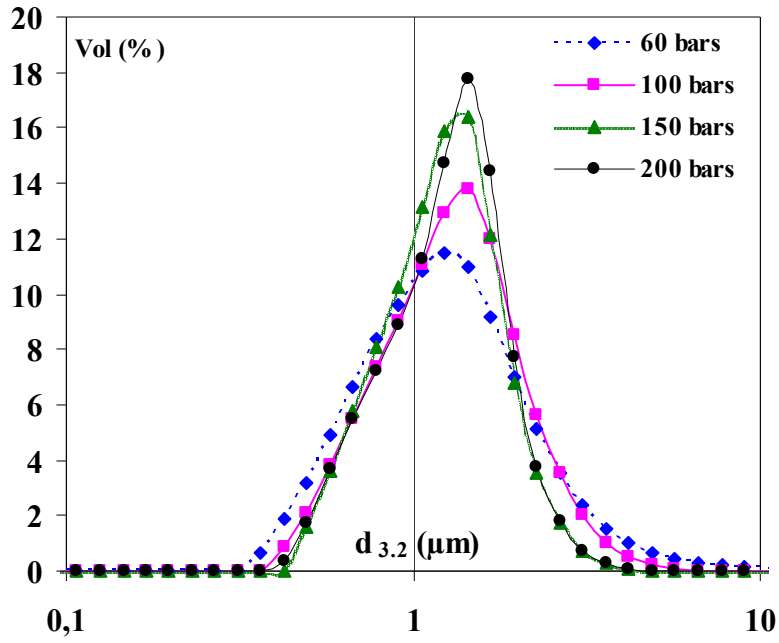


Figure III - 20 : Distribution granulométrique des globules gras des émulsions gélatine pour différentes pressions d'homogénéisation (avec SDS 1%) .

Tableau III–16 : Foisonnement des émulsions gélatine préparées à différentes pressions d'homogénéisation avec le système RS (pression foisonneur : 3,5±0,5 bars, τ court, <90″).

N (tpm)	60 bars	100 bars	150 bars
	Φ-G'- tan (δ)-$d_{3.2}$	Φ-G'- tan (δ)-$d_{3.2}$	Φ-G'- tan (δ)-$d_{3.2}$
400	125-400-0,19-103	*	*
500	*	175-250-0,30-130	175-200-0,5-167
600	175-1000-0,20-104	112-60-0,65-116	130- 25- 0,98-177
700	*	100-35-0,67-44	100-30-0,98-133
800	150-1800-0,21-111	*	*
1000	80 - 30 - 0,55 - *	*	*

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

Tableau III-17 : Foisonnement des émulsions avec gélatine homogénéisées à 200 bars avec le système RS (pression foisonneur : 3,5±0,5 bars).

N (tpm)	τ=135 s	τ=165 s	τ=210 s
	Φ-G'-tan (δ)- $d_{3.2}$	Φ-G'-tan (δ)- $d_{3.2}$	Φ-G'-tan (δ)- $d_{3.2}$
500	*	*	180-200-0,38-135
1100	100-400-0,70-112	110	180-3900-0,21-95
1200	*	120	*
1400	140-1000-0,21-110	150-1500-0,21-73	*

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

Ce résultat n'était pas vraiment attendu, mais peut s'expliquer par la gamme de travail réduite en terme de pressions d'homogénéisation (de 60 à 200 bars) et la présence de protéines en excès dans la formulation.

Pour les quatre émulsions à base de gélatine, nous avons cherché à définir les conditions de foisonnement (pression d'homogénéisation, P, temps de séjour apparent, τ, vitesse d'agitation, N) permettant d'atteindre un taux de foisonnement de 180%. Les résultats sont présentés dans les tableaux III-16 et III-17. On constate alors dans le tableau III-16 que pour le temps de séjour court (<90 secondes), il est difficile de s'approcher d'un taux de foisonnement de 180%. L'augmentation de la vitesse d'agitation provoque une diminution du taux de foisonnement et ne semble pas modifier significativement la taille moyenne des bulles dans les mousses. Enfin, les mousses obtenues présentent souvent une valeur de tan (δ) assez élevée (>0,30), indice d'un manque de stabilité du produit fini. En revanche, l'effet de la vitesse d'agitation s'inverse lorsque l'on travaille avec des temps de séjour plus élevés (Tableau III-17). Il est ainsi possible d'atteindre un taux de foisonnement de 180%, mais seulement pour des temps de séjour plus longs comme le montre le tableau III-17 (τ=210 s). Un minimum de 210 s semble nécessaire, couplé à une vitesse d'agitation élevée pour obtenir une fermeté (G' et tan (δ)) suffisante de la mousse et une taille moyenne de bulles inférieures à 100 μm.

Finalement, l'effet de la pression d'homogénéisation sur le système RS a été observé uniquement à partir d'une comparaison avec une préparation sans homogénéisation hautes pressions réalisée en marge du programme CANAL. Celle-ci a montré que le foisonnement était possible avec des taux de foisonnement de 180%, indépendamment de la vitesse d'agitation à des temps de séjour apparents courts (voisins de 90 s). D'après ce résultat, il semble que l'application de l'homogénéisation hautes pressions aux émulsions étudiées dans ce travail ne semble donc pas avoir un effet favorable sur la formation de mousse puisqu'il est plus facile de foisonne sans cette étape amont. En revanche, les mousses formées dans ce cas ont des tan (δ) supérieurs à 0,30, ce qui dénote une stabilité à long terme assez faible. En conséquence, on retiendra que si l'étape l'homogénéisation hautes pressions semble plutôt défavoriser la formation de la mousse, elle semble au contraire favoriser sa stabilité à long terme. Etant donné que cette conclusion n'est fondée que sur une seule préparation, nous tenterons de la confirmer à partir des expériences réalisées sur le système CF. Des résultats précédents, on retiendra donc éventuellement qu'il existe une très forte sensibilité du foisonnement des émulsions étudiées aux paramètres procédé et notamment au temps de

séjour, ainsi qu'un couplage entre le temps de séjour et la vitesse d'agitation. Il est clair que si les temps de séjour sont trop courts, les poches de gaz qui sont présentes près du point d'injection du gaz peuvent se déplacer sans être dispersées, par exemple derrière les dents du rotor (Kroezen, A. et al. 1988), voire occuper une grande partie du volume utile du foisonneur. Ce phénomène néfaste peut réduire l'action dispersante de l'agitation mécanique et peut même être favorisé par une augmentation de la vitesse d'agitation. Le temps de séjour minimal observé au cours de cette étude pourrait donc être lié à la durée à laquelle ces poches doivent être soumises à l'agitation pour éviter qu'elles n'atteignent la sortie du foisonneur sans être dispersées.

III.4.2 - Comparaison des systèmes RS/CF en fonction de la pression d'homogénéisation et de la vitesse d'agitation

A titre de comparaison, les émulsions homogénéisées à 100, 150 et 200 bars ont fait l'objet d'un foisonnement continu avec le système CF. Pour obtenir un taux de foisonnement de 180%, nous avons maintenu le rapport des débits de gaz et de liquide égal à 40/20 (mL/min), ce qui, compte tenu du volume utile du système, correspond à un temps de séjour apparent (τ) d'environ 7 minutes. Le tableau III-18 résume les résultats obtenus.

Tableau III - 18 : Foisonnement des émulsions gélatine préparées à différentes pressions de homogénéisations dans le système CF (pression foisonneur : 3±0,5 bars, τ= 7 minutes).

N (tpm)	100 bars	150 bars	200 bars
	Φ - G' - tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ - G' - tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ - G' - tan (δ) - $d_{3,2}$
500	180 -700 - 0,24 - 103	*	130
600	180 - 800 - 0,22 - 109	*	*
700	180 - 1400 - 0,22 - 71	170 - 600 - 0,21 - 147	*
800	180 - 1400 - 0,21 - 63	150 - 400 - 0,25 - 140	*
900	*	150 - 120 - 0,50 - 93	120-600-0,24-63
1000	*	*	*
1100	*	160 - 300 - 0,30 - 84	*

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

On constate sur le tableau de résultats que c'est l'émulsion homogénéisée à 100 bars qui conduit plus rapidement à l'objectif fixé, c'est-à-dire à un taux de foisonnement de 180% avec une fermeté suffisante (tan (δ) entre 0,21 et 0,22 et G'>1000 Pa). On remarque aussi qu'il est d'autant plus difficile de former une mousse stable que la pression d'homogénéisation est élevée, ce qui confirme le résultat obtenu sur RS. On peut noter un effet positif de l'augmentation de la vitesse d'agitation avec l'émulsion homogénéisée à 100 bars en termes de G′ et de diamètre de Sauter des bulles entre 500 et 800 tpm, mais un effet plutôt négatif pour toutes les préparations au-delà de 800 tpm sur CF.

Par rapport au système RS, les temps de séjour dans CF sont beaucoup plus longs. On aurait donc pu s'attendre à une sensibilité plus faible du foisonnement aux conditions opératoires (notamment la vitesse d'agitation). C'est en pratique ce qui est observé dans le tableau III-18 sur le taux de foisonnement qui dépend assez peu de la vitesse d'agitation appliquée lorsque celle-ci est suffisante (vers 180% pour l'émulsion 100 bars ; vers 160% pour l'émulsion 150 bars et 125% pour l'émulsion 200 bars). En revanche, on note un effet significatif de la vitesse d'agitation sur le diamètre de Sauter des bulles : celui-ci diminue lorsque la vitesse augmente que le taux de foisonnement maximal de 180% soit atteint ou non. Ainsi, une augmentation de N réduit la taille moyenne des bulles, même lorsqu'elle ne permet pas d'atteindre Φ_{max}.

D'un point de vue technologique, on retiendra qu'il y a un effet significatif du type de foisonneur sur le foisonnement : le système CF a permis de foisonner plus facilement que le système RS, probablement parce que le volume utile plus élevé de CF permet de travailler pour une même productivité avec des temps de séjour plus longs. De plus, la vitesse d'agitation a une influence plus marquée sur $d_{3,2}$ avec CF que RS. Les émulsions étudiées étant assez peu visqueuses et fortement rhéofluidifiantes, elles sont sensibles aux contraintes appliquées qui diminuent leur viscosité apparente et donc au même temps les forces visqueuses qui favorisent la dispersion du gaz (voir Chapitre I). L'augmentation du temps de séjour semble donc être un moyen de compenser la faible viscosité apparente des phases continues étudiées dans le foisonneur par un allongement de la durée du traitement mécanique appliqué. En revanche, on retiendra que les deux systèmes montrent le même effet défavorable de l'augmentation de la pression d'homogénéisation sur la formation de mousse dans un foisonneur continu. Toutefois, les courbes d'écoulement et de granulométries des tailles de gouttes obtenues sur les quatre préparations, restent pour l'instant insuffisantes pour

expliquer ce phénomène (voir page 177) puisqu'elles ne présentent pas de variations significatives pouvant expliquer les différences de foisonnabilité des émulsions.

III.4.3 - Foisonnement d'une émulsion contenant le mélange XCG avec le système RS

Compte tenu des résultats obtenus chez les autres partenaires du programme RARE, les émulsions préparées avec un mélange XCG ont été homogénéisées à 100 bars. Elles ont été préparées soit par le laboratoire GEPEA, soit par Danone Vitapole. Elles ont fait l'objet d'un foisonnement continu avec le système RS. Les résultats expérimentaux comprennent l'étude de l'influence de la pression de fonctionnement du foisonneur, de la vitesse d'agitation et du temps de séjour sur l'efficacité du foisonnement.

III.4.3.1 - Effet de la pression d'opération

Lors de la conduite de cette opération en continu sur le système RS, nous avons constaté que pour obtenir un taux de foisonnement de 180%, il fallait toujours réaliser l'opération sous pression. En effet, les expériences préliminaires ont montré que le foisonnement à 180% n'est pas possible en dessous d'une pression de fonctionnement minimale de 2,5 bars. Pour régler la pression, nous avons modifié la longueur et le diamètre des tubes de décharge dans lesquels circule le produit foisonné après sa sortie du foisonneur continu. Cette méthode nous a permis de modifier la perte de charge engendrée par le tube de décharge et d'ajuster la pression en sortie du foisonneur dans une gamme 1-4 bars relatifs afin d'obtenir le taux de foisonnement cible lorsque cela était possible.

Pour l'ensemble de nos expériences, nous avons constaté que l'objectif d'un taux de foisonnement égal à 180%, est atteint, lorsque cette pression demeure entre 2,5 à 4 bars selon l'expérience(Figure III-21). On notera que le foisonnement est très sensible à la valeur de la pression car une modification de pression en cours du foisonnement perturbe beaucoup plus l'opération qu'une modification de N. Il est en fait beaucoup plus difficile de ré-établir le régime permanent après une modification de la pression qu'un changement de la vitesse ou du temps de séjour. L'effet significatif observé pour la pression de fonctionnement s'explique par la compressibilité de la phase gazeuse. Ainsi, on passe dans le cas d'un taux de foisonnement cible de 180% d'une fraction volumique de gaz de 64,3% à pression atmosphérique dans le foisonneur, à une valeur de 31,0% à 4 bars, ce qui devrait faciliter grandement la dispersion du gaz et prévenir la recoalescence. L'inconvénient des pressions d'opération élevées est lié au retour à l'atmosphère de la mousse qui doit nécessairement être progressif et éviter ainsi une déstructuration engendrée par une détente trop brutale. Ces effets

contradictoires tendent à laisser présager l'existence d'une valeur optimale de la pression de fonctionnement. Cette hypothèse est confirmée par les résultats expérimentaux (Figure III-22),

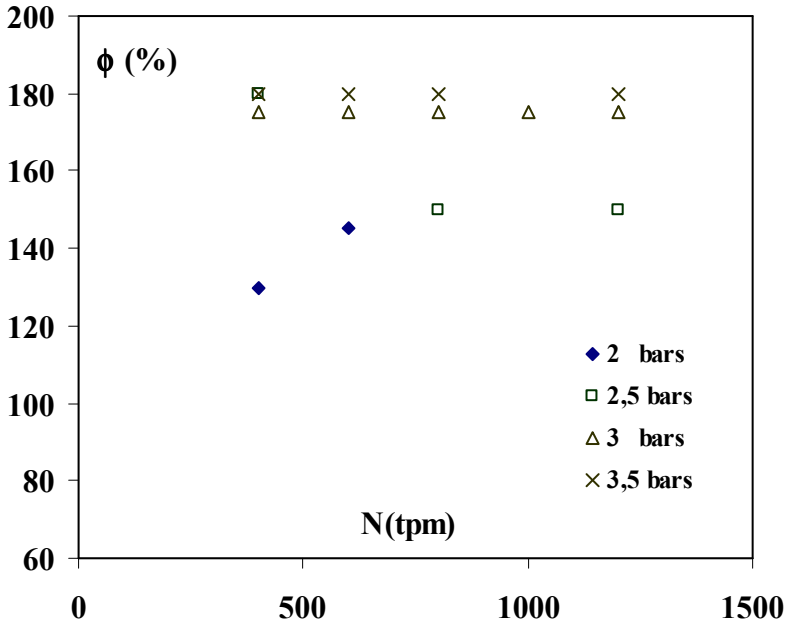


Figure III - 21 : Influence de la pression d'opération sur le taux de foisonnement des émulsions XCG (système RS, τ=250 s).

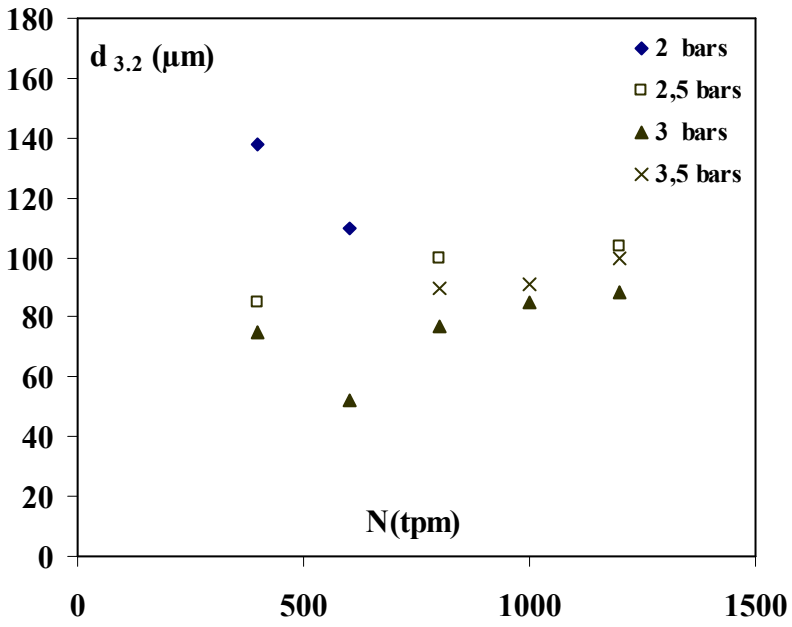


Figure III - 22 : Influence de la pression d'opération sur la taille moyenne de bulles pour les émulsions XCG (système RS, τ=250 s).

qui montrent une amélioration du taux de foisonnement avec la pression de fonctionnement, mais également que la taille des bulles est minimale pour une pression d'opération de 3 bars.

III.4.3.2 - Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié pour un temps de séjour court de 75 secondes. Pour ces expériences, la pression à la sortie du foisonneur a été maintenue entre 2,5-3,5 bars. Les caractéristiques des différentes préparations (Danone, GEPEA-Nantes) sont présentées dans le tableau III-19.

Tableau III-19 : Caractéristiques des différentes des émulsions XCG

	Danone		GEPEA	
***k* (Pa.s^n)**	50	30	45	37
n	0,27	0,32	0,27	0,30
G' (Pa)	56	43	27	56
G'' (Pa)	20	16	12,5	21
tan (δ)	0,36	0,37	0,46	0,37
ρ (g/ml)	1,10	1,12	1,10	1,08
MS (%)	41	39	43	42

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié entre 400 à 1200 tpm. De façon générale, les résultats obtenus sont en accord avec les considérations théoriques. En effet, on considère intuitivement que les contraintes mécaniques, donc l'énergie dissipée, augmentent avec N, ce qui devrait favoriser la dispersion du gaz sous forme de bulles plus petites dont la taille finale résulte de l'équilibre dynamique entre les effets hydrodynamiques et les forces interfaciales (telles que tension de surface, mais aussi les effets élastiques des couches adsorbées).

La Figure III-23 confirme que le foisonnement est amélioré par une augmentation de la vitesse d'agitation sur les préparations des différents partenaires, ce qui s'accompagne d'une diminution de la taille moyenne des bulles (Figure III-24). En revanche, rien ne permet d'expliquer dans le Tableau III-19 les différences observées sur les Figures III-23 et III-24 en fonction de l'origine de l'émulsion (GEPEA ou Danone) et du lot considéré (1 ou 2).

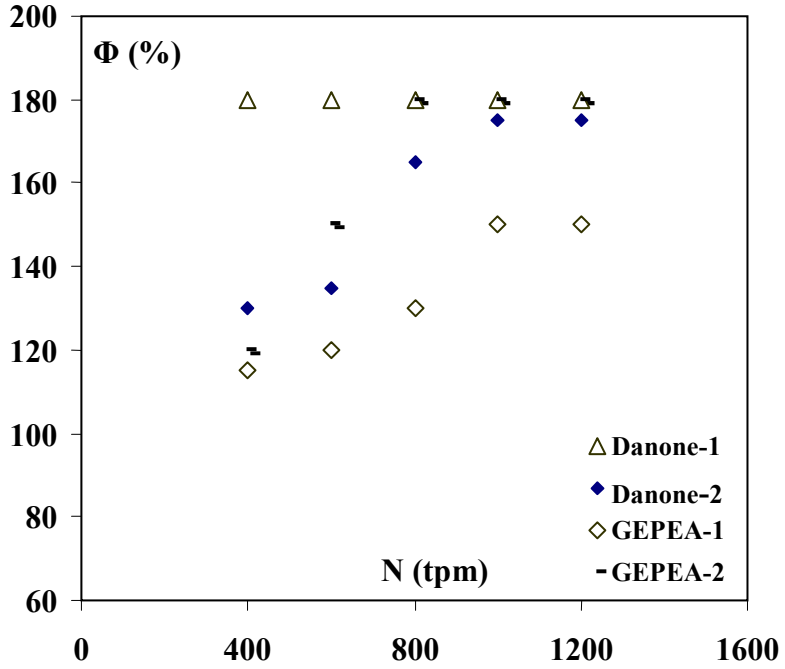


Figure III-23 : Influence de la vitesse d'agitation sur le taux de foisonnement des émulsions XCG (système RS).

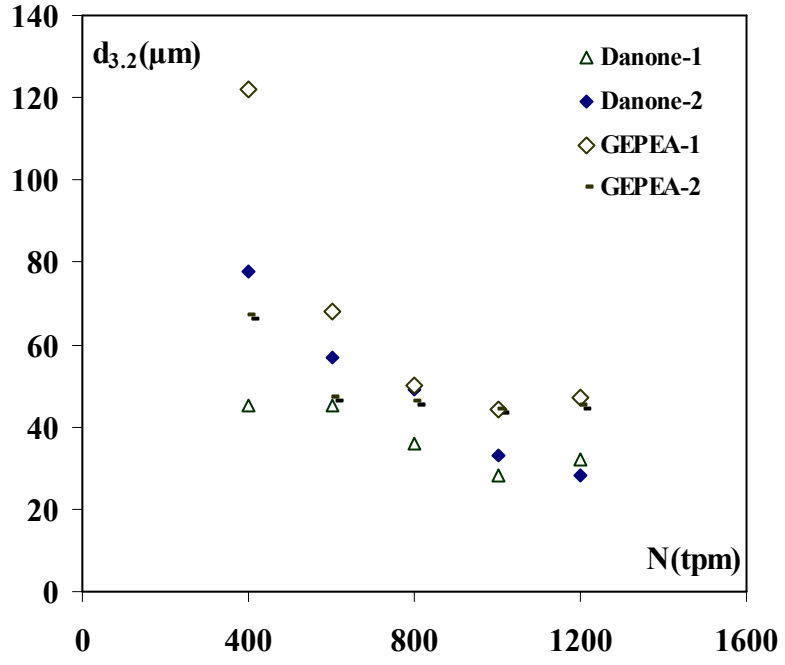


Figure III-24 : Influence de la vitesse d'agitation sur le diamètre de Sauter des bulles (émulsion XCG, système RS).

