



HAL
open science

Concentration de produits laitiers dans les évaporateurs à flot tombant : facteurs limitants et alternatives technologiques

Gaëlle Tanguy-Sai

► **To cite this version:**

Gaëlle Tanguy-Sai. Concentration de produits laitiers dans les évaporateurs à flot tombant : facteurs limitants et alternatives technologiques. Alimentation et Nutrition. Agrocampus Ouest, 2018. Français. NNT : 2018NSARB318 . tel-02138123

HAL Id: tel-02138123

<https://theses.hal.science/tel-02138123v1>

Submitted on 23 May 2019

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.

THESE DE DOCTORAT DE

AGROCAMPUS OUEST
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 600
Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation
Spécialité : Sciences de l'aliment

Par

Gaëlle TANGUY

Concentration de produits laitiers dans les évaporateurs à flot tombant : facteurs limitants et alternatives technologiques

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 19 Décembre 2018
Unité de recherche : UMR 1253 INRA - AGROCAMPUS OUEST Science et Technologie
du Lait et de l'Œuf (STLO)
Thèse N° ordre: 2018-30 / N°de série B-318

Rapporteurs avant soutenance :

Catherine BONAZZI Directrice de recherche, UMR 1145, INRA-AgroParisTech, Massy
Maude JIMENEZ Professeure, Université de Lille 1

Composition du Jury :

Examineurs : Sylvie DESOBRY-BANON Professeure, LIBio, ENSAIA-Université de Lorraine
Sylvie MARCHESSEAU Professeure, UMR 1208, Université de Montpellier
Dir. de thèse : Pierre SCHUCK Ingénieur de recherche, UMR 1253, INRA-AGROCAMPUS OUEST, Rennes
Co-dir. de thèse : Cécile LE FLOCH-FOUERE Maître de conférences, UMR 1253, INRA-AGROCAMPUS OUEST, Rennes
Co-dir. de thèse : Romain JEANTET Professeur, UMR 1253, INRA-AGROCAMPUS OUEST, Rennes

Invité:

Bernard REMOND Senior process specialist - dairy evaporation, GEA Process Engineering France

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée dans le cadre de mes activités d'ingénieur d'études à l'UMR STLO. Elle comporte différents projets sur lesquels j'ai été amenée à travailler et qui m'ont donné l'opportunité de collaborer avec un bon nombre de personnes que je tiens ici à remercier.

Après une dizaine d'années où ma principale mission était la gestion technique de la plateforme LAIT, j'ai souhaité évoluer vers des activités de recherche en lien avec les technologies laitières. En 2012, la thématique sur la concentration par évaporation sous vide démarrait avec l'installation d'un évaporateur pilote sur la plateforme et le recrutement d'un doctorant sur ce sujet. Pierre Schuck et Romain Jeantet m'ont alors proposé d'étudier spécifiquement cette opération technologique. Ils m'ont rapidement impliquée dans des projets en cours ou à initier. Ils m'ont permis d'encadrer des doctorants et des stagiaires. Puis, ils m'ont encouragée et accompagnée dans mon projet de thèse en partageant leurs connaissances et leurs expériences en recherche. Un grand merci à vous deux pour la confiance que vous m'avez accordée. De même, je tiens à remercier Frédéric Gaucheron, pour son aide et les connaissances qu'il m'a transmises sur la fraction minérale laitière, et Cécile Le Floch-Fouéré, pour son soutien et ses précieux conseils, en particulier lors de la rédaction du manuscrit et de la soutenance finale.

Je remercie également Geneviève Gesan-Guiziou qui m'a sollicitée pour travailler sur deux projets originaux portant sur des méthodologies d'optimisation des procédés et appliquées à la concentration par évaporation sous vide : l'intégration des connaissances, en collaboration avec l'équipe d'Amadou N'Diaye de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux, et la modélisation-simulation dans le cadre de la thèse de Martial Madoumier.

Ce projet de thèse s'appuie sur un travail expérimental conséquent et pour pouvoir le réaliser, j'ai pu compter sur le savoir-faire et l'expérience de Serge Méjean, Anne Dolivet et Laurent Fromont. Un grand merci à vous trois pour votre implication et votre aide sur les différents projets. Je n'oublie pas les doctorants et stagiaires avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, Arlan, Léo, Laure, Mariana, ainsi que tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation des essais sur la plateforme et la caractérisation des produits. Un merci particulier à Sophie Quillard de l'Institut des matériaux Jean Rouxel à Nantes pour son accueil et sa disponibilité pour les analyses DRX et FTIR des dépôts.

Durant cette thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler sur le développement d'un nouveau schéma technologique de préparation de poudres qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet et je tiens à remercier les différents contributeurs à l'avancement du projet : Daniel Garreau, qui a été à

l'initiative du projet, Fabio Talamo et Sergio de Gennaro de la société VOMM qui nous ont permis l'accès aux équipements de concentration.

Merci également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail : Catherine Bonazzi, Maude Jimenez, Sylvie Desobry-Banon, Sylvie Marchesseau et enfin Bernard Rémond qui a par ailleurs contribué à la conception du système de récupération des dépôts d'encrassement.

Enfin, je ne peux conclure ces remerciements sans m'adresser à mes collègues de l'UMR STLO qui, à un moment ou à un autre de ce projet de thèse, m'ont aidée, conseillée ou tout simplement encouragée : Bénédicte, Rachel, Christelle... Je ne peux vous citer tous mais sachez que je vous en remercie très sincèrement : MERCI à vous tous !

TABLE DES MATIERES

Nomenclature.....	v
Introduction générale.....	1
PARTIE I : Contexte économique et scientifique.....	4
Chapitre 1 : Contexte économique du marché des concentrés et des poudres laitières.....	5
1. Le contexte laitier mondial.....	5
2. Le marché des concentrés et des poudres laitières	6
Chapitre 2 : Etude bibliographique	8
1. Concentration et séchage des produits laitiers.....	8
2. La concentration par ESV dans les évaporateurs à flot tombant	16
3. Impact de la concentration par ESV sur les produits laitiers.....	23
4. Ecoulement et transfert de chaleur dans les évaporateurs à flot tombant.....	32
5. Encrassement des équipements impliquant un traitement thermique.....	38
Chapitre 3 : Objectifs et stratégie	47
PARTIE II : Matériels et Méthodes.....	52
1. Évaporateur pilote à flot tombant.....	53
2. Matières premières	57
3. Caractérisation des matières premières et des concentrés	58
4. Caractérisation des poudres.....	62
PARTIE III : Encrassement des évaporateurs à flot tombant lors de la concentration de produits laitiers.....	67
Chapitre 4 : Etude du comportement de la fraction minérale lors de la concentration par ESV de microfiltrat et d'ultrafiltrat de lait	68
1. Introduction	69
2. Materials and methods.....	69
3. Results	71
4. Discussion	78
5. Conclusions	82

Chapitre 5 : Détermination indirecte de la nature des dépôts d'encrassement formés lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique	84
1. Introduction	85
2. Materials and Methods	87
3. Results and discussion	88
4. Conclusions	98
Chapitre 6 : Détermination directe de la nature des dépôts d'encrassement formés lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique	99
1. Introduction	100
2. Matériels et méthodes.....	100
3. Résultats et discussion.....	104
4. Conclusions	104
PARTIE IV : Alternatives technologiques à la concentration dans les évaporateurs à flot tombant.....	112
Chapitre 7 : Concentration de produits laitiers dans un évaporateur a cônes rotatifs.....	113
1. Introduction	114
2. Materials and methods.....	117
3. Results and discussion.....	123
4. Conclusion.....	128
Chapitre 8 : Production de poudres de perméat sans tour de séchage.....	130
1. Introduction	131
2. Materials and methods.....	133
3. Results and discussion.....	137
4. Conclusions	141
Conclusions et perspectives	143
Valorisation des résultats.....	150
Annexe 1: Méthodologie utilisée pour l'intégration des connaissances.....	151
Références	156
Liste des figures	167
Liste des tables.....	170

NOMENCLATURE

a_i	activité du composé i
a_w	activité de l'eau dans les poudres
A	aire de la surface d'échange (m^2)
C_i	concentration du composé i ($mol.L^{-1}$)
C_p	capacité thermique ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
D	diamètre du tube (m)
F_j	faisceau j de l'évaporateur pilote
ΔC_p	variation de chaleur spécifique au cours de la transition vitreuse ($J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)
ΔT	différence de température ($^{\circ}C$ ou K)
ΔT_{EE}	élévation ébullioscopique ($^{\circ}C$)
$h_{dépôt}$	coefficient de transfert de chaleur à travers le dépôt d'encrassement
h_{paroi}	coefficient de transfert de chaleur à travers la paroi
h_v	coefficient de transfert de chaleur côté vapeur en condensation
h_L	coefficient de transfert de chaleur côté liquide
HAW_j	concentré de lactosérum acide chlorhydrique au facteur de concentration j
I	force ionique ($mol.L^{-1}$)
K	indice de consistance ($Pa.s^n$)
LAW_j	concentré de lactosérum acide lactique au facteur de concentration j
MF_j	concentré de microfiltrat de lait au facteur de concentration j
n	indice de comportement (-)
P_{eau}	pression de vapeur d'une solution (kPa)
P_{eau}^{sat}	pression de vapeur de l'eau pure (kPa)
P_{VIDE}	pression dans le condenseur de l'évaporateur pilote (kPa)
Q	débit massique ($kg.s^{-1}$)
Q_A	débit d'alimentation du produit dans l'évaporateur ($kg.h^{-1}$)
Q_{Cp}	débit d'extraction des condensats des buées de vapeur ($kg.h^{-1}$)
$T_{évap}$	température d'évaporation ($^{\circ}C$)
T_{eau}^{sat}	température d'évaporation de l'eau ($^{\circ}C$)
T_g	température de transition vitreuse ($^{\circ}C$)
T_{pd}	température du produit ($^{\circ}C$)
T_{vp}	température de la vapeur vive ($^{\circ}C$)
T_{Cd}	Température des condensats de vapeur ($^{\circ}C$)

T_E	température de l'eau de refroidissement ($^{\circ}\text{C}$)
U	coefficient global de transfert de chaleur ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
UF_j	concentré de perméat d'ultrafiltration de lait au facteur de concentration j
z_i	valence de l'ion i (-)
Re	nombre de Reynolds (-)

Lettres grecques

α	coefficient de transfert de chaleur ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
δ	épaisseur du film de produit (m)
ϕ	flux de chaleur (W)
Γ	taux de mouillage ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)
Γ_{\min}	taux de mouillage minimum ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)
γ_i	coefficient d'activité de l'ion i
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement (s^{-1})
η	viscosité (Pa.s)
λ	conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
ρ	masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
σ	tension de surface ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
τ	contrainte (Pa)
τ_0	seuil de contrainte minimal (Pa)
θ	angle de contact liquide/paroi (rad)
ζ	potentiel zéta (mV)

Abréviations

aq.	aqueous
CT	Centritherm evaporation
DSC	differential scanning calorimetry – analyse calorimétrique différentielle
DM	dry matter content
DRX	diffraction des rayons X
ECR	energy consumption ratio
ES	extrait sec ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
ESV	évaporation sous vide
FC	facteur de concentration (-)
FFE	falling-film evaporation
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy – spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

α -lc	α -lactalbumine
β -lg	β -lactoglobuline
MF	microfiltrat - microfiltration
NF	nanofiltration
MAT (TN)	Matière Azotée Totale (Total Nitrogen)
MPC	Milk Protein Concentrate – Concentré de protéines du lait
NCN	Non Casein Nitrogen – azote non caséinique
NPN	Non Protein Nitrogen – azote non protéique
PPCN	phosphocaséinate natif
PST	procédé Poudre Sans Tour
OI	osmose inverse
RMV	recompression mécanique des vapeurs
SM	skim milk
SMUF	Simulated Milk Ultrafiltrate -
TS	total solids
UF	perméat d'ultrafiltration – ultrafiltration
WPC	Whey Protein Concentrate – concentré de protéines sériques
WPI	Whey Protein isolate – isolat de protéines sériques
WPNi	Whey Protein Nitrogen Index – indice d'azote protéique de lactosérum non dénaturé

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de la dernière décennie, l'intérêt croissant pour les constituants du lactosérum, principaux ingrédients des poudres de lait infantiles, et le développement des technologies membranaires ont favorisé la diversification des poudres laitières, certaines d'entre elles devenant ainsi des produits à haute valeur ajoutée. Compte tenu des investissements consacrés par les entreprises dans ce contexte, la maîtrise des procédés de fabrication des poudres et de leurs qualités physico-chimiques constituent aujourd'hui des enjeux importants.

Les poudres laitières sont obtenues par concentration du produit liquide (filtration membranaire et/ou évaporation sous vide) suivie du séchage du concentré.

De nombreux efforts ont porté sur la maîtrise et l'amélioration de l'opération de séchage par atomisation. Citons par exemple la généralisation des tours multi-temps, le développement du logiciel SD2P (Spray Drying Parameters Simulation) pour la prédiction des paramètres de séchage et l'optimisation des coûts énergétiques (Schuck et al., 2009), ou bien encore l'instrumentation et l'automatisation des tours qui concourent à une meilleure connaissance et une meilleure maîtrise du procédé.

A l'inverse, peu d'études ont été menées sur le procédé de concentration par évaporation sous vide (ESV). Cette opération est réalisée dans des évaporateurs à flot tombant. Brièvement, le produit s'écoule par gravité, sous forme d'un film mince, sur la surface interne de tubes verticaux en contact indirect avec de la vapeur. Sous l'effet de la chaleur, l'eau contenue dans le produit s'évapore, permettant la concentration simultanée des constituants de ce dernier. Les principales améliorations apportées au procédé avaient pour objectif la réduction des consommations énergétiques avec, par exemple, la réutilisation des buées de vapeur du produit comme vapeur de chauffe et la mise en place de système de recompression mécanique ou thermique des buées. Les évaporateurs à flot tombant sont devenus des équipements relativement peu énergivores compte tenu des besoins minimum imposés par le changement d'état de l'eau : leur consommation énergétique spécifique n'est en effet que 100 à 300 kWh.t⁻¹ d'eau éliminée alors que celle des tours de séchage est de 1000 à 2000 kWh.t⁻¹ d'eau éliminée (Jeantet et al., 2008). Leur bilan d'énergie reste néanmoins élevé puisqu'ils mobilisent 45 % de l'énergie totale nécessaire à la transformation du lait cru en poudre (Ramírez et al., 2006). Parallèlement, 51 % sont utilisés pour l'étape de séchage.

De cet objectif énergétique découlent les agencements complexes des évaporateurs industriels pour lesquels les paramètres opératoires ne sont pas forcément optimisés et ne se fondent que partiellement sur des approches scientifiques. Pour la seule concentration du lait écrémé, il existe

une large diversité de configurations d'évaporateurs et de paramètres opératoires qui induisent des conditions de température et de temps de séjour très variables. Cette variabilité génère des propriétés différentes des concentrés, qui à leur tour, orientent les propriétés finales des poudres. La viscosité du concentré avant séchage influence par exemple la taille des gouttelettes au moment de la pulvérisation et affecte la distribution de taille des grains de poudre, et par suite de nombreuses propriétés d'usage (réhydratation, écoulement, etc.). Par conséquent, la maîtrise du procédé global de fabrication des poudres implique une maîtrise de chacune des étapes et notamment une meilleure compréhension de la concentration par ESV des produits laitiers dans les évaporateurs à flot tombant.

En parallèle à cette recherche axée sur la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la concentration par ESV, il est nécessaire de mener une recherche sur des procédés de concentration alternatifs aux évaporateurs à flot tombant. En effet, les installations de concentration et de séchage de l'industrie laitière française sont vieillissantes, la plupart ayant été construites dans les années 70. Récemment, les besoins importants en poudre de lait infantile ont permis de renouveler une partie du parc mais toujours sur la base des mêmes technologies. Pourtant, des technologies innovantes pourraient permettre une amélioration des propriétés physico-chimiques des produits existants, le développement de nouveaux produits et des gains énergétiques supplémentaires par rapport à l'ESV pratiquée aujourd'hui (et même si les déclinaisons technologiques de l'ESV sont optimisées sur ce plan, comme cela a été précisé ci-dessus).

Cette thèse centrée sur le procédé de concentration par ESV s'inscrit dans cette double démarche scientifique avec une approche axée sur le produit et l'autre sur le procédé.

L'objectif de l'approche axée sur le produit est d'acquérir des connaissances sur les dépôts d'encrassement qui se forment sur la surface interne des évaporateurs à flot tombant lors de la concentration des produits laitiers. L'encrassement est un facteur limitant à la conduite des évaporateurs à flot tombant. Il est favorisé par la viscosité élevée des concentrés découlant de la concentration croissante des produits, par le dépassement des limites de solubilité de certains constituants ou de la dénaturation des protéines, et par les faibles taux de cisaillement exercés sur le film de produit. Il réduit les performances du procédé avec un transfert de chaleur moins efficace, une surconsommation énergétique et des durées de fonctionnement plus courtes. Il augmente ainsi la fréquence des nettoyages, ce qui, outre l'impact environnemental, génère des coûts opératoires supplémentaires. L'encrassement et le nettoyage des équipements représentent une large partie (40-80%) des coûts opératoires des évaporateurs et des tours de séchage (de Jong and Verdurmen, 2001). Enfin, l'encrassement peut altérer la qualité du produit avec le relargage de particules dans le produit. Une meilleure connaissance de la composition et des conditions de formation des dépôts

permettrait d'une part, d'améliorer les performances des évaporateurs en limitant le phénomène d'encrassement et d'autre part, d'adapter les procédures de nettoyage (concentration des solutions, température et durées des séquences de nettoyage, débit) en fonction du dépôt présent. Mais, la configuration des évaporateurs, avec leurs hauts tubes d'évaporation de faible diamètre, et leur mode de fonctionnement sous vide constituent un verrou méthodologique à l'étude de l'encrassement des évaporateurs. La mise au point d'une méthodologie d'étude de l'encrassement des évaporateurs à l'échelle pilote et son application à la concentration de phases solubles du lait (microfiltrat de lait, perméat de lait, et lactosérums acides) sont présentées dans la **Partie III**.

L'objectif de l'approche axée sur le procédé est d'étudier la faisabilité de deux procédés qui seraient capables de concentrer les produits à des extraits secs supérieurs aux extraits secs maximaux atteints en sortie des évaporateurs à flot tombant. Les études de faisabilité, menées jusqu'à l'obtention de poudre, ont consisté à déterminer la qualité des concentrés et des poudres obtenues et à évaluer les coûts énergétiques des process de fabrication en comparaison avec les schémas technologiques conventionnels. Les travaux sur ces deux procédés sont présentés dans la **Partie IV**.

Une description du contexte économique et scientifique de la thèse (**Partie I**) et des techniques expérimentales utilisées (**Partie II**) précèdent l'exposé de ces résultats.

PARTIE I : CONTEXTE ECONOMIQUE ET SCIENTIFIQUE

Cette partie a pour objectif de présenter le contexte économique et scientifique du projet qui ont mené aux questions scientifiques et à la stratégie expérimentale.

Après une description du marché laitier mondial au travers de données économiques, l'étude bibliographique rassemble les informations sur le procédé de concentration par ESV et les évaporateurs à flot tombant, du principe de fonctionnement aux modifications induites sur le produit. Elle fait également un état des connaissances sur l'encrassement des évaporateurs en faisant le parallèle avec l'encrassement des échangeurs de chaleur. Par ailleurs, à partir des données issues de l'étude bibliographique, les relations entre les variables opératoires et les variables d'état de l'opération de concentration par ESV des produits laitiers ont été formalisées, sous forme d'un schéma, en utilisant une démarche d'intégration des connaissances. Ce travail de synthèse, présenté dans le Chapitre 3, met en évidence les facteurs limitants de la concentration par ESV, dans les évaporateurs à flot tombant, sur lesquels reposent les questions scientifiques.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ECONOMIQUE DU MARCHÉ DES CONCENTRÉS ET DES POUDRES LAITIÈRES

1. Le contexte laitier mondial

La production laitière mondiale de lait s'élève à 826 millions de tonnes en 2016. Elle provient de différentes espèces animales, environ 82 % du lait est issu des vaches, 14 % des bufflonnes, 2 % de chèvres et 1 % de brebis (IDF, 2016). Les principaux producteurs de lait sont l'Union Européenne (UE) à hauteur de 20,1 % des volumes mondiaux, l'Inde (17 %) et les États-Unis (12 %). La production mondiale devrait s'accroître de 1,8 % par an en moyenne les dix prochaines années (2018-2027), contre 2,1 % par an les dix années précédentes (OCDE/FAO, 2018). La production sera tirée essentiellement par les pays émergents et en développement : leur production devrait croître de 33 % d'ici 2027 contre 9 % pour les pays développés.

Le secteur laitier bénéficie d'une augmentation soutenue de la demande globale (environ 2 % par an). Elle provient notamment des pays asiatiques qui, en raison de l'essor démographique, de l'accroissement des revenus et de l'uniformisation des habitudes alimentaires dans le monde, consomment davantage de produits laitiers. À l'inverse, la consommation dans les pays développés, notamment l'UE, progresse faiblement (Chatellier, 2016). Par ailleurs, en ce qui concerne les pays où la consommation de produits laitiers augmente (comme la Chine par exemple), la production ne suffit pas à répondre à la demande intérieure ce qui favorise les importations.

Le lait est majoritairement consommé sous forme de produits frais, lesquels représentent environ 50 % de la production mondiale (OCDE/FAO, 2018) et les échanges laitiers ne représentent finalement que 10 % de la production laitière mondiale (CNIEL, 2018), ce qui est un taux relativement faible par rapport à d'autres filières agroalimentaires (céréales, viandes...) mais qui est imputable au caractère périssable du lait. Pour la même raison, les principaux produits laitiers échangés sont des produits stables c'est-à-dire des fromages, du beurre et des poudres (**Table 1**). En volume d'extrait sec (ES), les poudres sont les principaux produits échangés au travers le monde (74 % du volume).

En 2015, les trois principaux pays exportateurs sont la Nouvelle-Zélande (28 % des volumes mondiaux), l'UE (25 %), les États-Unis (13 %). À l'inverse, les principaux pays importateurs sont la Chine (15 % des volumes mondiaux), le Mexique (5 %), l'Algérie (4 %), la Russie (4 %) et l'Arabie Saoudite (4 %).

La France se positionne comme le 2^{ème} producteur européen de lait de vache, derrière l'Allemagne, avec 24,7 millions de tonnes de lait collectées en 2016 et le 7^{ème} producteur mondial. Elle exporte 42 % de la production laitière intérieure destinés à 72 % vers l'UE. En 2015, les exportations françaises concernent principalement les fromages (43 % des exportations en valeur), les poudres de lait infantile (10 %), les poudres de lait écrémé (8 %), les yaourts et laits fermentés (7 %), le beurre (6 %) (Chatellier, 2016).

Table 1 : Principaux produits laitiers échangés au niveau mondial en 2015 (d'après Chatellier, 2016)

	Volumes (10⁶ tonnes)	Extrait sec (g.kg⁻¹)	Volumes (10⁶ tonnes ES)	Part du marché (%)
Fromages	2,2	500	1,1	15
Poudre de lait écrémé	2,1	960	2,0	27
Poudre de lait entier	2,3	960	2,2	29
Poudre de lactosérum	1,4	970	1,4	18
Beurre	1,06	820	0,9	12
		TOTAL	7,6	

2. Le marché des concentrés et des poudres laitières

Les concentrés laitiers peuvent être utilisés comme produits finis (lait concentré conditionné), ou comme produits intermédiaires pour la fabrication des poudres. Dans le 2^{ème} cas, les volumes produits n'apparaissent pas dans les données économiques. Ils peuvent être néanmoins estimés sur la base des volumes de poudres et des facteurs de concentration appliqués lors de l'étape de séchage. Ainsi, en France, le volume de concentré est évalué à 2,2 millions de tonnes en 2017.

Table 2 : Production française de poudres et de concentrés en 2017 Les volumes de poudres sont des données issues du CNIEL (2018) tandis que les volumes de concentrés sont calculés à partir des volumes de poudres et des extraits secs des poudres et des concentrés.

	Volumes de poudres (10³ tonnes)	Extraits secs des poudres (g.kg⁻¹)	Extraits secs des concentrés (g.kg⁻¹)	Volumes de concentrés (10³ tonnes)
Lait en poudre	530,1	960	500	1007,2
Caséines et caséinates	46,2	930	250	203,28
Poudre de babeurre	28,6	960	500	54,3
Poudres de lactosérum et perméat	560,6	970	600	897,0
Laits concentrés conditionnés	9,5	700	700	9,5

Aujourd'hui, environ 50 % de la matière sèche du lait de vache produit en France est transformé en poudre. Plusieurs facteurs ont contribué au développement des produits déshydratés laitiers. On

peut citer notamment la valorisation des coproduits générés par la transformation du lait en fromage (lactosérum) et de la crème en beurre (babeurre) et le développement continu des technologies membranaires qui ont permis la diversification quantitative et qualitative des produits (**Figure 1**) (Schuck et al., 2004).