Cette tendance n'est pas toujours reproductible. En effet, l'examen des résultats du tableau III-20 montre que le taux de foisonnement reste à peu près indépendant de la vitesse

d'agitation pour une des émulsions (Tableau III-20, Danone 1), alors que ce n'est pas le cas pour l'émulsion Danone 2 du même tableau qui correspond à un deuxième lot, théoriquement préparé dans les mêmes conditions. Il en va de même entre GEPEA 1 et GEPEA 2 : la première n'a pas permis d'atteindre les 180% de taux de foisonnement, alors que cette valeur a été atteinte avec la deuxième. Dans tous les cas, on constate que $d_{3,2}$ diminue quand N augmente.

En conclusion, on retiendra que l'effet de la vitesse d'agitation est difficile à interpréter car il semble présenter de fortes interactions avec les autres paramètres de procédé. Si la figure III-24 montre une diminution de $d_{3,2}$ lorsque N augmente, les valeurs présentées ont toutes été obtenues pour un temps de séjour court, alors qu'une tendance opposée avait été observée précédemment sur la figure III-22 obtenue pour un temps de séjour long (250 s) en fonction de la pression. En conséquence, une analyse plus détaillée de l'influence de la N ne pourra être finalisée qu'après l'étude du temps de séjour.

Globalement, les résultats présentés dans ce paragraphe posent le problème de la reproductibilité et de la répétabilité de la production et du transport des émulsions. Nos partenaires du programme RARE ayant, en théorie, respecté rigoureusement les différentes étapes de préparation, nous n'avons pas pu identifier le ou les étapes qui pourraient être à l'origine des différences observées dans le cadre du foisonnement continu. La comparaison entre les propriétés des émulsions ne permet en effet pas de conclure définitivement (tableau III-19). Bien que cela soit l'émulsion avec le G′ le plus faible et le tan (δ) le plus élevé qui ait eu le plus de mal à foisonner, G′ est intrinsèquement un paramètre logarithmique et les différences entre les émulsions restent faibles en valeur absolue. De même, si les différences entre les émulsions produites par Danone Vitapole ne peuvent être expliquées par la granulométrie (figure III-25), cette explication est possible pour celles du GEPEA qui présentent des $d_{4,3}$ plus élevés et une différence notable de $d_{4,3}$ entre GEPEA 1 et GEPEA 2. Globalement, il semble à partir des tableau III-19 et III-20 ainsi que de la figure III-25 pour les quatre préparations étudiées que le foisonnement soit favorisé par des émulsions de $d_{4,3}$ le plus faible et les G' les plus élevés. Ces résultats devront cependant être confirmés dans la suite de ce travail.

On retiendra également que globalement, tous les produits formés dans les conditions des Figures III-23 et III-24 ont été stables dans le temps. D'un point de vue texture, on notera que les mousses stables ont des G' compris entre 1000 et 3000 Pa en sortie de foisonneur, ce qui est de 20 à 100 fois supérieur aux valeurs de l'émulsion d'origine.

Tableau III – 20 : Effet de la vitesse d'agitation sur le foisonnement d'une même émulsion XCG préparées chez deux partenaires (GEPEA, Danone) avec le système RS. Les valeurs (1) et (2) correspondent à des lots de la même formulation préparés dans les mêmes conditions.

N(tpm)	Danone (1)	Danone (2)	GEPEA (1)	GEPEA (2)
	Φ - G'- tan(δ) - $d_{3,2}$	Φ - G'- tan(δ) - $d_{3,2}$	Φ - G'- tan(δ) - $d_{3,2}$	Φ - G'- tan(δ) - $d_{3,2}$
400	180 - 950 - 0,23 - 45	130 - 300 - 0,33 - 78	115 - 500 - 0,26 - 122	120 -300 - 0,33 - 67
600	180 - 1570 - 0,21 - 45	135 - 320 - 0,31 - 57	120 - 750 - 0,24 - 68	150 - 1250 - 0,24 - 47
800	180 - 1540 - 0,21 - 36	165 - 950 - 0,25 - 49	130 - 750 - 0,23 - 50	180 - 2000 - 0,23 - 46
1000	180 - 1400 - 0,21 - 28	180 - 1000 - 0,24 - 33	150 - 1000 - 0,23 - 44	180 - 1650 - 0,23 - 44
1200	180 - 1300 - 0,21 - 32	180 - 1400 - 0,24 - 28	150 - 1600 - 0,22 - 47	180 - 2200 - 0,24 - 45

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

Si on a souvent observé une diminution de G' en cours de stockage, même à taux de foisonnement constant, cela semble provenir notamment du mûrissement des bulles (Dickinson, E. 1992) et de la relaxation des contraintes liées aux effets de surface (Weaire, D. et al. 1999).

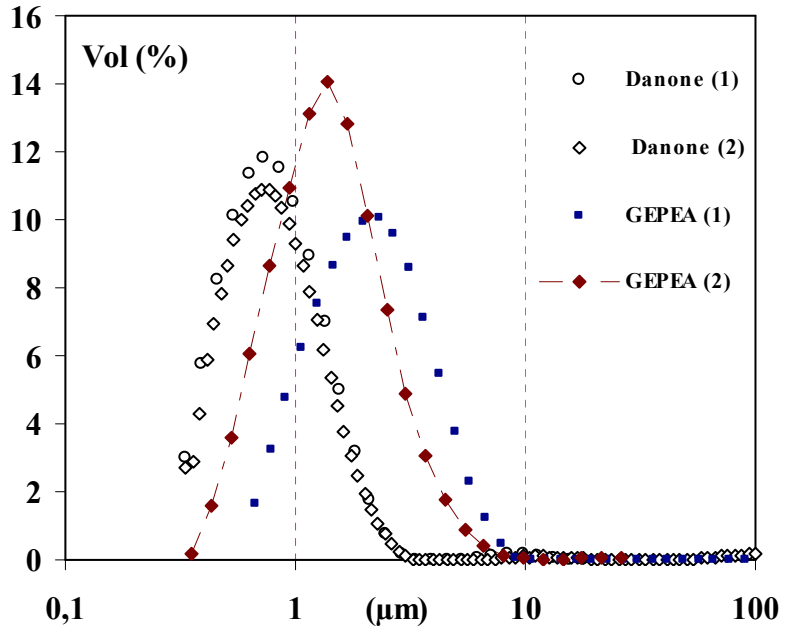


Figure III-25 : Granulométries des émulsions XCG préparées chez deux partenaires (GEPEA, Danone). Les valeurs (1) et (2) correspondent à des lots de la même formulation préparés dans les mêmes conditions.

Toutefois, on notera que le G' d'une mousse stable dans le temps reste en général au moins 10 fois supérieur au G' de son émulsion de base au bout de 22 jours.

III.4.3.3 - Effet du temps de séjour

Pour étudier l'effet du temps de séjour, nous avons réalisé le foisonnement sur les mêmes émulsions que celles utilisées au paragraphe précédent, mais en prenant un temps de séjour plus long (250 secondes). Les résultats expérimentaux sont présentés sur le tableau III-21 et reproduits pour $d_{3.2}$ et Φ sur la Figure III-26 et III-27. Les résultats montrent clairement qu'il est plus facile d'assurer le taux foisonnement visé pour un temps de séjour long. Aux temps de séjour courts, il est probable qu'on forme plutôt une mousse hétérogène dans laquelle une faible fraction du gaz est présente sous forme de grosses bulles. Celles-ci sont éliminées lors de la mise en place du produit foisonné. Sachant que l'augmentation de la fraction volumique de gaz de 60% à 64,3% dans la mousse sous pression atmosphérique correspond à une augmentation du taux de foisonnement de 150% à 180%, il suffit d'un très faible nombre de ces grosses bulles pour réduire considérablement Φ dans le produit final. En revanche, un résultat plus surprenant est que la taille moyenne des bulles est toujours plus élevée dans le cas des temps de séjour longs (Figure III-27), ce qui tend à prouver la présence de recoalescence des bulles dans le foisonneur lorsque l'on allonge la durée d'application des contraintes mécaniques.

Tableau III–21 : Effet de la vitesse d'agitation sur le foisonnement d'une même émulsion XCG au temps de séjour long (250 s) préparée chez deux partenaires. Les valeurs (1) et (2) correspondent à des lots de la même formulation préparés dans les mêmes conditions.

N(tpm)	Danone (1)	Danone (2)	GEPEA (1)	GEPEA (2)
	Φ - G'- tan (δ) - $d_{3.2}$	Φ - G'- tan (δ) - $d_{3.2}$	Φ - G'- tan (δ) - $d_{3.2}$	Φ - G'- tanδ - $d_{3.2}$
400	180 - 1900 - 0,20 - 50	130 - 700 - 0,24 - 138	175 - 1300 - 0,23 - 75	180 - 2000 - 0,22 - 85
600	180 - 2100 - 0,21 - 47	*	175 - 1700 - 0,24 - 52	*
800	180 - 2400 - 0,21 - 49	180 - 2000 - 0,26 - 90	175 - 2300 - 0,24 - 77	150 - 2200 - 0,23 - 100
1000	*	180 - 2200 - 0,33 - 91	175 - 2100 - 0,24 - 85	*
1200	180 - 2380 - 0,22 - 50	130 - 1600 - 0,35 - 100	175 - 2300 - 0,25 - 88	150 - 2500 - 0,27 - 104

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

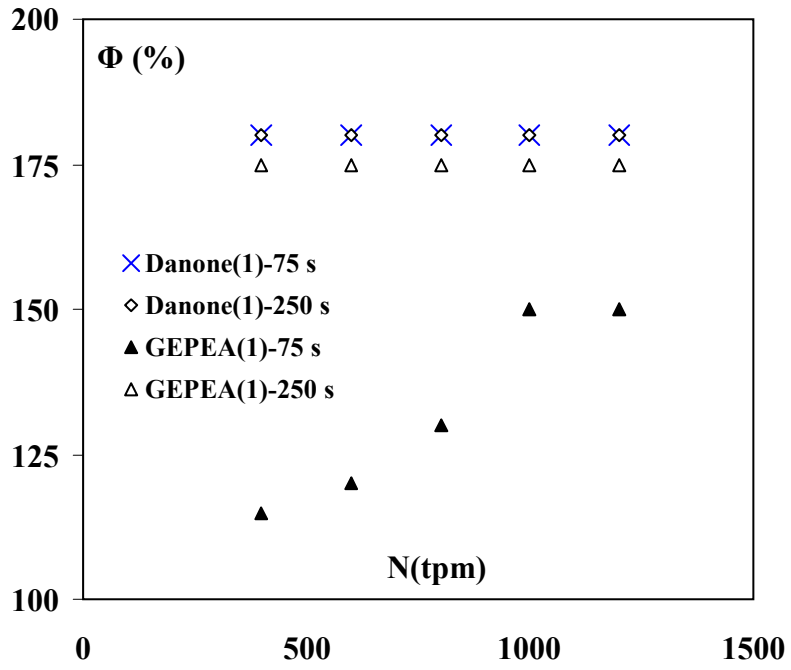


Figure III-26 : Effet du temps de séjour sur le taux de foisonnement des émulsions XCG avec le système RS.

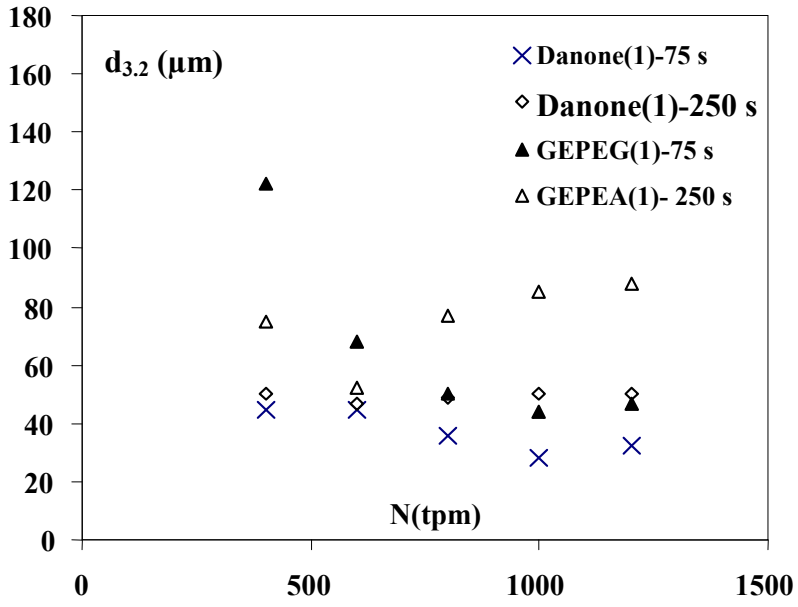


Figure III-27 : Effet du temps de séjour (court versus long) sur les tailles de bulles dans les émulsions XCG avec le système RS.

Il semble donc que l'allongement du temps de séjour favorise la coalescence dynamique par rapport à la rupture, ce qui est négatif en terme de stabilité à long terme des mousses. Cela est confirmé par une augmentation de la taille moyenne des bulles (tableau III-21) et une diminution de Φ lorsque la vitesse augmente, ce qui est en accord avec la conclusion du paragraphe III.4.3.2. Ce comportement peut provenir du caractère rhéofluidifiant des émulsions, la viscosité devenant trop faible sous une agitation intense pour favoriser la rupture des bulles, mais également de la désorption des protéines aux interfaces décrite par Dickinson, E. (1987) sous forte agitation. On notera aussi que comme pour le temps de séjour court, l'émulsion qui présente une distribution de taille globules gras la plus étroite et le diamètre moyen des globules gras le plus faible conduit au diamètre moyen des bulles le plus faible.

En conclusion, il apparaît qu'il existe vraisemblablement, comme pour la pression, un temps de séjour optimal pour lequel il se produit une dispersion complète du gaz tout en limitant la coalescence des bulles. L'existence d'une interaction négative entre la vitesse d'agitation et le temps de séjour est confirmée. Ce résultat peut être relié au phénomène d'altération connu sous le nom d'« overwhipping » reporté par Hanselmann, W. (1999) sur un fosionneur continu et van Aken, G. (2001) en batch : la recoalescence l'emporte donc sur la rupture lorsque les temps de battage et/ou les cisaillement appliqués sont trop élevés quelle que soit la technologie utilisée. Les résultats présentés ici sont cependant insuffisants pour conclure si le couple optimal [cisaillement/temps d'application] dépend également de la technologie ou est une propriété intrinsèque de la formulation.

III.4.4 – Influence de la substitution de la gélatine par le mélange XCG sur le foisonnement

III.4.4.1 – Description des résultats expérimentaux

A titre d'illustration, les résultats du foisonnement continu de deux émulsions gélatine et de deux émulsions XCG sont présentés pour un temps de séjour court dans le tableau III-22. On pourra également se reporter au tableau III-16 pour la gélatine et au tableau III-20 pour XCG.

Au niveau des propriétés des émulsions, notons qu'indépendamment du lieu de préparation, toutes les émulsions étudiées présentent des distributions granulométriques monomodales avec un $d_{4.3}$ compris entre 1 et 3 µm pour les émulsions XCG avec des valeurs proches de 1 µm pour les émulsions fournies par Danone Vitapole et une plus grande variabilité pour les

émulsions provenant du GEPEA, alors qu'il est toujours voisin toujours de 1 µm pour les émulsions gélatine.

Tableau III-22 : Foisonnement des émulsions homogénéisées à 100 bars dans le système RS à temps de séjours court, sous une pression de 3,5±0,5 bars

	GEPEA			Danone
Texturant	**Gélatine**	**Gélatine**	**XCG**	**XCG**
N(rpm)	**Φ-G'-tan (δ) - $d_{3,2}$**	**Φ -G'-tan (δ) - $d_{3,2}$**	**Φ -G'-tan (δ) - $d_{3,2}$**	**Φ -G'-tan (δ) - $d_{3,2}$**
400	*	*	120-300- 0,33-67	130-300-0,33-78
500	175-240-0,30-130	175-190- 0,50-167	*	*
600	110- 60-0,65-116	130-25-0,98-177	150-1300-0,24-47	135-320-0,31- 57
700	100-35- 0,67-44	100-25 - * - 133	*	*
800	*	*	180-2100-0,23 -46	165 -950- 0,25-49
1000	*	*	180-1600-0,23-44	180-1000- 0,24-33
1200	*	*	180-2200-0,24-45	180-1400- 0,24-28

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisé dans ces conditions.

Les émulsions XCG sont donc en général plus grossières. De même, elles présentent en général des valeurs de G' plus élevées et de tan (δ) un peu plus faibles (voir tableau III-15 et tableau III-19). Ces derniers résultats montrent que les proportions utilisées pour le mélange XCG, bien qu'elles aient été revues tout au long du programme, ne donnent pas une texture équivalente à la gélatine, mais des émulsions plus fermes.

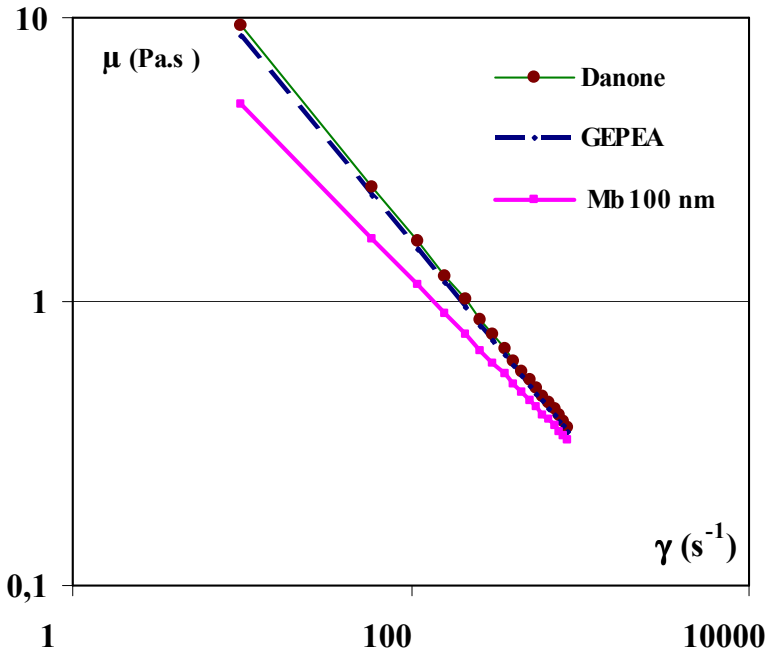
L'analyse des résultats du foisonnement continu montre que les émulsions gélatine homogénéisées foisonnent à 500 tpm, mais que l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque une diminution du taux de foisonnement. A l'opposé, on constate pour la formulation XCG que le taux de foisonnement augmente et que la taille des bulles diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente (tableau III-22). Du point de vue des tailles de bulles, il semble que $d_{3,2}$ diminue plutôt lorsque N augmente quel que soit l'épaississant, bien que ce résultat soit peu significatif pour l'émulsion gélatine à cause des fortes variations de Φ en fonction des conditions opératoires. Globalement, on retiendra que le foisonnement à 180% de l'émulsion XCG semble plus facile à obtenir dans les conditions étudiées.

Comme les distributions de taille des globules gras sont toutes monomodales après homogénéisation et ont un $d_{4.3}$ voisin de 1 µm, ces différences de comportement ne peuvent résulter uniquement de la granulométrie de l'émulsion. En revanche, les viscosités apparentes obtenues à partir des valeurs des indices *k* et de *n* sont plus faibles pour la gélatine que pour le mélange XCG. En régime laminaire, on sait que ce sont les émulsions les plus visqueuses qui favorisent en général au mieux la réduction de la taille des bulles (phénomène de fractionnement par cisaillement et élongation favorisé). Le fait que les émulsions stabilisées par XCG présentent les tailles de bulles les plus faibles n'est donc pas surprenant (tableau III-22). De plus, la viscosité de la phase continue améliore également la stabilisation des bulles dans la matrice et en conséquence, la possibilité d'atteindre des taux de foisonnement plus élevés à conditions opératoires équivalentes.

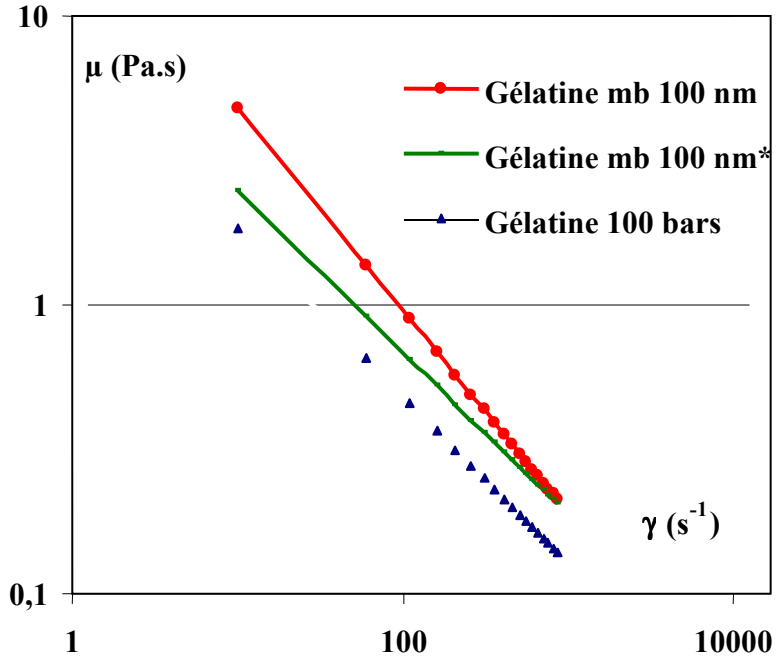
A taux de foisonnement constant, on constate que G' est 10 fois plus élevé et tan (δ) est plus faible pour les mousses à base d'émulsion XCG que pour celles à base d'émulsion gélatine. Ce résultat peut s'expliquer de deux façons. Tout d'abord, la phase continue est plus viscoélastique avec l'émulsion XCG. Toutefois, la viscoélasticité d'une mousse peut également dépendre de la taille des bulles et elle est connue pour augmenter lorsque le diamètre moyen diminue à taux de foisonnement élevé (loi de Princen). L'écart observé entre les $d_{3.2}$ mesurés respectivement pour les mousses à base de la gélatine et du mélange XCG est donc vraisemblablement aussi responsable de la différence de texture entre les mousses.

L'effondrement du taux de foisonnement et les valeurs élevées des $d_{3.2}$ des bulles observés en présence de gélatine lorsque N augmente peuvent s'expliquer de la façon suivante. Compte tenu de la nature fortement rhéofluidifiante des émulsions, l'augmentation de la vitesse d'agitation, bien qu'elle accroisse en théorie l'énergie dissipée, diminue en même temps la viscosité du mélange, ce qui réduit la force motrice de la rupture des bulles et favorise leur coalescence. Au contraire, il est évident qu'un minimum d'énergie est nécessaire à la dispersion du gaz. Comme les émulsions à base de gélatine issues d'une homogénéisation hautes pressions sont les moins visqueuses de toutes les préparations de cette étude, ce sont celles qui sont le plus affectées par ce phénomène d'optimum de vitesse qui a déjà été observé par Thakur, R. et al. (2005) et qui est similaire à l'overwhipping de Hanselmann, W. (1999) et van Aken, G. (2001).

Finalement, on constate que des différences de propriétés assez importantes ont été observées sur les mousses et que la différence de propriétés la plus notable observée sur les émulsions pour les deux formulations est leur viscosité apparente. Les figures III-28 et 29



Figures III – 28 : Variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour les émulsions préparées avec le mélange XCG par homogénéisation hautes pressions (GEPEA et Danone Vitapole) et sur membrane 100 nm (Mb:INRA de Nantes).



Figures III – 29 : Variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour les émulsions préparées avec la gélatine par homogénéisation hautes pressions (GEPEA) et sur membrane (Mb : INRA de Nantes) – (*réduction du temps de séjour de 50% lors de la préparation).

montrent un écart d'un facteur compris entre 4 et 5 vers 100 s^{-1} pour les viscosités entre les émulsions XCG (préparées aussi bien au GEPEA qu'au centre de recherche Danone Vitapole) et l'émulsion gélatine pour une même pression d'homogénéisation (100 bars). Il semble donc que le procédé de foisonnement soit très sensible à la viscosité de l'émulsion et qu'il existe vraisemblablement une gamme de viscosité optimale au foisonnement. On retiendra donc que c'est probablement à cause de leur viscosité apparente que les émulsions XCG homogénéisées sous hautes pressions qui sont les plus visqueuses de ce travail peuvent supporter des vitesses d'agitation plus élevées pour atteindre le taux de foisonnement cible.

On peut cependant nuancer cette conclusion en remarquant que Bréard, et al. (2004) ont observé par microscopie confocale que la microstructure de l'émulsion était très différente dans le cas du système XGC, avec un important phénomène d'agrégation des protéines laitières vraisemblablement lié à la présence de carraghénane. L'analyse structurale des émulsions montre donc des microstructures très différentes, ce qui pourrait également expliquer les différences en terme de foisonnement. S'il est probable que ce changement de microstructure soit en grande partie responsable du changement de comportement rhéologique, des grandeurs macroscopiques tels que les paramètres rhéologiques ne permettent pas de prendre en compte l'intégralité des changements intervenus dans la microstructure. Une situation similaire avait déjà été évoquée par Thakur, R. (2004) qui avait montré que le foisonnement de son émulsion modèle à pH 4,6 (donc au pI des protéines) était plus difficile, malgré l'augmentation de la viscosité apparente de l'émulsion.

En conclusion, on retiendra que l'émulsion XCG semble plus facile à foisonner que l'émulsion gélatine dans le foisonneur RS continu du LGCB. Les expériences ont également mis en évidence une meilleure reproductibilité du foisonnement continu. Une comparaison dans le cadre du programme a montré des résultats opposés, mais pas contradictoires chez certains de nos partenaires. Chez Danone Vitapole, le foisonnement de l'émulsion XCG a été considéré comme difficile à cause de montées en pression dans le stérilisateur observées avec l'émulsion XCG en amont du foisonnement. Les viscosités apparentes élevées observées pour cette émulsion expliquent ce résultat ; le foisonnement d'une émulsion plus visqueuse nécessite une réduction des débits afin de ne pas dépasser la perte de charge maximale tolérée par l'installation. Au GEPEA, les taux de foisonnement obtenus par foisonnement en batch ont toujours été bien plus faibles qu'avec les émulsions gélatine. Ce résultats était également attendu : la géométrie des agitateurs des batteurs ménagers (type Kitchen Aid ou Kenwood) est mal adaptée à l'aspiration du gaz par le ciel et sa dispersion pour les fluides visqueux.

III.4.5 – Influence du mode de préparation de l'émulsion sur le foisonnement des formulations gélatine et XCG

On a constaté précédemment que la répétabilité et la reproductibilité des propriétés des émulsions étaient difficiles à garantir et que les performances de l'opération de foisonnement étaient sensibles à la qualité de la préparation de l'émulsion. Dans cette section, nous allons comparer le mode de préparation standard (pré-émulsification sur rotor/stator suivie d'une homogénéisation hautes pression) à un mode de préparation innovant : l'émulsification par membranes.

III.4.5.1 - Influence du mode de préparation de l'émulsion sur sa rhéologie et la granulométrie des globules gras

Les caractéristiques rhéologiques ainsi que la taille moyenne des globules gras des émulsions à base de gélatine et du mélange XCG sont reportées dans le tableau III-23 pour les deux modes de préparation : homogénéisation hautes pressions (GEPEA) et membranes céramiques (INRA de Nantes).

Les résultats montrent que quelle que soit la méthode de préparation et la nature de l'agent texturant, les modules d'élasticité des émulsions restent faibles. Si tan(δ) est plus faible pour les émulsions homogénéisées incluant le mélange XCG que pour celles à base de gélatine, comme précédemment, ce qui traduit le caractère plus texturé de ces émulsions, un résultat opposé est observé sur les émulsions formées sur membranes, contrairement à ce qui était attendu. Toutefois, les évolutions des paramètres rhéologiques *n* et *k* (tableau III-23) ne permettant pas de confirmer ces résultats, vraisemblablement à cause du fait que les évolutions de ces deux paramètres sont trop fortement couplées, nous avons présenté directement une comparaison des viscosités apparentes des émulsions étudiées dans le tableau III-22 en fonction du gradient de vitesse sur les figures III-28 et III-29. On constate qu'indépendamment de la méthode de préparation et quel que soit le gradient de vitesse appliqué, les viscosités apparentes des émulsions homogénéisées préparées avec le mélange XCG sont toujours supérieures à celles des émulsions stabilisées par la gélatine.

Par ailleurs, les deux figures montrent clairement que la méthode de préparation joue un rôle important sur la rhéologie du produit. En effet, les deux techniques conduisent à des résultats différents pour une même formulation selon le mode de préparation : les émulsions contenant de la gélatine présentent une viscosité supérieure lorsqu'elles sont produites par membranes.

Tableau III - 23 : Caractéristiques rhéologiques et $d_{4.3}$ des globules gras dans les émulsions gélatine et XCG produites par membrane et par homogénéisation hautes pressions.

Agent texturant	Méthode de préparation	k (Pa.s^n)	n	G' (Pa)	G" (Pa)	tan(δ)	$d_{4.3}$ (µm)
Gélatine	Membrane 500 *nm*	**12**	**0,39**	**21**	**14**	**0,70**	**6,60**
	Membrane 100 *nm*	**24**	**0,30**	**48**	**20**	**0,41**	**2,50**
	Membrane 100 *nm**	**9**	**0,44**	**15**	**13**	**0,86**	**3,80**
XCG	Membrane 100 *nm*	**20**	**0,39**	**15**	**14**	**0,93**	**4,70**
XCG (GEPEA)	Homogénéisation haute pressions 100 bars	**45**	**0,27**	**27**	**13**	**0,46**	**1,90**
XCG (Danone)		**30**	**0,32**	**43**	**16**	**0,37**	**1,09**
Gélatine (GEPEA)		**7**	**0,42**	**10**	**7**	**0,70**	**1,08**
Gélatine (GEPEA)		**5**	**0,51**	**9**	**7**	**0,80**	**-**

*Réduction du temps de séjour de 50% lors de la préparation de l'émulsion.

(figure III-29), alors que l'on observe le résultat opposé lorsque l'on utilise la formulation incluant les polysaccharides (figure III-28).

Ces différences peuvent être liées aux viscosités différentes des phases continues mises en jeu lors de l'émulsification et également aux propriétés émulsifiantes de la gélatine.

Si l'on examine les distributions granulométriques des globules gras, on constate que les émulsions à base de gélatine préparées par homogénéisation hautes pressions sont monomodales (figure III-30), tandis que celles formées sur membranes (figure III-31) présentent des distributions bimodales avec des pics de tailles à peu près équivalents pour une membrane 100 nm. Toutefois, le pic le plus grand devient prépondérant pour des pores de 500 nm (figure III-31). De même, les émulsions incluant le mélange XCG (figures III-30 et III-31) présentent toujours une distribution monomodale, ce qui peut être lié à des rapports de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue différents dans le cas de la gélatine et du mélange XGC lors de l'émulsification et donc à des modes de fractionnement (fractionnement en régime laminaire) des gouttelettes également différents.

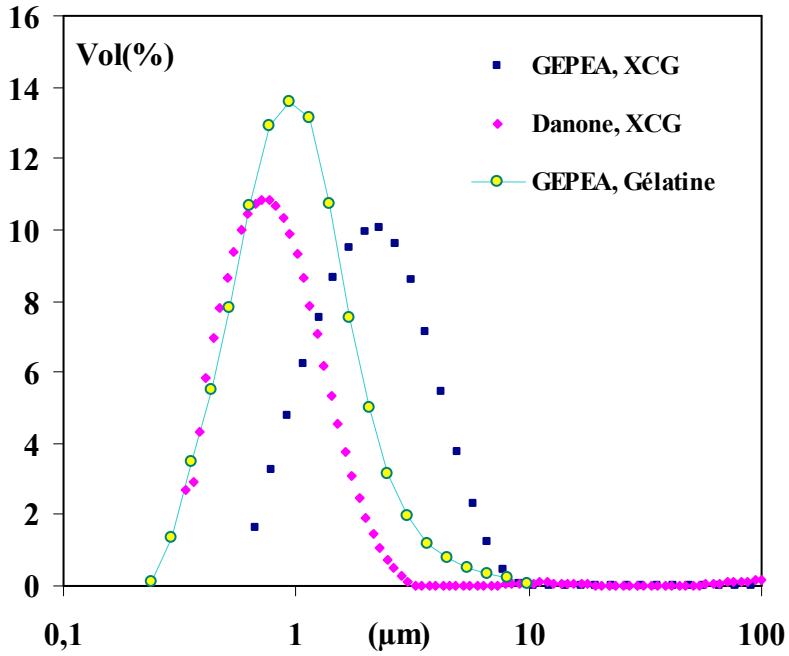


Figure III – 30 : Comparaison entre les distributions granulométriques des globules gras dans les émulsions homogénéisées à 100 bars.

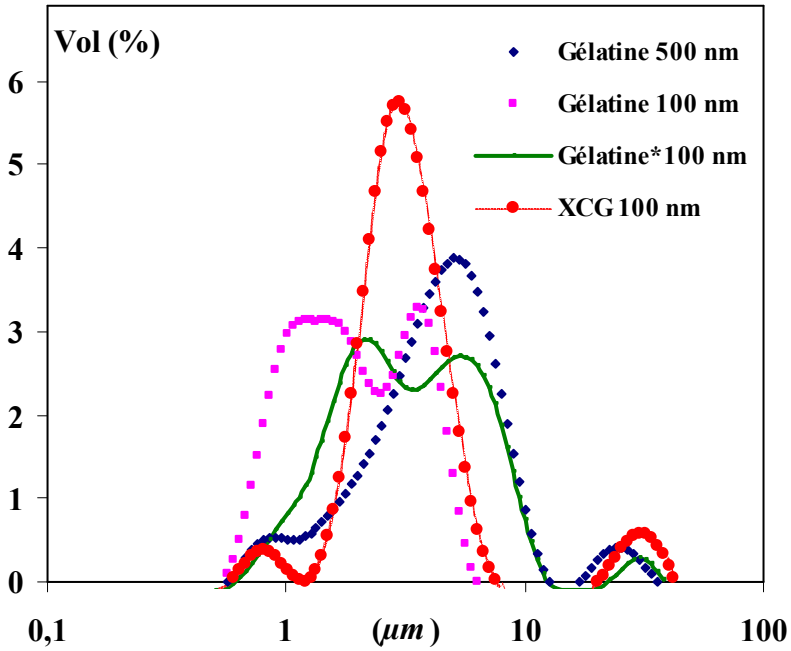


Figure III-31 : Comparaison entre les distributions granulométriques des globules gras dans les émulsions produites par membrane céramique (*réduction du temps de séjour de 50% lors de la préparation).

En fonction de ce rapport de viscosité, la rupture des gouttelettes de l'émulsion en régime laminaire peut s'effectuer soit au centre de la gouttelette, conduisant alors à des populations relativement monomodales, soit en périphérie, conduisant alors à des populations multimodales (Walstra, P. 1993).

Du point de vue du procédé d'émulsification par membranes, on notera l'influence de la taille des pores et des débits appliqués sur les propriétés des émulsions dans le tableau III-23. L'émulsion gélatine produite sur une membrane présentant des pores de diamètre moyen 500 nm est plus liquide (G′ plus faible et tan(δ) plus élevé ; elle a une viscosité apparente plus faible) et elle présente des $d_{4.3}$ plus grands que pour une membrane 100 nm. Au niveau des débits, un doublement de la consigne entraîne la formation de gouttes plus grosses à la surface de la membrane 100 nm, ce qui se traduit par un $d_{4.3}$ plus grand et par une émulsions plus liquide (G′ plus faible, tan (δ) plus élevé et une viscosité apparente plus faible).

Les résultats de granulométrie permettent d'expliquer les comportements rhéologiques contradictoires observés précédemment. En effet, les globules gras ont des tailles moyennes plus élevées avec les membranes pour la formulation XCG (tableau III-23), ce qui correspond à des émulsions moins visqueuses, en accord avec la littérature (Walstra, P. 1993). Bien que cette règle reste valable pour les émulsions à base de gélatine obtenues sur membranes pour différents diamètres de pores et débits de MGLA, elle ne peut être utilisée pour analyser l'influence du changement de mode de préparation car on passe d'une granulométrie monomodale avec l'homogénéisation à une distribution bimodale avec membranes sur lesquelles on dispose de peu d'informations dans la littérature. On peut cependant constater que la présence d'une émulsion bimodale semble se traduire expérimentalement par des viscosités apparentes plus élevées que celles attendues sur une émulsion monomodale de même $d_{4.3}$. On notera que le couplage entre granulométrie et viscosité est également confirmé par l'effet des paramètres procédé : une émulsion plus fine étant caractérisée par des viscosités et des G′ plus élevés.

En conclusion, on retiendra qu'il y a une forte influence du mode de préparation de l'émulsion sur ses propriétés. Si ce résultat était prévisible, les $d_{4.3}$ étant connus pour être toujours plus faibles et les distributions de tailles de globules gras plus étroites lorsqu'une étape d'homogénéisation hautes pressions est appliquée, on a mis en évidence l'influence significative des distributions larges de type bimodal sur les propriétés des émulsions. Il s'agit maintenant de déterminer comment les changements de propriétés décrits ci-dessus, provenant à la fois du mode de préparation des émulsions et de la substitution de la gélatine

vont affecter leur aptitude au foisonnement. Comme nous avons montré précédemment que l'opération foisonnement est sensible à la viscosité apparente d'une émulsion, on peut supposer que le changement de mode de préparation aura un effet significatif sur le foisonnement.

III.4.5.2 - Etude du foisonnement continu des émulsions préparées par émulsification par membrane

Les émulsions préparées à l'aide de membranes à l'INRA de Nantes ont été foisonnées dans notre laboratoire sur le système RS avec un rapport de débits volumiques liquide/gaz G/L = 40/20 mL/min (temps de séjour court). Le taux de foisonnement, le module d'élasticité G', le tan (δ) et le diamètre de Sauter ($d_{3,2}$) des mousses formées sont résumés dans le tableau III-24.

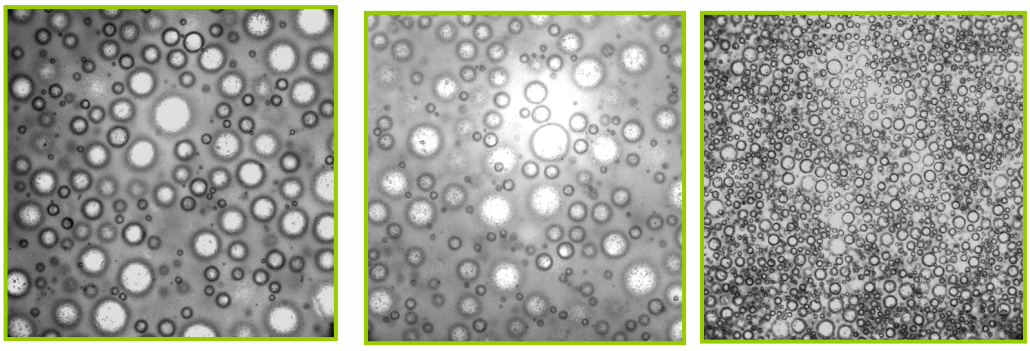
Tableau III-24: Foisonnement des émulsions préparées par membranes avec le système RS à temps de séjours court sous pression de fonctionnement de 3,5±0,5 bars .

Diamètre de pores	500 nm	100 nm	100 nm	100 nm
Texturant	Gélatine	Gélatine	Gélatine*	XCG
N (tpm)	Φ-G'-tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ -G'-tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ -G'-tan (δ) -$d_{3,2}$	Φ -G'-tan (δ) -$d_{3,2}$
400	120-130 - 0,60 -*	180-1000-0,31-112	180-400-0,28-135	180-3300-0,21-31
600	100-100 - 0,60-*	180-960-0,31-113	180-400-0,28-116	180-3400-0,20-30
800	90	180-800-0,32-110	180-450-0,26- 98	180-3000-0,20-33
1000	80	180-500-0,31- 93	180-500-0,24- 75	*
1200	80	180-850-0,26- 77	180-900-0,22- 66	180-2800-0,20-33

*Réduction du temps de séjour de 50% lors de la préparation de l'émulsion.

Les résultats montrent que pour les émulsions obtenues sur une membrane 500 nm, le produit reste liquide à la sortie du foisonneur quelle que soit la vitesse d'agitation (tan (δ)≥0,6). En revanche, lorsque la membrane 100 nm a été utilisée, le taux de foisonnement atteint la valeur théorique maximale correspondant au rapport stœchiométrique des débits volumiques des deux phases G/L. Les mousses formées à partir d'une émulsion à base de gélatine présentent un tan(δ) compris entre 0,22-0,32 et des G' dans la gamme 400-1000 Pa, ce qui est caractéristique d'un produit foisonné déjà assez ferme pour un topping à 20% de matière grasse. L'augmentation de la vitesse d'agitation de 400 à 1200 tpm semble favoriser

la dispersion du gaz sous forme de bulles de plus petits diamètres pour la gélatine, sans modifier sensiblement ni le taux de foisonnement, ni le module d'élasticité et la texture du produit final. Le résultat le plus intéressant concerne la substitution de la gélatine par le mélange XCG. En effet, comme le montre le tableau III-24, dès 400 tpm, le module d'élasticité de la mousse basée sur une émulsion XCG est supérieur d'au moins un facteur 3 à celui d'une mousse à base d'émulsion gélatine produite dans les mêmes conditions de débit et de pression. Par ailleurs, la taille moyenne des bulles est plus petite pour le mélange XCG (figure III-32) et beaucoup moins sensible à la vitesse d'agitation (tableau III- 24). De plus, les distributions de tailles des bulles sont bien plus homogènes (figure III-32). On peut faire l'hypothèse que ce résultat est lié à la viscosité apparente plus élevée de l'émulsion XCG dans la gamme de gradient de vitesse 100-1000 s^{-1} sur les figures III-28 et 29 (qui correspond au domaine de fonctionnement du foisonneur) et à une distribution monomodale des tailles de globules gras (figure III-31). S'il est clair qu'en régime laminaire, une augmentation de la viscosité apparente favorise la division des bulles (Thakur, R. et al. 2003), on a constaté au contraire pour la granulométrie de la phase dispersée que l'émulsion à base de gélatine obtenue sur membrane 500 nm ne foisonne pas alors qu'elle présente une distribution de tailles avec un pic dominant, ce qui tend à infirmer l'hypothèse précédente. Pour les émulsions gélatine, ce sont les préparations présentant une granulométrie bimodale qui ont le mieux foisonné. Cet effet pourrait être expliqué par l'augmentation de la viscosité apparente des émulsions gélatine en présence d'une granulométrie bimodale (figure III-29). Cela est en accord avec les résultats précédents concernant l'effet de la viscosité que nous avons décrit lors de la comparaison gélatine/XCG sur les émulsions homogénéisées sous pression (III.4.4).



Gélatine, $d_{3,2}$ =110 μm Gélatine*, $d_{3,2}$ =98 μ XCG, $d_{3,2}$=33 μm

Figure III – 32 : Structure des mousses obtenues pour les deux formulations (XCG et gélatine) lors du foisonnement des émulsions préparées sur membrane. Conditions opératoires : 800 tpm, 3,5±0,5 bars (*réduction du temps de séjour de 50% lors de la préparation).

Si l'on compare maintenant les résultats obtenus au cours du foisonnement des émulsions préparées par émulsification par membrane avec les préparations homogénéisées sous pression, on constate qu'ils sont assez proches pour les deux modes de préparation pour les émulsions XCG : à un même temps de séjour, le taux de foisonnement cible est atteint sans difficulté. Les mousses formées sont même plus fermes (G′ plus élevé) et les tailles moyennes des bulles semblent moins sensibles à la vitesse d'agitation. Pour la gélatine, l'amélioration est encore plus spectaculaire ; excepté l'émulsion produite sur la membrane 500 nm, les autres ont toutes foisonné bien plus facilement que les émulsions gélatine homogénéisées sous pression à temps de séjour court ; de même, elles ont foisonné presque aussi bien qu'à temps de séjour long en terme de taux de foisonnement et avec des $d_{3.2}$ similaires. En conclusion, si l'on ajoute à cela le fait que nos partenaires de l'INRA de Nantes nous ont confirmé qu'ils n'avaient pas rencontré de problème de nettoyabilité des membranes après utilisation, l'émulsification par membrane semble donc être une méthode prometteuse pour produire des émulsions alimentaires puisque les préparations que nous avons testées se sont comportées aussi bien, sinon mieux que les émulsions homogénéisées sous pression lors du foisonnement en continu.