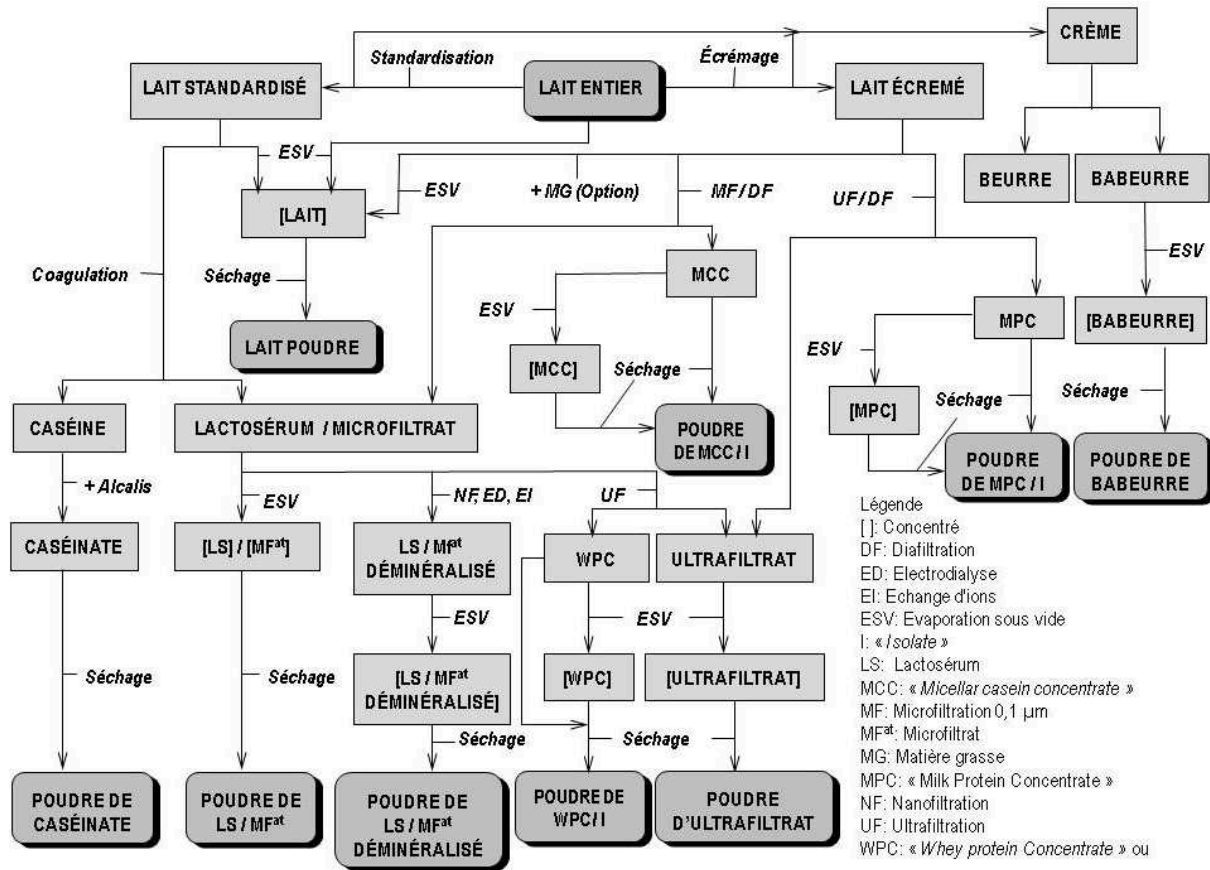


Figure 1 : Les différents schémas technologiques pour la préparation et la stabilisation d'ingrédients laitiers (Schuck, 2011a)

Ces développements technologiques ont permis la mise sur le marché de produits à haute valeur ajoutée tels que les concentrés de protéines de lait (MPC ; Milk Protein Concentrate), les concentrés de protéines sériques (WPC, Whey Protein Concentrate) ou bien encore les isolats de protéines sériques (WPI, Whey Protein isolate). Ils sont utilisés en tant qu'ingrédients techno-fonctionnels pour apporter au produit fini des propriétés moussantes, gélifiantes ou émulsifiantes.

Ces dernières années, le marché français été marqué par un fort développement des poudres de lait infantiles (+ 26,2 % en volume). Elles représentent aujourd'hui autant les poudres grasses (141,5 milliers de tonnes) (FranceAgriMer, 2018). Les poudres de lait infantile, composées principalement de poudre de lactosérum, poudre de lait écrémé, de lactose et de matières grasses, sont destinées majoritairement aux pays-tiers (64 % des volumes) avec en première position la Chine (France Agri mer, 2018).

CHAPITRE 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Concentration et séchage des produits laitiers

1.1. Lait, lactosérums et dérivés

Le lait est un liquide hétérogène (**Table 3**): il est à la fois une solution aqueuse, constituée essentiellement de lactose, protéines solubles, minéraux et vitamines, une émulsion de matière grasse sous forme de globules gras et une suspension de micelles constituées de molécules de caséines et de minéraux (Walstra et al., 2006). L'ensemble des constituants, excepté l'eau, constitue la matière sèche du lait. Leur part relative dans le lait peut évoluer en fonction de facteurs génétiques (espèce, individu), physiologiques (âge de l'animal, stade de lactation), de l'alimentation et des conditions de traite. Par ailleurs, les constituants du lait existent sous différentes formes et structures et sont dans un état d'équilibre interdépendant. Ainsi, toute modification subie par l'un d'entre eux peut influencer sur l'état des autres, ce qui rend le lait et ses propriétés d'autant plus complexes à étudier.

Table 3: Composition moyenne du lait entier de vache (Walstra et al., 2006)

Composant	Concentration moyenne (% massique)	Gamme de concentration (% massique)
Eau	87,1	85,3 - 88,7
Matière grasse	4,0	2,5 - 5,5
Matières sèches non grasses	8,9	7,9 - 10,0
Lactose	4,6	3,8 - 5,3
Protéines	3,3	2,3 - 4,4
Caséines	2,6	1,7 - 3,5
Protéines solubles	0,7	-
Minéraux	0,7	0,57 - 0,83
Acides organiques (acide citrique...)	0,17	0,12 - 0,21
Constituants divers (enzymes, vitamines..)	0,15	-

1.1.1. Matière azotée du lait.

Dans le lait de vache, 95 % de la matière azotée se retrouvent sous forme de protéines qui sont classées en deux groupes :

- Les caséines. Elles représentent 80 % des protéines du lait et sont au nombre de 4 (caséine α_{s1} , α_{s2} , β , κ). Ce sont des protéines phosphorylées, riches en certains acides aminés (acide

glutamique, leucine, proline) et qui ont une grande affinité vis-à-vis des alcalinoterreux (calcium, magnésium). Par ailleurs, elles ont la capacité de s'auto-associer pour former des micelles et précipitent par acidification acide à pH 4,6 à 20 °C.

- Les protéines solubles. Ce groupe de protéines englobe toutes les protéines du lait, autres que les caséines, qui ont pour propriété de rester solubles après acidification à pH 4,6 à 20°C. Les protéines sériques sont des protéines synthétisées au niveau de la glande mammaire (β -lactoglobuline, α -lactalbumine), des protéines d'origine sanguine (sérum albumine, immunoglobulines) ou bien encore des produits d'hydrolyse de certaines caséines (protéose-peptones).

La β -lactoglobuline (β -lg) et l' α -lactalbumine (α -lc) sont les principales protéines solubles (respectivement 50 % et 20 % des protéines solubles). Ce sont des protéines globulaires qui se dénaturent sous l'effet de la chaleur. La dénaturation consiste en un changement de conformation de la protéine qui peut amener à la formation de nouvelles structures par liaisons covalentes (SH/S-S) ou non-covalentes (interactions hydrophobes) (de la Fuente et al., 2002; Sawyer et al., 2002) et qui commence à des températures supérieures à 65 °C (Singh and Newstead, 1992). Le niveau de dénaturation dépend fortement du pH, de la force ionique, des concentrations en protéines et calcium mais aussi de la teneur en lactose (Hillier and Lyster, 1979).

Les 5 % de substances azotées non protéiques (Non Protein Nitrogen - NPN) présentes dans le lait sont de petites molécules de poids moléculaire inférieur à 300 g.mol⁻¹ et de natures diverses (urée, créatine, créatinine, ammoniac...) (Walstra et al., 2006).

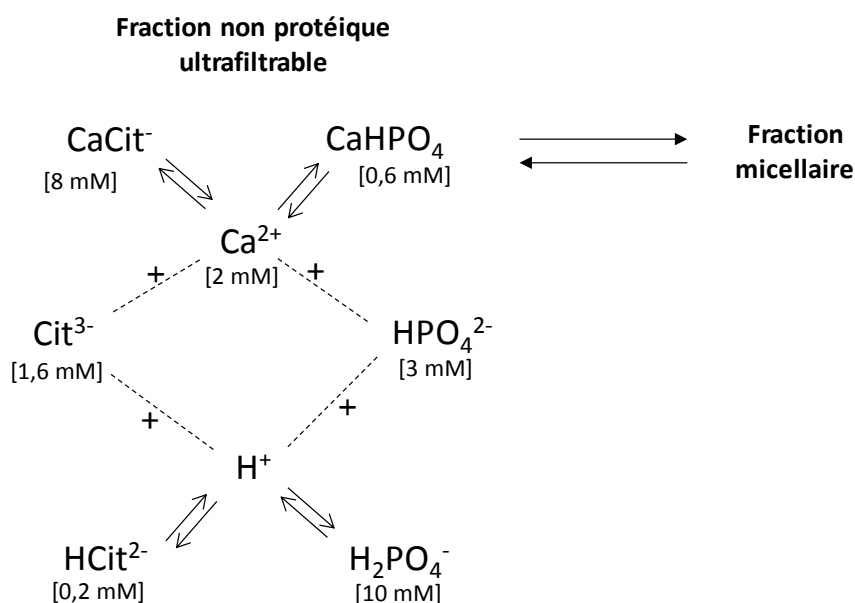
1.1.2. Minéraux

Les principaux minéraux du lait se répartissent entre la phase micellaire et la phase soluble du lait (**Table 4**). La phase micellaire contient du calcium, du phosphate, du magnésium et un peu de citrate. Les ions monovalents (sodium, chlorure, potassium) sont majoritairement présents dans la phase soluble sous forme d'ions libres tandis que le calcium, le magnésium et le citrate y sont principalement sous forme de sels (CaCit⁻, MgCit⁻).

Les principaux équilibres salins entre la phase soluble et la phase micellaire du lait sont représentés dans la **Figure 2**. Cette répartition dépend des conditions physico-chimiques, notamment du pH, de la température, de la force ionique et de la constante diélectrique du milieu (Croguennec et al., 2008).

Table 4 : Concentration et répartition des principaux minéraux du lait au pH 6,7 et à température ambiante (Walstra et al., 2006)

Constituants	Gamme de concentration (mmol.kg ⁻¹)	Concentration moyenne (mg.kg ⁻¹)	% soluble
Cations			
Calcium	26-32	1170	32
Magnésium	4-6	110	66
Sodium	17-28	480	95
Potassium	31-43	1430	94
Anions			
Phosphate inorganique	19-23	2003	53
Citrate	7-11	1750	92
Chlorure	22-34	1100	100

**Figure 2** : Equilibres salins du lait (Brulé, 1981). Les concentrations des différentes associations d'ions de la phase ultrafiltrable sont indiquées sous leur formule en mM (ou mmol.L⁻¹)

Les propriétés d'une solution minérale, telles que le degré d'ionisation des différents composés, sont gouvernées par les activités et non les concentrations. Le coefficient d'activité, noté γ , permet de relier activité et concentration :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (1)$$

où a est l'activité de l'ion i et C sa concentration (exprimées en mol.L⁻¹). Tant que le soluté est dilué, les activités peuvent être assimilées aux concentrations ($\gamma_i=1$) mais ceci n'est plus vrai lorsque la concentration devient finie ($\gamma_i < 1$). Outre la présence d'ions chargés en quantité importante, le coefficient d'activité varie avec la température et la pression (Gaucheron, 2003).

La force ionique I d'un milieu (exprimée en mol.L⁻¹) est liée à la concentration et à la charge des ions présents selon la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (2)$$

où z est la valence de l'ion i . La force ionique influence les équilibres minéraux : une augmentation de la force ionique induit une augmentation de la solubilité des sels. Elle provoque également une baisse des valeurs de pK des fonctions acides et donc la conversion des espèces sous des formes moins protonées avec libération de protons H⁺.

La concentration des différentes espèces ioniques présentes dans la phase soluble est déterminée à partir des constantes d'affinités entre les anions et les cations (**Table 5**), des pKa des différents acides (**Table 6**), et des produits de solubilités des sels (**Table 7**).

Les anions phosphate ont une forte affinité pour les ions H⁺ puis pour les ions divalents (Ca²⁺ et Mg²⁺) et enfin pour les ions monovalents (Na⁺ et K⁺). De plus, les ions phosphate et citrate ont des affinités d'autant plus importantes pour les cations qui sont sous forme dissociées (**Table 5**).

Table 5 : Constantes d'association intrinsèques^a (M⁻¹) (Holt et al., 1981)

Anion	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
H ₂ Cit ⁻	1,2.10 ³	28	15	1	1
HCit ²⁻	6,0.10 ⁴	876	402	10	10
Cit ³⁻	2,57.10 ⁶	1,65.10 ⁵	1,11.10 ⁵	20	16
H ₂ PO ₄ ⁻	100	11	12	1	1
HPO ₄ ²⁻	2,84.10 ⁷	642	838	17	13
PO ₄ ³⁻	2,47.10 ¹²	2,88.10 ⁶	8,35.10 ⁴	100	100
Cl ⁻	< 1	9,4	5,6	0,9	1
^b RCOO ⁻	5,71.10 ⁴	15	19	0,7	0,7

^a constantes d'association intrinsèques c'est-à-dire déterminées ou calculées à force ionique nulle

^b RCOO⁻ correspond essentiellement à l'acide lactique

Le pKa des acides faibles (acide phosphorique, citrique ou lactique ; **Table 6**) dépend de la force ionique du milieu, de la nature des espèces ioniques en présence, et dans une moindre mesure de la température.

Table 6 : Valeurs des pKa des acides phosphorique, citrique et lactique dans l'eau et dans le lait (Lide, 1990; Walstra et al., 2006; Walstra and Jenness, 1984)

	pKa dans l'eau	pKa dans le lait (I=0,08 M)
Acide phosphorique	2,1 / 7,2 / 12,3	2,1 / 7,1 / 12,4
Acide citrique	3,1 / 4,7 / 5,4	3 / 4,5 / 4,9
Acide lactique	3,9	

Etant données les faibles valeurs de leur produit de solubilité, les sels de phosphate de calcium ou bien encore de phosphate de magnésium forment des sels peu solubles (**Table 7**). Par ailleurs, alors que la température améliore généralement la solubilité d'un composé ionique, les sels de phosphate de calcium sont dits à solubilité inverse c'est-à-dire qu'ils sont moins solubles lorsque la température augmente.

Table 7 : Produits de solubilité intrinsèques à 20 °C de quelques substances minérales (Lide, 1990; Walstra and Jenness, 1984)

Nom du sel	Formule du sel	Produit de solubilité	unité
Tricalcium dicitrate	$\text{Ca}_3\text{Citrate}_2$	$2,3 \cdot 10^{-18}$	$\text{mol}^5 \cdot \text{kg}^{-5}$
Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
Phosphate de calcium micellaire	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$1,2 \cdot 10^{-47}$	$\text{mol}^8 \cdot \text{kg}^{-8}$
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$	10^{-58}	$\text{mol}^9 \cdot \text{kg}^{-9}$
Dimagnésium phosphate	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
Lactate de calcium	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2)_2$	10^{-4}	$\text{mol}^3 \cdot \text{kg}^{-3}$

1.1.3. Lactose

Le lactose est un disaccharide constitué d'une unité galactose et d'une unité glucose. Il a la particularité d'être composé de deux anomères α et β en solution et il possède une limite de solubilité. Lorsque cette valeur est dépassée, la solution devient sursaturée et elle passe de l'état liquide à l'état cristallin ou amorphe (non cristallisé). La sursaturation est obtenue par évaporation de l'eau ou par refroidissement.

1.2. Transformation des liquides en poudres

Les opérations technologiques mises en œuvre pour la production de poudres laitières sont présentées sur la **Figure 3**.

Traitement thermique. Il a pour objectif principal de stabiliser les produits d'un point microbiologique et enzymatique par la réduction de la charge microbienne mais il permet également d'agir sur la texture du produit final en modifiant les caractéristiques structurales des protéines (Guo et al., 1996; Jeantet et al., 2011). Cette opération peut être mise en œuvre en différents points d'un schéma technologique en fonction de sa finalité. L'intensité d'un traitement thermique dépend de la température et du temps de traitement (Walstra et al., 2006). Dans le cas du lait, ils peuvent aller de la pasteurisation à 72 °C pendant 20 secondes jusqu'à la stérilisation à ultra haute température (UHT) à 140 °C et 6 secondes (Jeantet et al., 2011). Dans le cas des lactosérums, les barèmes de traitement thermique sont plus faibles en raison de la thermo-sensibilité des protéines solubles et du risque de précipitation du phosphate de calcium (Schuck, 2011a).

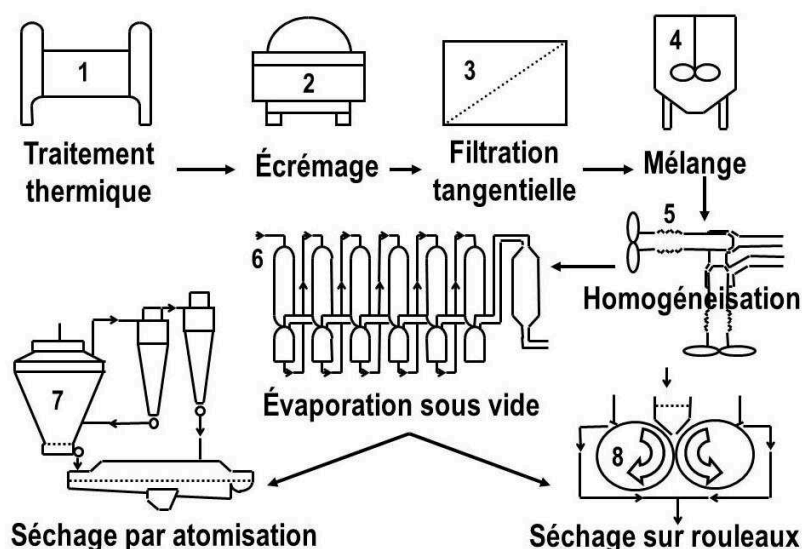


Figure 3 : Opérations technologiques mises en œuvre pour la production de poudres lactiques (Schuck, 2011a)

Ecrémage par centrifugation. Cette opération est utilisée pour la séparation de la crème ou bien encore des éléments dispersés tels que des fines particules de caséines.

Filtration tangentielle. L'insertion de techniques de séparation à membranes dans un schéma technologique est réalisée pour préparer des produits à composition biochimique variable et/ou réduire leur teneur en eau à un coût énergétique faible (Schuck, 2011a). En effet, la filtration sur membrane est un procédé physique réalisé à de faibles températures (10-50 °C), qui permet, sous l'effet d'une pression, de séparer et/ou concentrer les constituants d'un produit. Les différentes technologies (microfiltration : MF, ultrafiltration : UF, nanofiltration : NF, osmose inverse : OI) sont classées suivant la taille des pores des membranes (**Table 8**)

Table 8 : Application des différentes technologies membranaires dans l'industrie lactière (Pouliot, 2008)

	Taille des pores	Pression (MPa)	Domaine de séparation	Ingrédients laitiers
MF	> 0,1 µm	0,01-0,2	Cellules somatiques, spores, globules gras	PPCN, protéines sériques natives
UF	1-500 nm	0,1-1,0	Protéines solubles, caséinomacropéptide (CMP)	WPC, WPI, MPC, β-Ig, α-Ic
NF	0,1-1 nm	1,5-3,0	Peptides endogènes, Sels (cations divalents)	Hydrolysats bioactifs de lait et de lactosérum
OI	< 0,1 nm	3,0-5,0	Sels (cations monovalents) lactose	Perméat de lactosérum dé lactosé

Au cours de l'opération de filtration, l'eau est éliminée sans changement de phase. De ce fait, le coût énergétique est réduit d'un facteur 10 entre l'osmose inverse et la concentration par ESV (**Table 9**). Toutefois, la concentration par OI ne va pas au-delà de 220 g.kg⁻¹ ES pour les lactosérums

et 180 g.kg⁻¹ ES pour le lait à cause d'une baisse des performances de l'opération liée à la viscosité et à la pression osmotique croissante (Schuck, 2011). Récemment, il est toutefois apparu des améliorations des technologies membranaires qui permettent d'atteindre des ES supérieurs (communication personnelle).

Table 9 : Consommation énergétique de différents techniques d'élimination de l'eau (Jeantet et al., 2008)

Technique	Consommation énergétique (kWh.t⁻¹ d'eau ou de perméat éliminé)
UF	3 – 4
NF	4 – 7
OI	9 – 10
Concentration par ESV	100 – 300
Séchage sur cylindre	300 – 1000
Séchage par atomisation	1000 – 2000
Lyophilisation	5000 – 10000

Mélange. L'apport d'autres éléments (minéraux, vitamines, arômes...) à la base laitière peut se faire par mélange :

- à l'état liquide, avant la concentration par ESV ou le séchage (co-séchage),
- à l'état solide ou liquide dans la chambre de séchage (bi-atomisation),
- à l'état solide après le séchage (mélange à sec) (Schuck, 2011a).

Homogénéisation. Cette opération a pour rôle de stabiliser l'émulsion de matière grasse en limitant le crémage et en maintenant l'émulsion uniformément répartie au cours de la conservation du produit (Jeantet et al., 2011). Les globules gras sont contraints, sous l'effet d'une forte pression, à traverser une vanne de section réduite: ils sont alors divisés en fines particules et la nouvelle interface est stabilisée par l'adsorption des protéines. L'homogénéisation peut être réalisée en amont de la concentration par ESV ou en amont du séchage, l'objectif ultime étant de produire des globules gras qui ont tous une taille inférieure à 1 µm (Vignolles et al., 2009).

Concentration par ESV. Cette opération consiste à éliminer l'eau du produit par évaporation et sous pression réduite. Elle est employée pour la préparation de produits concentrés (lait concentré, lait concentré sucré...) ou en tant qu'étape de préconcentration avant cristallisation (lactosérum et dérivés) et avant séchage (produits laitiers) (Walstra et al., 2006).

En sortie des évaporateurs, les concentrés de lactose et dérivés sont refroidis rapidement (flash cooler) et envoyés vers des cuves de cristallisation pour permettre la cristallisation de 75 à 80 % du lactose sous forme α -monohydraté. Cette étape est indispensable avant séchage pour éviter le

collage en tour et pour obtenir des poudres non-hygroscopiques (Kjaergaard Jensen and Oxlund, 1988; Pearce, 1992).

Séchage. Le séchage par atomisation/pulvérisation est la technique la plus développée dans l'industrie laitière. Il consiste à pulvériser le produit, sous forme liquide ou en suspension, dans un courant d'air chaud afin d'éliminer l'eau et obtenir une poudre. Dans le cas des poudres de lactosérum et dérivés, le séchage est complété par un passage sur un lit fluidisé interne et/ou externe.

1.3. Impact de l'étape de concentration par ESV sur l'étape de séchage

Dans le schéma de production de poudre laitière, l'étape de concentration par ESV se justifie par un coût énergétique 10 fois plus faible que le séchage par atomisation (Table 9). De ce fait, la finalité de l'opération de concentration par ESV est que le concentré en sortie de l'évaporateur est l'extrait sec le plus élevé possible, ceci afin d'avoir une quantité d'eau minimale à éliminer lors de l'opération de séchage et réduire le coût énergétique global du schéma technologique. Par contre, le concentré doit rester « pompable » et pulvérisable en entrée de tour. La viscosité apparente du concentré sortant déterminera donc la limite maximale de concentration des produits.

Pour des raisons pratiques, la limite du procédé est exprimée en fonction de l'extrait sec du produit car la mesure de viscosité dépend des conditions opératoires, principalement du cisaillement et de la température. Dans la littérature, les quelques valeurs limites de viscosité pour la conduite des évaporateurs sont imprécises. Westergaard (2004) recommande une viscosité inférieure à 100 mPa.s en entrée de la tour de séchage. De même, Winchester (2000) affirme que les tours de séchage industrielles ne fonctionnent qu'à des valeurs de viscosité comprises entre 30 et 70 mPa.s. Par conséquent, il est admis que les limites de fonctionnement des évaporateurs à flot tombant, en terme d'extrait sec, sont 500-550 g.kg⁻¹ pour le lait écrémé, 550-600 g.kg⁻¹ pour le lactosérum et 200-250 g.kg⁻¹ pour les isolats de protéines (Schuck, 2011a).

La viscosité du concentré avant séchage impacte la conduite de l'opération de séchage et la qualité des poudres finales. En effet, elle influence fortement la taille des gouttelettes au moment de la pulvérisation et agit donc sur la cinétique de séchage et la distribution de taille des grains de poudre (Bienvenue et al., 2003a). A leur tour, ces paramètres vont modifier les propriétés physiques et techno-fonctionnelles des poudres (Baldwin et al., 1980; Ferguson, 1989; Fernandez-martin, 1972). Une viscosité élevée du concentré induit une augmentation de la masse volumique apparente et de la mouillabilité de la poudre finale et une diminution de sa solubilité (Ferguson, 1989).

2. La concentration par ESV dans les évaporateurs à flot tombant

2.1. Principe des évaporateurs à flot tombant

La concentration par évaporation consiste à placer un liquide dans des conditions de température et de pression qui permettent la vaporisation du solvant (généralement l'eau dans les procédés alimentaires) et par conséquent, la concentration des éléments non volatils du produit traité (Schuck et al., 2012).