III.4.6 - Interprétation de l'influence de la vitesse d'agitation en terme de régime d'écoulement

Comme cela a été montré précédemment (paragraphe III .1), le foisonneur RS a pu être caractérisé par une courbe généralisée de puissance qui relie un nombre adimensionnel de Reynolds généralisée Re_g (figure III-4). On constate que le système rotor-stator suit un comportement classique tel que le produit $Re_g \times Ne$ soit constant en régime laminaire, alors que Ne est constant et indépendant de Re_g en régime turbulent. Or le mécanisme de la dispersion du gaz change en fonction du régime d'écoulement. En régime laminaire, c'est l'action des forces visqueuses qui provoque la dispersion du gaz, alors qu'en régime turbulent, ce sont les fluctuations de vitesse dues à la turbulence qui favorisent la rupture, la viscosité ne jouant alors qu'un rôle secondaire (Walstra, P. 2003). Entre les deux régimes, on rencontre une région de transition qui semble être défavorable au foisonnement d'après la littérature, même s'il n'existe pas d'explication théorique à ce résultat (Kroezen, A. et al. 1987,1988). Nous avons reporté les points obtenus sur les quatre émulsions produites par membranes sur la courbe de puissance généralisée. Ces points ont été obtenus à partir des couples mesurés pendant le foisonnement en appliquant la relation III-1 en utilisant l'analogie de Couette (figure III-33). On notera ici l'intérêt de cette méthode par rapport à la méthode de

Otto et Metzner. En effet, la méthode historique ne permet pas de construire la figure III-33 car elle donne accès au taux de cisaillement moyen $\gamma=K_SN$, mais pas directement à la viscosité apparente moyenne et à Re_g. L'estimation de cette viscosité nécessite une hypothèse supplémentaire, comme l'introduction d'une équation d'état rhéologique, par exemple celle de l'émulsion. Si une telle hypothèse a donné des résultats acceptables dans le cadre de la thèse de Thakur, R. (2004) parce que son émulsion était très visqueuse (c'est-à-dire que l'introduction d'un gaz dispersé avec un taux de foisonnement de 100% modifiait peu la rhéologie de la phase continue), elle échoue totalement pour le topping qui est une émulsion peu visqueuse qui est foisonnée à Φ=180%. L'utilisation de la loi puissance de l'émulsion qui conduit à une sous-estimation importante de la viscosité apparente et donc une surestimation de Re_g. Dans le cas du topping, quels que soient les modes de préparation et l'agent texturant, on retiendra donc que seule l'analogie de Couette qui estime la viscosité apparente moyenne à partir de la mesure du couple et de la valeur de K_S est acceptable.

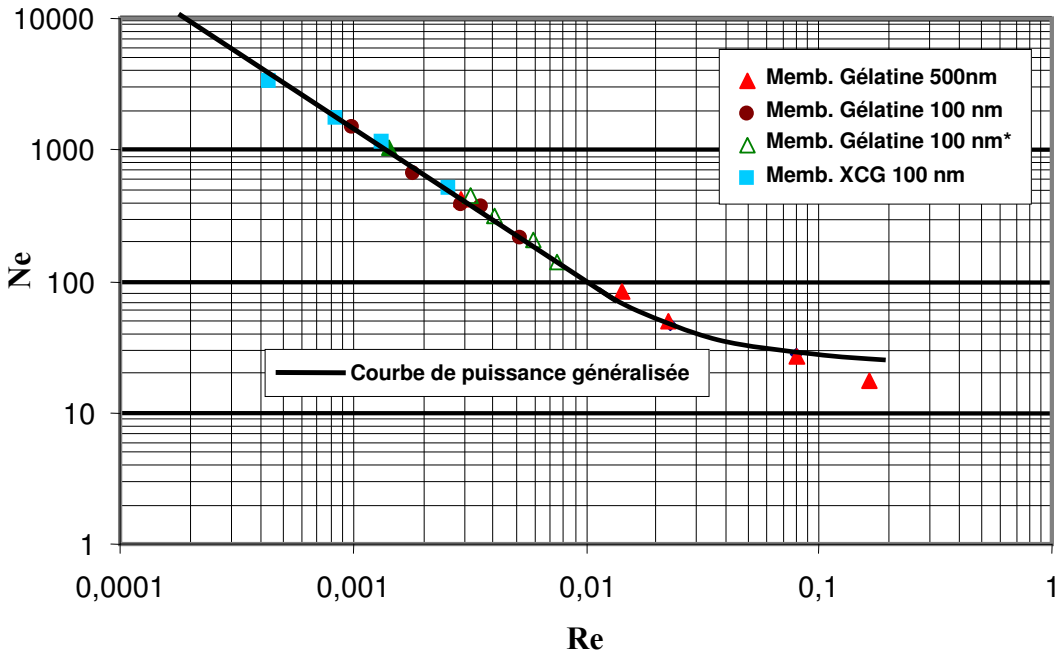


Figure III-33 : Courbe de puissance généralisée d'un foisonneur rotor-stator axial à dents et application de l'analogie de Couette au foisonnement des émulsions préparées sur membrane.

La figure III-33 constitue une application de l'analogie de Couette à des mousses obtenues à partir des préparations formées par émulsification par membrane (à base de XCG et gélatine) et elle illustre le fait que ces émulsions sont foisonnées en régime laminaire pour le mélange XCG et gélatine formées sur membrane 100 nm, alors que pour l'émulsion

gélatine issue de la membrane 500 nm, seules les vitesses les plus faibles correspondent au régime laminaire, le foisonnement se déroulant essentiellement dans la région de transition.

Un résultat similaire serait obtenu pour les émulsions gélatine issues d'une homogénéisation hautes pressions qui est encore moins visqueuse que celle obtenue par membrane 500 nm (Figure III-29). Cela peut aussi expliquer pourquoi l'émulsion membrane 500 nm et les émulsions homogénéisées sous pression à base de gélatine foisonnent moins bien et sont déstabilisées par une augmentation de la vitesse d'agitation, contrairement aux autres émulsions étudiées dans ce travail, puisque l'on se trouve alors dans un régime d'écoulement défavorable à la dispersion du gaz. Cela ne remet pas en cause l'explication donnée précédemment fondée sur le « défaut de viscosité », puisque la probabilité de se trouver dans la zone de transition est directement favorisée par la trop faible viscosité de l'émulsion, bien qu'il soit également possible qu'une partie des protéines adsorbées se désorbent de l'interface sous l'effet du traitement mécanique trop sévère dans le cas de la gélatine (Dickinson, E. 1987), comme cela a déjà été mentionné.

Ces résultats expliquent également la forte sensibilité du foisonnement à la formulation et au mode de préparation des émulsions qui a été démontrée expérimentalement dans le paragraphe II.1.4.

Globalement, les résultats montrent clairement pourquoi la substitution de la gélatine dans l'émulsion laitière étudiée par un mélange de polysaccharides a augmenté son aptitude au foisonnement dans le système RS. En pratique, c'est la viscosité plus élevée de la formulation XCG qui a favorisé la formation d'une mousse stable sur le foisonneur continu. Pour notre étude, c'est donc la viscosité de l'émulsion et la viscosité qu'elle peut donner à la mousse en cours de foisonnement qui dominent les processus du foisonnement continu. La substitution de la gélatine à l'échelle industrielle est cependant encore délicate : l'émulsion XCG étant plus visqueuse, elle engendre des pertes de charge plus importantes dans les lignes de production continues, ce qui peut nécessiter une adaptation de ces lignes. De plus, la transition de régime qui n'est pas observée pour l'émulsion XCG peut encore se produire lors d'un changement d'échelle par extrapolation qui correspond à une augmentation de Re_g par les facteurs géométriques, bien que cela ne remettre pas en cause nos résultats sur l'effet de la viscosité.

Pour conclure sur le rôle joué par la viscosité des émulsions, on retiendra que celle-ci dépend de deux facteurs, la viscosité propre à la phase aqueuse de l'émulsion qui est affectée

par la présence de polysaccharides et la granulométrie des globules gras. Dans le cas des émulsions XCG, c'est la viscosité fournie par ces stabilisants qui a permis le foisonnement. Dans le cas de la gélatine, c'est la présence d'une distribution bimodale des globules gras lors d'une émulsification par membrane qui a fourni la viscosité suffisante. On peut donc conclure d'un point de vue qualitatif que le foisonnement des bases gélatine homogénéisées sous pression sera favorisé lorsqu'il sera conduit sur des foisonneurs de grand diamètre à vitesse élevée de façon à atteindre les conditions du régime turbulent établi (Re_g grand). En revanche, les émulsions XCG seront vraisemblablement mieux foisonnées sur des foisonneurs continus de taille plus réduite à des débits ou à des vitesses d'agitation plus faibles de façon à rester en régime laminaire (Re_g faible), ce qui permet de limiter la consommation énergétique lors de l'opération de foisonnement.

III.4.7 – Technologies alternatives de foisonnement

L'acquisition récente d'un échangeur à surface raclée pilote (ESR) nous a incité a effectuer le foisonnement sur cet appareil et à comparer les résultats avec ceux obtenus sur le système RS et le système CF dans le cadre du programme RARE en collaboration avec l'ADIV. Notons que, en lieu et place de lames qui raclent la paroi, l'ESR peut être équipé par un agitateur à 4 pales droites similaire à celui utilisé dans le cas de la colonne de foisonnement, mais avec un diamètre de pale plus grand. Les dimensions de l'ESR ainsi que les deux types d'agitateurs utilisés sont présentes dans le chapitre II.

III.4.7.1 - Etude de l'écoulement dans l'échangeur à surface raclée pilote (ESR)

Pour l'étude de la DTS dans le cas du ESR, nous avons utilisé une injection-impulsion de 2 ml d'une solution de chlorure de sodium à 6% p/p en amont du foisonneur. Les fluides mis en œuvre sont les mêmes que ceux utilisés précédemment pour caractériser les systèmes CF et RS (newtonien : huile HV45 dilué à 50% ; non-newtonien : solution de xanthane 2% massique) à l'entrée d'ESR. Une électrode placée en sortie du foisonneur a permis de suivre quantitativement la concentration de sel à la sortie de l'échangeur à partir de l'évolution de la conductivité de la solution, tandis qu'une autre placée en amont nous a permis de vérifier que la dispersion initiale de l'injection était proche d'un Dirac. Dans cette section, nous avons étudié l'influence de la vitesse d'agitation pour un débit du liquide égal à 300 mL/min. Afin de comparer les résultats avec ceux obtenus sur les systèmes CF et RS, nous avons transformé la courbe de DTS, E (t_s), par son équivalent cumulé F (t_s).

Pour le fluide newtonien, la figure III-34 montre que l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque une augmentation du rétromélange, surtout lors de passage de 200 à 500 tpm, Au-delà, la vitesse ne semble pas modifier significativement l'écoulement dans l'échangeur. Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment sur les systèmes RS et CF (figures III-6a et III-8).

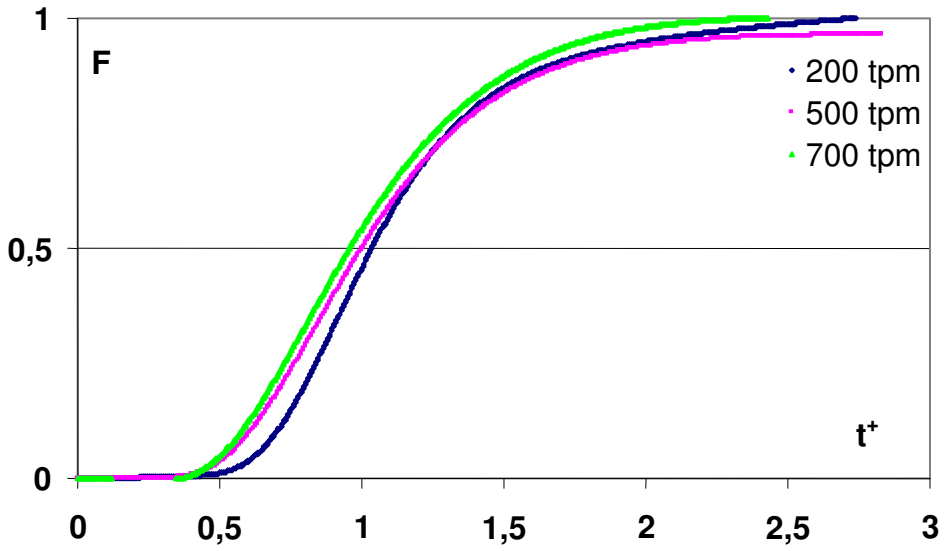


Figure III - 34 : Courbes de DTS pour l'écoulement d'huile HV45 à 50% dans un ESR pour différentes vitesses d'agitation (débit 300 mL/min).

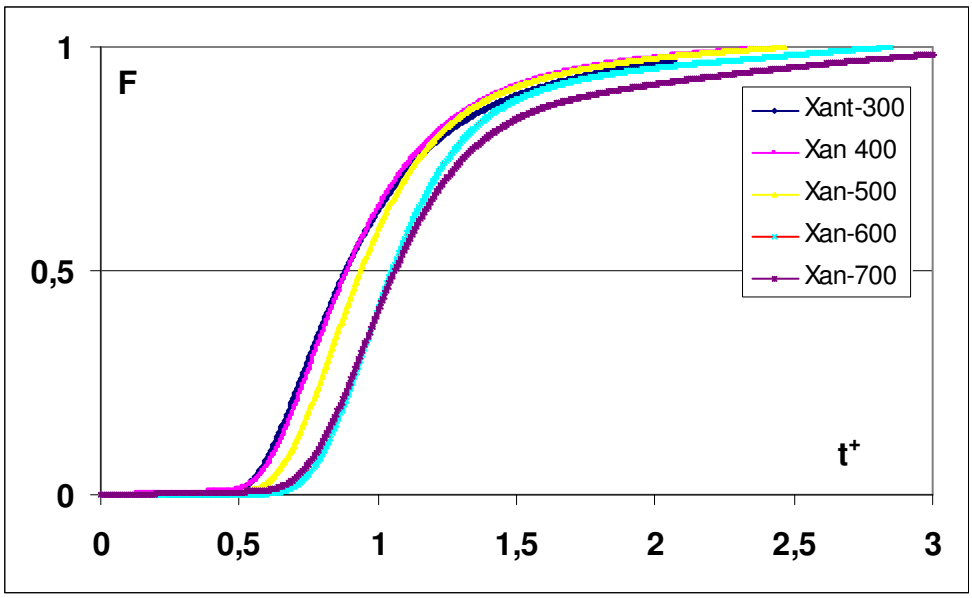


Figure III - 35 : Courbes de DTS pour l'écoulement de solution xanthane dans un ESR (pilote) pour différentes vitesses d'agitation (débit : 300 mL/min).

Par contre, dans le cas du fluide non-newtonien (xanthane 2%), nous avons mis en évidence, comme Thakur, R. (2004), un rétromélange important couplé à la présence d'un volume mort qui semble disparaître à partir de 600 tpm. Cette évolution brusque n'avait pas été observée sur CF. Deux raisons peuvent expliquer ce fait : tout d'abord il n'y a pas une similitude parfaite entre CF et l'ESR équipé de 4 pales droites ; ensuite on peut montrer qu'en terme de nombre de Reynolds (en comparant ND^2), les phénomènes observés à une vitesse d'agitation de 600 tpm sur l'ESR correspondent à ceux que l'on observerait à 2400 tpm sur CF, c'est-à-dire à des conditions qui n'ont pas été explorées. L'hypothèse de l'apparition d'une transition de régime n'est donc pas à écarter, même si des travaux complémentaires sont nécessaires pour le confirmer, par exemple par l'installation d'un système de mesure de couple ou de puissance électrique sur l'ESR.

Quant au débit de la phase continue, la dispersion se montre peu sensible à ce paramètre quel que soit le type de foisonneur et la vitesse d'agitation, ce qui confirme que l'énergie dissipée par l'écoulement axial reste négligeable par rapport à celle dissipée par l'agitateur.

III.4.7.2 - Foisonnement sur le système ESR

Pour cette étude, nous avons utilisé trois émulsions homogénéisées préparées par le laboratoire GEPEA à Nantes. Ces préparations ont toutes été texturées par le mélange XCG. Les paramètres rhéologiques de ces émulsions sont présentés dans le tableau III-25.

Tableau III – 25 : Caractéristiques rhéologiques des émulsions XCG utilisées pour le foisonnement sur l'ESR (pression d'homogénéisation : 100 bars).

	GEPEA (3)	GEPEA (4)	GEPEA (5)
k (Pa.s^n)	39	53	44
n	0,31	0,28	0,30
G' (Pa)	45	95	75
G'' (Pa)	20	31	25
tan(δ)	0,43	0,32	0,33
ρ (g/ml)	1,09	1,1	1,13
MS (%)	43	44	44

Notons que pour les trois préparations, le diamètre moyen des globules gras $d_{3,2}$ est d'environ 1 µm et qu'il n'y a donc pas de différences significatives entre les distributions de taille des globules gras de ces trois lots (Figure III-25). L'examen des valeurs du tableau III-

25 montre que les paramètres rhéologiques sont proches, mais pas identiques d'une préparation à l'autre. Si l'on peut attribuer en partie les variations de *n* et *k* essentiellement au couplage entre ces deux paramètres intervenant lors de leur détermination par optimisation, la variation du module élasticité G' est par contre importante entre les trois préparations. Ces trois émulsions citées ont fait l'objet d'un foisonnement dans l'ESR en utilisant soit les lames raclant la paroi de l'ESR, soit l'agitateur à 4 pales droites non-raclant.

Les résultats du foisonnement avec les lames sont présentés dans le tableau III-26 pourr les lots GEPEA (3) et GEPEA (4). Pour ces expériences, nous avons utilisé une pression de fonctionnement de 3 bars et deux temps de séjour apparents : court de 4 minutes (gaz/liquide= 180/105 mL/min) et long de 8 minutes (80/45 mL/min).

Tableau III – 26 : Effet du temps de séjour τ sur le taux de foisonnement d'une émulsion XCG dans le système ESR équipé de racleurs à pression d'opération 3 bars.

N (tpm)	τ = 4 min	τ = 8 min
	Φ - tan (δ) - $d_{3.2}$	Φ - tan (δ) - $d_{3.2}$
300	*	180 - 0,25 – 46
400	180 - 0,26 - 42	180 - 0,24 – 58
600	140 - 0,24 - 59	180 - 0,27 – 55
800	110 - 0,24 - 57	100 - 0,29 - 76

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

On rappelle que les valeurs de ces temps de séjour apparents (Eq. II-3) ne sont valables qu'en l'absence d'un excès de gaz à la sortie de l'ESR, c'est-à-dire lorsque le taux de foisonnement correspond au rapport stoechiométrique des débits des deux phases (G/L).

Les résultats montent que pour un temps de séjour court (4 minutes), le taux de foisonnement atteint 180% à faible vitesse d'agitation (N=400 tpm). Au-delà, le taux de foisonnement diminue. Pour les temps de séjour long, on atteint rapidement le taux de foisonnement de 180% dès 300 tpm ; en revanche, une augmentation de la vitesse au-delà de 600 tpm entraîne une diminution du taux de foisonnement. Il semble donc qu'un temps de séjour long associé à une faible vitesse d'agitation soit favorable au foisonnement dans l'ESR. En effet, une vitesse d'agitation faible permet de maintenir la viscosité apparente

suffisamment élevée pour empêcher la coalescence des bulles ; dans le même temps, un temps de séjour long favoriserait la dispersion du gaz. L'augmentation de la vitesse d'agitation conduit quel que soit le temps de séjour à une diminution de la viscosité apparente, ce qui favoriserait vraisemblablement la recoalescence des bulles par rapport à la rupture et aboutirait à une diminution du taux de foisonnement.

L'effet de la pression d'opération sur le foisonnement (réglée grâce à une vanne de contre-pression sur la sortie du foisonneur) a été étudié pour un temps de séjour long entre 1 et 4 bars (tableau III-27). On peut noter tout d'abord que le temps de mise en régime a été très long à une pression de 1 bar par rapport aux autres valeurs de consigne. Comme le montre la valeur de tan (δ), le produit est plus liquide à 1 bar que lorsque la pression de fonctionnement est supérieure ou égale à 2 bars.

Tableau III – 27 : Effet de la pression sur le foisonnement d'émulsion XCG avec le système ESR équipé de lames pour un temps de séjour long.

Temps de séjour long, (τ = 8 min)				
N(tpm)	**1 bars**	**2 bars**	**3 bars**	**4 bars**
	Φ - tan (δ) - $d_{3.2}$	**Φ - tan (δ) - $d_{3.2}$**	**Φ - tan (δ) - $d_{3.2}$**	**Φ - tan (δ) - $d_{3.2}$**
300	**190 - 0,27 - 56**	**180 - 0,24 - 61**	**180 - 0,25 – 46**	**180 - 0,24 – 39**
400	*	**180 - 0,24 - 81**	**180 - 0,24 – 58**	**180 - 0,25 – 50**
600	**189 - 0,29 - 93**	**175 - 0,24 - 48**	**180 - 0,27 – 55**	**180 - 0,24 – 50**
800	*	*	**100 - 0,29 – 76**	*

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

Il est cependant difficile à partir des résultats du tableau III-27 définir une pression optimale. Néanmoins une pression d'opération comprise entre 2 et 3 bars semble être favorable au foisonnement dans l'ESR, bien qu'une pression de 4 bars permette une diminution supplémentaire de diamètre moyen de bulles ($d_{3.2}$).

III.4.7.3 - Foisonnement sur le système ESR équipé d'un agitateur à 4 pales droite

Nous avons réalisé le foisonnement uniquement sur les émulsions homogénéisées préparées au laboratoire GEPEA à Nantes avec un mélange XCG. Les caractéristiques de ces émulsions sont celles données dans le tableau III-29 (GEPEA 4). Dans le système équipé de l'agitateur 4 pales, les temps de séjour étudiés sont compris entre 4 et 10 minutes. En terme de taux de foisonnement, les résultats ont montré un effet positif de la pression d'opération. Toutefois, l'objectif de 180% n'a jamais pu être atteint en dessous de 4 bars. Ils ont également permis de mettre en évidence un effet positif de la vitesse d'agitation et des temps de séjour longs sur la quantité de gaz incorporée (Tableau III-28). En revanche, les résultats ont montré que l'accroissement du taux de foisonnement s'accompagne d'une augmentation de la taille moyenne de bulles à 4 bars. Les modules élastiques G' des mousses formées sont par ailleurs le plus souvent inférieurs à 1000 Pa en sortie de foisonneur, ce qui est en accord avec le résultat précédent. En conséquence, l'agitateur à 4 pales droites ne semble pas constituer une alternative intéressante aux lames pour la géométrie utilisée dans ce travail pour l'émulsion XCG.

Tableau III – 28 : Foisonnement d'une émulsion XCG dans le système ESR-4 pales droites.

N(tpm)	G/L =120/60	G/L = 120/60	G/L = 220/120
	2 bars	4 bars	4 bars
	Φ - tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ - tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ - tan (δ) - $d_{3,2}$
300	*	90 - 0,31 - 40	80 - 0,32 - *
600	140 - 0,29 - 72	160 - 0,25 - 81	110 - 0,26 - 40
800	145 - 0,25 - 57	*	*
1200	130 - 0,27 - 41	180 - 0,24 - 150	150 - 0,26 - 66

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

III.4.7.4 - Comparaison entre les performances des quatre foisonneurs sur le foisonnement continu d'une émulsion XCG

Nous avons présenté à titre d'exemple les résultats obtenus lors de foisonnement d'une émulsion homogénéisée préparée avec le mélange XCG par le laboratoire GEPEA à Nantes. Les paramètres rhéologiques de ces préparations sont donnés dans le tableau III-29.

Tableau III – 29 : Caractéristiques rhéologiques des émulsions XCG utilisées pour le foisonnement dans les systèmes RS, CF, et ESR (pression d'homogénéisation 100 bars).

	GEPEA (1)	GEPEA (4)	GEPEA (5)
K (Pa.s^n)	45	53	44
n	0,27	0,28	0,30
G' (Pa)	27	95	75
G'' (Pa)	12,5	31	25
tan(δ)	0,46	0,32	0,33
ρ (g/ml)	1,10	1,10	1,13
MS (%)	43	44	44

Les résultats du foisonnement de ces émulsions à l'aide des quatre foisonneurs continus utilisés dans ce travail sont présentés dans le tableau III-30. L'analyse de ces résultats montre qu'en général, on peut pratiquement toujours assurer le taux de foisonnement cible pour les émulsions XCG sur le système RS, comme cela avait été démontré précédemment. C'est également le cas pour l'ESR équipé de lames. Pour ces deux systèmes, la plupart des mousses formées présentent un module élastique G′ supérieur à 1000 Pa, ce qui constitue en général une indication de bonne stabilité à long terme du produit foisonné. D'un point de vue texture, on constate cependant que le module d'élasticité de la mousse formée augmente avec la vitesse d'agitation, probablement en raison de la coalescence partielle des globules gras qui est favorisée par l'agitation. Un autre indicateur de stabilité est la faible taille moyenne des bulles observée sur l'ensemble des expériences ; celle-ci est toujours plus faible sur l'ESR, bien que le G′ soit moins élevé par rapport au système RS. En revanche, pour les systèmes à 4 pales, on constate une diminution du taux de foisonnement lorsque N augmente le cas de

système CF et une augmentation du taux de foisonnement pour l'ESR - 4 pales (tableau III-30). Les résultats montrent qu'il est beaucoup plus difficile d'assurer le taux de foisonnement de 180% avec ces appareils : ceux-ci présentent des performances beaucoup plus sensibles à la vitesse d'agitation. Si l'on compare avec les résultats de DTS, on peut se demander s'il n'y a pas un effet de transition de régime dû au changement de taille du foisonneur : le foisonnement serait possible soit à faible vitesse d'agitation dans le petit foisonneur (CF), soit à vitesse d'agitation élevée dans le plus grand (ESR- 4 pales). L'absence de système de mesure de couple sur l'ESR ne nous permet pas de confirmer pour l'instant cette hypothèse.

Tableau III – 30 : Comparaison des performances des systèmes RS, CF et ESR pour un temps de séjour long et une pression de fonctionnement entre 3 et 4 bars.

			ESR	
	RS	CF	Raclée	4 pales
N(tpm)	GEPEA (1)	GEPEA (1)	GEPEA (4)	GEPEA (5)
	Φ - G'- tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ - G'- tan (δ) - $d_{3,2}$	Φ - G'- tan (δ) $d_{3,2}$	Φ - G'- tan (δ) $d_{3,2}$
300	*	*	180 -750-0,24-39	90-225-0,31-40
400	175 - 1300 - 0,23 - 75	175-900-0,21-66	180-1000-0,25-50	*
600	175 - 1700 - 0,24 - 52	175-900-0,22-36	180-1100-0,24-50	160-580-0,25-81
800	175 - 2300 - 0,24 - 77	140-700-0,23-26	*	*
1000	175 - 2100 - 0,24 - 85	110-800-0,23-26	*	*
1200	175 - 2300 - 0,25 - 88	90 - 800-0,23 - *	*	180-1400-0,24-150

Le symbole * indique que l'expérience n'a pas été réalisée dans ces conditions.

En conclusion, il semble que l'échangeur à surface raclée apparaît comme une alternative possible au système RS pour foisonner les émulsions XCG. On remarquera que globalement, son comportement en termes de pression d'opération et de vitesse d'agitation semble similaire à celui du système RS fonctionnant avec un temps de séjour long, mais qu'il permet d'obtenir des tailles moyennes de bulles plus faibles, de l'ordre de 40-50 µm avec un taux de foisonnement de 180%. En revanche, l'utilisation d'un agitateur à 4 pales similaire à celui de CF ne semble pas être favorable au foisonnement continu de l'émulsion XCG. Les résultats sur CF et l'ESR – 4 pales font cependant apparaître un minimum de taux de foisonnement vers 90% en fonction du rapport ND^2, ce qui nous laisse présager l'existence d'une zone de transition de régime, comme cela a été observé sur le système RS (figure III-33). Pour confirmer ce fait, nous recommandons d'équiper l'ESR d'un système de mesure de couple et de mener une étude similaire à celles conduites sur CF et RS à partir de fluides modèles et de l'analogie de Couette.

III.4.8 - Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré combien le foisonnement d'une formulation industrielle, un topping laitier peut être complexe. Nous avons tout d'abord démontré l'influence du type de foisonneur en comparant un système rotor/stator (RS), un échangeur à surface raclée équipé de deux lames (ESR) et une colonne agitée à faible entrefer (CF). Nous avons également étudié les effets d'échelle sur CF en utilisant l'ESR équipé d'un système à 4 pales droites, bien que cette étude doit encore être complétée. Nous avons également contribué à l'étude des effets d'échelle sur le système RS dans le cadre du programme RARE.

Il ressort de ce travail que le simple changement d'un additif dans la formulation, l'agent texturant, modifie considérablement les propriétés de l'émulsion, et en conséquence les conditions optimales du foisonnement continu. De même, le foisonnement est très sensible au mode de préparation de l'émulsion qui fait appel à un grand nombre d'étapes, ce qui implique une difficulté à obtenir une bonne répétabilité des propriétés des émulsions. Par ailleurs, une méthode alternative de préparation par émulsification par membrane a été testée avec succès puisque les émulsions ont pu être foisonnées au moins aussi bien que celles préparées par le procédé industriel.

Enfin, du point de vue du procédé de foisonnement, on retiendra que les facteurs clés du foisonnement du topping laitier sont le temps de séjour et la pression de fonctionnement du foisonneur. Contrairement à ce qui est couramment admis, la vitesse d'agitation n'est souvent apparue que comme un paramètre secondaire pour l'obtention du taux de foisonnement. Une sensibilité du foisonnement au facteur d'échelle a également été démontrée pour le système RS, notamment à cause de la zone de transition entre les régimes laminaires et turbulents, et on peut supposer que des phénomènes similaires se produisent dans le système CF, bien que cela reste encore à démontrer.

Chapitre III

Résultats

Troisième Partie

Application de l'analyse d'images en-ligne au foisonnement continu

III.5 - Contribution de l'analyse d'images en ligne à la conduite d'une opération de foisonnement en continu

III.5.1 - Objectifs

Le principe de la prise d'image en ligne des bulles dans les produits foisonnés à la sortie d'un système de foisonnement ainsi que les traitements nécessaires avant le comptage des bulles sont décrits dans le chapitre Matériels et Méthodes. Dans cette partie, notre objectif est d'une part de valider le principe du comptage automatique du diamètre moyen $d_{3.2}$ et l'estimation de la distribution de taille en comparant les résultats avec ceux obtenus manuellement. Rappelons qu'avec le logiciel *Image* Pro+ 4.01, il était possible de mesurer une bulle manuellement en cliquant en trois points de son contour. C'est cette méthode décrite par Thakur, R. (2004) que nous considérons comme « méthode manuelle ». D'autre part, il s'agit d'examiner la contribution que peut apporter l'analyse d'images en ligne dans la conduite d'une opération de foisonnement. A cet effet, nous avons réexaminé les résultats de foisonnement en fonction de la vitesse d'agitation et du temps de séjour sur 4 types de mousses. Trois d'entre elles ont été étudiées dans le cadre de notre travail à partir des émulsions sauce blanche, fromagère et crème chantilly, la quatrième (de type crème glacée) ayant été étudiée par Thakur, R. (2004). Nous avons rappelé et comparé la composition de ces émulsions dans le tableau III-31; notons que le taux de foisonnement dans ces émulsions varie de 30% à 180% et que la taille moyenne des bulles varie de 15 µm à 60 µm (figure III-36). Ce qui va permettre de mettre en évidence des propriétés valables pour une large gamme de produits foisonnés.

Tableau III - 31 : Composition typique des émulsions étudiées.

	Composition (%p/p)			
	sauce blanche	**Crème glacée**	**Crème chantilly**	**Fromage frais**
Matière grasse	15,0	9,0	20,0	8,0
Protéines	4,0	3,0	6,5	6,8
Sucre/lactose	-	17,0	15,0	3,8
Polysaccharides	6,5	0,2	0,25	0,1-0,5
Emulsifiants	-	0,3	0,25	-
Autres	1,0	-	-	1,2
pH	6,6	6,7	6,7	5,0

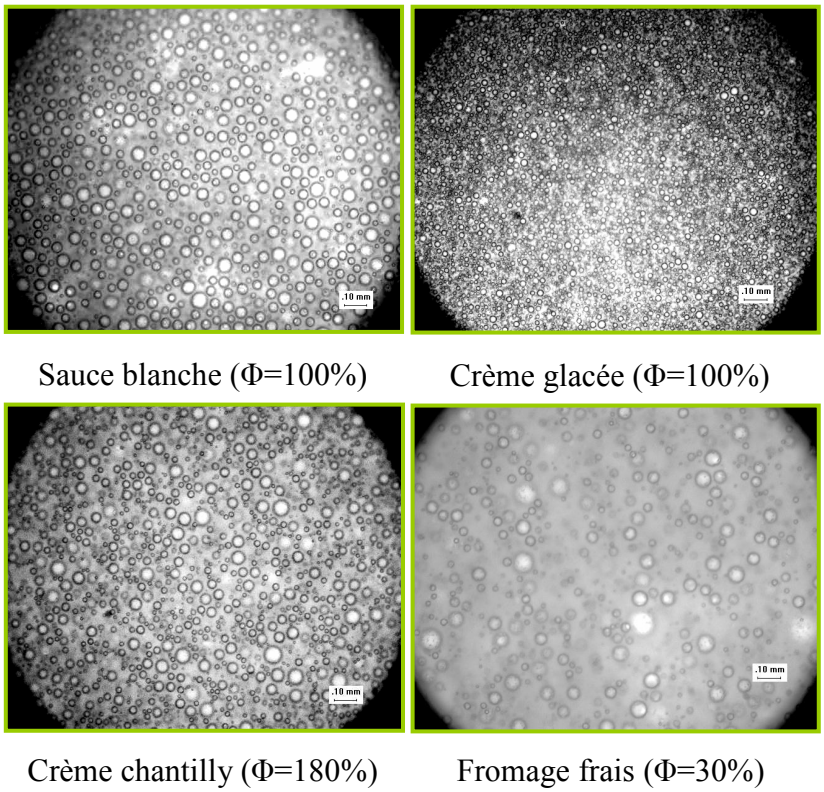


Figure III - 36 : Exemple de photographies des bulles dans les 4 types d'émulsions foisonnées.

III.5.2 - Validation de la méthode de traitement automatique

Nous avons utilisé cinq images pour la détermination de $d_{3,2}$ et de la distribution de taille dans le produit foisonné pour chaque condition opératoire. Le nombre de bulles considéré dépend alors du taux de foisonnement ; par exemple il varie d'environ 500 dans le cas d'une émulsion foisonné fromagère, à environ 1500 pour la crème glacée.

Pour valider cette démarche, nous avons calculé le diamètre moyen d_{10} ainsi que l'écart-type à l'aide des relations suivantes :

$$d_{10}(k) = \frac{1}{k.\sum d_i} \quad ; \quad \sigma(k) = \left[\frac{1}{(k-1).\sum (d_i - d_{10})^2} \right]^{1/2} \qquad \text{(III-15)}$$

avec $1<k<n_0$. où n_0 est le nombre d'objets détectés.

Nous avons reproduit la variation de ces deux paramètres dans le cas de deux mousses (fromage, crème glacée) sur la figure III- 37. Comme le montre cette figure, les deux paramètres $d_{1,0}$ et σ deviennent constants lorsque n_0 est supérieur à 300. On peut donc considérer qu'un échantillonnage de plus de 500 bulles est suffisant pour l'estimation de $d_{3,2}$ et σ. Pour la validation de la méthode automatique, nous avons comparé sur la figure III- 38

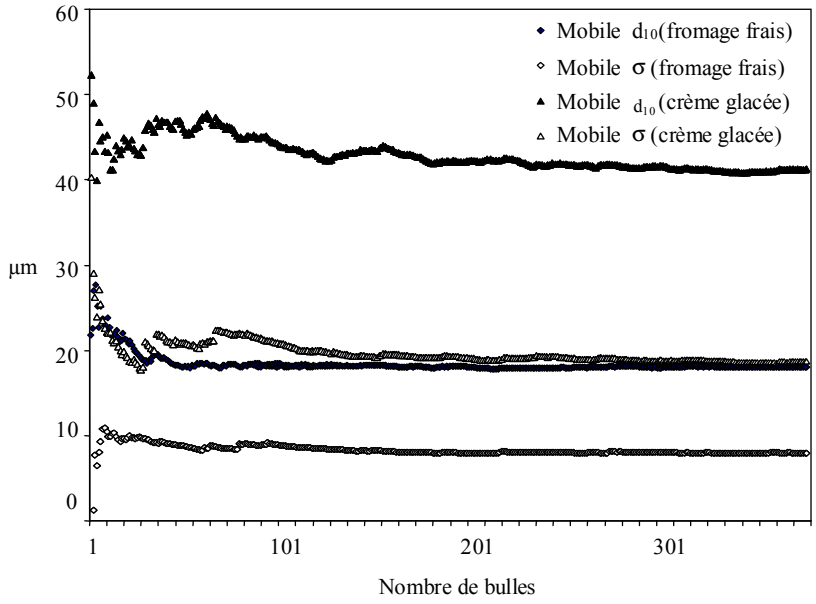


Figure III – 37 : Evolution des valeurs de $d_{3,2}$ et σ pour deux types d'émulsions (crème glacée et fromage frais).

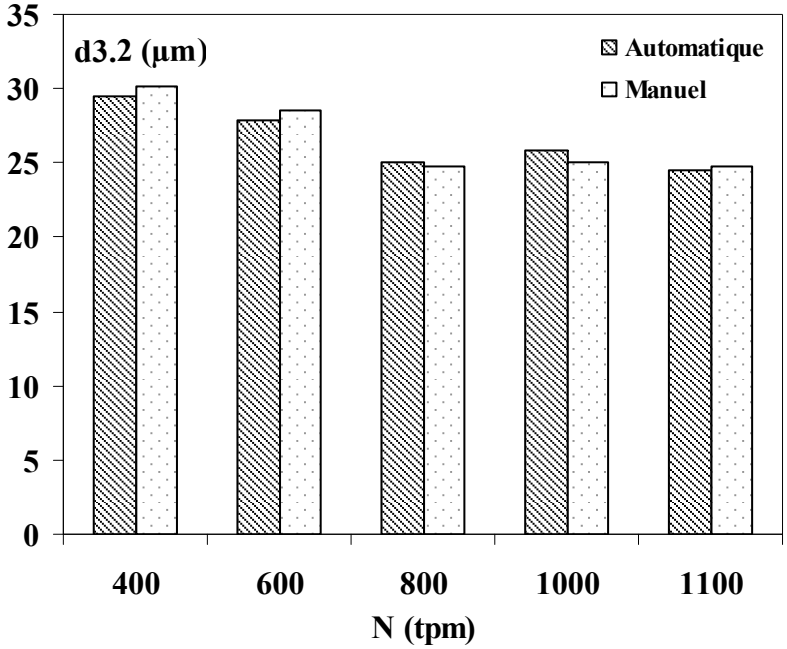


Figure III -38 : Comparaison des valeurs de $d_{3,2}$ et de n_0 dans une mousse de types crème glacés obtenus par les méthodes automatique et manuelle pour différentes vitesses d'agitation.

les résultats qu'elle fournit avec ceux obtenus manuellement (méthode à trois points) lors du foisonnement de la crème glacée pour différentes vitesses d'agitation. Les résultats montrent que les deux méthodes sont en accord. Les nombres de bulles détectées par les deux méthodes est similaire et la différence entre les valeurs $d_{3.2}$ sur cinq images est inférieure à 2 µm (figure III- 38). Toutefois, le $d_{3.2}$ obtenu manuellement est souvent légèrement supérieur à celui obtenu par la procédure automatique car pour cette dernière on compte les objets clairs sans les interfaces, alors que la méthode manuelle inclut également dans les objets les contours sombres. Cependant, cet effet est parfois contrebalancé par le fait que les objets clairs non sphériques ne sont pas pris en compte par l'opérateur avec la méthode manuelle. La différence entre le nombre d'objets détectés par les deux méthodes vient du fait que par la méthode manuelle, on ignore les objets que l'on suppose placés en arrière-plan, ce qui n'est pas toujours le cas en automatique.

L'intérêt de la méthode automatique peut être mis en évidence lors de l'examen de la variation de l'écart type σ_m (entre les images) sur le diamètre de Sauter en fonction de la vitesse d'agitation. La figure III-39 montre que σ_m diminue de 2,5 à 0,5 µm quand la vitesse d'agitation augmente. Le ratio $\sigma_m / d_{3.2}$ suit la même tendance

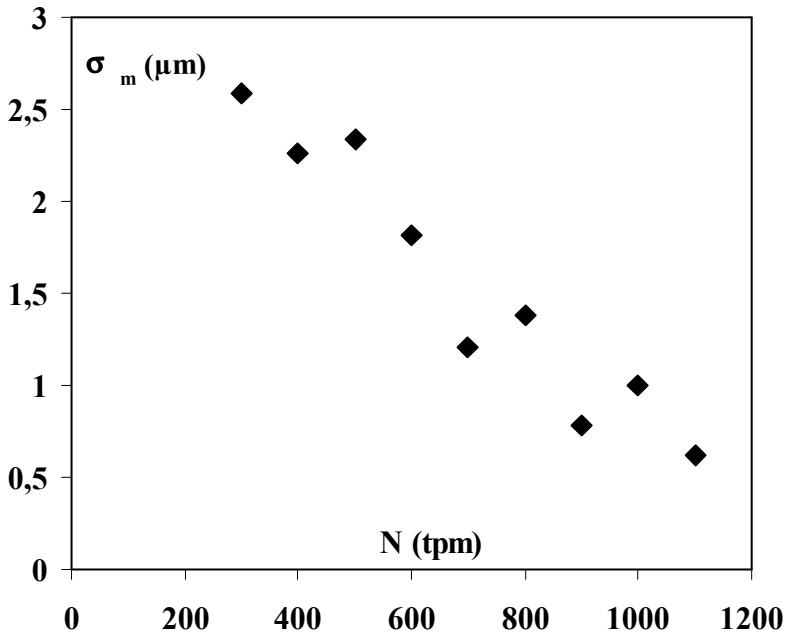


Figure III – 39 : Evolution de σ_m en fonction de la vitesse d'agitation (mousse de type crème glacée).

Il faut noter qu'une valeur de σ_m de 2 µm (obtenue sur plus de 500 à 600 bulles sur chaque image) correspond à une erreur de 8% sur l'estimation de $d_{3.2}$, ce qui est déjà relativement important. L'augmentation du nombre d'images permet de réduire cette erreur

indépendamment du taux de foisonnement et de la composition de la formulation. La méthode automatique permet donc de réduire l'incertitude sur l'estimation de $d_{3,2}$. De cette première étude, on retiendra donc que l'acquisition d'images en ligne permet de réduire les altérations de la structure du produit lors de la mesure notamment parce qu'on évite de manipuler l'échantillon et de modifier son environnement en termes de pression et de température, mais aussi qu'elle donne des valeurs de n_0 et $d_{3.2}$ équivalentes à la méthode manuelle. La méthode automatique permet également d'augmenter le nombre d'images et donc de réduire l'incertitude sur l'estimation de diamètre des bulles. En effet, bien que le traitement d'images reste une opération longue (3 minutes par photo en automatique), la méthode automatique permet cependant de réduire le temps de traitement d'un facteur 10 par rapport à une estimation entièrement manuelle.

III.5.3 – Application de l'analyse d'images à l'étude de l'influence des paramètres opératoires

Les résultats obtenus sur le foisonnement de la sauce blanche dans ce travail confirment ceux obtenus sur la crème glacée par Thakur, R. et al. (2003 et 2005). Dans cette partie, nous n'allons pas les détailler. On retiendra seulement que dans les deux cas, $d_{3.2}$ diminue lorsque la vitesse d'agitation N et le temps de séjour apparent τ augmentent. $d_{3.2}$ reste compris entre 30 à 50 µm pour la sauce blanche et entre 15 à 35 µm pour la crème glacée. La même tendance a été observée pour l'écart type σ. Dans le cas de la crème chantilly, comme cela a été mentionné par Brooker, A. et al. (1986) et van Aken, G. (2001), la structure de la mousse subit une altération de type « overwhipping » à partir d'une certaine vitesse d'agitation due à un cisaillement trop élevé et/ou des temps de séjour trop longs. Nos résultats confirment la même tendance pour la crème chantilly, comme le montre la figure III-40 pour un temps de séjour faible. Les deux paramètres ($d_{3.2}$ et σ) passent par un minimum pour une vitesse d'agitation d'environ 1000 tpm. Par contre, pour un temps de séjour long le $d_{3.2}$ reste élevé, constant et indépendant de la vitesse d'agitation.