Il existe diverses technologies d'évaporateurs qui diffèrent par le mode de circulation des fluides ou par la géométrie des surfaces de chauffe. Dans l'industrie laitière, les évaporateurs à flot tombant sont les plus couramment utilisés. Ils sont composés de 3 éléments essentiels : un corps d'évaporation, un séparateur et un condenseur (**Figure 4**). Le produit à concentrer est introduit en haut du corps d'évaporation (ou faisceau). Cette enceinte sous vide est constituée de longs tubes verticaux dans lesquels le produit s'écoule sous forme d'un film mince de l'ordre du millimètre d'épaisseur, la répartition uniforme du produit étant assurée par une alimentation en spray ou l'utilisation d'une plaque de distribution perforée (**Figure 5**). Avant d'entrer dans l'évaporateur, le produit est préalablement chauffé à une température supérieure à la température d'évaporation pour générer une évaporation flash dans le système de distribution et assurer la formation immédiate d'un film (Gray, 1981).

La vapeur, dite primaire, qui circule à l'extérieur des tubes cède sa chaleur au film de produit en se condensant. Les buées de vapeur formées et le produit concentré descendent le long des tubes et sont séparés dans le séparateur. L'énergie des buées de vapeur est ensuite utilisée pour réchauffer le produit ou pour chauffer un 2^{ème} corps d'évaporation dans le cas des évaporateurs multiple effets.

Le vide est obtenu par condensation des buées de vapeur issues du produit au contact d'une source froide dans le condenseur. La valeur du vide correspond à la pression de vapeur saturante à la température d'ébullition du produit dans le faisceau.

Les évaporateurs à flot tombant se distinguent par des coefficients de transferts de chaleur élevés, liés à la fine épaisseur de film, et des temps de séjour courts (entre 0,5 et 2 minutes en simple passe) (Decloux and Rémond, 2009a). Par ailleurs, ils peuvent fonctionner avec de faibles écarts de température entre la vapeur de chauffage et le produit, de l'ordre de 2-3 °C (Ferguson, 1989; Mackereth, 1995; Winchester, 2000). Ils ont également une surface d'échange très importante, un évaporateur industriel pouvant contenir jusqu'à 4000 tubes de 30 à 50 mm de diamètre et jusqu'à 22 mètres de haut (Decloux and Rémond, 2009a). Enfin, ils permettent un fonctionnement sous vide et sont donc privilégiés pour des produits thermosensibles. Par contre, les évaporateurs à flot tombant sont plus susceptibles de s'encrasser à cause :

- d'une rupture du film de produit, qui occasionne un mouillage incomplet de la paroi ;
- de faibles forces de cisaillement s'exerçant sur le film, le film ne s'écoulant que par gravité, et qui facilitent l'adhésion de particules aux parois des tubes (Winchester, 2000).

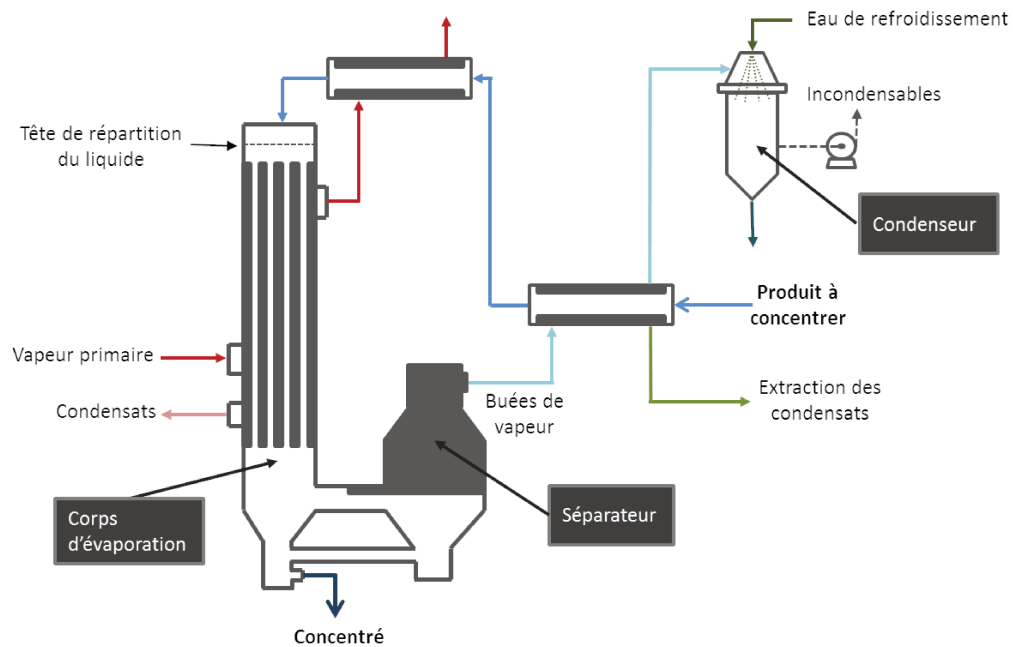


Figure 4 : Schéma de principe d'un évaporateur à flot tombant simple effet (d'après Jeantet et al., 2011)



© GEA Wiegand GmbH

Figure 5 : Représentation de la zone d'alimentation du liquide en tête de faisceau

2.2. Système de distribution du liquide en tête des évaporateurs

Le système de distribution du produit en tête des faisceaux est un élément critique des évaporateurs à flot tombant (Bouman et al., 1993; Morison, 2015). Il doit assurer la répartition uniforme du produit à l'ensemble des tubes et sa distribution à la périphérie de chacun d'entre eux, ceci afin que la surface d'échange soit complètement recouverte par le film liquide (Bouman et al., 1993). Dans le cas contraire et/ou si la quantité de produit entrant est insuffisante, il y a un risque d'encrassement des tubes et de baisse des performances de l'évaporateur (Paramalingam et al., 2000).

La **Figure 6** présente une plaque de distribution des tubes. Elle est perforée de petits trous de 6 à 8 mm de diamètre qui entourent les tubes d'évaporation par groupe de 3 ou 6 (Morison, 2015). Le produit passe à travers les trous de la plaque, tombe sur la surface plane puis s'écoule sous forme d'un film mince dans les tubes. Le niveau de produit sur la plaque doit être d'au moins 20 mm au risque de perturber la distribution uniforme du produit (Morison, 2015).

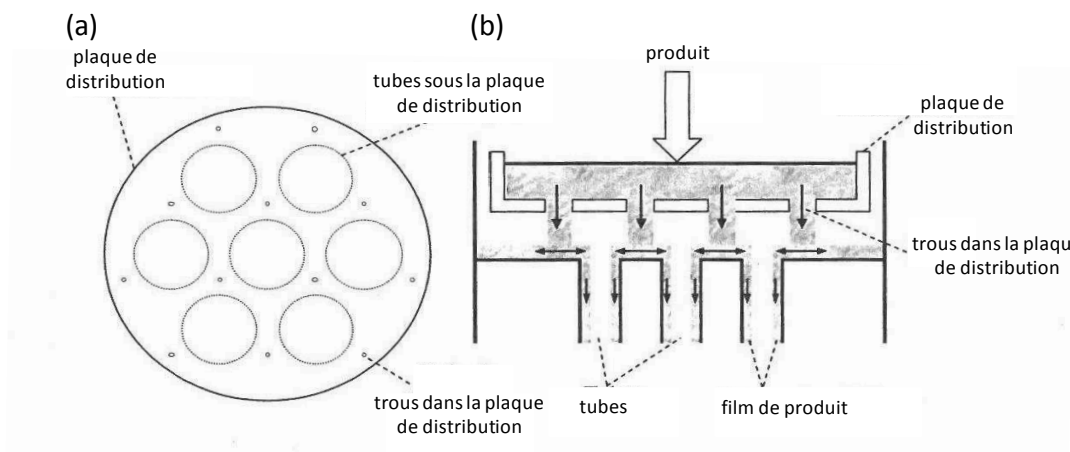


Figure 6 : Schéma présentant un système de distribution du produit en tête des faisceaux (a) vue de dessus (b) coupe d'un faisceau (d'après Broome, 2005)

Le système de distribution doit également faciliter la circulation des buées de vapeur issues de l'évaporation flash, lorsque le produit entre dans le faisceau, et celles issues de l'évaporation du produit qui remontent à contre-courant du produit (Morison, 2015; Morison and Broome, 2014). La vitesse de ces buées de vapeur circulant sous la plaque de distribution peut perturber l'écoulement du produit. De ce fait, des systèmes de distribution incluant des tubes d'évacuation des buées de vapeur ont été développés (**Figure 7**).

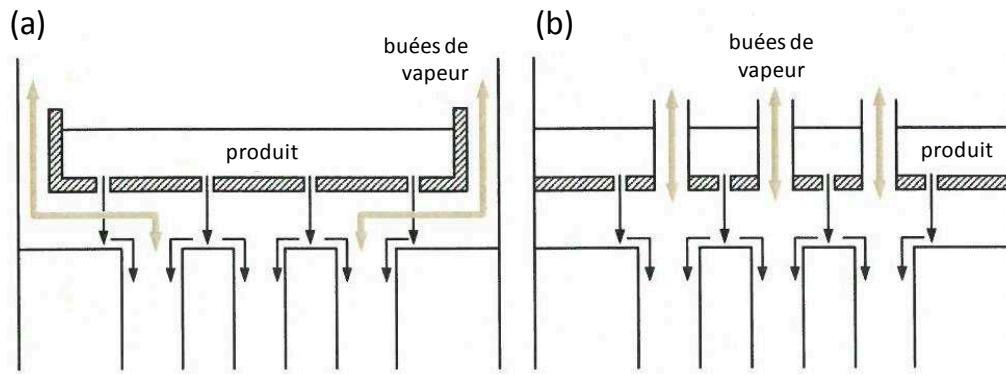


Figure 7 : Coupe de deux types de système de distribution : (a) sans tube d'évacuation des buées de vapeur et (b) avec tubes d'évacuation des buées de vapeur (d'après Morison and Broome, 2014)

Il est nécessaire que les systèmes de distribution, en particulier le dessous des plaques, soient facilement nettoyables. Cette contrainte majeure incite les fabricants à concevoir des systèmes de forme simple, comme ceux présentés ci-dessus (Morison, 2015).

2.3. Agencement et efficacité énergétique des évaporateurs à flot tombant

Quel que soit le procédé, l'élimination d'eau contenue dans un produit est une opération énergivore puisqu'elle requiert un apport d'énergie équivalent à la chaleur latente de vaporisation de l'eau. Dans un évaporateur, il est admis que l'évaporation de 1 kg d'eau du produit nécessite la condensation de 1,1 kg de vapeur primaire soit un coût énergétique de 2300 kJ.kg^{-1} d'eau évaporée (Schuck et al., 2015). Pour réduire le coût énergétique du procédé de concentration par ESV, plusieurs solutions ont été développées.

Evaporateur multiple effets

Dans un évaporateur multiple effet, plusieurs corps d'évaporation sont mis en série et les buées de vapeur générées dans un effet deviennent la vapeur de chauffage de l'effet suivant (**Figure 8**). De façon simplifiée, le coût énergétique d'un évaporateur comportant n effets est donc de l'ordre de $\frac{2300}{n} \text{ kJ.kg}^{-1}$ d'eau évaporée (hors chaleur sensible). Par ailleurs, tout au long de l'évaporateur, la température diminue en raison du transfert de chaleur entre la vapeur de chauffe et le film de produit (chute utile de température) mais aussi des pertes de charge et de l'élévation ébullioscopique (cf § 3.3.5) du concentré (chutes nuisibles de température) (Decloux and Rémond, 2009a). Globalement, la diminution de la température d'évaporation d'un effet à l'autre est supérieure ou égale à 5°C (Schuck et al., 2012).

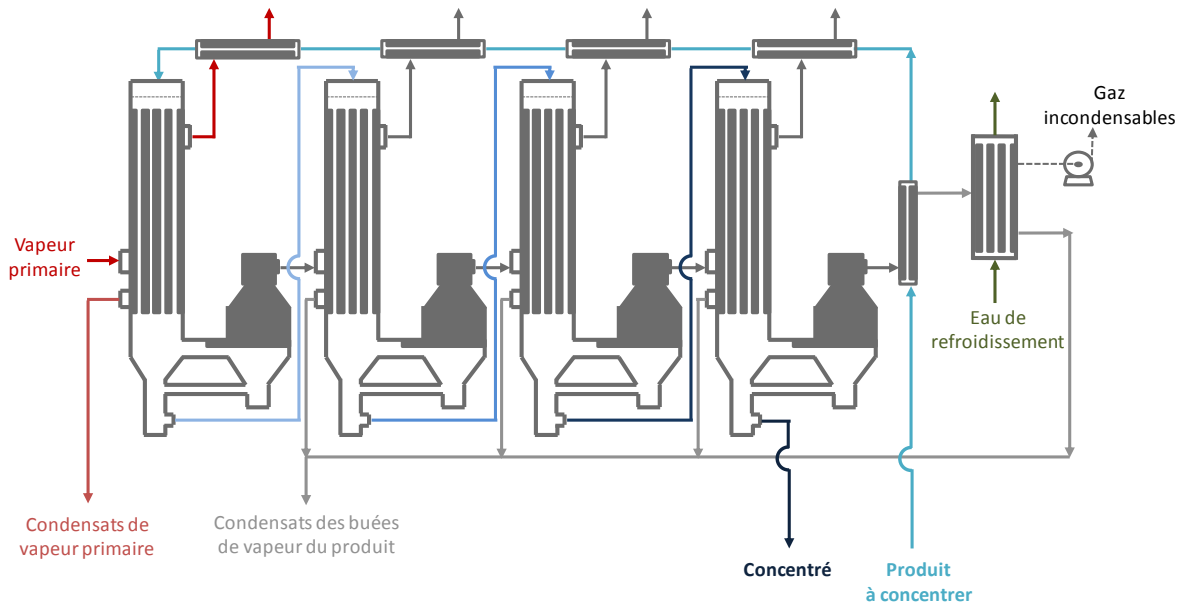


Figure 8 : Schéma d'un évaporateur multiple effets (d'après Jeantet et al., 2011)

D'un point de vue technique, le nombre maximal d'effets est déterminé par l'écart total de température entre la vapeur primaire du 1^{er} effet et les buées de vapeur extraites du dernier effet. La température de la vapeur primaire est limitée par la thermosensibilité du produit tandis que celle des buées de vapeur dépend de la pression minimale qu'il est possible d'atteindre dans le condenseur et de la viscosité du produit. En pratique, les évaporateurs multiple effets fonctionnent sur le lait à des températures d'évaporation comprises entre 70°C au 1^{er} effet et 45 °C au dernier (Bouman et al., 1993; Gray, 1981; Kjaergaard Jensen and Oxlund, 1988). Ils comptent ainsi entre 3 et 6 effets, compromis entre les réductions des coûts énergétiques et les investissements liés à l'amortissement et à l'entretien d'effets supplémentaires (**Figure 9**)

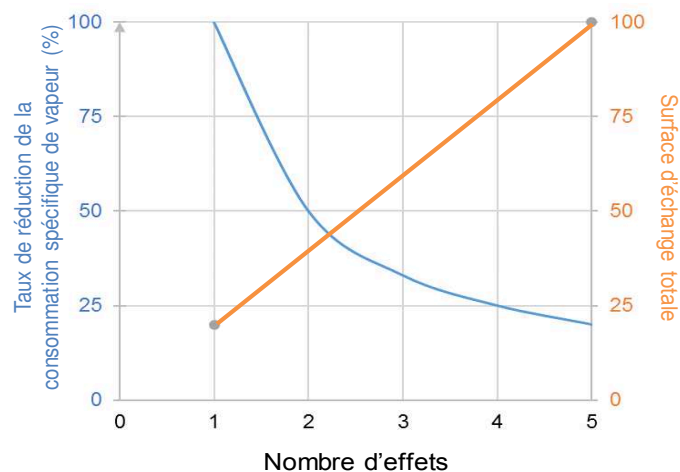


Figure 9 : Evolution du taux de réduction de la consommation spécifique de vapeur et de la surface d'échange en fonction du nombre d'effets (adapté de GEA Wiegand GmbH, 2009)

Évaporateurs avec thermocompression ou recompression mécanique de vapeur

A cause de l'excès de vapeur produit dans les 1^{ers} effets d'évaporation, la recompression des buées est un moyen supplémentaire pour réduire la consommation d'énergie des évaporateurs. Deux technologies sont utilisées pour transmettre aux buées l'énergie nécessaire à leur réutilisation (**Figure 10**):

- la thermocompression qui permet d'accroître l'enthalpie des buées de vapeur par mélange avec de la vapeur vive accélérée à haute vitesse dans une tuyère ;
- la recompression mécanique de vapeur (RMV) qui utilise un compresseur centrifuge ou volumétrique. Cette technologie est plus intéressante lorsque le prix de l'électricité est bas.

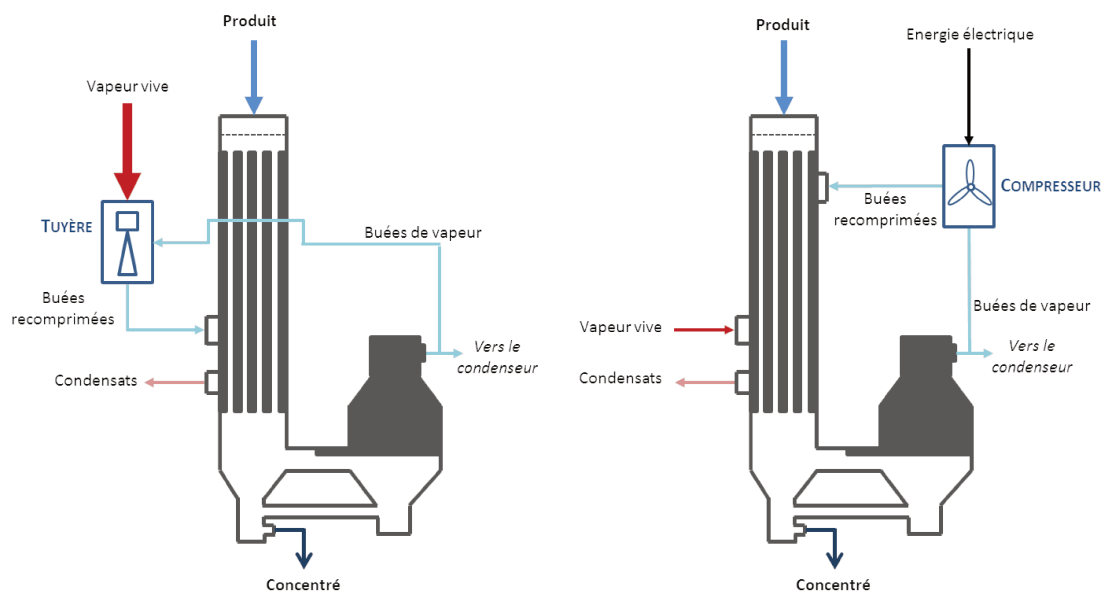


Figure 10 : Schéma de principe de l'évaporation avec thermocompression et de l'évaporation avec RMV (adapté de GEA Wiegand GmbH, 2009)

Pour réduire les coûts énergétiques, les évaporateurs industriels sont souvent constitués d'une combinaison de ces différentes solutions technologiques (multiple effets, thermocompression, RMV) auxquelles s'ajoute la récupération de chaleur des condensats et des concentrés. Morison (2015) présente par exemple la configuration d'un évaporateur industriel multiple effets avec thermocompression et RMV (Figure 11).

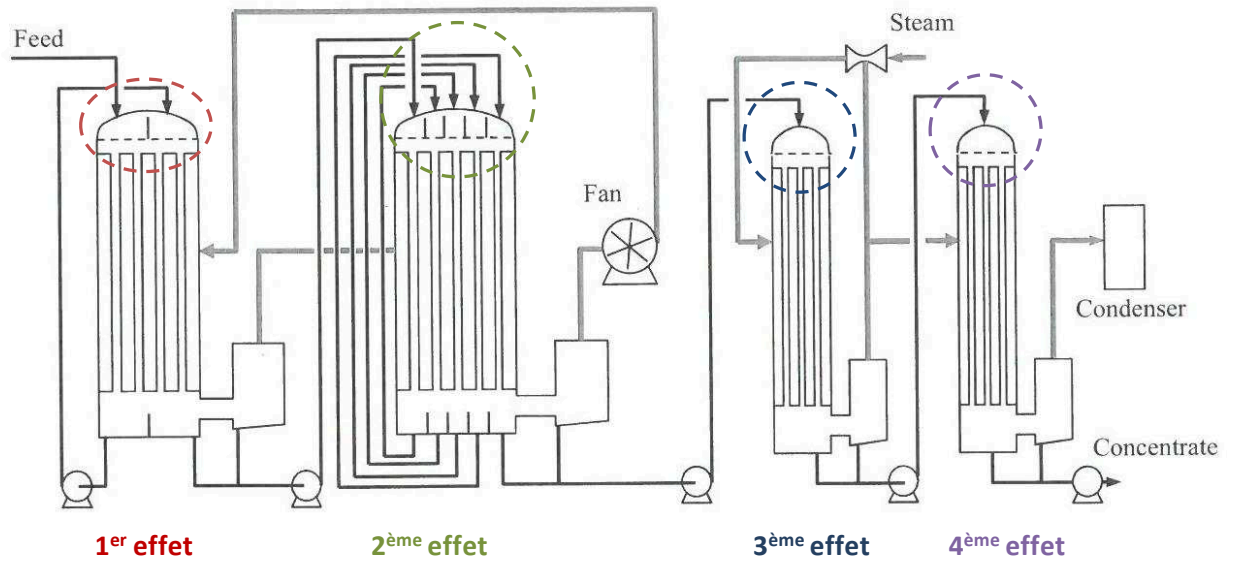


Figure 11 : Exemple d'agencement d'un évaporateur industriel 4 effets avec thermocompression et RMV (Morison, 2015)

Il se compose de 4 effets, les deux premiers sont reliés à un compresseur qui fournit l'énergie nécessaire à l'évaporation, tandis que les 2 derniers utilisent de la vapeur issue de la thermocompression d'une partie des buées de vapeur. La RMV est le plus souvent appliquée pour les faibles concentrations et les forts débits évaporatoires tandis que la thermocompression se trouve sur les effets à fortes concentrations et faibles débits (Decloux and Rémond, 2009a).

Pour assurer un mouillage optimal des tubes, les effets peuvent être composés de plusieurs passes c'est-à-dire que le faisceau est scindé en plusieurs blocs de tubes distincts mais intégrés dans la même calandre. Ainsi, le 1^{er} effet est subdivisé en 2 passes (—) sur la **Figure 11**), le 2^{ème} en 5 passes (—) tandis que les 3^{ème} et 4^{ème} effets n'en comptent qu'une seule (respectivement — et —).

Lors de la concentration de lactosérum et dérivés à des ES supérieurs à 550 g.kg⁻¹, une cristallisation spontanée du lactose peut se produire dans l'évaporateur. Pour éviter ce phénomène, il est nécessaire de maintenir une température supérieure à la solubilité du lactose dans le dernier effet, là où le lactose est le plus concentré. Ceci est possible en modifiant l'ordre de passage du produit dans les différents effets (Kjaergaard Jensen and Oxlund, 1988; Pearce, 1992). Par exemple, lors de la concentration du lactosérum dans un évaporateur 7 effets, le produit traverse les effets dans l'ordre suivant 1-2-3-4-7-6-5, leur température d'évaporation respectives étant 68-65-61-57-39-45-50°C (Kjaergaard Jensen and Oxlund, 1988).

3. Impact de la concentration par ESV sur les produits laitiers

L'évaporation de l'eau conduit à la concentration de tous les constituants du produit, ce qui génère de nombreux changements au niveau des fractions minérales et protéiques mais également des propriétés physiques des concentrés.

3.1. Fraction minérale

Sous l'effet de la concentration des ions, la force ionique du milieu augmente, ce qui abaisse les coefficients d'activité. De là, les pK des fonctions acides diminuent, induisant la conversion des espèces sous des formes moins protonées avec libération de protons H⁺.

La baisse du pH est également provoquée par la précipitation du phosphate de calcium. En effet, les effets combinés de la concentration et de la température favorisent la précipitation de ce sel à solubilité inverse suivant l'équation :



A contrario, la baisse des coefficients d'activité participe à une meilleure solubilité des sels. Dans le cas du phosphate de calcium, ceci n'est que vrai que pour les lactosérums acides où le calcium et le phosphate ne sont pas à saturation.

Oldfield et al. (2005) constatent une diminution du pH du lait de 6,66 à 6,64, 6,47 et 6,17 pour des ES respectifs de 120, 200, 480 g.kg⁻¹. Bienvenue et al. (2003b) notent une diminution de 0,5 à 0,6 unités pH entre un concentré de lait à 450 g.kg⁻¹ ES et le lait à 90 g.kg⁻¹ ES alors que la force ionique a été multipliée par 5 dans le même temps.

Il est à noter que la précipitation du phosphate de calcium dans le lait provoque le transfert du calcium et du phosphate de la phase soluble à la phase colloïdale (Le Graët and Brulé, 1982; Liu et al., 2012; Vujicic and DeMan, 1966). Pour un facteur de concentration de 5, les concentrations en calcium et en phosphate solubles n'augmentent que de 2,2 et 2,5 respectivement (Le Graët and Brulé, 1982).

L'activité du calcium ionique Ca²⁺ augmente légèrement mais cette diminution n'est pas proportionnelle au facteur de concentration en raison de la baisse des coefficients d'activité et du transfert d'une partie du calcium soluble vers la phase colloïdale dans le cas du lait (Anema, 2009; Le Graët and Brulé, 1982). Enfin, le ratio cations monovalents sur cations divalents dans la phase soluble augmente fortement avec le facteur de concentration (Singh and Newstead, 1992)

3.2. Fraction protéique

Plusieurs éléments contribuent à l'association des protéines lors du procédé d'évaporation :

- la concentration elle-même qui va accroître la fraction volumique des protéines du produit ;
- la baisse du pH et l'augmentation de l'activité du calcium ionique qui vont réduire les répulsions électrostatiques ;
- la diminution de l'épaisseur de la couche de Debye provoquée par l'augmentation de la force ionique.

Dans le lait, l'eau s'enlève préférentiellement de la phase soluble (Liu et al., 2012). Ainsi, l'eau contenue dans les micelles ne s'enlève qu'à partir du moment où une grande partie de l'eau du produit a déjà été éliminée.

Les phénomènes subis par les micelles lors de l'évaporation sont décrits par Bienvenue et al. (2003b). L'augmentation de la force ionique et la baisse progressive du pH réduiraient la charge nette à la surface des micelles et diminueraient les répulsions électrostatiques entre elles. Par ailleurs, en raison du transfert des ions calcium et phosphate de la phase soluble vers la phase colloïdale, la quantité de phosphate de calcium colloïdal par gramme de caséine augmente, ce qui contribuerait à l'augmentation de la taille des micelles et à leur déstabilisation. Les sites où ce calcium additionnel se déposerait ne sont pas connus (Liu et al., 2012). Cela peut être sur la micelle ou sur les nanoclusters de phosphate de calcium déjà présents. Dans le cas où les ions calcium se déposeraient sur la micelle, ils écranteraient les charges à la surface de la micelle et la couche de caséine κ présente pourrait être affectée.

La dénaturation des protéines solubles est un phénomène d'importance majeure dans les opérations de technologie laitière mettant en jeu un chauffage du produit car elle modifie l'état des protéines et influence les propriétés fonctionnelles des produits. Elle est donc abondamment étudiée lors des opérations de traitement thermique (pasteurisation, stérilisation...) mais très peu lors de la concentration par évaporation sous vide. Pourtant, le produit est soumis à des couples temps-température tout au long de son passage dans l'évaporateur (**Table 10**).

Table 10 : Traitement thermique reçu par du lait concentré dans un évaporateur à flot tombant 4 effets et dans un évaporateur multi passes avec RMV (Singh and Newstead, 1992)

Effet	Température (°C)	Temps de séjour (s)	Concentration (g.kg ⁻¹ ES)
1 ^{er}	72	60	95 – 125
2 ^{ème}	64	60	125 – 167
3 ^{ème}	56	60	167 – 250
4 ^{ème}	50	60	250 – 480
RMV	60	600	95 – 480

Certains auteurs suggèrent cependant que la dénaturation des protéines serait limitée dans les évaporateurs à flot tombant (Gray, 1981; Kjaergaard Jensen and Oxlund, 1988; Oldfield et al., 2005). Singh and Creamer (1991) ont étudié les effets du préchauffage, de la concentration et du séchage sur la dénaturation des protéines sériques lors la production de poudres de lait. Ils ont montré que le préchauffage dénature la plupart des protéines solubles et que le taux de dénaturation est d'autant plus élevé que le traitement thermique est intense. De plus, la dénaturation se poursuit lors de la concentration mais cesse lors du séchage. Les **Table 11** et **Table 12** présentent respectivement les pourcentages de β -lg et d' α -lc non dénaturées après le préchauffage à (120 °C, 2 min) ou (72 °C, 15 s) puis les étapes de concentration et de séchage.

Table 11 : Suivi du taux de β -lg non dénaturée à chaque étape de préparation de poudres de lait (Singh and Creamer, 1991)

Barème de traitement thermique	taux de β -lg non dénaturée (%)		
	Après préchauffage	Après ESV	Après séchage
(72 °C, 15 s)	94,2	92,7	92,5
(120 °C, 2 min)	14,2	9,7	9,0

Table 12: Suivi du taux d' α -lc non dénaturée à chaque étape de préparation de poudres de lait (Singh and Creamer, 1991)

Barème de traitement thermique	Pourcentage d' α -lc non dénaturée		
	Après préchauffage	Après ESV	Après séchage
(72 °C, 15 s)	98,9	98,0	98,1
(120 °C, 2 min)	65,5	54,0	54,3

Ces résultats ont été confirmés par Oldfield et al. (2005) qui indiquent que, contrairement aux autres étapes du procédé, le préchauffage a un fort impact sur les protéines sériques natives alors que dans l'évaporateur, la dénaturation est minimale pour toutes les protéines. Ceci s'expliquerait par l'effet combiné d'une concentration croissante et d'une température décroissante, de 70-72 °C à 41 °C, tout au long du passage du produit dans l'évaporateur. Par ailleurs, la température de dénaturation irréversible des protéines étant proche de 70 °C, la dénaturation devrait avoir lieu seulement dans le 1^{er} effet. Or, le temps de séjour étant d'environ 1 minute et l'extrait sec du lait d'environ 100 g.kg⁻¹ ES, le taux de dénaturation ne serait que d'1 % sur la base des données cinétiques pour la β -lg et l' α -lc établies par Dannenberg and Kessler (1988).

Il est toutefois important de noter que le niveau de dénaturation des protéines dépend d'autres facteurs que la température et le temps de séjour tels que le pH du produit, la force ionique, la concentration en protéines et en calcium, ou bien encore la présence de lactose (Singh and Newstead, 1992), tous ces facteurs évoluant avec la concentration. Par ailleurs, les protéines n'ont pas le même comportement sous l'effet de la chaleur. Par exemple, dans les concentrés de lait et de

lactosérums obtenus par ESV, les fortes concentrations en lactose stabilisent la conformation de la β -Ig et ralentissent sa cinétique de dénaturation pour des températures de traitement thermique comprises entre 75 et 90 °C alors qu'elles n'ont pas d'effet sur la dénaturation de l' α -lc (Anema, 2000; Plock et al., 1998a, 1998b).

3.3. Modifications des propriétés physiques des concentrés

La concentration par ESV impacte fortement les propriétés physiques du produit. Outre l'extrait sec, on peut citer la masse volumique, la tension superficielle, la capacité thermique, la température d'élévation ébullioscopique et le comportement rhéologique du produit.

Des données relatives à ces grandeurs existent dans la littérature mais y sont éparées. Par ailleurs, elles concernent majoritairement les concentrés de lait et rarement les concentrés de lactosérum. Des études récentes (Madoumier et al., 2015; Munir et al., 2016; Zhang et al., 2014) ont porté sur la modélisation des propriétés du lait en fonction de sa composition et de la température. Il s'agissait d'une étape intermédiaire de leurs travaux dont la finalité était la simulation de l'opération de concentration par ESV du lait à l'aide de simulateurs de procédés commerciaux (Aspen Plus, ProSimPlus). Les trois auteurs ont adopté des démarches équivalentes en utilisant une approche par pseudo-composés pour modéliser les propriétés du lait. Le lait est considéré comme un mélange d'eau et de 4 composés représentant la matière sèche : matière grasse, protéines, sucre et minéraux. Pour chaque propriété, les auteurs ont comparé la sensibilité de différents modèles empiriques par rapport à des données expérimentales et ont sélectionné les plus pertinents. La **Table 13** présente les modèles de propriétés sélectionnés par Madoumier et al. (2015) pour modéliser la concentration de lait écrémé dans un évaporateur pilote et un évaporateur industriel.

3.3.1. Masse volumique

La masse volumique est une fonction croissante de l'extrait sec. Elle est utilisée pour suivre l'extrait sec du concentré en sortie de l'évaporateur (Walstra et al., 2006). Il en est de même pour l'indice réfractométrique. Les masses volumiques du lait écrémé et du lactosérum sont respectivement de 1035 et 1021 kg.m⁻³ à 20 °C et 1016 et 1009 kg.m⁻³ à 60 °C (Jeantet et al., 2011).

3.3.2. Conductivité thermique

Les conductivités thermiques du lait écrémé et du lait concentré à 500 g.kg⁻¹ ES sont de 0,54 et 0,32 W.m⁻¹.K⁻¹ à 20 °C (Jeantet et al., 2011; Walstra et al., 2006). Elles diminuent avec la concentration et augmentent avec la température (Mackereth, 1995; Madoumier et al., 2015).

Table 13 : Modèles de propriétés sélectionnés pour le lait et les pseudo-composés alimentaires (adapté de Madoumier et al., 2015)

Propriété	Modèle	Référence
Capacité thermique (Cp)	$Cp = \sum Cp_i \times w_i$	(Choi and Okos, 1986)
	avec :	
	$Cp_{MG} = 1,9842 + 1,4733 \times 10^{-3} \times T - 4,8008 \times 10^{-6} \times T^2$	
	$Cp_{protéine} = 2,0082 + 1,2089 \times 10^{-3} \times T - 1,3129 \times 10^{-6} \times T^2$	
	$Cp_{Carbohydrate} = 1,5488 + 1,9625 \times 10^{-3} \times T - 5,9399 \times 10^{-6} \times T^2$	
	$Cp_{cendres} = 1,0926 + 1,8896 \times 10^{-3} \times T - 3,6817 \times 10^{-6} \times T^2$	
Elevation ébullioscopique (ΔT_{EE})	$\Delta T_{EE} = \left[\frac{1}{\frac{1}{T_{SAT}} + \frac{R \times \ln(1 - x_{SOL})}{H_{VAP}}} \right] - T_{SAT}$	(Winchester, 2000)
Masse volumique (ρ)	$\rho = \frac{1}{\sum w_i / \rho_i}$	(Choi and Okos, 1986)
	avec :	
	$\rho_{MG} = 925,59 - 4,1757 \times 10^{-1} \times T$	
	$\rho_{protéine} = 1329,9 - 5,1840 \times 10^{-1} \times T$	
	$\rho_{carbohydrate} = 1599,1 - 3,1046 \times 10^{-1} \times T$	
	$\rho_{cendres} = 2423,8 - 2,8063 \times 10^{-1} \times T$	
	$\rho_{eau} = 997,18 + 0,0031439 \times T - 0,0037574 \times T^2$	
Conductivité thermique (λ)	$\lambda = (326,58 + 1,0412 \times T - 3,37 \times 10^{-3} \times T^2) \times (0,46 + 0,54 \times w_{eau}) \times 1,73 \times 10^{-3}$	(Riedel, 1949)
Viscosité (η)	$\eta = 1000 \times \eta_{eau} \times \exp\left(\frac{\sum A_i \times w_i}{w_{eau}}\right)$	(Morison et al., 2013)
	avec:	
	$A_{MG} = 3,46 - 0,025 \times T + 1,6 \times 10^{-4} \times T^2$	
	$A_{carbohydrate} = 3,35 - 2,38 \times 10^{-2} \times T + 1,25 \times 10^{-4} \times T^2$	
	$A_{PS native} = 8,24 - 0,0367 \times T + 0,000528 \times T^2$	
	$A_{PS dénaturée} = 9,66 - 0,0434 \times T + 0,000438 \times T^2$	
	$A_{caséine} = 22,578 - 0,592 \times T + 0,058 \times T^2$	
Tension de surface (σ)	Modèle général (lait entier et lait écrémé): $\sigma = 55,6 - 0,163 \times T + 1,8 \times 10^{-4} \times T^2$	(Bertsch, 1983)

3.3.3. Tension superficielle

La tension superficielle du lait écrémé est de $49,2 \text{ mN.m}^{-1}$ à 20 °C (Wood, 1982) tandis que celle de l'eau est de $72,7 \text{ mN.m}^{-1}$ (Paramalingam et al., 2000). La tension superficielle diminue avec la température (Madoumier et al., 2015; Mukherjee et al., 2005).

3.3.4. Capacité thermique

Les capacités thermiques du lait et de l'eau sont respectivement égales à $3,8$ et $4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Walstra et al., 2006). Cette propriété diminue avec un extrait sec croissant (Madoumier et al., 2015).

3.3.5. Élévation ébullioscopique

La présence de solutés dans une solution induit une diminution de l'activité de l'eau (a_w) et par conséquent, une diminution de la pression de vapeur exercée par la solution (P_{eau}) par rapport à celle qu'aurait exercée de l'eau pure ($P_{\text{eau}}^{\text{sat}}$) :

$$P_{\text{eau}} = x_{\text{eau}} \gamma_{\text{eau}} P_{\text{eau}}^{\text{sat}} = a_w P_{\text{eau}}^{\text{sat}} \quad (4)$$

Il s'ensuit que la température d'évaporation de la solution concentrée est supérieure à celle de l'eau. La différence entre les deux correspond à l'élévation ébullioscopique (ΔT_{EE}).

$$T_{\text{évap}} = T_{\text{eau}}^{\text{sat}} + \Delta T_{\text{EE}} \quad (5)$$

ΔT_{EE} crée une résistance au transfert de chaleur et nécessite un apport d'énergie supplémentaire par la vapeur de chauffe pour compenser la baisse du flux de chaleur. L'ordre de grandeur de ΔT_{EE} lors de la concentration de produits laitiers est entre $0,5$ et 1 °C à $300\text{-}400 \text{ g.kg}^{-1} \text{ ES}$, 1 à 3 °C à $400\text{-}500 \text{ g.kg}^{-1} \text{ ES}$, 2 à 4 °C à $500\text{-}600 \text{ g.kg}^{-1} \text{ ES}$ (Ferguson, 1989).

3.3.6. Viscosité

Au cours de l'évaporation, la viscosité du concentré augmente en raison de la concentration croissante des constituants du produit et de la température décroissante (Jebson and Iyer, 1991). Une viscosité élevée du concentré induit un épaissement du film de produit et des performances énergétiques moindres (Gray, 1981).

De façon générale, la viscosité d'un fluide dépend de la viscosité intrinsèque de la phase continue et de la fraction volumique occupée par les particules en suspension (Anema et al., 2014). Ainsi, dans les fluides laitiers, la viscosité de la phase continue est fonction de la concentration en lactose tandis que la fraction volumique des particules en suspension est liée aux protéines : micelles de caséine, caséines dissociées, protéines solubles natives et dénaturées (Anema et al., 2004; Snoeren et al., 1982). Snoeren et al. (1982) ont montré que la viscosité des concentrés laitiers peut être mieux décrite comme une fonction de la fraction volumique que du seul extrait sec. De même, Anema et

al. (2004) ajoutent que tout facteur qui augmentera la fraction volumique (ou voluminosité) des protéines augmentera la viscosité des concentrés.

La fraction volumique des protéines dépend de la composition en protéines du concentré, de leurs concentrations respectives et de leur hydratation. L'hydratation dépend elle-même du pH et de l'environnement ionique. Par exemple, lors de la concentration de lactosérums acides préalablement nanofiltrés, les concentrés avaient une viscosité en entrée de tour de 2942 mPa.s à un taux de cisaillement de $3,8 \text{ s}^{-1}$ comparés à 1044 mPa.s pour le lactosérum témoin (Jeantet et al., 1996). La diminution de la force ionique consécutive à la nanofiltration a induit une augmentation des pK apparents des protéines et de leur charge positive. Or, les protéines du lactosérum ayant déjà une charge nette positive au pH du milieu (pH 4,2), cette charge positive supplémentaire a entraîné une augmentation de l'hydratation des protéines, et donc de leur voluminosité, ainsi qu'une augmentation des effets électro-visqueux (Scott Blair, 1969).

L'hydratation est également sensible au traitement thermique du fait de la dénaturation des protéines sériques pour des températures supérieures à 70 °C (Snoeren et al., 1982). En effet, celui-ci promeut les associations de protéines par le biais des protéines sériques dénaturées, ce qui génère un accroissement de la voluminosité protéique et par conséquent une augmentation de la viscosité du produit. L'effet du traitement thermique sur la fraction volumique dépend du type d'association formée avec les protéines sériques dénaturées (Anema et al., 2014). En effet, la viscosité d'un lait écrémé traité thermiquement augmente fortement quand les protéines sériques dénaturées s'associent avec les micelles de caséines tandis qu'elle n'augmente que légèrement quand les protéines sériques dénaturées sont dans le sérum.

Comportements rhéologiques des concentrés

Le comportement rhéologique des produits alimentaires est décrit par des lois mathématiques, indépendantes ou dépendantes du temps, reliant la contrainte imposée au fluide τ (en Pa) à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}). Les modèles indépendants du temps les plus couramment utilisés sont la loi de Newton, la loi puissance et le modèle d'Herschel-Bulkley (**Table 14**).

S'il existe une relation de proportionnalité entre la contrainte et la vitesse de cisaillement, le fluide est dit Newtonien : sa viscosité η (en Pa.s) est constante quelle que soit la vitesse de cisaillement, la contrainte et le temps d'application (**Figure 12**). Elle ne dépend que de la température et de la pression.

Si la relation entre la contrainte et la vitesse de cisaillement est non-linéaire, la viscosité est une grandeur locale, dépendante de la vitesse de cisaillement. Elle est appelée viscosité apparente η_{app} :

$$\eta_{app} = \tau / \dot{\gamma} \quad (6)$$

Un liquide est rhéofluidifiant lorsque sa viscosité diminue avec une vitesse de cisaillement croissante. Il est rhéoépaississant lorsque sa viscosité augmente avec une vitesse de cisaillement croissante. Il est à contrainte critique lorsqu'un seuil minimal de contrainte (τ_0) doit lui être appliqué pour qu'il commence à s'écouler.

Table 14 : Les différents comportements rhéologiques des fluides indépendants du temps

Modèle	Relation	Comportement rhéologique
Loi de Newton	$\tau = \eta \dot{\gamma}$	$\eta = \text{constante}$: fluide Newtonien
Loi puissance ou d'Ostwald	$\tau = K \dot{\gamma}^n$	Si $n > 1$, fluide rhéoépaississant Si $n < 1$, fluide rhéofluidifiant
Relation d'Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$	fluide à contrainte critique : si $\tau < \tau_0$, fluide immobile

K =indice de consistance ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) ; n = indice de comportement (-) ; τ_0 =seuil de contrainte (Pa)

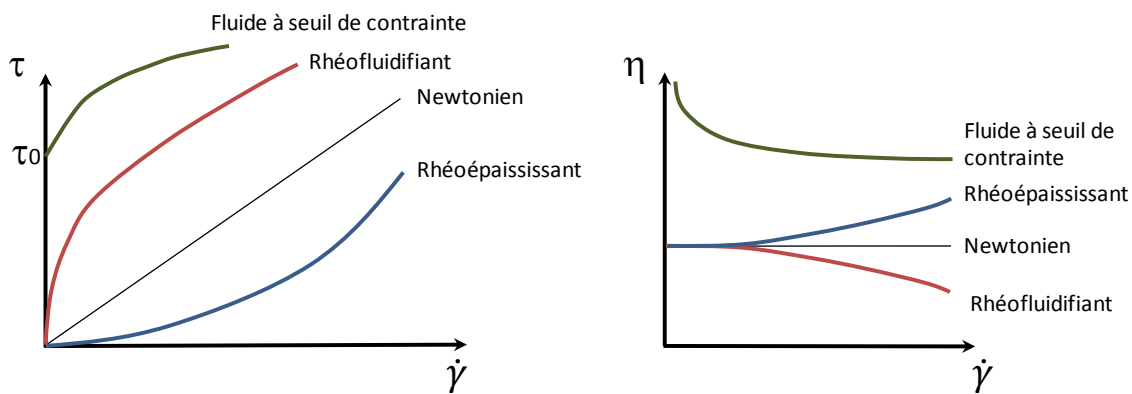


Figure 12 : Evolution de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents comportements rhéologiques

Le comportement rhéologique des produits peut évoluer en fonction de la concentration. Par exemple, le lait, initialement Newtonien, devient rhéofluidifiant à partir d'environ $350 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ES. Au-delà de $400 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ES, un seuil de contrainte apparaît et une augmentation sensible de l'extrait sec entraîne une forte augmentation de la viscosité. De ce fait, la mesure de viscosité est fortement dépendante des conditions opératoires, principalement la vitesse de cisaillement et la température. Les vitesses de cisaillement usuelles pour les opérations technologiques sont de 10 à 10^3 s^{-1} pour l'agitation, 1 à 10^3 s^{-1} pour l'écoulement dans des tubes et 10^3 à 10^4 s^{-1} pour la pulvérisation (Steffe, 1992). Pour un film tombant de liquide, cette vitesse de cisaillement est estimée à 100 s^{-1} (Ang, 2011).

Un certain nombre de données sur la viscosité du lait et de ses dérivés ont été publiées dans la littérature (Table 15). Toutefois, ces données sont par la suite difficilement exploitables car la viscosité dépend de nombreux paramètres liés au produit (composition, histoire thermique du lait, conditions de stockage...) et à l'analyse (température, vitesse de cisaillement, module rhéologique

utilisé...) et ces informations ne sont pas suffisamment détaillées dans les publications. Morison et al. (2013) ont donc développé à partir de ces données expérimentales une relation qui permet de prédire la viscosité de lait et de crème concentrés en fonction de leur composition, de la température et pour une vitesse de cisaillement de 2000 s⁻¹.

Table 15 : Quelques études avec des données de viscosité du lait et de ses dérivés (adapté de Morison et al., 2013)

Produit	Extrait sec (g.kg⁻¹)	Température (°C)	Indice de comportement	Références
Lait	100 – 200	0 – 60	0,45 – 1,5	(Herceg and Lelas, 2005)
	430 – 530	50 – 80		(Snoeren et al., 1982)
	80 – 270	0 – 80		(Fernandez-martin, 1972)
	440 – 510	20 – 80		(Bloore and Boag, 1981)
	127 – 404	20 – 80	0,68 – 1	(Velez-Ruiz and Barbosa-Canovas, 1997)
Lactose	13 – 230	25	1	(Whitaker et al., 1927)
	50 – 250	10 – 50	1	(Morison and Mackay, 2001)
	100 – 400	20 – 60	1	(Buma, 1980)
Protéines solubles	150 – 230	20	0,94 – 0,98	(Morison and Mackay, 2001)
	20 – 300	20	0,95 – 1	(Tang et al., 1993)
	40 – 200	25	0,67 – 0,98	(Hermansson, 1975)
	50 – 250	10 – 50		(Marcelo and Rizvi, 2008)

Effet du traitement thermique en amont de la concentration sur la viscosité et le WPNi du concentré

Outre la réduction de la flore bactérienne dans le produit, le traitement thermique en amont de l'évaporation est un levier pour contrôler le taux de dénaturation des protéines et la viscosité du concentré final (Gray, 1981; Kjaergaard Jensen and Oxlund, 1988). Ainsi, Ferguson (1989) précise que pour diminuer la viscosité d'un concentré, à un extrait sec donné, le temps d'exposition à la chaleur doit être aussi bref que possible. Cela implique une température d'évaporation la plus basse possible et une température de traitement thermique la plus élevée possible. Ce résultat est confirmé par Bloore and Boag (1981) qui ont montré qu'un traitement thermique haute température-court temps de séjour donne un concentré de lait écrémé à viscosité plus faible qu'un traitement thermique basse température-long temps de séjour pour un même WPNi (Partie II §.4.3). Ils ajoutent que les réponses de la viscosité et du WPNi au traitement thermique suivent des relations inverses : un faible WPNi sera obtenu pour des conditions de traitement thermique qui favorise la formation d'un concentré à viscosité élevée.

Effet du temps de stockage sur la viscosité du concentré

Les temps d'attente et de stockage entre la sortie de l'évaporateur et l'entrée de la tour ont un effet sur la viscosité du concentré, la viscosité apparente des concentrés augmentant avec leurs durées (**Figure 13**)

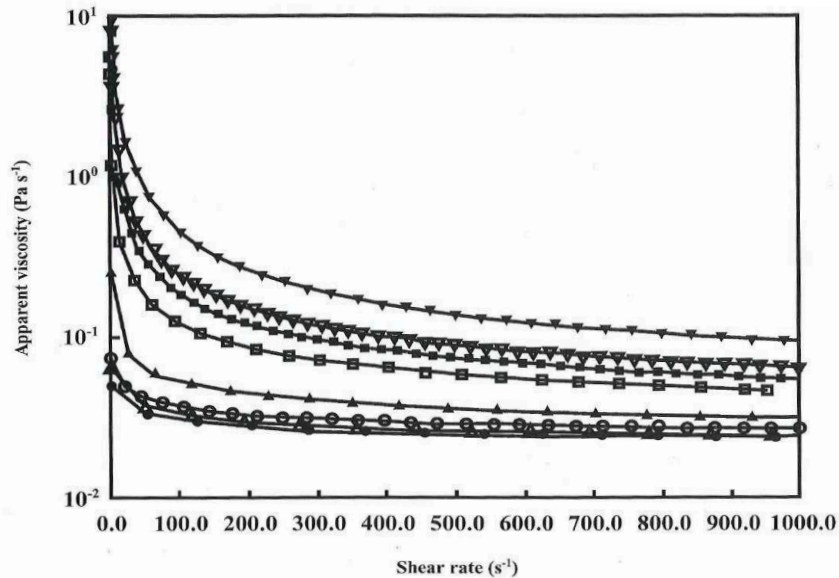


Figure 13 : Evolution de la viscosité apparente d'un concentré de lait écrémé à 450 g.kg⁻¹ ES en fonction du taux de cisaillement, et stocké à 50 °C pendant 0 (○), 1 (●), 2 (△), 4 (▲), 6 (□), 8 (■), 10 (▽) ou 19 h (▼) (Bienvenue et al., 2003a)

4. Ecoulement et transfert de chaleur dans les évaporateurs à flot tombant

4.1. Flux de chaleur

Le flux de chaleur (ϕ en W) à travers la paroi des tubes de l'évaporateur (**Figure 14**) est défini de la façon suivante :

$$\phi = U A \Delta T \quad (7)$$

Où U est le coefficient global de transfert de chaleur ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), A la surface d'échange (m^2) et ΔT (K) la différence de température entre le film de condensat de la vapeur et le produit.