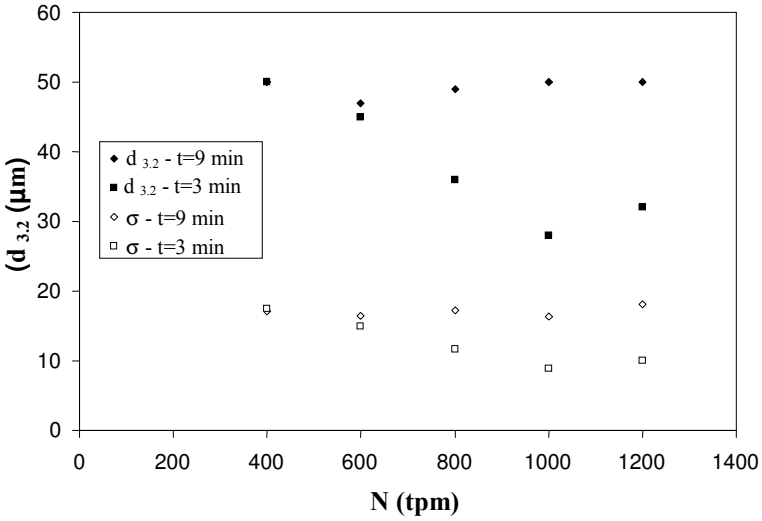


Figure III-40 : Evolution de $d_{3.2}$ et σ_m en fonction de la vitesse et temps de séjour pour la crème chantilly.

Dans le cas de la crème glacée et de la sauce blanche, nous n'avons pas observé le phénomène d'overwhipping. Cela est dû probablement à la température de foisonnement relativement faible dans le premier cas (-2°C) et de la présence d'une quantité relativement importante d'épaississants dans le deuxième cas. Pour le fromage l'évolution de $d_{3.2}$ et de σ, n'est pas possible à cause de la forte dépendance des taux de foisonnement en fonction des conditions opératoires. En conclusion, la méthode d'analyse d'images et les traitements associés ont permis de mettre en évidence des différences entre les comportements des 4 émulsions en foisonnement vis-à-vis des conditions opératoires.

III.5.4 - Analyse des propriétés des mousses à l'aide de l'analyse d'images

Pour les quatre formulations étudiées, nous avons présenté les distributions des tailles de bulles de diamètre de bulle cumulées sur la figure III-41. L'examen de cette figure montre qu'indépendamment de la formulation et du taux de foisonnement (lorsque sa valeur est proche du rapport Φ_{max}=G/L), les distributions semblent être différentes, mais toutes restent monomodales. Ce résultat est en accord avec de nombreux travaux publiés précédemment (Groot Wassink, 1987 - Chang, Y. et al. 2002 - Allais, I. et al. 2005). Pour des conditions opératoires similaires nous avons :

$d_{3.2}$ (crème glacée) < $d_{3.2}$ (sauce blanche) < $d_{3.2}$ fromage frais.

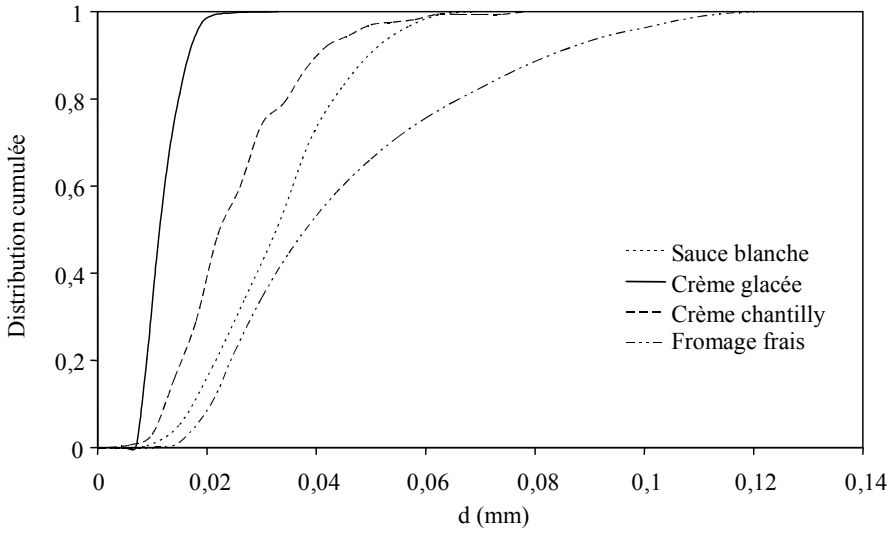


Figure III – 41 : Distributions cumulatives de la taille des bulles sur les 4 émulsions foisonnées.

Comme le montre la figure III-36 $d_{3.2} \approx 15$ µm pour crème glacée, $d_{3.2}$ est voisin de 44 µm pour sauce blanche et proche de 52 µm pour le fromage frais. La situation est différente et plus complexe pour la crème chantilly. En effet cette formulation s'est montrée très sensible aux conditions opératoires. Par exemple le diamètre de Sauter ($d_{3.2}$) pour cette formulation sur la figure III-36 est égal à 37 µm, mais nous avons également trouvé des valeurs entre 30 à 130 µm pour ce paramètre en fonction des conditions opératoires. Cependant, malgré les différences apparentes entre les distribution cumulées de taille de bulles, les trois formulations laitières (crème glacée, crème chantilly et fromage frais) présentent des caractéristiques similaires. En effet la figure III-42 montre l'évolution de σ en fonction de $d_{3.2}$ pour toutes les formulations indépendamment des conditions opératoires qui ont servi lors de foisonnement. On constate que ces deux paramètres (σ et $d_{3.2}$) sont liés par une loi du type puissance avec un exposant proche de 1. Bien que le taux de foisonnement des mousses correspondants varie entre 30% pour le fromage frais et 180% pour la crème chantilly et que le pH du fromage frais soit proche du point isoélectrique du lait. Pour ces formulations le rapport $\sigma/d_{3.2}=0,33\pm0,02$.

La situation est relativement différente pour la sauce blanche. Dans ce cas, l'écart-type est plus faible pour un diamètre donné, ce qui se traduit par un rapport de $\sigma/d_{3.2}=0,25\pm0,03$. Cette différence peut être liée à la composition de cette émulsion. En effet, les trois émulsions laitières contiennent les mêmes ingrédients, mais dans des proportions différentes, alors que la sauce blanche contient un pourcentage relativement élevé d'amidon. De plus, les trois formulations laitières utilisées dans ce travail ont toutes le même pourcentage d'agents stabilisant et le même pourcentage de protéines laitières.

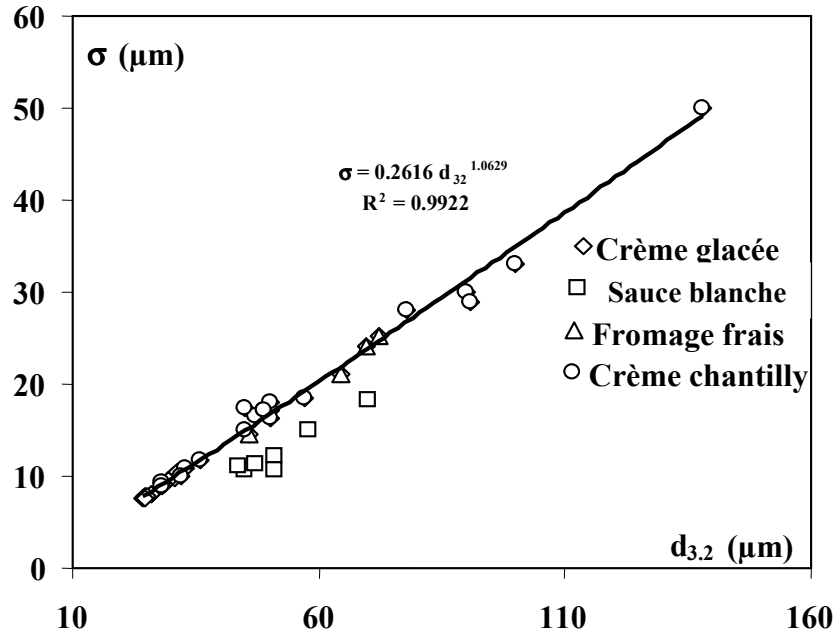


Figure III – 42 : Variation de σ en fonction de $d_{3,2}$ pour les 4 émulsions foisonnées indépendamment des conditions opératoires.

Par conséquent, les mécanismes de stabilisation des bulles sont les mêmes : dans ces conditions, les bulles sont stabilisées par effet combiné de l'adsorption des protéines et les globules gras, l'addition d'un faible quantité d'agents épaississant permettant de renforcer la stabilité de la mousse (Stanley, D. et al. 1995, Van Aken, G. 2001). Par contre, la mousse obtenue à partir d'une émulsion de type sauce blanche est principalement stabilisée par l'amidon grâce à la viscosité élevée de la phase continue (Thakur, R. et al. 2003 - Mandala, I. et al. 2004). Il en résulte une meilleure stabilité des bulles formées, une coalescence réduite ce qui explique vraisemblablement la réduction de la dispersion de taille des bulles et la valeur plus faible de l'écart-type. Notons que le fait que le rapport $\sigma/d_{3,2}$ reste constant en fonction des conditions opératoires (0,25±0,03) confirme partiellement l'hypothèse d'une relation entre σ et $d_{3,2}$. Elle est en accord avec les travaux de Kroezen, A. et al. (1987) qui ont mis également en évidence une relation similaire pour la stabilisation d'une mousse aqueuse destinée à l'imprégnation des textiles par de l'amidon de maïs. Des travaux complémentaires sont cependant nécessaires pour généraliser ce type de relation ; notamment en modifiant la composition de la sauce blanche, par exemple par la modification du pourcentage d'amidon.

En conclusion, malgré les différence observée précédemment au III-6-3, il existe une certaine similitude entre les mousses quel que soit leur taux de foisonnement. Celle-ci peut être caractérisée par le rapport $\sigma/d_{3,2}$. Ce dernier semble dépendre surtout de la teneur en épaississants, bien que ce résultat doive encore être confirmé.

III.5.5 - Conclusion

Dans cette partie, nous avons validé la méthode de l'analyse d'images en ligne et le traitement automatisé des images. Nous avons montré sa capacité à travailler sur une large gamme de taux de foisonnement, de diamètre moyen de bulles et de conditions opératoires. Cela rend possible son application future dans l'optique d'une régulation de procédé ou d'un contrôle qualité. Toutefois, les résultats obtenus en III-6-4 ont également mis en évidence ses potentialités pour mieux comprendre la structure fine de la phase gaz dans les produits foisonnés réels.

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce travail était d'examiner les conditions de foisonnement des émulsions alimentaires lorsque cette opération est conduite en continu et en régime permanent. Nous avons étudié le foisonnement de trois types d'émulsions : modèle (sauce blanche), acide (fromage) et sucrée (crème chantilly). L'émulsion modèle a été utilisée essentiellement pour compléter les travaux de Thakur, R. (2004) notamment pour élucider l'effet de la pression d'homogénéisation lors de la préparation de l'émulsion et l'effet du pH sur l'aptitude de cette émulsion en foisonnement. Le foisonnement des émulsions acides est généralement difficile à obtenir; nous avons étudié l'effet de l'addition des agents épaississants sur la capacité foisonnante d'une émulsion laitière commerciale (fromage frais). Enfin, dans le cadre du réseau technologique RARE (Réseau Alimentation Référence Europe) et du programme CANAL–SEA (Conception Assistée de Nouveaux Aliments- Systèmes Emulsionnés et Aérés) auquel a participé notre laboratoire, nous avons étudié le foisonnement d'une émulsion sucrée (topping). Pour cette dernière, l'effet de la substitution de gélatine par un mélange XCG (xanthane, carraghenane, guar) et l'effet du mode de préparation (homogénéisation hautes pressions et émulsification par membrane) sur son aptitude à former une mousse crème chantilly de type « topping » ont été étudiés. De plus, afin de comprendre le rôle des paramètres de procédé, nous avons réalisé l'opération de foisonnement soit dans une colonne agitée à faible entrefer, soit dans un système rotor-stator axial à dents développé dans le cadre de ce travail. Dans le cas de l'émulsion "topping", nous avons également examiné l'effet du changement d'échelle sur l'aptitude au foisonnement de cette émulsion en utilisant un échangeur à surface raclée (facteur d'échelle 2 par rapport à la colonne de foisonnement). Notons qu'un aspect original de notre travail concerne l'utilisation de l'analyse d'images en ligne; en effectuant une analyse sur l'ensemble des résultats obtenus, nous avons montré comment cet outil peut aider à conduire l'opération de foisonnement en continu.

Dans un premier temps nous avons caractérisé le fonctionnement du système rotor-stator (RS) en terme de mélange et comparé les résultats avec ceux obtenus par le système CF, Ces résultats montrent que quelle que soit la vitesse d'agitation, le régime d'écoulement reste laminaire dans le cas du système CF ; alors que dans le système RS en fonction de la vitesse d'agitation il peut passer de laminaire à un régime de transition. Les expériences de DTS ont montré que les deux systèmes RS et CF ont des performances similaires en terme de

mélange : l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la dispersion, en revanche il semble que le système CF soit moins sensible au caractère rhéofluidifiant des fluides à faible vitesse d'agitation que le système RS.

Dans le cas de l'émulsion modèle, nos résultats ont montré que l'efficacité du foisonnement dépend du pH, et qu'elle diminue quand le pH passe de 6,7 à 4,6. Nous avons attribué cette diminution au caractère thixotrope de l'émulsion à pH 4,6. Par contre, l'homogénéisation hautes pressions améliore l'efficacité du foisonnement. Si les systèmes RS et CF ont présenté des performances assez similaires, la puissance dissipée par unité de volume est cependant toujours plus élevée dans le système RS à taux de foisonnement constant.

Le foisonnement d'une émulsion fromagère à pH 4,6 était en général difficile à obtenir. Il semble que le caractère thixotrope de cette émulsion défavorise le foisonnement. L'augmentation du taux de solide (32% à 38%) accentue ce caractère lorsque l'émulsion est soumise à une homogénéisation hautes pressions et joue un rôle négatif à la fois sur l'efficacité et la stabilité du produit foisonné. Par ailleurs, l'effet de la vitesse d'agitation présente une interaction avec le taux du solide et l'homogénéisation. Nous avons montré que l'augmentation de la vitesse d'agitation améliore la capacité foisonnante de l'émulsion lorsque le taux du solide est entre 38-39%, alors qu'un effet opposé est observé lorsque le taux du solide est seulement de 32%. Des paramètres tels que l'homogénéisation hautes pressions, la vitesse d'agitation, ou encore le taux du solide, influencent également le foisonnement, le plus souvent au travers du comportement rhéologique. Ce comportement est un des facteurs déterminants pour la conduite de l'opération du foisonnement et notamment son caractère « dépendant du temps ». Nous avons examiné de façon plus approfondie cette dépendance en utilisant un autre fromage frais commercial en y ajoutant des agents texturants tels que le xanthane, la carraghénane et la pectine. Les expériences réalisées sur cette émulsion ont montré que le caractère thixotrope d'une émulsion réduit sans aucun doute son aptitude au foisonnement. Ceci n'est cependant pas rédhibitoire si les temps de restructuration de la phase continue restent assez courts. Nous avons montré que l'ajout de polysaccharides confère non seulement de la viscosité et de l'élasticité à ces émulsions, mais en plus il accélère la récupération de leur structure après cisaillement. De plus, les polysaccharides modifient ou engendrent de nouvelles interactions entre les différents constituants de l'émulsion, notamment avec les protéines. Selon la nature des polysaccharides, ces modifications peuvent également être bénéfiques au foisonnement. Dans le cas de cette

émulsion, nous avons montré que l'addition du xanthane améliore la stabilité des bulles par son effet sur la rhéologie, alors que pour la pectine, ce sont probablement les interactions avec les protéines qui prédominent.

Dans le cas de l'émulsion laitière de type topping constituée par de la gélatine, nous avons mis en évidence l'influence des conditions opératoires notamment l'effet de la pression, du temps de séjour et de la vitesse d'agitation sur le taux de foisonnement et la taille des bulles. Si pour cette émulsion il existe une pression optimale pour le foisonnement (p=3,5 bars), l'effet de la vitesse dépend par contre du temps de séjour. Sur un foisonneur du type rotor-stator, il améliore le foisonnement pour un temps de séjour court mais il est négatif pour un temps de séjour long pour l'émulsion gélatine. Ce résultat a été expliqué par un déplacement de l'équilibre de coalescence/rupture vers la recoalescence aux temps de séjour longs. Les effets d'échelle ont également été mis en évidence, et notamment ceux liés aux transitions de régime dues à l'extrapolation. Ils ont été quantifiés à partir d'un nombre de Reynolds généralisé qui tient compte à la fois de la viscosité de l'émulsion pendant le foisonnement et de l'ensemble de la géométrie du foisonneur. Nous avons montré que les échangeurs à surface raclée constituent une alternative possible aux systèmes rotor-stator. Leur avantage est de permettre la réduction de taille moyenne des bulles aux longs temps de séjour.

Pour ce qui concerne la substitution de la gélatine par un mélange XCG comme agent texturant, les résultats ont montré que la formulation et le mode de préparation affectent conjointement la distribution granulométrique des globules gras, ce qui modifie sensiblement les propriétés rhéologiques en conditions d'écoulement de l'émulsion. L'ensemble de nos résultats expérimentaux démontre que la substitution de la gélatine par un mélange XCG a été en général bénéfique au foisonnement dans les conditions étudiées, quel que soit le mode de préparation de l'émulsion (homogénéisation hautes pressions ou émulsification par membrane). Cela s'est traduit par une plus grande facilité à obtenir le taux de foisonnement cible de 180%, mais aussi des tailles de bulles plus faibles et des mousses plus fermes. En effet, le mélange XCG a un effet texturant plus important que la gélatine, mais a contrario, il favorise l'obtention d'émulsions de granulométries monomodales, ce qui réduit leur viscosité apparente lors d'une émulsification par membrane. L'utilisation d'une membrane de 100 nm a permis de foisonner plus facilement les émulsions qu'une membrane 500 nm ou que l'homogénéisation hautes pressions. Cela a été expliqué par l'augmentation de viscosité liée à la présence de distributions de taille des globules gras franchement bimodales avec la gélatine. Il faut cependant nuancer l'ensemble de ces résultats en considérant l'analyse des

régimes d'écoulement qui met en évidence un effet de changement de régime qui affecte le foisonnement. Avec l'émulsion à base de gélatine, les produits foisonnés dans de bonnes conditions correspondent à une opération en régime laminaire, alors qu'on se trouve dans la région de transition lorsque le foisonnement a été difficile. Toutefois, ces résultats nous ont permis de déterminer qualitativement les conditions optimales de foisonnement, c'est-à-dire des vitesses très élevées et un foisonnement en régime turbulent pour les émulsions homogénéisées à base de gélatine, alors que des vitesses plus faibles et un foisonnement en régime laminaire semblent plus favorables pour les émulsions à base de polysaccharides.

Enfin, l'acquisition d'images en ligne et la technique semi-automatique de l'analyse d'images ont été validées sur toutes les émulsions destinées au foisonnement étudiées au sein du LGCB. Après avoir validé la méthode automatique par comparaison avec un comptage manuel, nous l'avons appliqué à l'analyse des images des bulles obtenues dans les produits foisonnés ayant un taux de foisonnement variant de 30% (cas du fromage) à 180% (cas du topping) avec une taille moyenne de bulles qui varie de 10-130 μm en terme du diamètre de Sauter. L'analyse d'images à permis de mettre en évidence de façon qualitative, mais aussi quantitative la dépendance de la taille moyenne des bulles ($d_{3,2}$) et la largeur de la distribution des tailles (toujours monomodale), estimée à partir de son écart type (σ) indépendamment de la vitesse d'agitation et du temps de séjour. Ainsi cette analyse a permis de montrer que le rapport $\sigma/d_{3,2}$ reste constant pour les trois émulsions laitières mais change pour la sauce blanche, ce qui est probablement dû à la présence d'un pourcentage élevé de l'amidon dans cette émulsion. L'analyse d'images en ligne constitue donc un outil performant pour définir la qualité d'un produit foisonné lorsque cette opération est réalisée en continu. Elle constitue également un outil d'investigation pour étudier les effets des interactions entre des paramètres de formulation et ceux du procédé sur les propriétés du produit foisonné.

Pour la suite, on peut distinguer deux domaines dans lesquels des études complémentaires sont susceptibles d'améliorer la compréhension du procédé de foisonnement des émulsions alimentaires acquise au cours de ce travail. Du point de vue purement procédé, la méthode d'émulsification par membrane a fourni des émulsions présentant une très bonne aptitude au foisonnement. Les résultats obtenus sur seulement quatre préparations doivent cependant encore être confirmés et étendus de façon à mieux définir le couplage entre les deux opérations unitaires que sont l'émulsification et de le foisonnement. De même, l'application

des échangeurs à surface raclée au foisonnement des toppings de dessert lacté à la place des systèmes rotor/stator à dents semble prometteuse, d'autant plus qu'elle n'a jamais été abordée dans la littérature jusqu'à ce jour. Une meilleure compréhension des phénomènes pourra être atteinte en instrumentant ce dernier, par exemple par une mesure de couple sur l'axe, de façon à mieux à quantifier la dissipation d'énergie au cours du foisonnement.

Si l'on considère maintenant les interactions entre formulation et procédé, les perspectives sont plutôt d'accroître notre compréhension théorique de ces interactions qui reste pour l'instant assez faible. Cela est essentiellement dû au fait que nous avons travaillé sur quatre types d'émulsions complexes de compositions assez proches de celles des produits réels (sauce blanche, crème glacée, topping laitier, produit fromager). Une solution envisageable serait alors de revenir à des systèmes modèles plus simples de façon à essayer de combler le vide qui existe entre d'une part les travaux théoriques sur la déformation et la rupture d'une bulle ou d'une goutte isolée, et d'autre part nos résultats sur le foisonnement de matrices alimentaires. Ces milieux modèles devraient permettre à terme de mieux identifier les phénomènes physiques mis en jeu et de quantifier à la fois les paramètres physicochimiques et les variables procédé qui conditionnent la coalescence et la rupture d'une dispersion de bulles en essaim dans les milieux complexes.

Références

- Abbasi, S., Dickinson, E. (2003). Interaction of micellar casein and *i*-carrageenan: influence of high pressure. High Pressure Research, 23, 71–75.

- Abbasi, S., Dickinson, E. (2004). Gelation of *i*-carrageenan and micellar casein mixtures under high hydrostatic pressure. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 1705–1714.

- ACTIA 99.05 : Etude du foisonnement des produits gras par la caractérisation, la sélection et les conditions d'utilisation des lipides. Rapport de contrat ACTIA (ADRIA, ADIV, LGCB).

- Aït-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A.S., Bousmina, M. (2002), Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 80, 1166-1174.

- Allais, I., Edoura-Gaena, R. B., Gros, J. B., Trystram, G. (2005), Influence of egg type, pressure and mode of incorporation on density and bubble distribution of a lady finger batter. Journal of Food Engineering, sous press.

- Allen, K., Dickinson, E., Murray, B. (2005), Acidified sodium caseinate emulsion foam containing liquid fat: A comparison with whipped cream. LWT-Food Science and Technology, *sous presse*.