Les coefficients de transfert dans les évaporateurs industriels multi-effets varient très fortement entre 300 à 3000 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (Jebson and Chen, 1997) avec une valeur moyenne proche de 1650 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (Broome, 2005). Il varie en fonction des produits traités et des conditions opératoires (**Table 16**)

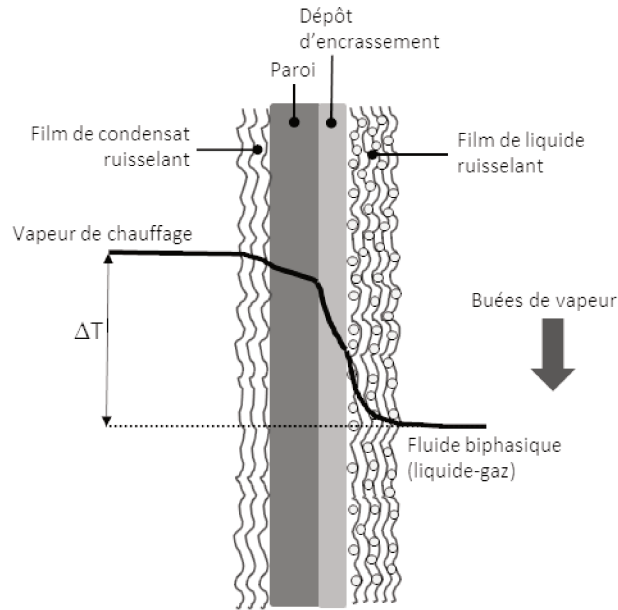


Figure 14 : Schématisation du profil de température lors du transfert de chaleur à travers la paroi entre la vapeur de chauffage en condensation et le liquide en ébullition (d'après (Decloux and Rémond, 2009b))

Table 16 : Valeurs du coefficient global de transfert de chaleur dans des évaporateurs à flot tombant pour différents produits et conditions opératoires (Walstra et al., 2006)

Produit	Conditions	U (W.m ⁻² .K ⁻¹)
Lactosérum	T _{évaporation} =40 °C	1400
Lactosérum	T _{évaporation} =70 °C	3300
Lactosérum concentré 50 % ES	T _{évaporation} =40 °C	750
Lactosérum concentré 50 % ES	T _{évaporation} =70 °C	2600
Lait écrémé	1 ^{er} effet	2300-2600
Lait écrémé concentré	2 ^{ème} effet	1900-2200
Lait écrémé concentré	3 ^{ème} effet	1000-1200
Lait entier	1 ^{er} effet	2000-2200
Lait entier concentré	2 ^{ème} effet	1700-1900
Lait entier concentré	3 ^{ème} effet	900-1100

Le coefficient global de transfert de chaleur U est lui-même défini selon l'équation:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_v} + \frac{1}{h_{Paroi}} + \frac{1}{h_{dépôt}} + \frac{1}{h_L} \quad (8)$$

h_v est le coefficient de transfert de chaleur du côté de la vapeur en condensation. En l'absence d'une vapeur surchauffée et de gaz incondensables, sa valeur est comprise entre 5000 et 10 000 W.m⁻².K⁻¹ (Bimbenet et al., 2002).

h_{paroi} est le coefficient de transfert à travers la paroi et est égal au rapport de la conductivité thermique de la paroi (λ_{paroi}) sur son épaisseur. La paroi étant souvent constituée d'acier inoxydable et de faible épaisseur (1 à 2 mm), ce coefficient est élevé, de l'ordre de $15\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ (Bimbenet et al., 2002).

$h_{\text{dépôt}}$ est le coefficient de transfert de chaleur à travers le dépôt d'encrassement. Il est rarement mesurable mais il induit une forte chute du coefficient de transfert de chaleur global. Mackereth (1995) mentionne des valeurs de 0,5 à $3\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

h_L est le coefficient de chaleur du côté du produit. Il s'agit un paramètre clé pour le dimensionnement des évaporateurs mais c'est aussi le plus difficile à déterminer car il nécessite la connaissance de nombreux paramètres relatifs au produit (viscosité, tension superficielle, conductivité...), au procédé (flux de chaleur, taux de mouillage, température d'évaporation...) et à la surface d'échange (rugosité...). De ce fait, les relations proposées dans la littérature qui intègrent ces paramètres sont difficilement applicables (Adib and Vasseur, 2008).

Il ressort néanmoins le fort impact du régime d'ébullition de la solution sur le coefficient de transfert h_L . Deux types de régime peuvent être identifiés (Adib and Vasseur, 2008; Bouman et al., 1993; Broome, 2005; Decloux and Rémond, 2009b):

- le régime d'ébullition non nucléée (ou par convection naturelle) qui s'applique pour les faibles ΔT . La chaleur traverse le film de liquide et l'évaporation a lieu à sa surface, à l'interface liquide-vapeur, sans formation de bulles de vapeur contre la surface d'échange. h_L est fonction de l'écoulement du fluide ;
- le régime d'ébullition nucléé qui s'applique pour des ΔT plus élevés, quand des bulles de vapeur se forment sur la surface d'échange. Elles se détachent de la surface et traversent le film de liquide jusqu'à l'interface liquide/vapeur.

Le régime d'ébullition nucléée améliore le coefficient de transfert de chaleur par rapport au régime convectif (Bouman et al., 1993) mais le risque d'encrassement est plus élevé en raison de l'assèchement de la surface située sous les bulles de vapeur (Mackereth, 1995). Par ailleurs, la transition d'un régime d'ébullition à l'autre n'est pas clairement définie. Selon Bouman et al. (1993), l'ébullition nucléée démarre à un ΔT d'environ $0,5\text{ °C}$ pour le lait et 5 °C pour l'eau, cet écart étant partiellement dû à une tension de surface plus faible dans le cas du lait. La formation de bulles de vapeur dépendrait également de l'état de surface de la paroi et de la présence de particules dans le produit (globules gras, impuretés...) qui agiraient comme des nucléi (Adib et al., 2009; Chen and Jebson, 1997; Jebson and Chen, 1997). Récemment, Gourdon et al. (2015) ont affirmé que la formation de bulles de vapeur ne serait pas due à l'ébullition nucléée mais elles seraient

issues du piégeage de vapeur par recouvrement d'une couche de film de produit par une autre, les bulles de vapeur étant présentes à l'interface liquide-vapeur. De plus, ce serait l'influence des bulles de vapeur sur l'écoulement du film, et non la formation de bulles de vapeur en elle-même, qui favoriserait le transfert de chaleur.

Les buées de vapeur s'écoulent à co-courant avec le produit mais une partie peut remonter à contre-courant du film dans les 1^{ers} effets des évaporateurs industriels (Morison and Broome, 2014). Leur vitesse se situe entre 10 et 30 m.s⁻¹ dans les évaporateurs industriels (Broome, 2005). Elles peuvent influencer les performances des évaporateurs et ce, à deux niveaux:

- elles génèrent une perte de charge sur toute la hauteur des tubes qui se répercute sur la température d'évaporation du produit (Bouman et al., 1993; Gourdon and Mura, 2017) ;
- leur écoulement exerce une contrainte de cisaillement à la surface du film et par conséquent, modifie son hydrodynamique. Elles interviennent sur l'épaisseur du film, sa vitesse et l'état de sa surface (bulles vapeur) (Mura and Gourdon, 2016).

L'impact des buées de vapeur sur les performances des évaporateurs a été étudié par différents auteurs avec des conclusions divergentes. Pour Bouman et al. (1993), l'écoulement des buées de vapeur n'ont aucun effet sur le coefficient de transfert de chaleur tandis que Jebson and Iyer (1991) et Jebson and Chen (1997) affirment qu'il s'agit d'un des principaux paramètres de contrôle. Récemment, Gourdon and Mura (2017) et Mura and Gourdon (2017, 2016) ont montré que l'écoulement des buées de vapeur influence la formation des bulles de vapeur à la surface du film, ce qui affecte le transfert de chaleur. L'écoulement des buées de vapeur ont un effet positif sur le transfert de chaleur pour des extraits secs élevés (concentrés de lait entier à 400-510 g.kg⁻¹ ES) car il lisse la surface du film, améliore la répartition du film sur la paroi du tube et augmente sa vitesse.

4.2. Ecoulement du film de produit

4.2.1. Taux de mouillage des tubes

Dans les évaporateurs à flot tombant, le taux de mouillage Γ (ou débit spécifique exprimé en kg.s⁻¹.m⁻¹) des tubes est défini par le débit massique du produit rapporté au périmètre des tubes :

$$\Gamma = \frac{Q}{\pi D} \quad (9)$$

où Q est le débit massique de produit (kg.s⁻¹) et D le diamètre du tube (m).

Pour que le film de produit recouvre toute la surface du tube, il faut un débit suffisant en bas des tubes, là où le débit de produit est le plus faible en raison de l'évaporation. Il est exprimé par le taux de mouillage minimum Γ_{\min} . Dans le cas où le taux de mouillage est inférieur à Γ_{\min} , il peut apparaître des zones sèches sur la paroi qui réduisent d'autant la surface d'échange utile à

l'évaporation. Par ailleurs, de fines lamelles de produit peuvent s'écouler sur ces surfaces sèches. Sous l'effet de l'évaporation, elles peuvent y stagner, adhérer et constituer un dépôt d'encrassement (**Figure 15**).

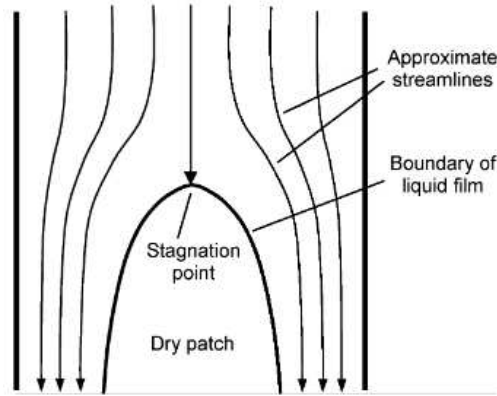


Figure 15 : Formation de zones sèches sur la surface d'échange (Hartley and Murgatroyd, 1964; Morison et al., 2006)

Peu d'études ont été menées pour déterminer Γ_{min} dans le cas de la concentration du lait et de ses dérivés. On peut néanmoins citer celle de Paramalingam et al. (2000) où ils ont mesuré les angles de contact de l'eau et du lait (100 à 400 g.kg⁻¹ ES) sur une paroi et utilisé la corrélation de Hartley and Murgatroyd (équation 10) pour calculer Γ_{min} . A 55 °C, les valeurs de Γ_{min} sont égales à 0,189 et 0,145 kg.m⁻¹.s⁻¹ pour l'eau et le lait à 400 g.kg⁻¹ ES respectivement.

$$\Gamma_{min} = 1,69 \left(\frac{\eta \rho}{g} \right)^{\frac{1}{5}} [\sigma(1 - \cos \theta)]^{\frac{3}{5}} \quad (10)$$

où η est la viscosité dynamique (Pa.s), ρ la masse volumique (kg.m⁻³), σ la tension de surface (N.m⁻¹), θ l'angle de contact liquide/paroi (rad).

Morison et al. (2006) ont déterminé expérimentalement Γ_{min} pour des solutions aqueuses de glycérol, d'éthanol et de chlorure de calcium, couvrant ainsi une large gamme de valeurs de viscosité, tension de surface, masse volumique et d'angle de contact. Les valeurs de Γ_{min} s'échelonnent entre 0,084 et 0,193 kg.m⁻¹.s⁻¹ suivant les produits. De ces mesures, ils ont déduit l'équation suivante :

$$\Gamma_{min} = 0,13((1 - \cos \theta)\sigma)((1 - \cos \theta)\sigma)^{0,764} \rho^{0,255} \eta^{-0,018} \quad (11)$$

Enfin, ils ont montré que le taux de mouillage minimum en haut des tubes (dénommé minimum distribution rate) était toujours supérieur à celui dans les tubes.

Winchester (2000) a quant à lui établi à partir de données de la littérature une corrélation simple entre Γ_{min} et l'extrait sec du concentré lors de la concentration de lait écrémé:

$$\Gamma_{min} = 0,04356 + 0,0344 (ES \times 10^{-3}) + 0,4520 (ES \times 10^{-3})^2 \quad (12)$$

Dans la pratique, il est préconisé un débit spécifique de $0,28 \text{ L.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$ sur les évaporateurs industriels, avec une marge de sécurité et en fonction de la viscosité (Adib, 2008).

Les auteurs ne s'accordent pas sur les principaux facteurs qui influencent la valeur de Γ_{\min} . Pour Gray (1981), Γ_{\min} dépend largement de la viscosité et de la tension de surface du produit, quel que soit le niveau de concentration. A l'inverse, Morison et al. (2006) affirme que la viscosité a peu d'effet sur Γ_{\min} et qu'il dépend principalement de la tension de surface et l'angle de contact liquide/paroi.

4.2.2. Epaisseur du film tombant

L'épaisseur du film tombant s'établit selon la viscosité du produit (ou viscosité apparente si non-Newtonien) et le débit spécifique Γ . La valeur obtenue n'est qu'une estimation car d'autres facteurs comme la présence de bulles de vapeur dans le film et l'écoulement des buées de vapeur, influence l'épaisseur du film.

Cas des fluides Newtoniens en écoulement laminaire:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\eta\Gamma}{\rho^2 g}} \quad (13)$$

Cas des fluides Non-Newtoniens, et plus précisément rhéofluidifiants dont le comportement rhéologique suit les relations d'Ostwald ou de Herschel-Bulkley (**Table 14**). Les relations exprimant la viscosité en fonction du cisaillement sont intégrées à l'équation (13)

4.2.3. Reynolds du film

Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel qui caractérise la nature du régime d'écoulement d'un liquide (laminaire, transitoire, turbulent). Il représente le rapport des forces d'inertie sur les forces visqueuses.

$$Re_f = \frac{4\Gamma}{\eta} \quad (14)$$

A partir de nombre de Reynolds du film, il est possible de distinguer 3 régimes d'écoulement selon la classification proposée par Bird et al. (1960):

- écoulement laminaire : $Re_f < 25$
- écoulement laminaire avec vagues (wavy-laminar) : $Re_f < 1000$ à 2000
- écoulement turbulent : $Re_f > 1000$ à 2000

Mackereth (1995) mentionne que Re_f serait inférieur à 500 dans les évaporateurs à flot tombant.

5. Encrassement des équipements impliquant un traitement thermique

Contrairement aux échangeurs de chaleur, l'encrassement des évaporateurs à flot tombant a été très peu étudié dans la littérature. Pourtant, il affecte lui aussi la qualité du produit et les performances du procédé. En effet, la formation d'un dépôt à la surface des parois des tubes d'évaporation induit une chute significative du coefficient de transfert de chaleur global due à la faible conductivité thermique du dépôt. Suivant le mode de conduite de l'évaporateur, à capacité évaporatoire constante ou à ΔT constant entre la vapeur et le film de produit, cela nécessite une augmentation de la température de la vapeur primaire ou induit une baisse de la capacité évaporatoire. Les particules adhérentes à la surface des parois deviennent également des sites de croissance de bactéries thermophiles qui peuvent être relarguées dans le produit (Hinton, 2003). La formation des biofilms dans les évaporateurs constitue une problématique industrielle car, comme l'a constaté Broome (2005) lors du suivi d'un site industriel, ce sont plus les contaminations bactériologiques que l'encrassement en lui-même qui imposent le nettoyage des évaporateurs et limitent les durées de production.

Les durées de production des évaporateurs dépendent des produits traités. Elles peuvent aller jusqu'à 18-20 heures en moyenne sur du lait mais ne sont que de 10 heures maximum lors de la concentration de MPC (Broome, 2005). Lors de la production de poudres de lait, les sections de préchauffage, en amont des évaporateurs, et les évaporateurs eux-mêmes sont les principaux sites de croissance de spores thermophiles en raison de leur plage de température de fonctionnement (45-75 °C) (Murphy et al., 1999; Scott et al., 2007). Sur un cycle de production de 18 heures, les spores sont détectées dès 9 heures de production (Scott et al., 2007). La qualité de la poudre de lait dépend peu de la qualité du lait cru, exceptés dans le cas des poudres à faible traitement thermique (low heat) où un lien existe entre la quantité de bactéries thermorésistantes dans le lait et la poudre (Muir et al., 1986), et dans le cas d'un lait cru fortement contaminé (Hinton, 2003). La contamination peut également venir d'un barème de traitement thermique insuffisant (Murphy et al., 1999) ou d'un dépôt d'encrassement résiduel, après nettoyage de l'évaporateur, dans lequel des bactéries pourraient être piégées (Hinton, 2003; Scott et al., 2007).

Même si le fonctionnement des évaporateurs et des échangeurs de chaleur présente des différences marquées en terme d'évolution de la concentration du produit et de température de traitement dans les équipements, tous deux appliquent un couple temps-température au produit. Il est intéressant de ce fait d'étudier les mécanismes d'encrassement mis en jeu lors des traitements thermiques et plus particulièrement lors du traitement thermique de concentrés laitiers.

5.1. Encrassement des échangeurs de chaleur

L'encrassement des échangeurs de chaleur lors du traitement thermique de produits laitiers à des températures comprises entre 70 et 100 °C est le résultat de la dénaturation des protéines solubles et de la solubilité inverse du phosphate de calcium qui vont provoquer la précipitation de ces éléments sur la surface des parois.

5.1.1. Mécanismes d'encrassement (Journink et al., 1996)

A température ambiante, une monocouche de protéines s'adsorbe à la surface de la paroi. Sous l'effet de la chaleur, la β -lg est dénaturée dans la masse du produit. Elle migre vers la surface et s'y dépose par réaction avec des molécules déjà présentes. Lors de sa migration, la β -lg activée peut rencontrer d'autres molécules activées, s'associer avec elles et ne peut donc plus être susceptible de se déposer. Elle peut également interagir avec des micelles de caséines ou des globules gras et les incorporer dans le dépôt. Les autres protéines sériques sont susceptibles d'être dénaturées thermiquement et d'être impliquées dans la constitution du dépôt, de la même manière que la β -lg. Quant au phosphate de calcium, il peut précipiter directement sur la paroi ou être associé aux agrégats de protéines et aux micelles de caséines. Les autres constituants des produits laitiers (lactose, matière grasse) jouent un rôle mineur dans l'encrassement, à l'opposé du calcium ionique dont la présence est nécessaire au développement du dépôt.

5.1.2. Composition des dépôts.

Deux types d'encrassement sont décrits suivant la température de traitement du lait. Ils qui se différencient par la composition et l'aspect des dépôts. L'encrassement de type A a lieu entre 75 °C et 110 °C avec un dépôt blanc, d'aspect spongieux, constitué majoritairement de protéines. L'encrassement de type B a lieu quant à lui à des températures supérieures à 110 °C avec un dépôt compact, granuleux, de couleur grise et principalement minéral (Burton, 1968).

5.1.3. Influence de différents paramètres sur l'encrassement.

L'encrassement des échangeurs lors du traitement thermique de lait est favorisé dans les cas suivants (**Table 17**):

- une baisse du pH à 6,4,;
- la présence de bulles d'air ;
- une concentration plus élevée en β -lg ;
- une augmentation de l'écart de température (ΔT) (insolubilisation de CaHPO_4 favorisée) ;
- une diminution du nombre de Reynolds ;
- un lait âgé en raison de la présence d'enzymes protéolytiques produites par des bactéries psychotrophes.

Enfin, la présence de calcium suffit à favoriser l'encrassement car ce cation affecte la stabilité des micelles de caséines.

Table 17: Effet de différents paramètres sur la constitution d'un dépôt d'encrassement lors du traitement thermique de lait (Jeurnink et al., 1996)

↑ : paramètre croissant ; ↓ : paramètre décroissant ; + : plus d'encrassement ; - : moins d'encrassement

Paramètre	pH	[Ca]	air	[β-Ig]	ΔT	Re	âge du lait
↑	-	+++	++	+++	+	--	++
↓	+++	++	--	--	-	+	

5.1.4. Traitement thermique des concentrés.

Schraml et al. (1996) ont étudié le traitement thermique à 80 °C de concentrés de lactosérums doux à des extraits secs compris entre 60 et 330 g.kg⁻¹ ES. Ils ont mis en évidence que la composition du dépôt, son aspect et la quantité formée dépendaient de l'extrait sec du concentré avec un seuil à 250 g.kg⁻¹ ES :

- en-dessous de 250 g.kg⁻¹ ES : dépôt spongieux, volumineux, qui s'enlève facilement à l'eau ; forte proportion de lactose dans le dépôt ;
- au-dessus de 250 g.kg⁻¹ ES : dépôt compact, qui adhère fortement à la surface du tube ; diminution de la proportion de lactose dans le dépôt alors que les teneurs en phosphate et en calcium continuent d'augmenter avec l'extrait sec croissant.

En appliquant la même procédure expérimentale à des dérivés du lactosérum (perméats d'UF, rétentats de lactosérum diafiltré...), il a déduit que la formation du dépôt d'encrassement lors de traitement thermique de concentrés dépendait de deux phénomènes en compétition : l'agrégation des protéines sériques et l'insolubilisation des sels. L'agrégation des protéines est prépondérante lorsque l'extrait sec est inférieur à 250 g.kg⁻¹ ES. Au-dessus de 250 g.kg⁻¹ ES c'est-à-dire lorsque la solubilité du phosphate de calcium est dépassée, l'insolubilisation des sels l'emporte sur l'agrégation des protéines. Les insolubles se déposent à la surface et couvrent les groupements encore réactifs des protéines, ce qui empêche le dépôt des protéines. En parallèle, les pores du réseau protéique se resserrent et limitent l'inclusion du lactose, d'où une diminution de la masse du dépôt avec l'extrait sec croissant. En-dessous de 250 g.kg⁻¹ ES, la solubilité des sels est suffisante, elle n'empêche pas le développement du réseau protéique et l'inclusion du lactose dans ce réseau poreux.

5.2. Encrassement des évaporateurs à flot tombant

Les quelques auteurs qui ont étudié l'encrassement des évaporateurs (Jeurnink and Brinkman, 1994; Morison, 2015) s'accordent sur le fait que les mécanismes mis en jeu dans la formation des dépôts devraient être différents de ceux établis dans les échangeurs. Il en est de même pour la composition des dépôts. Jeurnink and Brinkman (1994) mentionnent par exemple la présence de protéines dans le dépôt d'encrassement issu de la concentration de lait, alors que les protéines ont été préalablement dénaturées dans la section de préchauffage et que la température d'évaporation dans les évaporateurs est inférieure à 70 °C. La concentration croissante du produit dans l'évaporateur modifie ses propriétés et peut favoriser le dépôt de ses constituants à la surface des parois : précipitation du phosphate de calcium et du citrate de calcium en sursaturation, adhésion des particules à la paroi facilitée avec l'augmentation de la viscosité et une moindre stabilité thermique des protéines...

Les principales études sur l'encrassement des évaporateurs sont les suivantes :

- Kessler (1986) a utilisé un évaporateur pilote constitué d'un seul tube de 2 mètres de haut et 40 mm de diamètre lors de la concentration de lactosérum acide et de son perméat d'UF. Les spécificités de l'installation sont le démontage aisé du tube pour la caractérisation du dépôt et la mesure du débit de vapeur primaire pour le calcul du coefficient de transfert global ;
- Morison and Tie (2002) ont utilisé un dispositif expérimental dont la configuration et le fonctionnement sont relativement éloignés d'un évaporateur à flot tombant : surface plane inclinée à 5° pour assurer un mouillage complet, pas de vide, pas d'évaporation, et une température des plaques supérieures à 70 °C. Le produit testé est une solution modèle dont la composition se rapproche d'un perméat de lactosérum (SMUF ; Simulated Milk Ultrafiltrate) à 150 g.kg⁻¹ ES ;
- Jeurnink and Brinkman (1994) ont réalisé une étude sur l'encrassement et le nettoyage d'évaporateurs et d'échangeurs de chaleur industriels lors du traitement de lait entier et de lactosérum doux. Le lait entier a été concentré jusqu'à 480 g.kg⁻¹ ES et le lactosérum en 2 temps : de 57 à 280 g.kg⁻¹ ES puis de 280 à 550 g.kg⁻¹ ES.

On peut également citer les travaux récents de Vavrusova et al. (2017) qui ont travaillé sur des dépôts d'encrassement issus de la concentration de perméat de lactosérum sur des évaporateurs industriels et pour la production de lactose.

5.2.1. Composition des dépôts d'encrassement des évaporateurs à flot tombant

Les dépôts dans les évaporateurs sont un mélange complexe de dépôts minéraux, de dépôts organiques et de dépôts à la cristallisation d'un des composants du produit (lactose pour les produits laitiers) (Decloux and Rémond, 2009a).

La **Table 18** présente la composition des dépôts obtenus lors de la concentration sur un évaporateur industriel de lactosérum à 57 g.kg⁻¹ ES, de lactosérum à 280 g.kg⁻¹ ES et de lait entier.

Table 18 : Composition des dépôts (en grammes) obtenus dans un évaporateur industriel par tonne de produit traité (Journink and Brinkman, 1994)

	Lactosérum 57 g.kg⁻¹ ES	Lactosérum 280 g.kg⁻¹ ES	Lait entier 120 g.kg⁻¹
DCO^(*)	27	806	192
Protéines	12	79	52
Matière grasse	0,6	20	34
Calcium	17	178	9.6
Phosphate	23	32	12,6
Citrate	6	631	n.d
Lactose	3	77	n.d.

(*) DCO : Demande Chimique en Oxygène

Les dépôts issus de la concentration des lactosérums sont principalement minéraux tandis que le dépôt issu de la concentration du lait est plutôt protéique. Par ailleurs, ils contiennent très peu de lactose alors qu'il est leur principal constituant. Le dépôt issu de la concentration des sérums était moins spongieux et avait une structure plus dense que le dépôt issu de la concentration du lait entier.

La quantité de dépôt formé est plus importante lors de la concentration du lactosérum à 280 g.kg⁻¹ ES que lors de la concentration du lactosérum à 57 g.kg⁻¹ ES. Le dépôt issu de la concentration du lactosérum à 280 g.kg⁻¹ ES contient majoritairement du citrate de calcium et peu de phosphate, ce qui se répercute sur la teneur en DCO, le citrate contribuant à la DCO du dépôt. La présence de citrate de calcium tétrahydrate a également été mise en évidence récemment dans des dépôts issus de la concentration de perméat de lactosérum (Vavrusova et al., 2017).

Kessler (1986) fournit des indications sur la composition des dépôts lors de la concentration de lactosérum acide liquide. La formation de dépôt est plus importante lors de la concentration du lactosérum à pH 5,9 que lors de la concentration à pH 4,5. Par ailleurs, la proportion de minéraux (phosphate, calcium, citrate) y est plus élevée au détriment de la teneur en protéines. En effet, le phosphate de calcium est plus soluble à pH bas.

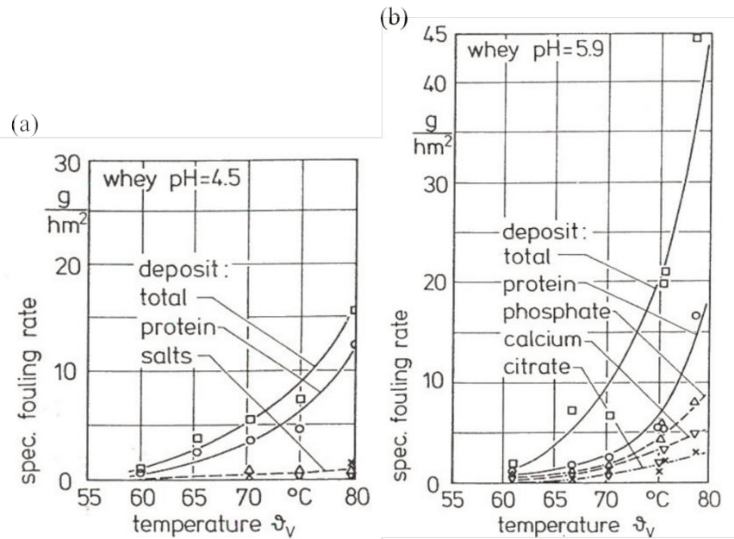


Figure 16 : Vitesse de formation du dépôt en fonction de la température d'évaporation dans le cas de la concentration de sérum liquide à pH 4,5 et de lactosérum liquide à pH 5,9 (Kessler, 1986)

5.2.2. Paramètres qui influencent la formation des dépôts

- Extraits sec des concentrés

La **Figure 17** présente l'évolution de la résistance thermique du dépôt au cours du temps lors de la concentration de lactosérum acide à 60 °C et à différents extraits secs, de 110 à 274 g.kg⁻¹ ES. Après une période d'induction, la vitesse de formation du dépôt augmente linéairement avec le temps. Par ailleurs, la vitesse est d'autant plus élevée que l'extrait sec du concentré est élevée.

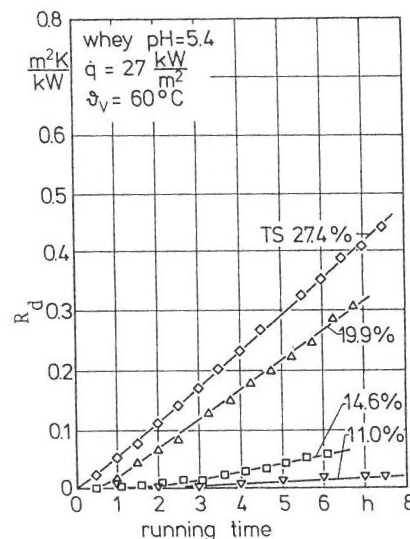


Figure 17 : Evolution de la résistance thermique du dépôt au cours du temps lors de la concentration de lactosérum acide à différents extraits secs (Kessler, 1986)

- Température d'évaporation

Aux faibles extraits secs, une température d'évaporation élevée favorise fortement la vitesse de formation du dépôt (**Figure 16**). Son influence est moins marquée aux extraits secs élevés, tout au moins pour les faibles températures d'évaporation ($< 60\text{ °C}$) (Kessler, 1986). Ses résultats rejoignent les recommandations de Ferguson (1989) qui préconise lors de la concentration du lait, une température maximale de 70 °C aux faibles extraits secs et $58\text{-}60\text{ °C}$ aux extraits secs élevés.

- Flux de chaleur ϕ

Un flux de chaleur ϕ élevé favorise la formation du dépôt (Gray, 1981; Kessler, 1986) comme le montre la **Figure 18**: après 4 heures de concentration de lactosérum concentré à 300 g.kg^{-1} ES à 50 °C , les résistances thermiques du dépôt sont égales à $0,08$, $0,19$ et $0,63\text{ m}^2.\text{K.kW}^{-1}$ pour des flux de chaleurs respectifs de $13,4$, $26,7$ et $38,4\text{ kW.m}^{-2}$. Ces résultats rejoignent les travaux de Morison and Tie (2002) qui ont montré qu'une augmentation de la température du fluide de chauffe, et donc de ΔT et de ϕ , induit une augmentation de la quantité de dépôt formé. La température est plus élevée à la surface de la paroi que dans le flux de produit (Davies et al., 1997), ce qui favorise certaines réactions comme l'insolubilisation des sels à solubilité inverse.

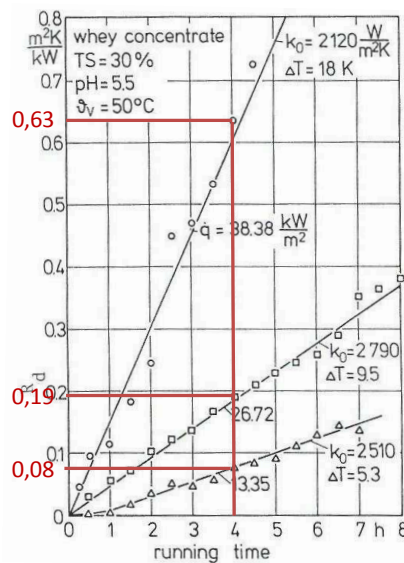


Figure 18 : Impact de la valeur ΔT sur la résistance thermique du dépôt lors de la concentration de lactosérum concentré à 30% ES (adapté de (Kessler, 1986))

- Vitesse des buées de vapeur issues du produit

Une vitesse des buées trop élevée peut conduire à une rupture du film de produit. Ce phénomène est probable dans les 1^{ers} effets de l'évaporateur, là où la viscosité est la plus faible (Jebson and Iyer, 1991).

- Air dissous

Lors d'un traitement thermique, les bulles d'air, issues du produit (air dissous) et qui se forment sur la surface d'échange, peuvent être de potentiels nucléi à la formation du dépôt. En effet, la surface sous la bulle devient sèche, ce qui provoque une augmentation locale de l'écart de température entre la surface et le flux de produit. Lors de la concentration par ESV dans les évaporateurs à flot tombant, des surfaces sèches peuvent également apparaître, et favoriser la formation de dépôt, dans le cas d'un mouillage insuffisant des tubes et/ou d'une ébullition nucléée à la surface de la paroi (Daufin and Labbé, 1998; Jeurink et al., 1996).

- Prétraitement thermique du produit avant évaporation

Le prétraitement thermique des produits accompagné d'un chambrage en amont de la concentration permet de diminuer l'encrassement des évaporateurs lors de la concentration de lactosérums et dérivés (Kessler, 1986; Morison and Tie, 2002).

- Système de distribution du fluide

Une distribution uniforme et continue du produit à l'ensemble des tubes d'évaporation permet de limiter l'encrassement des évaporateurs et d'allonger les durées de production (Bouman et al., 1993; Broome, 2005; Morison, 2015). Morison (2015) donne des recommandations en ce sens (**Table 19**).

Table 19 : Recommandations pour assurer un mouillage uniforme et complet des tubes d'évaporation (Morison, 2015)

Objectif	Recommandations
Mouillage complet des tubes	<p>Détermination du taux de mouillage minimum sur la base des données et corrélations disponibles dans la littérature (Paramalingham, 2000 ; Morison, 2006)</p> <p>Pour avoir un mouillage complet de la surface d'échange en entrée de tube, application d'un taux de mouillage supérieur à celui nécessaire pour avoir un mouillage complet à l'intérieur du tube</p> <p>Division d'un effet en 2 passes ou plus pour augmenter le taux de mouillage des tubes</p> <p>Bord arrondi des tubes d'évaporation pour éviter toute rupture de film</p> <p>Système de distribution de forme simple (Figure 7) pour un nettoyage aisé et idéalement, avec des sorties d'évacuation des buées de vapeur au-dessus des tubes d'évaporation</p>
Distribution uniforme et continue du produit	<p>Adapter le diamètre des trous de distribution en fonction de leur position sur la plaque (diamètre plus petit pour les trous situés en périphérie extérieure de la plaque)</p> <p>Surveillance de la planéité de la plaque de distribution au cours du temps (déformation possible sous l'effet des contraintes thermiques dans l'évaporateur) pour une répartition uniforme du produit sur la plaque</p> <p>Utilisation d'un déflecteur plan au-dessus de la plaque de distribution pour réduire la vitesse du produit entrant</p> <p>Installation d'un filtre en amont de l'évaporateur pour retenir d'éventuelles particules qui peuvent boucher les trous de la plaque de distribution</p>

CHAPITRE 3 : OBJECTIFS ET STRATEGIE

L'étude bibliographique a permis d'appréhender la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la concentration par ESV dans les évaporateurs à flot tombant et d'identifier les différentes variables qui régissent le procédé. Celles-ci sont recensées et classées dans la **Table 20**. Par ailleurs, les interactions procédé-produit ont été formalisés sous forme d'un schéma (**Figure 19**) en suivant une démarche d'intégration des connaissances dont la méthodologie est décrite dans l'annexe 1. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (UMR5295 I2M) et l'équipe PSM (Procédé de Séparation à Membrane) du STLO.

Ce schéma s'applique au procédé de concentration par ESV utilisé en tant qu'étape intermédiaire pour la préparation des poudres de lait et de lactosérum. L'équipement considéré est un évaporateur à flot tombant multiple-effets, sans RMV, ni thermo-compression. Les conditions de fonctionnement sont optimales : distribution uniforme du film de produit sur les parois et pas d'encrassement. Le régime d'ébullition est nucléé et l'influence des buées de vapeur n'est pas prise en compte. Le point de vue considéré ici est celui de l'opérateur et la variable de performance considéré est l'extrait sec du concentré. L'objectif de l'opération de concentration par ESV est alors d'augmenter au maximum l'extrait sec dans les limites d'extraits secs imposées par l'étape de séchage.

Le schéma se lit de gauche à droite, avec les variables d'entrée à gauche et l'objectif principal de l'opération à droite. Par souci de clarté et comme certaines grandeurs sont liées entre elles, les variables mentionnées dans la **Table 20** ne figurent pas toutes sur le schéma. C'est le cas par exemple de l'angle de contact liquide/paroi qui est utilisé pour la détermination du taux de mouillage minimum ou encore du nombre de Reynolds qui permet de caractériser l'écoulement du film.

Sur la **Figure 19**, on peut noter que la maîtrise de l'opération de concentration par ESV repose notamment sur le contrôle de l'épaisseur du film de produit (encadré rouge en pointillés). Cette grandeur est le résultat de deux phénomènes, aux effets antagonistes, qui se produisent sous l'effet de la concentration: la viscosité croissante du produit tend à augmenter l'épaisseur du film tandis que la diminution du taux de mouillage du tube due à l'élimination de l'eau par évaporation tend à le réduire. Il est important de noter que d'autres variables, non prises en compte sur la **Figure 19**, peuvent également modifier l'épaisseur du film, notamment les buées de vapeur s'écoulant à co-courant et les bulles de vapeur issues de l'évaporation.

Table 20 : Classement des variables du procédé de concentration par ESV

Type de variable	Variables du procédé de concentration par ESV
Variables de configuration de l'évaporateur	<ul style="list-style-type: none"> - Caractéristiques géométriques des tubes (hauteur, diamètre, nature du matériau et épaisseur des parois) - Conception du système de distribution des tubes - Nombre d'effets
Variables opératoires	<ul style="list-style-type: none"> - Débit d'alimentation du produit - Pression de vapeur primaire - Débit et température de l'eau de refroidissement au condenseur - Température d'entrée du produit - Qualité (taux de gaz incondensables) et état (saturée/surchauffée) de la vapeur
Variables d'état du produit	<ul style="list-style-type: none"> - Composition physico-chimique et microbiologique du produit : <ul style="list-style-type: none"> - Extrait sec - Viscosité - Elévation ébullioscopique - Masse volumique - Capacité calorifique - Tension superficielle - Angle de contact liquide/paroi
Variables de contrôle	<ul style="list-style-type: none"> - Variables relatives au transfert de chaleur : <ul style="list-style-type: none"> - Flux de chaleur entre la vapeur et le produit - Pression absolue côté produit (\leftrightarrow température d'évaporation) - Pression absolue côté vapeur - Coefficients de transfert de chaleur - Différence de température vapeur / produit - Pertes de charge côté produit - Pertes de charge côté vapeur - Régime d'ébullition du produit (nucléé ou non) - Capacité évaporatoire - Variables relatives à l'écoulement du produit : <ul style="list-style-type: none"> - Taux de mouillage - Débit du produit dans l'évaporateur - Épaisseur du film de produit - Régime d'écoulement du film de produit (nombre de Reynolds) - Vitesse des buées de vapeur
Variables de performance	<ul style="list-style-type: none"> - Extrait sec du concentré - Consommation spécifique de vapeur - Consommation d'eau au niveau du condenseur - Durée d'une production à qualité de produit constante

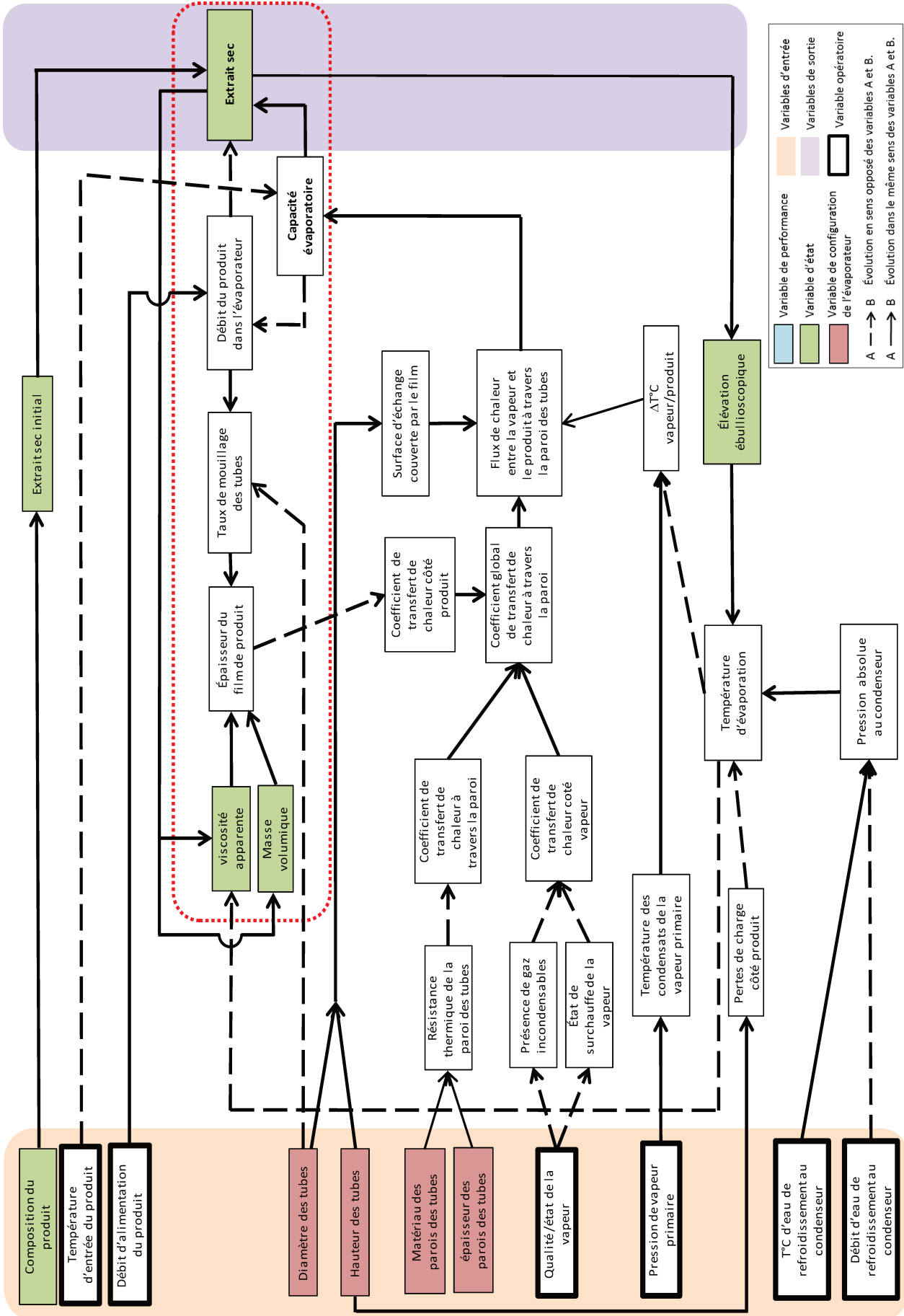


Figure 19 : Schéma de synthèse reliant les variables d'entrée à la variable de sortie d'un évaporateur à flot tombant dans le cas où l'objectif est d'augmenter l'extrait sec du concentré dans les limites d'extrait secs imposées par l'étape de séchage. Les hypothèses sont la distribution uniforme du film sur les parois, une ébullition en régime nucléé, pas d'encrassement et pas d'influence de la vitesse de la vitesse des buées.

A l'issue de l'étude bibliographique, deux facteurs limitants en lien avec le film de produit, ont été identifiés : d'une part, l'encrassement des surfaces d'échange et d'autre part, la viscosité en sortie de l'évaporateur. Nous avons choisi d'étudier le procédé de concentration à partir de ces deux facteurs limitants.

L'encrassement est la conséquence d'une viscosité élevée du produit et/ou d'un taux de mouillage des tubes insuffisant mais aussi d'une « instabilité » des constituants du produit (insolubilisation des minéraux, déstabilisation et association des protéines...) sous l'effet combiné de la concentration et de la température. Il constitue une réelle problématique industrielle et scientifique car il affecte les performances techniques, économiques et environnementales des évaporateurs et peut également altérer la qualité du concentré. De plus, contrairement aux échangeurs de chaleur, les mécanismes impliqués sont méconnus, peu étudiés et de complexité accrue par l'effet de concentration. L'objectif de ce travail est d'acquérir des connaissances sur la composition des dépôts d'encrassement qui se forment sur la surface interne des évaporateurs à flot tombant lors de la concentration des produits laitiers. L'enjeu à long terme est d'une part, d'améliorer les performances des évaporateurs en limitant le phénomène d'encrassement et d'autre part, d'adapter les procédures de nettoyage en fonction du dépôt présent.

Par ailleurs, la viscosité détermine l'extrait sec maximal en sortie de l'évaporateur et conditionne de ce fait le coût énergétique global du schéma de fabrication des poudres. L'objectif de ce travail est de tester la faisabilité de deux procédés pour concentrer des produits laitiers à des extraits secs supérieurs aux extraits secs maximaux atteints en sortie des évaporateurs à flot tombant. L'enjeu est le développement de procédés alternatifs à la concentration par ESV dans les évaporateurs à flot tombant.

Les questions de recherche et les stratégies scientifiques (**Figure 20**) mises en place ont été les suivantes:

En quoi la composition physico-chimique du produit contribue à l'encrassement des évaporateurs à flot tombant ?

Cette question a amené à la mise au point d'une méthodologie d'étude de l'encrassement sur un évaporateur pilote, installé sur la plateforme Lait de l'UMR STLO, puis à son application à la concentration de phases solubles du lait : microfiltrat de lait (MF), perméat de lait (UF), lactosérums acides.

Un système de récupération des dépôts a été développé afin de récupérer le dépôt d'encrassement formé dans l'évaporateur pilote puis de le caractériser. Il a été conçu avec l'aide de Bernard Rémond

(GEA-PE) et Laurent Fromont (STLO, Rennes) puis réalisé par la société BTCl (35-Goven). Par ailleurs, les analyses de spectroscopie d'infra-rouge et de diffraction des rayons X ont été réalisées en collaboration avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes (UMR6502 IMN).

En quoi de nouvelles technologies permettent de dépasser l'extrait sec maximal des évaporateurs à flot tombant afin de réduire les coûts énergétiques de fabrication de poudres laitières, au moins à qualité constante, et/ou développer de nouveaux produits ?

Deux procédés de concentration ont été testés à l'échelle pilote. La qualité des concentrés et des poudres finales d'une part, et le coût énergétique du schéma global de déshydratation (concentration et séchage) d'autre part, ont été évalués.

Les équipements testés sont l'évaporateur Centritherm (Flavourtech, Griffith, Australie) et le turbo-concentrateur (Vomm, Rozzano, Italie) et les essais ont été réalisés en collaboration avec les entreprises qui les commercialisent. Ces équipements sont tous deux des évaporateurs rotatifs à couche mince mais de conception différente. Ils sont déjà utilisés pour des applications autres que la concentration du lait et de ses dérivés.

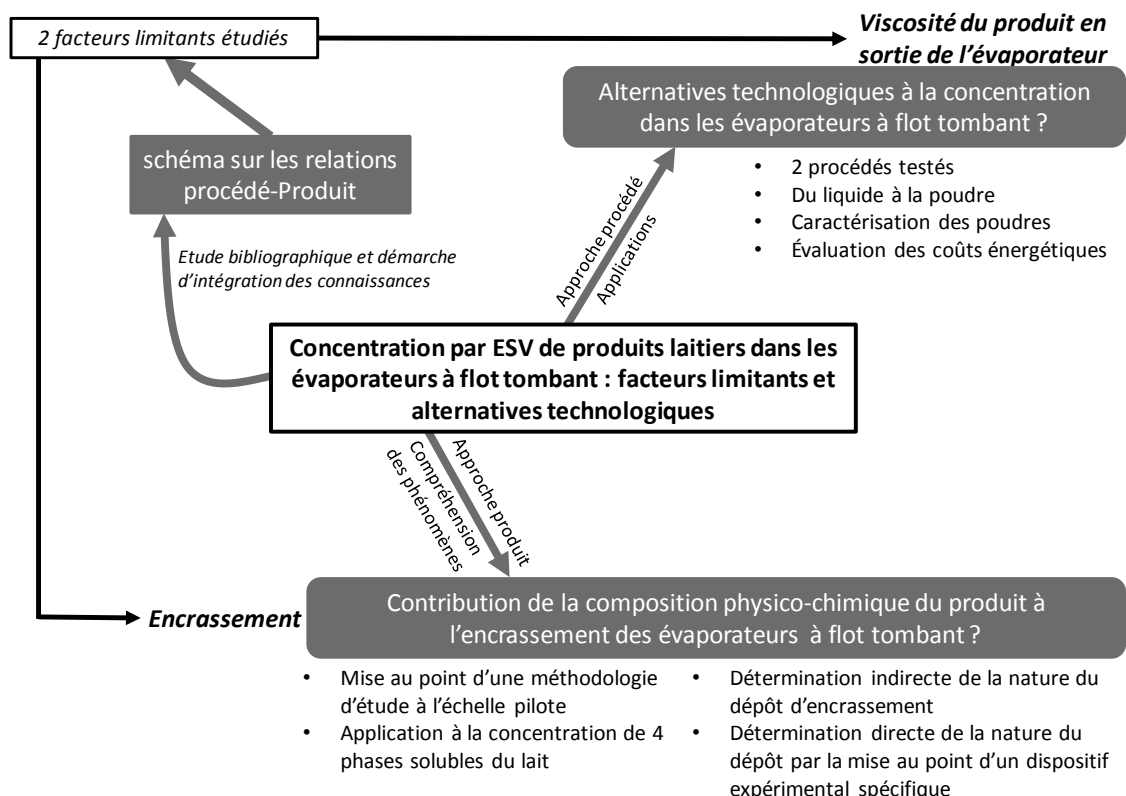


Figure 20 : Questions scientifiques et stratégie expérimentale mise en place

PARTIE II : MATERIELS ET METHODES

L'objectif de cette partie est de présenter les équipements et les méthodes analytiques utilisés pour les études expérimentales :

- évaporateur pilote à flot tombant installé sur la plateforme Lait de l'UMR STLO ;
- techniques analytiques de caractérisation des concentrés et exploitation des données ;
- techniques analytiques de caractérisation des poudres ;

Les procédés de concentration alternatifs et les techniques de caractérisation des dépôts sont quant à eux décrits dans les chapitres spécifiques.