- Antipova, A., Semenova, M. (1995), Effect of sucrose on the thermodynamic incompatibility of different biopolymers. Carbohydrate Polymers, 28, 359-365.

- Anton, M., Axelos, M. (2005), Stabilité des émulsions, des suspensions et des systèmes colloïdaux aérés. Rapport final du contrat RARE 021 CANAL SEA.

- Arboleya, J., Wilde, P. (2005), Competitive adsorption of proteins with methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. Food Hydrocolloids, 19, 485-491.

- Azbel, D., Athanasios, I. L. (1983), A mechanism of liquid entrainment. Handbook of fluids in motion. Cheremisionff, N. editor: Ann Arbor Science Publishers, USA 473.

- Becher, P. (1983), Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol. 1, Basic theory, Marcel Dekker,INC USA.

- Belyakova, L., Antipova, A., Dickinson, E., Tsapkina, E. N. (2002), Effect of sucrose on molecular and interaction parameters of sodium caseinate in aqueous solution; relationship to protein gelation. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 31, 31-46.

- Berot, S., Giraudet, S., Riaublanc, A., Anton, M. Popineau, Y. (2003), Key factors in membrane emulsification. Trans.IChemE, 81A, 1077-1082.

- Bhavaraju, S. M. Russell T. W. F., Blanch, H. W. (1997), The design of gas sparged devices for viscous liquid systems. AIChE, Journal, 24, 3, 454-466.

- Bos, M. A., Vliet, T. (2001), Interfacial rheological Properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 91, 437-471.

- Bréard, C., Hubert, B., Durand, S., Garnier, C., Naton, M., Riaublanc, A., Axelos,M., Bouaouina, H., Desrumaux, A., Lambert, D., Georges, C. (2004), Caractérisation par microscopie confocal de mousses laitières. 16e rencontre agoral, Ed.Lavoisier, 260-264.

- Brooker, B. E., Anderson, M., Andrews, A. (1986), The development of structure in whipped cream. Food Microstructure, 5, 277-285.

- Brun, J., Dalgleish, D. (1999), Some effects of heat on the competitive adsorption of casein proteins in oil-in-water emulsions. International Dairy Journal, 9, 323-327.

- Bruhn, C. M., Bruhn J. C. (1988), Observations on the whipping characteristics of cream. Journal of Dairy Science, 71, 3, 857-862.

- Camacho, M., Martinez-Navarrete, N., Chiralt, A. (1998), Influence of locust bean gum/λ-carrageenan mixtures on whipping and mechanical properties and stability of dairy creams. Food Research International, 31, 653-658.

- Campbell, G., Mougeot, E. (1999), Creation and characterisation of food products. Trends in Food & Technology, 10, 283-296.

- Campos, R., Narine, S., Marangoni, A. (2002), Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard. Food Research International, 35, 971-981.

- Cano-Ruiz, M. E., Richter, R. L. (1997), Effect of homogenisation pressure on the milk fat globule membrane proteins. Journal of Dairy Science, 80, 11, 2732-2739.

- Carp, D. J., Bartholomai, G. B., Relkin, P., Pilosof, A. (2001), Effect of denaturation on soy protein-xanthan interaction ; comparaison of a whipping – rehological and a bubbling method. Colloids and Surfaces B: Biointerface, 21, 163-171.

- Cayot, P., Lorient, D. (1998), Structures et Techno-Fonctions des Protéines du Lait. Lavoisier, Tec & Doc, France.

- Chandrasekhar, S. (1961), Hydrodynamic and Hydromagnetic, Chapter 10-12, Clarendon, Oxford.

- Chang, Y., Hartel, R. W. (2002), Measurement of air cell distributions in dairy foams. International Dairy Journal, 12, 463-472.

- Chen, J., Dickinson, E. (1995), Protein/surfactant interfaciales interactions Part 1 ; Flocculation of emulsions containing mixed protein + surfactant. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 100, 255-265.

- Chen, P., Sanyal, J., Dudukovic, M. (2005), Numerical simulation of bubble columns flows: effect of different breakup and coalescence closures. Chemical Engineering Science, 60, 1085-1101.

- Chesters, A. K., (1991), The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: A Review of Current Understanding. Trans IChemE, 69 A.

- Chesworth, S. M., Dickinson, E., Searle, A., Stainsby, G. (1985), Properties of oil-in-water emulsions containing gelatine and caseinate. LWT-Food Science Technology, 17, 230-232.

- Closs, B. (1990), Influence de la structure sur les propriétés de surface des protéines de lactosérum, Thése, Université de Bourgogne.

- Cory, M., Bryant, C. M., McClements, J. (2000), Influence of sucrose on NaCl-induced gelation of heat denatured whey protein solutions. Food Research International, 33, 649-653.

- Coulaloglou, C., Tavlarides, L. (1977), Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. Chemical Engineering Science, 32, 1289-1297.

- Cox, D., Gerrard, A., Wix, L. (1993), Power consumption and back mixing in horizontal scraped surface heat exchangers, Trans IChemE, 71, 187-193.

- Dalgleish, D. G. (1996), Conformations and structures of milk proteins adsorbed to oil-water interfaces. Food Research International, 29, 541-547.

- Dalmazzone, C. (2000), Génération mécanique des émulsions. Oil Gas Science and Technology-Review. IFP, 55, 3, 281-305.

- Davis, J. P., Foegeding, E. A., Hansen, F. K. (2004), Electrostatic effect on the yield stress of whey protein isolates foams. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 34, 13-23.

- Dea, I., Madden, J. (1986), Acetylated pectic polysaccharides of sugar beet. Food Hydrocolloids, 1, 71-88.

- Deen, W. M. (1998), Analysis of transport phenomena. Oxford University Press. UK.

- De Lorgeril, C., Cuvelier, G., Vaslin, S., Launay, B. (2000), Etude rhéologique d'un produit alimentaire foisonné : Influence du procédé et suivi du vieillissement. Les Cahiers de Rhéologie, 17, 1, 131-146.

- Den Engelsen, C., Isarin, J., Gooijer, H., Warmoeskerken, M., Wassink, G. (2002), Bubble size distribution of foam. AUTEX Research Journal, 2, 1, 14-27.

- Dickinson, E. (1987), Food Emulsion and Foams. Proceedings of the Royal Society of Chemistry,UK.

- Dickinson, E., Galazka, V.B. (1991), Emulsion stabilization by ionic and covalent complexes of β-lactoglobulin with polysaccharides. Food Hydrocolloids, 5, 281-296.

- Dickinson, E. (1992), An Introduction to food colloids. Great Britain, Oxford Science Publication, UK.

- Dickinson, E. (1996), Les Colloïdes Alimentaires. Traduit par Jean-Luc Courthaudon, Ed. Masson, Paris.

- Dickinson, E. (1998), Stability and rheological implications of electrostatic milk protein-polysaccharide interactions. Trends in Food Science & Technology, 9, 347-357.

- Dickinson, E. (2001). Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 20, 197-210.

- Dickinson, E., Rodriguez, P., (1999), Food Emulsions and Foams; Interface, Interactions, Stability, Royal Society of Chemistry, UK.

- Dingglinger, G., Die Warmeubertragung im kratzkuhler Kaltetechnik. 16, 170-175.

- Djelveh, G., Gros, J. B., Cornet, J. F. (1998), Foaming process analysis for a stirred column with a narrow annular region. Chemical Engineering Science, 53, 3157-3160.

- Djelveh, G., Cornet, J. F., Gros, J. B, (1999), Combined effects of substrate and process parameters in food foaming processes. Campbell, G. M., Webb C., Pandiella, S. S., Niranjan K. (eds.), Bubbles in Food, Eagan Press, St Paul, MN, USA, 75.

- Doublier, J. L., Garnier, C., (2000), Protein-polysaccharide interactions. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 5, 202-214.

- Dumont, E., (1999), Caractérisation des écoulements et des frottements pariétaux dans un échangeur de chaleur à surface raclée, Thèse, Université de Nantes, France.

- Dumont, E., Fayolle, F., Legrand, J. (2000), Electrodiffusional wall shear rate analysis in scraped surface heat exchanger. AIChE, Journal, 46, 1138-1148.

- Dutta, A., Chengara, A., Nikolov, A., Wasan, D., Campbell, B. (2004), Destabilization of aerated food products: effects of Ostwald ripening and gas diffusion. Journal of Food Engineering, 62, 177-184.

- Ettelaie, R., Dickinson, E., Du, Z., Murray, B. (2003), Disproportionation of clustered protein-stabilized bubbles at planar air–water interfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 263, 47-58.

- Euston, S. R, Hirist, R. (1999), Comparison of the concentration-dependent emulsifying properties of protein products containing aggregated and non–aggregated milk protein. International Dairy Journal, 9, 693-701.

- Euston, S. R., Mayhill, P. G. (2001), Time and temperature dependent changes in the adsorbed layer on caseinate-stabilized emulsion droplets. Food Research International, 34, 369- 376.

- Floury, J., Desrumaux, A., Lardiéres, J. (2000), Effect of high-pressure homogenisation on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions. Innovation Food Science & Emerging Technologies, 1, 127-134.

- Floury, J. (2002), Structuration par homogénéisation a très hautes pressions d'émulsions alimentaires. Thèse, Université de Nantes, France.

- Fruhner, H., Wantke, K. D., Lunkenheimer, H. (1999), Relationship between surface dilatational properties and foam stability. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 162, 193-202.

- Funtenberger, S., Dumay, E. (1995), Pressure-induced aggregation of ß-lactoglobulin in pH 7 buffers. LWT-Food Science and Technology, 28, 410-418.

- Gatri, N., Leser, M. E. (2001), Emulsification properties of hydrocolloids. Polymers for Advanced Technologies, 12, 123-135.

- Giroux, H. J., Britten, M. (2004), Heat treatment of whey proteins in the presence of anionic surfactants. Food Hydrocolloids, 18, 685–692.

- Goff, H. D. (1997a), Colloidal aspects of ice cream-A Review. International Dairy Journal, 7, 363-373.

- Goff, H. D., (1997b), Instability and partial coalescence in whippeable dairy emulsions. Journal of Dairy Science, 80, 10, 2620-2630.

- Gonzalez Mendez, N. (1990), Mise en œuvre d'un procédé de foisonnement en continu en échangeurs de chaleur a surface raclée ; Elaboration de mousses de viande et de poisson. Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.

- Grace, H. P. (1982), Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. Chemical Engineering Communication, 14, 225-277.

- Graham, D. E., Philips, M. C. (1980), Proteins at liquid interfaces. IV. Dilatational properties. Journal of Colloid and Interface Science, 76, 227-239.

- Groeneweg, F., Agterol, W., Jaeger, P., Janssen, J. M., Wiering, J., Klahn, M. (1988), On the Mechanism of the Inversion of Emulsions. Chemical Engineering Research and Design, 76, Special issue: Materials processing, 55-63.

- Gu, Y. S., Decker, E. A., McClements; D. (2005), Influence of pH and carrageenan type on properties of β-lactoglobulin stabilized oil-in-water emulsions. Food Hydrocolloids, 19, 83–91.

- Guido, S., Greco, F., Villone, M. (1999), Experimental determination of drop shape in slow steady shear flow. Journal of Colloid and Interface Science, 219, 298-309.

- Guido, S. Simeone, M. Greco, F. (2003), Deformation of a Newtonian drop in a viscoelastic matrix under steady shear flow; Experimental validation of slow flow theory. Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics, 114, 65-82.

- Gunasekarana, S., Ak, M. (2000), Dynamic oscillatory shear testing foods – selected applications. Trends in Food Science and Technology, 11, 115-127.

- Guo, C., Campbell, B. E., Lenhoff, A., Velev, O. D. (2003), Casein precipitation equilibria in the presence of calcium ion and phosphates. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 29, 297-307.

- Ha, J. W., Leal, L. G. (2001), An approximental study of drop deformation and break up in extensional flow at high capillary number. Physics of Fluids, 13, 1568-1576.

- Hanselmann, W., Windhab, E. (1999), Flow characteristics and modelling of foam generation in a continuous rotor stator mixer. Journal of Food Engineering, 38, 393-405.

- Härröd, M. (1986), Scraped surface heat exchangers. A literature survey of flow patterns, mixing effects, residence time distribution, heat transfer and power requirements. Journal of Food Process Engineering, 9, 1-62.

- Härröd, M. (1990), Methods to distinguish between laminar and vertical flow in scraped surface heat exchangers. Journal of Food Process Engineering, 13, 39-57.

- Hegenbart, S. (1996), Food product designs: emulsifier applications.http://www.foodproduct design.com.

- Hemar, Y., Tamehana, M., Singh, H. (2001a), Influence of xanthan gum on the formation and stability of sodium caseinate oil-in-water emulsions. Food Hydrocolloids, 15, 513-519.

- Hemar, Y., Tamehana, M., Munro, P. A., Singh, H. (2001b), Viscosity, microstructure and phase behaviour of aqueous mixtures of commercial milk protein products and xanthan gum. Food Hydrocolloids, 15, 565-574.

- Hinch, E. J., Acrivos, A. (1980), Long slender drops in a simple shear flow. Journal Fluid Mechanics, 98, 305-328.

- Hinze, J.O. (1955), Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes. AIChE, Journal, 1, 289-295.

- Hu, B., Nienow A., Pacek, A. (2003), The effect of sodium caseinate concentration and processing conditions on bubble size and their break-up and coalescence in turbulent, batch air/aqueous dispersions at atmospheric and elevated pressures. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 31, 3-11.

- Huang, X., Kakuda, Y., Cui, W. (2001), Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. Food Hydrocolloids, 15, 533-542.

- Hunter, J. R. (1987), Foundation of Colloid Science, Oxford Science Publications, Royaume-uni.

- Hunter, J., Dalgaleish, D. (1994), Effect of pH on the stability and surface composition of emulsions made with whey protein isolate. Journal of Food Chemistry, 42, 2131-2135.

- Iametti, S., Versuraro, L., Tragna, S., Bonomi, F. (1997), Surface properties of the fat globule in treated cream. International Dairy Journal, 7, 375-380.

- Insel, E. (2004), Stabilité des mousse laitières, Mémoire du Diplôme d'ingénieur CNAM, Paris.

- Janssen, J. J. M. (1993), Dynamics of liquid-liquid mixing. Thesis, Eindhoven University of Technology, Netherland.

- Janssen, J. J. M., Boon, A., Agterof, W. (1994a), Influence of dynamic interfacial properties on droplet break-up in simple shear flow. AIChE, Journal, 40, 1929-1938.

- Janssen, J. J. M., Boon, A., Agterof, W. (1994b), Droplet break-up in simple shear flow in the presence of emulsifiers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 91, 141-148.

- Janssen, J. J. M., Boon, A., Agterof, W., Mellema, J. (2001), Droplet break-up in concentrated emulsions. Journal of Rheology, 45, 2274-236.

- Joscelyne, S., Trägrådh, G. (2000), Membrane emulsification – A literature review. Journal of Membrane Science, 169, 107-117.

- Kalnin, D., Ollivon, M., Keller, G., Bourgaux, C., Lesieur, P. (2003), Rôle des matières grasses dans la structure et la stabilité de systèmes dispersés alimentaires. Communication Personnelle, Programme CANAL.

- Kammesheidt, K., (2003), Formulating Aerated Dairy Foods; customized stabilizers prevent foams from collapsing. Dairy foods, www.dairyfoods.com.

- Karbstein, H., Schubert, H. (1995), Developments in the continuous mechanical production of oil–in-water macro emulsions. Chemical Engineering and Processing, 34, 147-158.

- Katzbauer, B. (1998), Properties and applications of xanthan gum. Polymer Degradation and Stability, 59, 81-84.

- Keilling, J. D, Wilde, R. (1986), Lait et Produits Laitiers, 3, Vache. Brebis. Chèvre

- Kella, N. K., Kinsella, J. E. (1988), Enhanced thermodynamic stability of β-lactoglobulin at low pH. A possible mechanism. Biochemical Journal, 255,113-118.

- Khayat, R. E. Luciani, A., Godbille, F., Picot, J. (2000), Influence of shear and elongation on drop deformation in convergent-divergent flows. International Journal of Multiphase Flow, 26, 17-44.

- Kikuchi, M., Endo, M., Yoshioka, T., Watanabe, R., Matsumoto, S. (1995), Modelling and dynamic analysis of continuous whipping. Milchwissenschaft, 50, 129-133.

- Kinsella, J. E. (1984), Milk proteins: physicochemical and functional properties. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 21, 197-212.

- Kitabatake, N., Doi, E. (1982), Surface tension and foaming of protein solutions. Journal Food Science, 47, 1281-1285.

- Kroezen, A. B., Groot Wassink, J., Bertlien, E. (1986), Foam generation in a Rotor-Stator. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 102, 397-402.

- Kroezen, A. B., Groot wassink, J. (1987), Bubble size distribution and energy dissipation in foam mixers. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 103, 386-394.

- Kroezen, A. B., Groot Wassink, J., Bertlien, E. (1988a), Foam generation in a Rotor-Stator. Chemical Engineering and Processing, 24,145-156.

- Kroezen, A. B., Groot Wassink, J., Schipper, C. A., (1988b), The flow properties of foam. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 104, 393-400.

- Kruif, C. G., Tuinier, R. (2001), Polysaccahride protein interactions. Food Hydrocolloids, 15, 555-563.

- Kulmyrzaev, A., Bryant, C., McClements, D., (2000), Influence of sucrose on the thermal denaturation, gelation, and emulsion stabilisation of whey proteins. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 48, 1593-1597.

- Lamprecht, A., Schafer, U., Lehar, C. (2000), Structural analysis of microparticles by confocal laser scanning microscopy. AAPS PharmSciTech, 1, 3, article 17.

- Lane, G., Schwarz, M., Evans, G. (2002), Predicting gas-liquid flow in a mechanically stirred tank. Applied Mathematical Modelling, 26, 223-235.

- Latyshev, V. P., Tsyrulnikova, N. A. (2003), A method for calculating the freezing point of dairy products. International Journal of Refrigeration, 6, 58-60.

- Lau, C., Dickinson, E. (2005), Instability and structural change in an aerated system containing egg albumen and invert sugar. Food Hydrocolloids, 19, 111–121

- Launay, B., Cuvelier, G., Martinez-Reyes, S. (1997), Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log (η_{sp})-log c[η] master curves. Carbohydrate Polymers, 34, 385-395.

- Ledward, D. A. (1967), A physicochemical study of some chemically modified gel. Thesis, University of Leeds, UK.

- Le Meste, M., Lorient, D., Simatos, D. (2002), L'eau dans les aliments. Collection Sciences & Techniques Agroalimentaires, Editions Tec&Doc, Paris.

- Lerdwijitjarud, W., Sirivat, A. (2002), influence of elasticity on dispersed–phase Droplet size in immiscible polymer blends in simple shearing flow. Polymer Engineering and Science, 42, 4, 798-809.

- Leser, M. E., Michel, M. (1999), Aerated milk protein emulsions-new microstructural aspects. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 4, 239-244.

- Lethuaut, L., Brossard, C., Genot, C. (2003), Sweetness-texture interactions in model dairy dessert: effect of sucrose concentration and the carrageenan type. International Dairy Journal, 13, 631-641.

- Leuliet, J. C., Maingonnat, J. F., Corrieu, G. (1986), Etude de la perte de charge dans un échangeur de chaleur à surface raclée traitant des produits newtoniens et non-newtonienes. Journal of Food Engineering, 5, 153-176.

- Leung, L. S. (1967), Power consumption in a scraped surface heat exchanger. Trans IChemE, 45, 179-181.

- Levich, V. G. (1962), physicochemical hydrodynamics. Chapter 5 and 8, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA.

- Linden, G., Lorient, D. (1994), Biochimie agro-industrielle. Valorisation Alimentaire de la Production Agricole. Masson, Paris.

- Lopez, C., Lavigne, F., Lesieur, P., Keller, G., Ollivon, M. (2001), Thermal and structural behaviour of anhydrous milk fat. 2 crystalline forms obtained by slow cooling. Journal of Dairy Science, 84, 2402-2412.

- Luck, P. J., Bray, N., Foegeding, E. A. (2001), Factors determining yield stress and overrun of whey protein foams. Journal of Food Science, 67, 1667-1681.

- Luo, H., Svendsen, H. (1996), Theoretical model for drop and bubble break up in turbulent dispersions. AIChE, Journal, 42, 5, 1225-1233.

- Mabit J., Loisel, C., Fayolle, F., Legrand, J. (2004), Relation between mechanical treatment of starch and flow conditions in a scraped surface heat exchanger. Food Research International, 37, 505-515.

- Mahaut, M., Jeantet, R., Brulé, J., Schuck, P. (2000), Les Produits Industriels Laitiers. Editions Tec&Doc, Paris.

- Maingonnat, J., Leuliet, J., Benezech, T. (1987), Modélisation de la vitesse de cisaillement apparente dans un échangeur de surface raclée. Application aux performances thermiques avec des produits non-newtoniens. Revue Générale de Thermique, 306, 381-385.

- Maingonnat, J. F., Muller, L., Leuliet J. C. (2005), Modelling the build up of a thixotropic fluid under viscosimetric and mixing conditions. Journal of Food Engineering, 71, 265-272.

- Mandala, I., Savvas, T.P., Kostaropoulos, A. E. (2004), Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. Journal of Food Engineering, 64, 335–342

- Marrucci, G. (1969), A theory of coalescence. Chemical Engineering Science, 24, 975-985.

- Martin, A., Bos, M. A., Vliet, T. V. (2000), Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. Advanced in Colloid and Interface Science, 91, 437-471.

- Martin, A. H., Grolle, K., Bos, M. A., Vliet, T. V. (2002), Network forming properties of various proteins adsorbed at the air/water interface in relation to foam stability, Journal of Colloid and Interface Science, 254, 175-183.

- Martínez-Bazán, C., Montañes, J. L., Lasheras J. C. (1999a), On the break up of an air bubble injected into a fully developed turbulent flow. Part I: Break up frequency. Journal of Fluid Mechanics, 401, 157-182.

- Martínez-Bazán, C., Montañes, J. L., Lasheras, J. C. (1999b), On the break-up of an air bubble injected into a fully developed turbulent flow. Part II: Size PDF of the resulting daughter bubbles. Journal of Fluid Mechanics, 401,183-207

- Maskan, M., Gogus, F. (1999), Effect of sugar on the rheological properties of sunflower oil-water emulsions. Journal of Food Engineering, 43, 173-177.

- Mathieu, J. (1998), Initiation à la physicochimie du lait. Lavoisier, Tec&Doc, Paris.