1. Évaporateur pilote à flot tombant

1.1. Description de l'équipement

L'équipement utilisé pour les essais de concentration est un évaporateur pilote à flot tombant simple effet (GEA Process Engineering, Saint-Quentin-en-Yvelines, France) (**Figure 21**).

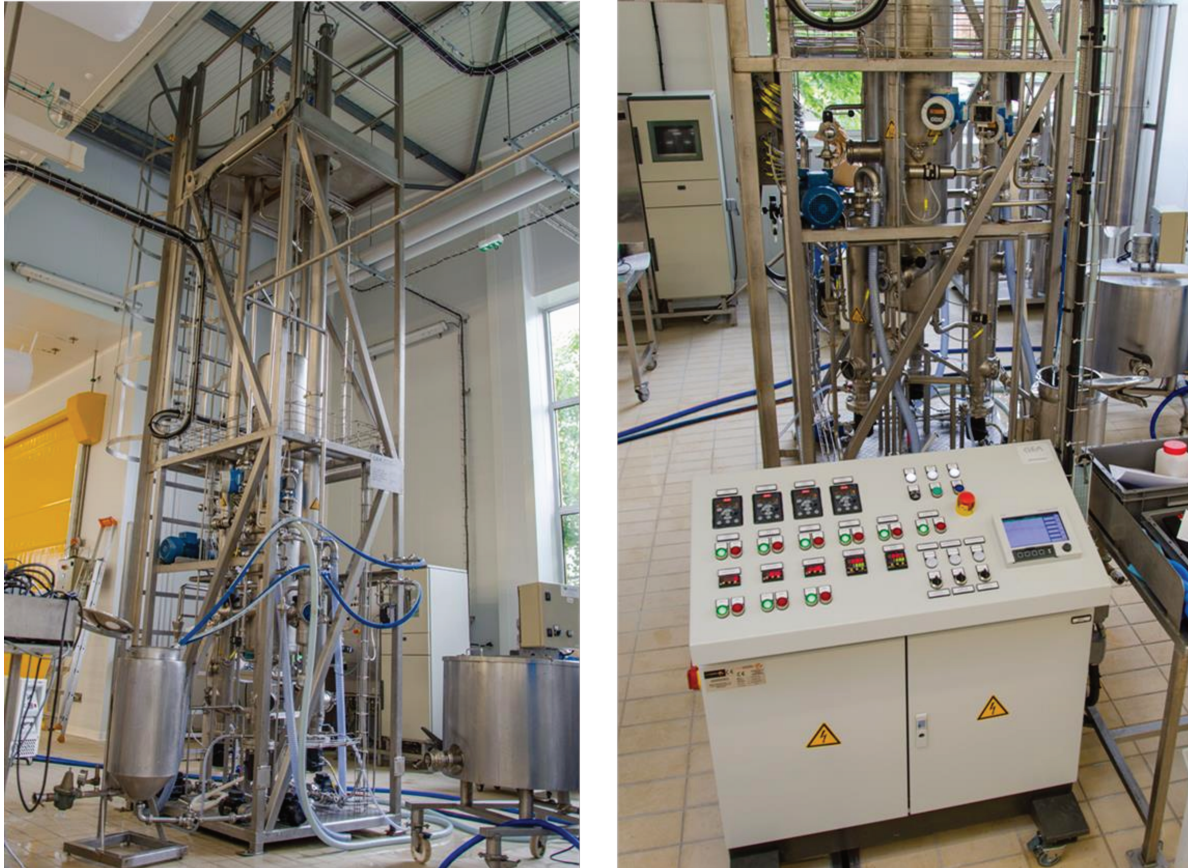


Figure 21 : Vue générale de l'évaporateur pilote et du pupitre de commande

L'évaporateur est composé de 3 faisceaux d'évaporation en série (F1, F2, F3), connectés au même séparateur auquel un condenseur indirect y est intégré (**Figure 22**).

Les tubes d'évaporation mesurent 4 mètres de haut et ont un diamètre interne de 36 mm (1^{er} tube) ou 23 mm (2^{ème} et 3^{ème} tube). L'épaisseur de la paroi des tubes est égale à 1 mm. Les faisceaux disposent d'un hublot en façade, à environ 1 mètre du sol, qui permet d'inspecter l'état des parois internes des faisceaux.

Chaque faisceau dispose de sa propre chaudière pour la production de vapeur vive. Elles sont alimentées en eau adoucie et fonctionnent en circuit fermé. Un appoint en eau est réalisé, en automatique ou en manuel, quand le niveau d'eau dans les chaudières est trop bas. Les puissances des chaudières sont modulables, entre 0 et 8,4 kW. Le pilote fonctionne à flux de chaleur constant.

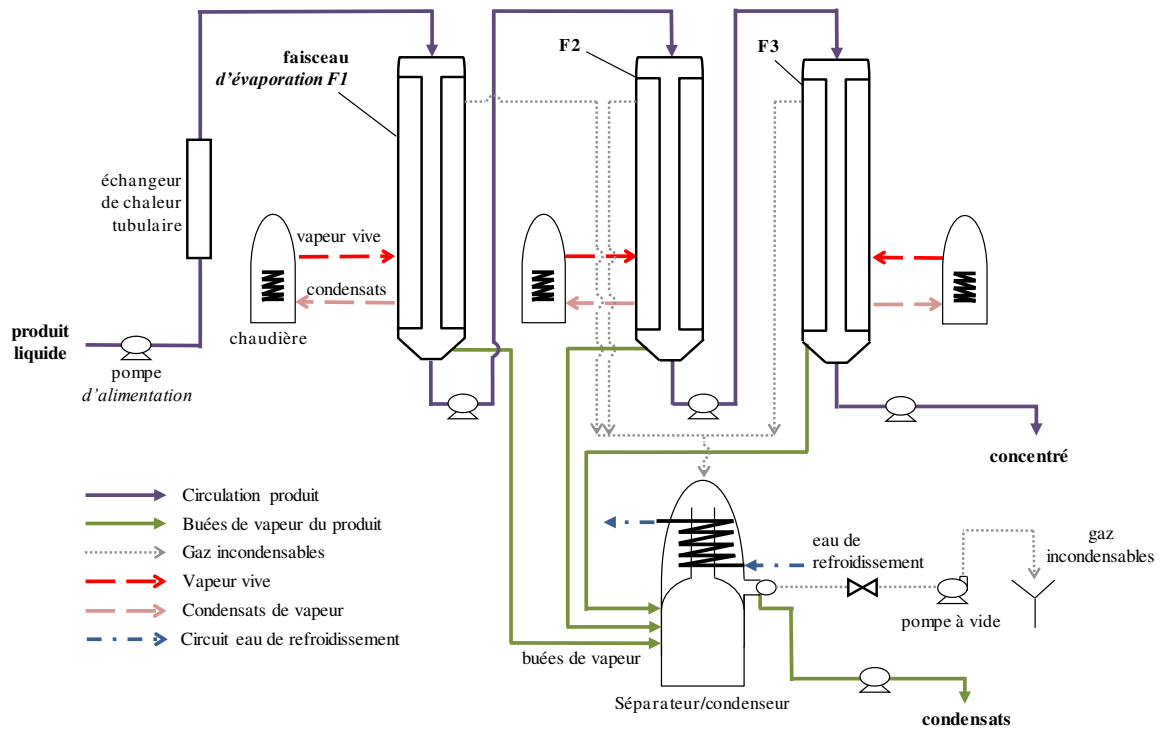


Figure 22 : Schéma de principe de l'évaporateur pilote simple effet

La pompe à vide permet de faire le vide dans l'ensemble du pilote lors de la phase de démarrage et d'évacuer les gaz incondensables (oxygène, azote, CO_2 ...) extraits de la partie supérieure du faisceau d'évaporation, côté chauffé. C'est la condensation des buées de vapeur, par contact indirect avec l'eau du réseau dans le condenseur, qui maintient le vide dans l'installation en cours d'essai. La température d'évaporation, associée à la valeur du vide, est fixée par le débit ($300\text{-}800 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) et la température ($< 20 \text{ }^\circ\text{C}$) de l'eau de refroidissement dans le condenseur. Les condensats sont extraits par la pompe condensats.

Le produit est alimenté par une pompe d'alimentation ($50\text{-}100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$). Il traverse un échangeur de chaleur tubulaire composé de 9 canaux de 830 mm de long et 11,6 mm de diamètre. L'échangeur est connecté à un thermostat (Vulcanic, Neuilly-sur-Marne, France) qui permet la circulation d'eau thermostatée à contre-courant dans la double enveloppe de l'échangeur et le réchauffage du produit à la température d'évaporation en amont de l'évaporateur. Le produit est distribué en tête de chaque tube d'évaporation via un disperseur de forme concave (**Figure 23**). Puis, il s'écoule sous forme d'un film mince sur toute la hauteur du tube et est repris en bas de chaque faisceau par une pompe pour être amené en tête du faisceau suivant.

Une vanne 3 voies permet le raccordement d'une cuve sur roulettes de 150 L de produit à l'évaporateur et le passage en continu de l'eau sur le produit.

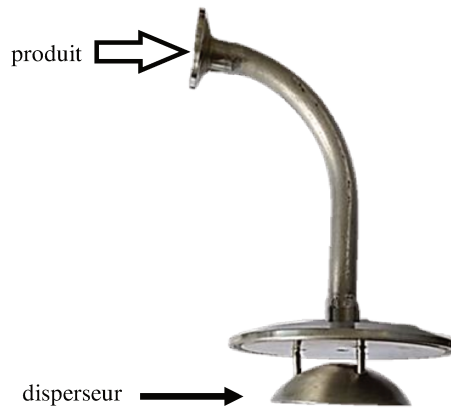


Figure 23 : Disperseur de produit installé en tête des faisceaux d'évaporation

Les bilan-matières, bilan énergétique et distribution des temps de séjour de ce pilote ont été étudiés lors de la concentration de lait écrémé (Silveira et al., 2015, 2013). Ainsi, la capacité évaporatoire de l'évaporateur est de 27 kg.h^{-1} d'eau évaporée à un débit d'alimentation en produit de 70 kg.h^{-1} et une puissance de chauffe de $25,2 \text{ kW}$. L'écoulement y est majoritairement transitoire. La température d'évaporation usuelle pour les essais expérimentaux est $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui correspond à un vide de 80 kPa . Le débit d'alimentation en produit est fixé à 70 kg.h^{-1} .

Le débit d'alimentation du produit, la température d'évaporation dans l'installation et la puissance de chauffe de chacune des chaudières sont les 5 variables opératoires qui peuvent être modifiées par l'opérateur pour tester différentes conditions de fonctionnement.

1.2. Modes de conduite de l'évaporateur pilote

Deux modes de conduite sont possibles :

- Concentration par *passage successifs dans l'évaporateur*. Il s'agit d'un mode de concentration incrémental. Le produit initial à $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ est placé dans une cuve de 150 L qui alimente l'évaporateur. Une 2nde cuve collecte le concentré en sortie de l'évaporateur et le refroidit à $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque l'intégralité du produit initial a été traitée, la cuve de concentré est placée en entrée de l'évaporateur et devient la cuve d'alimentation. Ainsi, un lactosérum est concentré de 60 à 560 g.kg^{-1} ES en 4 passages successifs dans l'évaporateur.
- Concentration en batch. Le produit est concentré progressivement en continu. Une seule cuve est utilisée : le concentré en sortie de l'évaporateur est collecté dans la cuve d'alimentation.

L'intérêt du mode de concentration par passage successifs par rapport au mode de concentration en batch est qu'il permet une meilleure maîtrise du process et aussi la préparation de concentrés à des extraits secs ciblés. Le débit d'alimentation étant fixé à 70 kg.h^{-1} , l'extrait sec attendu en sortie de l'évaporateur est atteint en modulant la puissance de chauffe des chaudières.

1.3. Enregistrement des paramètres de fonctionnement

L'évaporateur pilote est équipé de nombreux capteurs qui permettent de suivre l'évolution des paramètres opératoires au cours de la concentration :

- température du produit en sortie de l'échangeur (T_p) et dans chaque faisceau d'évaporation (T_{pd1} , T_{pd2} , T_{pd3}) ;
- débits de produit en entrée de l'évaporateur (Q_A) et en bas de chacun des faisceaux (Q_1 , Q_2 , Q_3) ;
- conductivité du produit en bas de chacun des faisceaux (σ_1 , σ_2 , σ_3)
- pour chaque chaudière, températures de la vapeur vive (T_{Vp1} , T_{Vp2} , T_{Vp3}) et des condensats de vapeur (T_{Cd1} , T_{Cd2} , T_{Cd3}) ;
- débit (Q_E) et températures d'entrée et de sortie (resp. T_{Ee} et T_{Es}) de l'eau de refroidissement au niveau du condenseur;
- débit d'extraction des condensats des buées de vapeur (Q_{Cp}) ;
- pression dans le condenseur (P_{VIDE}).

Toutes ces données sont enregistrées sur deux systèmes d'acquisition (Endress Hauser, Huningue, France) accessibles sur le pupitre de commande. A partir de ces enregistrements, il est possible de calculer la capacité évaporatoire de chacun des faisceaux, le coefficient de transfert global et de suivre l'encrassement du pilote.

Comme l'évaporateur fonctionne à flux de chaleur constant, une baisse du coefficient de transfert de chaleur sera compensée par une augmentation de l'écart de température entre la vapeur vive et le produit. Cette baisse peut être due à une plus forte résistance thermique du produit, directement liée à sa concentration croissante (diminution de la conductivité thermique et de la capacité calorifique du concentré, augmentation de la viscosité), et/ou une résistance thermique générée par la formation d'un dépôt d'encrassement sur la paroi interne de l'évaporateur.

Dans le cas du mode de conduite par passages successifs dans l'évaporateur, comme le produit entre à extrait sec constant, une augmentation du ΔT au cours d'un passage est dû principalement à l'encrassement.

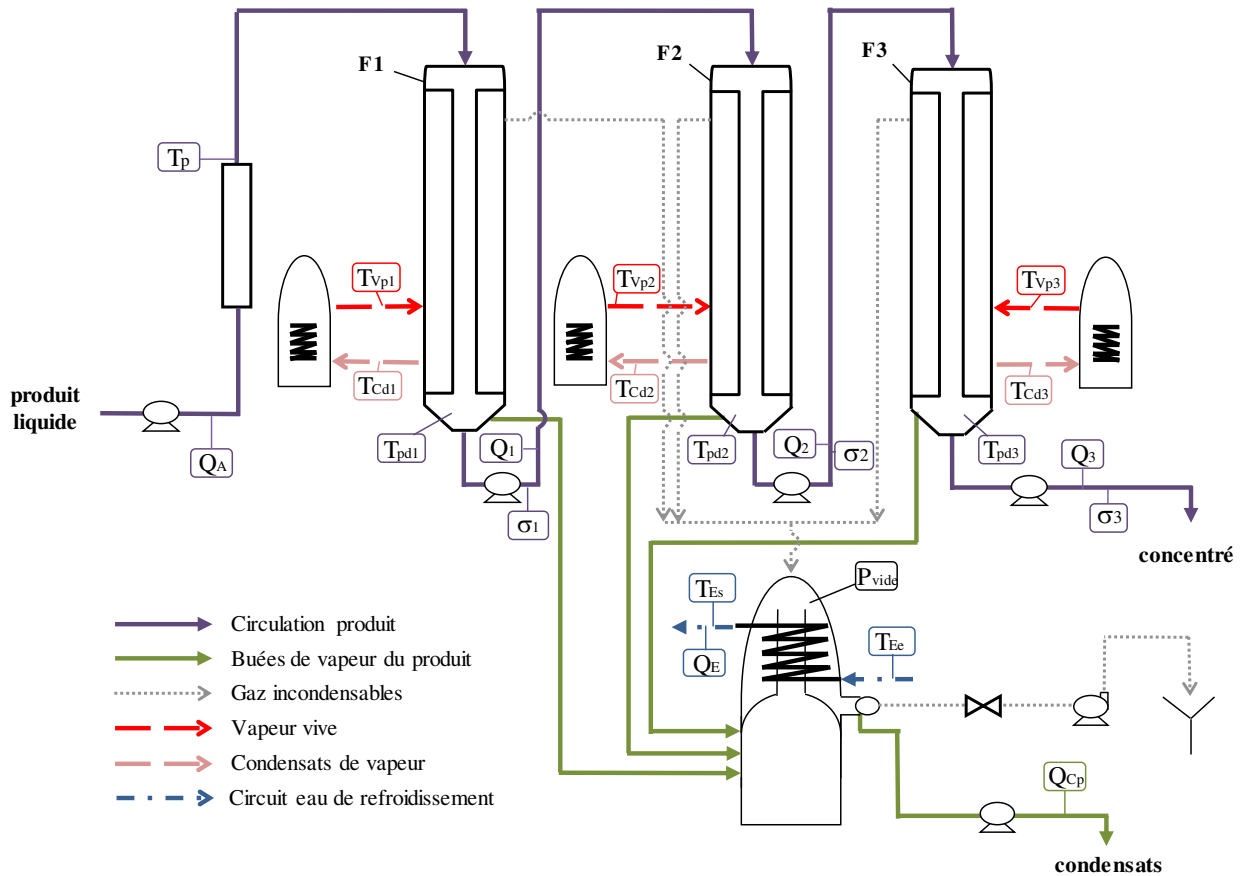


Figure 24 : Position des capteurs installés sur l'évaporateur pilote

1.4. Nettoyage du pilote

Après chaque essai, le pilote est rincé à l'eau puis nettoyé suivant la procédure standard suivante : 1) nettoyage acide pendant 15 minutes avec une solution d'acide nitrique à 0,5 % w/w à 65 °C et 78 L/h ; 2) rinçage à l'eau ; 3) nettoyage basique pendant 20 minutes avec une solution de lessive de soude à 0,8 % w/w, à 70 °C et 78 L.h⁻¹ ; 4) rinçage à l'eau.

Pour une meilleure efficacité du nettoyage, l'ordre des séquences peut être alterné suivant le produit traité : soude-acide sur du lait et acide-soude sur du lactosérum.

2. Matières premières

Les matières premières utilisées sont des produits frais provenant de sites industriels locaux. Ce choix se justifie par les volumes mis en œuvre (de 140 L pour les essais sur l'évaporateur pilote à 1000 L pour ceux réalisés sur l'installation semi-industrielle Bionov) et par le fait de travailler avec des produits qui n'ont pas subi d'étape de concentration, contrairement aux solutions reconstituées à partir de poudre.

Les produits utilisés pour les essais de concentration par ESV sur l'évaporateur pilote (Partie III) sont toutes des phases solubles du lait (MF et UF de lait, lactosérums acides) afin de nous affranchir des caséines et de leur impact sur la concentration. L'évaporateur Centritherm (Chapitre 7) a été testé sur du lait écrémé et un concentré de protéines solubles (WPC80) préconcentré, et le turbo-concentrateur (Chapitre 8), sur du perméat préconcentré issu de la fabrication de mozzarella.

3. Caractérisation des matières premières et des concentrés

Les principales analyses effectuées sur les matières premières et les concentrés sont présentées sur la **Figure 25**. Mises à part pour le pH, les teneurs en ions solubles, la viscosité et la masse volumique, les analyses sur les concentrés sont effectuées sur des échantillons préalablement dilués à l'extrait sec initial du produit avec de l'eau Milli-Q.

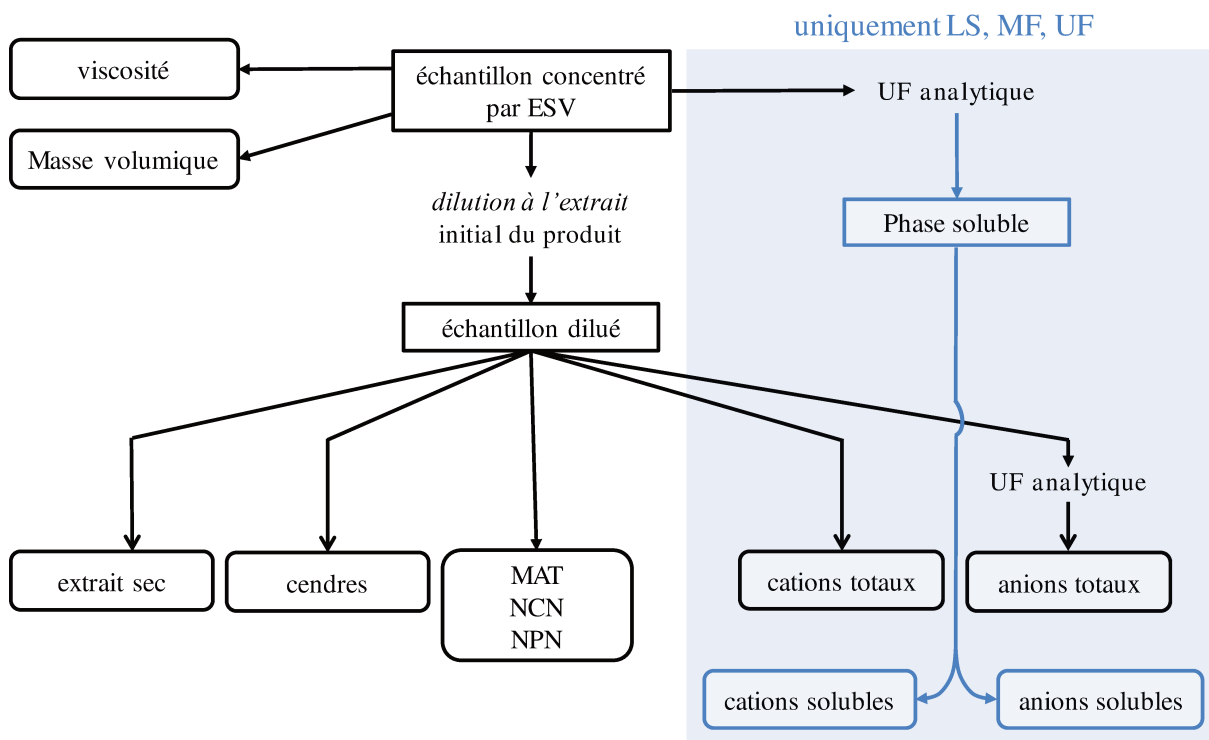


Figure 25 : Analyses effectuées sur les concentrés

3.1.pH

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre HI 9025 (Hanna Instruments, Roumanie) étalonné à 20-25 °C avec des solutions tampons (pH 4,0 et pH 7,0)

3.2. Extrait sec

L'extrait sec des produits (ES ; g.kg^{-1}) est déterminé en mesurant la perte de masse d'un échantillon de 5 g par dessiccation à l'étuve ($102\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant 7 heures (ISO-IDF, 1987). L'analyse est réalisée en double. L'erreur expérimentale est de $\pm 0,5\%$.

3.3. Teneurs en azote

La teneur en azote total des produits est mesurée selon la méthode Kjeldhal (ISO-IDF, 1993) à l'aide de l'équipement Kjeldahl Sampler K-377-K-375 (BÜCHI, Rungis, France). La teneur en azote total est convertie en matière azotée totale équivalent protéines (MAT, g.kg^{-1}) à l'aide d'un facteur de conversion de 6,38. La mesure est effectuée en double.

La teneur en azote non caséinique (NCN ; g.kg^{-1}) est déterminée par dosage de la teneur en azote total du surnageant issu de la précipitation du produit à pH 4,6 par ajout d'acide acétique 10 % (v/v) et d'acétate de sodium (1 M). Le facteur de conversion azote/protéines est de 6,38.

La teneur en azote non protéique (NPN ; g.kg^{-1}) est déterminée par dosage de la teneur en azote total dans le surnageant issu de la précipitation des protéines avec de l'acide trichloroacétique à 12 %. Le facteur de conversion azote/protéines est de 6,38.

Les erreurs expérimentales sont de $\pm 1\%$ pour la MAT et $\pm 2\%$ pour le NCN et le NPN.

3.4. Teneur en cendres

La teneur en cendres (g.kg^{-1}) des produits est déterminée en mesurant la perte de masse d'un échantillon de 10 g après incinération de la matière sèche à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 heures (ISO-IDF, 1964). L'analyse est effectuée en double. L'erreur expérimentale est de $\pm 0,5\%$.

3.5. Teneurs en ions totaux et solubles

3.5.1. Cations

Les cations (calcium, magnésium, sodium et potassium) sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique avec un spectromètre Varian SpectrAA 220 FS (Varian SA, Les Ulis, France) (Gaucheron et al., 1996). Les concentrations totales en cations sont mesurées dans les échantillons dilués à l'extrait initial du produit et les concentrations en cations solubles dans les ultrafiltrats des concentrés.