- McClements, D. J. (1999), Food emulsions ;Principles, practice, and techniques.CRC Press LLC.

- McClements, D. J. (2000), Comment on viscosity enhancement and depletion flocculation by polysaccharides. Food Hydrocolloids, 14, 173-177.

- Megias-Alguacil, D., Fischer, P., Windhab, E. (2004), Experimental determination of interfacial tension by different dynamical methods under simple shear flow conditions with a novel computer-controlled parallel band apparatus. Journal of Colloid Interface Science, 247, 631-636.

- Metzner, A. B., Otto, R. (1959), Agitation of non-Newtonian fluids. AIChE, Journal, 3, 3-9.

- Milliken, W. J., Leal, L. (1991), Deformation and break up of viscoelastic drops in planar extension flows. Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics, 40, 355-379.

- Milliken, W. J., Leal, L. (1994), The influence of surfactant on the deformation and break up of a viscous drop; the effect of surfactant ability. Journal of Colloid and Interface Science, 166, 275-285.

- Moatsou, G., Samolada, P., Panagiotou, R., Anifantakis, E. (2004), Casein fraction of bulk milks from different caprine breeds. Food Chemistry, 87, 75–81.

- Mohan, S., Narsimhan, G. (1997), Coalescence of protein-stabilised emulsions in a high pressure homogenizer. Journal of Colloid and Interface Science, 192, 1-15.

- Morris, V. J. (2004), Probing molecular interactions in foods. Trends in Food Science & Technology, 15, 291-297.

- Muller-Fischer, N., Windhab, E. (2005), Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor-stator device within a wide static pressure range. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 263, 353-362.

- Multon, J. L. (2002), Additifs et Auxiliaires de Fabrication Dans les Industries Agroalimentaires, Lavoisier, Tec&Doc, 3ème édition, Paris.

- Murray, B. S., Faergemand, M. (1999), Comparison of the dynamic behaviour of protein films at air-water and oil-water interfaces. Food Emulsions and Foams. Interfaces Interactions and Stability. Royal Society of Chemistry,UK. 223-235.

- Murray, B. S., Campbell, I. (2002), Technique for studying the effects of rapid surface expansion on bubble stability, Langmuir, 18, 5007-5014.

- Naimi, M. (1989), Etude des lois d'écoulement et de transfert de chaleur pour des fluides non newtoniens en espace annulaire tournant. Approche réaliste de l'échangeur de chaleur à surface raclée. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

- Nakashima, T., Shimizu, M., Kukizaki, M. (1991), Membrane emulsification operation manual. Miyazaki, Japan, Industrial Research Institute of Miyazaki.

- Oolman, T. O., Blanch, H. W. (1986), Bubble coalescence in air-sparged bioreactors. Biotechnology and Bioengineering, 28, 4, 578-584.

- Panouillé, M., Nicolai, T., Durand, D. (2004), Heat induced aggregation and gelation of casein submicelles. International Dairy Journal, 14, 297-303.

- Paraskevopoulou, A., Athanasiadis, I., Kanellaki, M., Kiosseoglou, V. (2003), Functional properties of single cell protein produced by kefir microflora. Food Research International, 36, 431-438.

- Pastor, M. V., Costell, E., Lzquierdo, L., Duran, L. (1994), Effects of concentration, pH and salt content on flow characteristics of xanthan gum solutions. Food Hydrocolloids, 8, 265-275.

- Pelan, B. M. C., Watts, K., Campbell, J., Lips, A. (1997), The stability of aerated milk protein emulsions in the presence of small molecule surfactants. Journal of Dairy Science, 80, 2631-2638.

- Pelegrine, D. H. G., Gasparetto, C. A. (2005), Whey proteins solubility as function of temperature and pH. LWT-Food Science and Technology, 38, 77-80.

- Pilhofer, G., Hsing-Chileem, J., German, J. (1994), Functionality of milk fat in foam formation and stability. Journal of Dairy Science, 77, 55-63.

- Politano, M., Carrica, P., Baliño, J. (2003), About bubble break up models to predict bubble size distributions in homogenous flows. Chemical Engineering Communication, 190, 299-324.
- Pozrikidis, C. (2002), Expansion of two-dimensional foam. Engineering Analysis with Boundary Elements, 26, 495-504.

- Prince, M. Blanch, H. (1990), Bubble coalescence and break up in air-sparged bubble columns. AIChE, Journal, 36, 10, 1485-1499.

- Pugnaloni, L. A., Dickinson, E., Ettelaie, R., Mackie, A. R., Wilde, P. J. (2004), Competitive adsorption of proteins and low-molecular-weight surfactants: computer simulation and microscopic imaging. Advances in Colloid and Interface, 107, 27-49.

- Rallison, J. M., (1984), The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows. Annual Review of Fluid Mechanics, 16, 45-66.

- Ramaswamy, H., Abdelrahim, K., Marcotte, M., Clavier, p. (1995), Residence time distribution (RTD) characteristics of meat and carrot cubes in starch solutions in a vertical scraped surface heat exchanger (SSHE). Food Research International, 28 331-342.

- Rattray, W., Jelen, P. (1997), Thermal stability of skim milk/whey protein solution blends. Food Research International, 30, 327-334.

- Rauline, D., Tanguy, P. A., Le Blevec, J. M., Bousquet, J. (1998), Numerical investigation of the performance of several static mixers. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 78, 527-535.

- Rauline, D., Le Blevec, J. M., Bousquet, J., Tanguy, P. A. (2000), A comparative assessment of the performance of the Kenics and SMX static mixers. Chemical Engineering Research and Design, 78, (Special issue: Fluid Mixing) 389-396

- Renard, A. C. (2002), Système à base d'hydrocolloïdes, amidons, protéines laitières, Lait, 621, 21-24.

- Rieger, F. Novak, V. (1973), Power consumption of agitators in highly viscous non-Newtonianliqid. Trans IChemE, 51, 105-111.

- Rizzotti, R. (1994), Les agents de texture : épaississants, gélifiants et stabilisants. Industries Alimentaires et Agricoles (IAA), 9, 563-573.

- Rodriguez Patino, J. M., Naranjo Delgado, D., Linares Fernandez, J. A. (1995), Stability and mechanical strength of aqueous foams containing food proteins. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 99, 65–78.

- Rodriguez Patino, J. M., Rosario Rodriguez Nino, M. R. (1999), Interfacial characteristics of food emulsifiers (proteins and lipids) at the air-water interface. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 15, 235-252.

- Rouimi, S., Schorsch, C., Valentini, C., Vaslin, S. (2005), Foam stability and interfacial properties of milk protein-surfactant system. Food Hydrocolloids, 19,467-478.

- Roustel, S. (1999), Le foisonnement, Revue des.ENIL, 224,5-6.

- Rumscheidt F. D., Mason S. G. (1962), Break up of stationary liquid threads. Journal of Colloid Science, 17, 260-269.

- Russell, A. B., Cheney, P., Wantling, P. (1999), influence of freezing conditions on ice crystallization in ice cream. Journal of Food Engineering, 39, 179-191.

- Rust, A. C., Manga, M. Cashman, K. (2002a), Bubble shapes and orientations in low R_e simple shear flow. Journal of Colloid and Interface Science, 249, 476-480.

- Rust, A. C., Manga, M. (2002b), Effect of bubbles deformation on the viscosity of dilute suspensions. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 104, 53-63.

- Sagis, L. M., Prins, A., Mostert, A., Linden, E. V. (2001), Effect of copper ions on the drainage stability of foams prepared from egg white. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 180, 163-172.

- Sato, K., (2001), Crystallization behaviour of fats and lipids- a review, Chemical Engineering Science, 50, 2255-2265.

- Schokker, E., Bos, M., Kuijpers, A., Wijnen, M., Walstra, P. (2002), Spreading of oil from protein stabilized emulsions at air/water interfaces. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 26, 315-327.

- Schorsch, C., Garnier, C., Doublier, J. L. (1997), Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: Comparisons of guar gum with locust bean gum. Carbohydrate Polymers, 34, 165-175.

- Shi, Y., Smith, C. M., Hartel, R. W. (2001), Compositional effects on milk fat crystallization. Journal of Dairy Science, 84, 2392-2401.

- Singh, H., Tamehana, M., Hemar, Y., Munro, P. (2003a), Interfacial composition, microstructure and stability of oil-in-water emulsion formed with mixtures of milk proteins and κ-carrageenan: I-Caseinate sodium. Food Hydrocolloids, 17, 539-548.

- Singh, H., Tamehana, M., Hemar, Y., Munro, P. (2003b), Interfacial composition, microstructure and stability of oil- in- water emulsion formed with mixtures of milk proteins and κ-carrageenan: II. Whey protein isolate (WPI). Food Hydrocolloids, 17, 549-561.

- Skelland, A. H. P., Leung, L. S. (1962), Power consumption in a scraped-surface heat exchanger. British Chemical Engineering, 7, 264-267.

- Soderberg, I., Dickinson, E., Murray, B. S. (2003), Coalescence stability of gas bubbles subjected to rapid pressure change at a planar air/water interface. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 30, 237-248.

- Sourdet, S., Relkin, P., Aubry, V. (2002), Compositions of fat protein layer in complex food emulsions at various weight ratio of casein-to-whey proteins. Lait, 82, 565-578.

- Smith, A. K. Y., Kakuda, N. (2000), Changes in protein and fat structure in whipped cream caused by heat treatment and addition of stabilizer to the cream. Food Research International. 33, 697-706.

- Srinivasan, M., Singh, H., Munro, P. (2000), The effect of sodium chloride on the formation and stability of sodium caseinate emulsions. Food Hydrocolloids, 14, 497-507.

- Stainsby, G. (1986), Foaming and emulsification and functional properties of food macromolecules, Elsevier Applied Science Publishers, London, 315-354.

- Stanley, D. W., Goff, H. D., (1995). Texture-structure relationships in foamed dairy emulsions. Food Research International, 29, 1-13.

- Steffe, J. F. (1993), Rheological Methods in Food Process Engineering. Second Edition. Freeman Press, USA.

- Stegeman, Y. W. (2002), Time dependent behaviour of droplets elongational flows. Thesis, Technische University Eindhoven, Netherland.

- Stone, H. A., Leal L.G. (1989), Relaxation and break up of an initially extended drop in an otherwise quiescent fluid, Journal of Fluid Mechanics, 198, 399-427.

- Stranzinger, M., Feigl, K., Windhab, E. (2001), Non-Newtonian flow behaviour in narrow annular gap reactors. Chemical Engineering Science, 56, 3347-3363.

- Syrbe, A., Bauer, W., Klostermeyer, H. (1998), Polymer science concepts in dairy systems; An overview of milk protein and food hydrocolloid interaction. International Dairy Journal, 8, 179-193.

- Taylor, G. I. (1934), The formation of emulsions in definable field of flow. Proceeding of the Royal Society Series, 149, 501-523.

- Thaiudom, S., Goff, H. D., (2003), Effect of κ-carrageenan on milk protein polysaccharide mixtures. International Dairy Journal, 13, 763-771.

- Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G. (2002), Influence of pH on the continuous a manufacturing and properties of foam food. 3$^{th.}$ International Congress on Emulsion, Lyon-France.

- Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G. (2003a), Influence of operating conditions and impeller design on the continuous manufacturing of foam food. Journal of Food Engineering, 60, 1, 9-20.

- Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G. (2003b), Foaming of commercial grade food products in a continuous stirred column. Trans IChemE, 81A, 1083-1089.

- Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G., Labbafi, M. (2004a), Mixing of complex fluids with flat-bladed impellers: effect of impeller geometry and highly shear-thinning behaviour. Chemical Engineering and Processing, 43, 1211-1222.

- Thakur, R. K. (2004b), Dispersion de gaz dans les milieux Non-Newtoniens: application au foisonnement des émulsions alimentaires en continu. Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand,France.

- Thakur, R. K., Vial, Ch., Djelveh, G. (2005), combined effects of process parameters and composition on foaming of dairy emulsions at low temperature in an agitated column. Journal of Food Engineering, 68, 335-347.

- Tomas, A. J. L., Courthaudon, J. (1994), Effect of surfactant on some physico-chemical properties of dairy oil-in-water emulsions. Food Hydrocolloids, 8, 543-553.

- Townsend, A. A., Nakai, S. (1983), Relationships between hydrophobicity and foaming characteristics of food proteins. Journal of Food Science, 48, 588-595.

- Trommelen, A. M., Beek, W. J. (1971), Flow phenomena in a scraped-surface heat exchanger (Votator type). Chemical Engineering Science, 26,1933-1942.

- Tziboula, A., Home, D. (1999), Influence of whey protein denaturation on κ-carrageenan gelation. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 12, 299-308.

- University of Guolph, (2004), Dairy Chemistry and Physics. www.foodsci.uoguelph.ca.

- Van Aken, G. A. (2001), Aeration of emulsions by whipping. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 190, 333-354.

- Van Heeswijk, F. (1999), Can starch help to develop the next generation of aerated dairy dessert? Campbell, G. M., Webb C., Pandiella, S. S., Niranjan K. (eds.) Bubbles in Food, Eagan Press, St Paul, MN, USA, 297-304.

- Vega, C., Dalgleish, D. G., Goff, H. D. (2005), Effect of κ-carrageenan addition to dairy emulsions containing sodium caseinate and locust bean gum. Food Hydrocolloids, 19, 187-195.

- Vial, Ch., Thakur, R. K., Djelveh, G., Picgirard, L. (2005a), Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase.I. Influence of process paarameters. Journal of Food Engineering. *Sous presse.*

-Vial, Ch., Thakur, R. K., Quintans, A. Djelveh, G., Picgirard, L. (2005b), Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase. II. Influence of formulation. Journal of Food Engineering. *Sous presse*.

- Vildey, M. (2003), Etude des émulsifiants dans les crèmes fouettées. Rapport de stage, Degussa, Programme RARE, (S.E.A).

- Vladisavljević, G. T., Williams, R. A. (2005), Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membrane. Advances in Colloid and Interface Sciences, 113, 1-20.

- Walkenstrom, P., Panghetti, N.,Windhab, E., Hermansson, A. (1998), Effects of fluid shears and temperature on whey protein gels, pure or mixed whit xanthan. Food Hydrocolloids, 12, 469-479.

- Walstra, P. (1987), Overview of emulsion and foam stability. Food Emulsions and Foams, 242-257.

- Walstra, P. (1993). Principles of emulsion formation. Chemical Engineering Science, 48, 333-349.

- Walstra, P. (2003), Physical Chemistry of Foods. Marcel Dekker, Inc., New York, USA

- Walstra, P., Smulders, I. (1997), Food Colloids: Proteins, Lipids and Polysaccharides. Dickinson, E., Bergenstahi, B. The Royal Society of Chemistry, UK. 367.

- Walstra, P., Smulders P. E. A (1998), Emulsion formation. Modern aspects of emulsion science. Royal Society of Chemistry, UK. 56-98.

- Wang, Z., Narsimhan, G., (2004), Evolution of liquid hold up profile in a standing protein stabilized foam. Journal of Colloid and Interface Science, 280, 224-233.

- Weaire, D., Hutzler, S. (1999), The Physics of Foams. Oxford University Press, New York.

- Wilde, P. J. (2000), Interfaces: their role in foam and emulsion behaviour. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 5, 176-181.

- Williams, A. Janssen, J. M., Prins, A. (1997), Behaviour of droplets in simple shear flow in the presence of a protein emulsifier. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 125, 189-200.

- Windhab, E. J., Dressler, M., Feigl, K., Fischer, P., Megias-Alguacil, D. (2005), Emulsion processing-from single-drop deformation to design of complex processes and products. Chemical Engineering Science, 60, 2101-2113.

- Wu, Q., Kim, S., Beus, S. (1998), One group interfacial area transport in vertical bubbly flow. International Journal of Heat Mass Transfer, 41, 1103-1112.

- Xu, W., Nikolov, A., Wasan, D. T., Gonsalves, A., Borwankar, R. P. (2003), Foam film rheology and thickness stability of foam-based food products. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 214, 13-21.

- Yada, R.Y. (2004), Proteins in Food Processing. Woodhead Publishing Limited, UK.

- Zhang, Z., Dalgleish, D. G., Gogg, H. D. (2004), Effect of pH and ionic strength on competitive protein adsorption to air/water interface in aqueous foams made with mixed milk proteins. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 34, 113-121.

- Zlokarnik, M. (2001), Stirring, Theory and Practice. Wiley-VCH, New York.

- Zuniga, R. (1999), Etude structurale et texturale de lait acidifié par hydrolyse de glucono-δ-lactone et contenant des polysaccharides. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

Annexe

Annexe

Dans un système Couette, le couple est indépendant de la coordonnée radiale. Par conséquent, le bilan de conservation du moment des forces dans ce système peut s'écrire :

$C = 2\pi r^2 L\tau(r)$ (eq.: 1)

où C est le couple mesuré sur l'agitateur. Sachant que pour une loi puissance, on a

$\tau = k\gamma^n$ (eq. : 2)

Il en résulte que pour tout r,

$$C = 2\pi r^2 Lk\left[\gamma(r,n)\right]^n \quad \text{(eq. : 3)}$$

Comme $r_S = D_c/2$, on a

$$2C = \pi D_c^2 Lk\left[\gamma(r_S,n)\right]^n \quad \text{(eq. : 4)}$$

De plus, dans une géométrie de Couette, le gradient de vitesse pour un fluide suivant une loi puissance s'exprime par :

$$\gamma(r_S,n) = \left[\frac{4\pi N}{n}\left(\frac{r^*}{r_S}\right)^{2/n}\left[1-\left(\frac{r^*}{r_S}\right)^{2/n}\right]^{-1}\right]^n \quad \text{(eq. : 5)}$$

en prenant le cylindre interne comme référence (r^* est le rayon équivalent du cylindre interne). On a alors,

$$2C = \pi D_c^2 Lk\left[\frac{4\pi N}{n}\left(\frac{r^*}{r_S}\right)^{2/n}\left[1-\left(\frac{r^*}{r_S}\right)^{2/n}\right]^{-1}\right]^n \quad \text{(eq. : 6)}$$

Il vient alors,

$$\left(\frac{r_c}{r^*}\right)^{2/n} - 1 \approx \frac{4\pi N}{n}\left(\frac{\pi r_c^2 Lk}{2C}\right)^{1/n} \quad \text{(eq. : 7)}$$

Ce qui donne ;

$$r^* \approx r_s\left[1+\frac{4\pi N}{n}\left(\frac{k\pi L r_s^2}{2C}\right)^{1/n}\right]^{-n/2} \quad \text{(eq. : 8)}$$

On a ainsi établi une relation entre r_s et r^* qui est une fonction dépendant faiblement de n si le second terme de la somme entre crochets est grand devant 1.

Liste des publications dans des revues avec comité de lecture

Liste de Publications dans des revues avec comité de lecture

Labbafi, M., Bouaouina, H., Vial, Ch., Djelveh, G., Picgirard, L., Casalinho, J. Schorsch, C. (2005), Impact des technologies et des conditions opératoires du foisonnement sur l'élaboration de mousses laitières de type « topping ». Science des Aliments, 25, 381-395.

Bouaouina, H., **Labbafi, M.,** Desrumaux, A., Vial, Ch., Insel, E., Durosset, P., Bérot, S., (2005), Impact des conditions d'émulsification sur l'élaboration de mousses laitières type « topping **».** Science des Aliments, 25, 353-366.

Bouaouina, H., **Labbafi, M.,** Desrumaux, A., Vial, Ch., Djelveh, G., Valentini,C., Schorsch, C., Bérot, S.(2005), Effet de la formulation sur l'élaboration de mousses laitières de type « topping »Science des Aliments, 25, 367-380.

Thakur, R., Vial, Ch., Djelveh, G., **Labbafi, M.** (2004), Mixing of complex fluids with flat-bladed impellers: effect of impeller geometry and highly shear-thinning behaviour. Chem.Eng. and Proces. , 43, 1211-1222.

Communications à des congrès avec comité de lecture

Thakur, R., Vial, Ch., Djelveh, G., **Labbafi, M.** (2004), Mixing and gas dispersion in food materials using flat-bladed impellers: influence of impeller geometry and high shear-thinning behaviour. International congress on engineering and food -ICEF9- (7-11), Mars-2004-Montpellier.

Labbafi, M., Vial, Ch., Djelveh, G. (2004), Influence of pH and pressure homogenization on the continuous foaming process applied to dairy fermented foods. International congress on bioprocesses in food industries. Clermont-Fd, 11-13 Juillet.

Labbafi, M., Vial, Ch., Djelveh, G. (2005), Etude de l'agitation par un système Rotor-Stator à dents en régime laminaire – Application au foisonnement des produits alimentaires. Congrès Français du Génie des Procédés (SFGP) 20-22, Septembre, Toulouse.

Résumé

Effets combinés des paramètres de formulation et de procédé pour la conduite de l'operation de foisonnement en continu d'une émulsion alimentaire

Ce travail a été consacré à l'étude expérimentale du procédé de foisonnement en continu appliqué aux émulsions alimentaires. Son objectif était d'analyser l'effet combiné des technologies, des variables de formulation et des conditions opératoires du procédé. L'étude a porté sur trois familles d'émulsions alimentaires commerciales : les « acides » de type « fromage frais », les « salées » de type « sauce blanche » et les « sucrées » de type « topping de dessert lacté ». Du point de vue technologique, trois foisonneurs continus ont été comparés : une colonne agitée à faible entrefer, un rotor/stator axial à dents et un échangeur à surface raclée. L'étude des paramètres opératoires inclut les effets d'échelle, de la vitesse d'agitation, du temps de séjour et de la pression d'opération. L'analyse de la puissance dissipée par les foisonneurs et l'effet de la substitution de la gélatine par des polysaccharides en qualité d'agent épaississant dans le topping ont également été abordés.

Mots-cléf : émulsions foisonnées, foisonnement continue, mousse laitière

Abstract

Combined effects of processing parameters and formulation on continuous foaming of foods emulsions.

This work is devoted to the experimental study of the continuous foaming process applied to food emulsions. Its aim was to analyse the combined effects of the technologies, formulation parameters and operating conditions. The study was focussed on three types of emulsions: the «acid type» similar to a fresh cheese, the «salty type» like a white sauce and the «sweet» emulsions like a dairy topping. From a technological point of view, three continuous foaming devices were compared : a narrow annular gap column, an axial rotor/stator unit equipped with pins and a scraped surface heat exchanger. The influence of operating conditions included the effects of scale-up, rotational speed, residence time and operation pressure. The analysis of power requirements during foaming operation and of the substitution of gelatine by a mixture of polysaccharides as thickening agents were also investigated.

Keywords: aeration, foamed emulsions, continuous foaming process, dairy foam