Les ultrafiltrats des concentrés (lactosérum) sont obtenus par centrifugation à 1800 g pendant 1h30 à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans des tubes Vivaspin 20 équipés d'une membrane ayant un seuil de coupure de 10 kg.mol^{-1} (Vivascience, Palaiseau, France). Cette opération appliquée aux concentrés de

lactosérum permet de retenir les protéines sériques, les éventuelles caséines non sédimentables et les précipités minéraux. Elle est réalisée le même jour que l'essai de concentration.

Les gammes d'étalonnage des différents cations sont 0-0,7 mg.L⁻¹ pour le magnésium et 0-7 mg.L⁻¹ pour le calcium, le sodium et le potassium. La mesure est effectuée en double. L'erreur expérimentale est de $\pm 2 \%$.

3.5.2. Anions

Les anions (phosphate inorganique, citrate, chlorure, lactate) sont dosés par chromatographie ionique avec un système Dionex DX 500 (Dionex, Voisins Le Bretonneux, France) (Gaucheron et al., 1996). Afin de préserver la colonne, les concentrations totales en anions sont mesurées dans les ultrafiltrats des échantillons dilués à l'extrait initial du produit. Ces ultrafiltrats sont obtenus de la même manière que ceux préparés pour l'analyse des ions solubles, avec toutefois un temps de centrifugation plus court (30 minutes). Les concentrations en anions solubles sont mesurées dans les ultrafiltrats des concentrés.

La viscosité croissante des concentrés couplée à la précipitation des composés affecte l'efficacité de l'ultrafiltration analytique des concentrés. De très faibles volumes d'ultrafiltrat (environ 2-3 mg) sont obtenus pour les produits les plus concentrés et les teneurs en ions étant très élevées, la dilution des échantillons doit être d'autant plus importantes pour respecter les gammes d'étalonnage des équipements. De ce fait, les erreurs expérimentales des analyses sont plus grandes pour les échantillons les plus concentrés. Par ailleurs, la présence d'un précipité dans les concentrés aboutit à la formation d'un dépôt à la surface de la membrane analytique, ce qui génère un volume d'exclusion au-dessus de la membrane et une surestimation des concentrations ioniques dans l'ultrafiltrat. Il est donc usuel d'appliquer un facteur correctif aux concentrations ioniques dans l'ultrafiltrat pour prendre en compte ce volume d'exclusion (Pierre & Brulé, 1981; Walstra & Jenness, 1984). Dans le lait, les micelles de caséine et la matière grasse contribuent au volume d'exclusion et un facteur de 0,96 est appliqué aux concentrations ioniques (Gaucheron, 2005). Dans notre cas, le facteur correctif est spécifique à chaque concentré puisque le volume d'exclusion dépend de la quantité de précipité formé dans les concentrés. Il est donc calculé à partir du rapport entre la concentration totale et la concentration soluble des ions potassium et sodium car ces deux ions restent généralement sous forme soluble et ne contribuent pas à la formation de précipités minéraux dans les équipements laitiers.

Les gammes d'étalonnage des différents anions sont 0-40 mg.L⁻¹ pour le phosphate et 0-20 mg.L⁻¹ pour le citrate, le chlorure et le lactate. La mesure est effectuée en double. L'erreur expérimentale est de $\pm 5 \%$.

3.5.3. Comparaison des données expérimentales avec les données théoriques

Afin de mettre en évidence les effets de la concentration sur le produit, notamment les précipitations minérales et protéiques, les concentrations expérimentales sont comparées aux concentrations théoriques. La concentration théorique d'un constituant dans un concentré est obtenue en multipliant sa concentration initiale dans le produit par le facteur de concentration (FC ; $FC = \frac{ES_{concentré} (g.kg^{-1})}{ES_{produit initial} (g.kg^{-1})}$). Une concentration expérimentale inférieure à une concentration théorique indique une perte de matière dans l'évaporateur. Il est également possible de déduire la part d'ions insolubles dans le produit à partir des analyses effectuées sur la phase soluble. Elle équivaut à la différence entre la concentration totale expérimentale et la concentration en ions solubles (**Figure 26**).

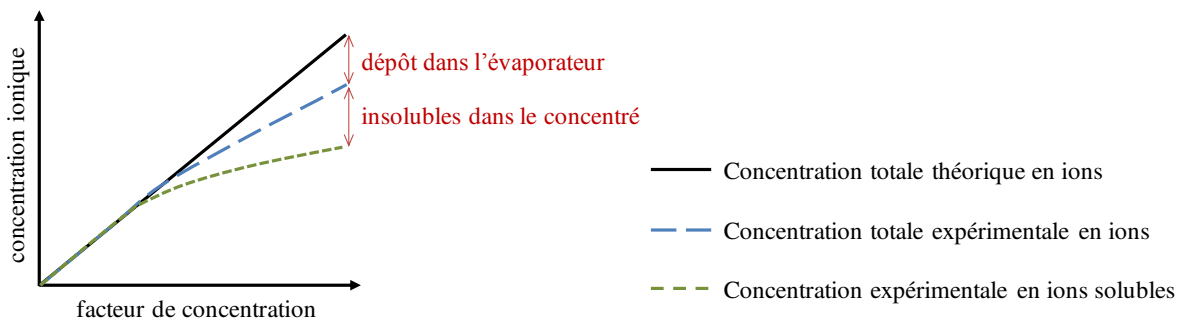


Figure 26 : Suivi de la concentration en ions d'un produit en fonction du facteur de concentration

Le logiciel Milk Salt GLM (Mekmene et al., 2009a, 2010) est également utilisé pour mettre en évidence des précipitations minérales. Le logiciel s'appuie sur les constantes d'affinités entre les anions et les cations en fonction du pH et la solubilité maximale du phosphate de calcium fixée à 0,6 mM. Il permet de déterminer la répartition des ions dans le produit à l'équilibre à partir de données entrées par l'utilisateur (pH, concentrations expérimentales en anions et cations totaux). Il est à noter toutefois que les résultats donnés ne sont qu'indicatifs car les calculs sont réalisés pour un système à l'équilibre et certains paramètres comme les interactions protéines sériques-minéraux ou la solubilité maximale du citrate de calcium ne sont pas pris en compte.

3.6. Viscosité

Les mesures rhéologiques sont déterminées à la température d'évaporation à l'aide du rhéomètre DHR (TA Instrument France, Guyancourt, France) équipé d'une géométrie à cylindres coaxiaux. Les courbes d'écoulement sont établies par des mesures de contraintes à des vitesses de cisaillement comprises entre 10 et 1000 s⁻¹.

3.7. Masse volumique

La masse volumique du produit initial et des concentrés a été déterminée à la température d'évaporation (60 °C) à l'aide d'un densimètre à oscillation Anton Paar DMA48 (Anton Paar, Graz, Autriche)

3.8. Analyses spécifiques

3.8.1. Teneurs en α -lc et β -lg dans les concentrés de lait et de WPC80 (Chapitre 7)

Les teneurs en α -lc et β -lg sont déterminées par chromatographie liquide en phase inverse (RP-HPLC) à partir des filtrats NCN des échantillons. La méthode est adaptée de Resmini et al. (1989) et effectuée sur une colonne PLRP-S (résine polystyrène-divinylbenzène, 300 Å, 8 μ m, 150 \times 2,1 mm, Agilent Technologies, Varian, Les Ulis, France).

3.8.2. Distribution de taille de particules et potentiel zéta dans les concentrés finaux de MF et d'UF de lait (Chapitre 4)

Les échantillons sont préalablement dilués dans le MF ou l'UF initial pour éviter toute modification de l'environnement minéral. Le granulomètre à diffraction laser Mastersizer 2000, configuré en voie liquide, (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) est utilisé pour déterminer la distribution de taille des particules. Les indices de réfraction pour les particules de phosphate de calcium et la phase aqueuse sont respectivement 1,629 et 1,333 (Malvern Instruments, 1997). L'échantillon est ajouté dans la cellule de mesure contenant le MF ou l'UF initial (sous agitation à une vitesse de 1500 tr.min⁻¹) jusqu'à ce que l'obscurité de 7-8 % soit atteinte. Un résultat est la moyenne de 3 mesures consécutives effectuées sur 2 échantillons différents. L'erreur expérimentale est de \pm 5 nm. Le zétasizer Nano Series (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) est utilisé pour déterminer le potentiel zéta des particules à 20 °C. La tension appliquée est de 50 mV. Les valeurs de potentiel zéta sont déduites de la mobilité électrophorétique comme décrit par (Bouzig et al., 2008). Un résultat est la moyenne de 3 mesures consécutives effectuées sur 2 échantillons différents. L'erreur expérimentale est de \pm 1 mV.

4. Caractérisation des poudres

4.1. Activité de l'eau a_w

L'activité de l'eau de la poudre est déterminée avec un a_w -mètre Novasina (Novasina, Suisse) à 25 °C \pm 0,1 °C. L'analyse est effectuée en triple.

4.2. Extrait sec et extrait sec total

L'extrait sec des poudres (ES ; g.kg⁻¹) est déterminé en mesurant la perte de masse d'un échantillon de 1,5 g après dessiccation à l'étuve (102 °C) pendant 5 heures. L'extrait sec total (EST ; g.kg⁻¹) est déterminé en mesurant la perte de masse d'un échantillon de 1,5 g après dessiccation à l'étuve (102 °C) pendant 7 heures et sous vide (Schuck et al., 2012). L'analyse est effectuée en double.

4.3. Teneur en azote

Les teneurs en azote des poudres sont mesurées de la même manière que pour les concentrés, suivant la méthode Kjeldhal.

Le WPNi (Whey Protein Nitrogen index) ou indice d'azote protéique de lactosérum non dénaturé est une mesure du traitement thermique du lait appliqué pendant son traitement pour la fabrication de lait écrémé en poudre. Il est égal à la différence entre le NCN et le NPN et est exprimé en g d'azote par kg de poudre. Un indice supérieur à 8,0 g d'azote.kg⁻¹ de poudre indique que la poudre a subi un très faible traitement thermique alors qu'un indice inférieur à 1,5 est associé à un fort traitement thermique.

4.4. Teneur en cendres

La teneur en cendres (g.kg⁻¹) des poudres est déterminée en mesurant la perte de masse d'un échantillon de 2 g par incinération de la matière sèche à 550 °C pendant 5 heures (ISO-IDF, 1964). L'analyse est effectuée en double.

4.5. Granulométrie

Les tailles des particules des poudres sont déterminées à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser configuré en voie sèche (Mastersizer S, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). Il permet des mesures de taille comprises entre 0,5 et 880 µm. Les poudres sont préalablement mélangées à un agent fluidifiant (sucre), qui permet d'éviter la formation d'agglomérats, et sont dispersés dans l'échantillonneur. L'indice de réfraction des particules sèches est égal à 1,45. Le diamètre médian d(0,5) et le span sont choisis pour décrire la distribution de taille de particules. Le span norme la largeur de la distribution par rapport à la valeur médiane et rend ainsi compte de la dispersion de l'échantillon :

$$span = \frac{d(0,9) - d(0,1)}{d(0,5)} \quad (15)$$

où d(0,1), d(0,5) et d(0,9) sont les diamètres des particules en-dessous desquels se trouvent 10 %, 50 % et 90 % de l'échantillon respectivement. Les mesures sont effectuées en triple.

4.6. Couleur

La couleur des poudres est déterminée dans l'espace couleur L*a*b appelé aussi CIELAB. Elle est définie par sa clarté L (de 0 à 100) et les coordonnées de chromacité a* (du vert au rouge ; -60 à +60) et b* (du bleu au jaune ; -60 à +60). Ces 3 paramètres sont obtenus à l'aide d'un chromamètre (Konica Minolta Photo Imaging France SAS, Roissy, France) et comparés à une référence, le blanc, dont les coordonnées sont 96,98 ; -0,02 ; +1,93.

4.7. Masse volumique

La masse volumique apparente (ρ_B ; bulk density) d'une poudre est une propriété complexe qui dépend de facteurs tels que la masse volumique vraie (ρ_{TR} ; true density) du produit, l'air contenu dans chaque particule (OA ; occluded air) et l'air présent dans les espaces interparticulaires (IA ; interstitial air). Elle est essentiellement influencée par les caractéristiques du concentré, les paramètres de séchage et les contraintes subies au cours des opérations de transport et de stockage, qui conduisent à un tassement plus ou moins important de l'édifice particulaire. On distingue à ce titre la masse volumique apparente non tassée (ρ_B) de la masse volumique tassée (ρ_T ; tapped density).

Les différentes masses volumiques citées ci-dessous ont été déterminées suivant les méthodes décrites par Schuck et al. (2012).

4.8. Analyses relatives à la cristallisation du lactose

Trois grandeurs sont déterminées pour évaluer l'état de cristallisation du lactose dans les poudres :

- la **teneur en eau liée** qui est la différence entre l'extrait sec et l'extrait sec total. Elle donne une bonne indication du degré de cristallisation du lactose contenu dans les poudres de lactosérum et de perméat. Ainsi, la teneur en lactose cristallisé, exprimé en % de lactose, est égale à :

$$\text{Teneur en lactose cristallisé} = \frac{\text{Teneur en eau liée} \times 19}{C_{\text{lactose}}} \times 100 \quad (16)$$

où C_{lactose} est la teneur en lactose dans la poudre exprimée en g.kg⁻¹ de matière sèche. Pour un calcul rapide, elle est estimée à 750 g.kg⁻¹ et 850 g.kg⁻¹ ES dans les poudres de lactosérum et de perméat respectivement. Le facteur 19 correspond au rapport des masses molaires du lactose (342 g.mol⁻¹) et de l'eau (18 g.mol⁻¹). La valeur est arrondie à 1 % près.

- l'**hygroscopicité** de la poudre est sa teneur en humidité finale après avoir été exposée à l'air humide dans des conditions normalisées. Elle est déterminée en plaçant un échantillon de

poudre dans une atmosphère à humidité relative (HR) connue (généralement 40 et 80 % HR) jusqu'à l'équilibre puis en mesurant la teneur en eau du produit par pesée.

- la **température de transition vitreuse** (T_g) est déterminée par analyse calorimétrique différentielle (DSC ; differential Scanning Calorimetry) à variation contrôlée de température, selon la méthode décrite par Schuck et al. (2012). 5 à 10 mg de produit sont placés dans une coupelle en aluminium dont la masse est relevée précisément (à 0,1 mg près). La coupelle est scellée hermétiquement à l'aide d'un operculeur. Une coupelle témoin vide est également placée dans le calorimètre. La calibration est effectuée avec de l'indium afin d'ajuster précisément les mesures d'enthalpie. L'échantillon est soumis à une rampe de température afin de mettre en évidence les caractéristiques exo- et endothermes des changements d'état et de la transition vitreuse. Après un équilibre à -10 °C pendant 5 minutes, la vitesse du scan est de $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ de -10 °C à 140 °C avec une modulation de $\pm 0,48\text{ °C}$ toutes les minutes. Les échantillons sont scannés une seule fois et les valeurs de T_g sont déterminées à partir de ce scan. Quatre paramètres peuvent être déterminés à partir du thermogramme montrant différents flux de chaleur spécifiques réversibles en fonction de la température (**Figure 27**): la température de transition vitreuse (T_g) de début (DSC onset T_g), la T_g au point d'inflexion (DSC inflexion T_g), la T_g de fin (DSC endset T_g) et la variation de chaleur spécifique au cours de la transition vitreuse ΔC_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$).

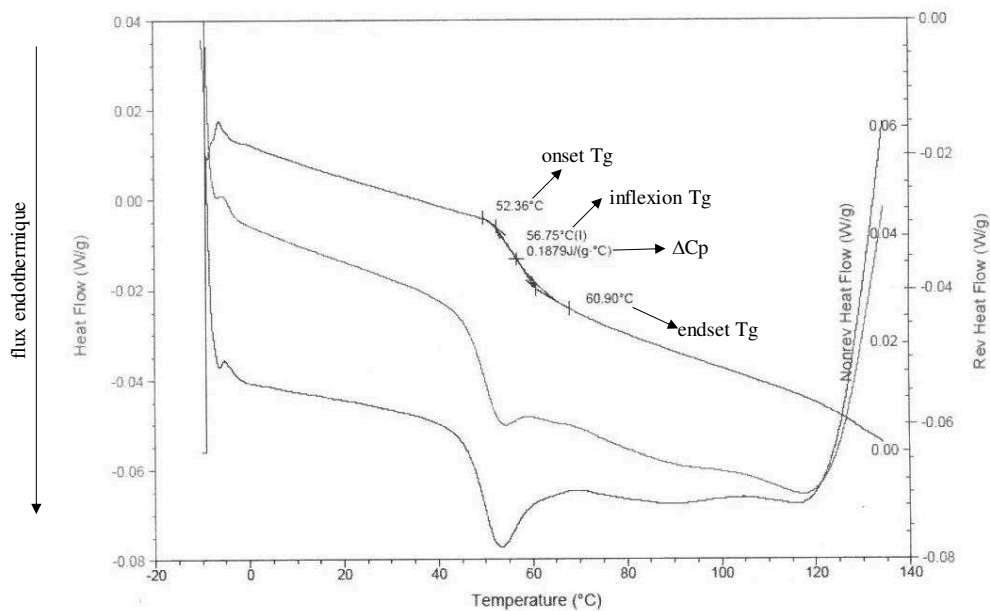


Figure 27 : Thermogramme issu de l'analyse calorimétrique différentielle

4.9. Indices d'éboulement et d'écoulement

L'indice d'écoulement (flowability index) reflète l'aptitude d'une poudre à s'écouler dans des conditions données alors que l'indice d'éboulement (floodability index) permet d'apprécier le comportement d'un produit en vrac lorsqu'il est mis en mouvement après un état au repos (dosage, transport, écoulement, vidange d'un récipient). Ces deux indices sont déterminés à l'aide d'un analyseur des caractéristiques de poudres, le Powder Characteristics Tester (modèle PT-N, Hosokawa Micron, Evry, France) développé sur la base des travaux de Carr (1965).

4.10. Aptitude à la réhydratation

La mouillabilité d'une poudre reflète son aptitude à s'immerger et la dispersibilité, son aptitude à se dissocier en particules de taille de plus en plus réduite. Enfin, la solubilité correspond à la disparition totale de la structure granulaire (solubilité intégrale de la poudre). Ces trois propriétés de réhydratation des poudres ont été déterminées selon les méthodes décrites par Schuck et al. (2012) (**Figure 28**). Une poudre est dite instantanée si elle est mouillable (temps de mouillabilité < 20 secondes), dispersible (indice de dispersibilité > 95 %) et soluble (indice de solubilité > 99 %) (Schuck et al., 2012).

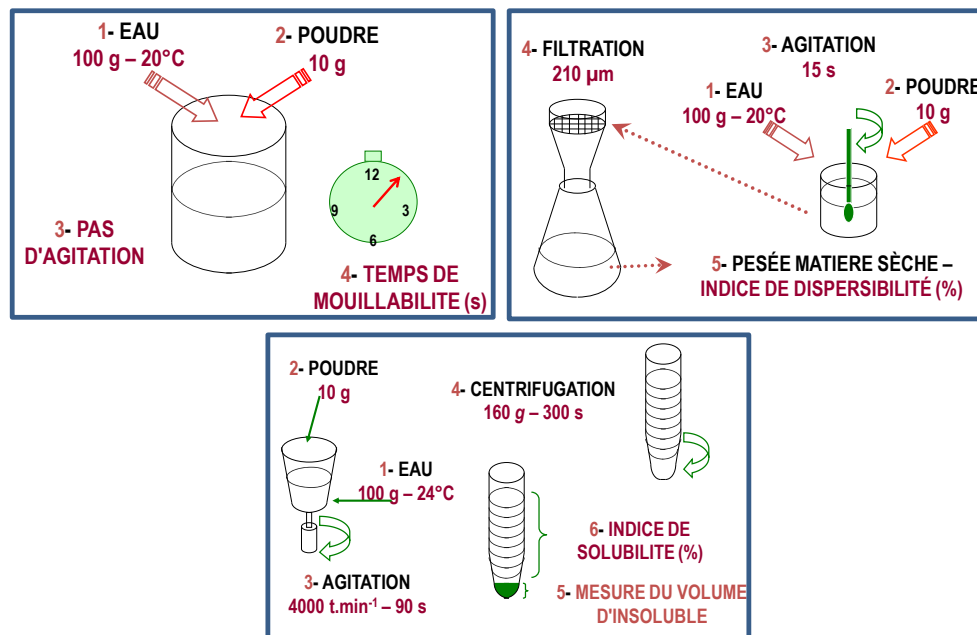


Figure 28 : Méthodes de détermination de la mouillabilité, dispersibilité et solubilité d'une poudre

PARTIE III : ENCRASSEMENT DES EVAPORATEURS A FLOT TOMBANT LORS DE LA CONCENTRATION DE PRODUITS LAITIERS

Cette partie comporte 3 chapitres. Le premier porte sur la mise au point de la méthodologie expérimentale pour préparer les concentrés et les caractériser. Elle est présentée via son application à la concentration de MF et d'UF de lait (Chapitre 4). Ces deux produits ne sont pas parmi les plus encrassants mais cela a permis de tester les méthodes et d'étudier le comportement de la fraction minérale lors de la concentration.

Les deux autres chapitres sont dédiés à la détermination de la nature des dépôts d'encrassement lors de la concentration de lactosérum acides. Ces lactosérums, connus pour être encrassants, ont été concentrés dans l'évaporateur pilote. La nature du dépôt d'encrassement formé lors de la concentration par ESV de lactosérum acide chlorhydrique a d'abord été déterminée de façon indirecte, par comparaison de la composition des concentrés entrant et sortant de l'évaporateur (Chapitre 5). Elle a été confirmée par l'analyse directe du dépôt qui a été récupéré grâce à un dispositif spécifique adapté à l'évaporateur pilote (Chapitre 6)

CHAPITRE 4 : ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA FRACTION MINERALE LORS DE LA CONCENTRATION PAR ESV DE MICROFILTRAT ET D'ULTRAFILTRAT DE LAIT

Durant l'étape de concentration par ESV avant séchage, la fraction minérale, et plus particulièrement le phosphate de calcium, s'insolubilise. L'objectif de cette étude est d'évaluer le comportement de la fraction minérale lors de la concentration de MF et d'UF de lait. Des concentrés à différents niveaux de concentration ont été préparés à l'aide de l'évaporateur pilote. Puis, leur composition minérale et les quantités de précipités formés ont été déterminées suivant deux approches distinctes : l'une expérimentale et l'autre théorique avec l'utilisation du logiciel Milk Salt.

Les résultats de cette étude sont publiés dans le journal LWT-Food Science and Technology¹.

OBJECTIFS

- **Appliquer la méthodologie expérimentale** pour l'étude de l'encrassement des évaporateurs à la concentration de MF et d'UF de lait ;
- **Etudier le comportement de la fraction minérale**, en particulier le phosphate de calcium, lors de la concentration

¹ Tanguy, G., Siddique, F., Beaucher, E., Santellani, A.C., Schuck, P., Gaucheron, F. (2016). Calcium phosphate precipitation during concentration by vacuum evaporation of milk ultrafiltrate and microfiltrate. LWT-Food Science and Technology. **69**, 554-562.

1. Introduction

The vacuum evaporation of dairy liquids is commonly used to remove water before the spray drying of the concentrates. The dairy liquids such wheys (acid and sweet), permeates of ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) are generally complex in terms of composition (Walstra et al., 2006) and the removal of water by evaporation induces several physico-chemical changes. Among these changes, the precipitation of calcium phosphate often present in significant amounts in dairy liquids is described. This precipitation is related to the low solubility of this salt. In industry, the precipitation of calcium phosphate in different equipments like heat exchangers is a problem because it forms deposits on the inner surfaces reducing heat transfer coefficient, increasing pressure drop and hence additional cleaning costs, energy costs and loss of productivity. Moreover, there is a possibility of deterioration of the quality of the product. Publications describing calcium phosphate precipitations, type and nature of precipitates and the strategies to control and limit this phenomenon exist in the literature (Andritsos et al., 2002; Boxler et al., 2014; Changani et al., 1997; Jeurink and Brinkman, 1994; Morison and Tie, 2002; Rosmaninho and Melo, 2006a, 2006b, 2007; Spanos et al., 2007; Visser and Jeurink, 1997) but most of the reported results are in relation with the fouling of heat exchangers and membrane and less with falling film evaporator.

The objective of the present study was to describe and understand the precipitation of calcium phosphate in UF and MF milk permeates as a function of different levels of concentration due to water evaporation. Water evaporation was performed at 60 °C with a pilot-scale falling-film evaporator with a configuration close to those used in industry. UF and MF milk permeates are commonly present in dairy industry and have the advantage to represent the soluble phase of milk without casein micelles. The understanding of the mineral fraction was approached by experimental analyses and theoretical calculations. In parallel, charge and size of particles obtained after different levels of water removal were also characterized. By comparison of the results obtained with UF and MF, the influence of whey proteins was deduced and discussed.

2. Materials and methods

2.1. Initial MF and UF

Fresh skim milk MF was provided by a dairy company located in Brittany (France). The corresponding UF was produced in the dairy platform of the lab using a pilot-scale ultrafiltration unit equipped with 13.3 m² of ceramic membranes. Each membrane was composed of 23 channels of average diameter 3.5.10⁻³ m, length 1.20 m and pore size 8 kg.mol⁻¹ (TAMI industries, Nyons, France). The temperature of the inlet product was 4 °C and didn't exceed 16°C at the outlet of the equipment. The compositions of of initial UF and MF are reported in **Table 21**.

Table 21 : Physico-chemical characteristics of milk ultrafiltrate (UF₁) and microfiltrate (MF₁) used.

	Ultrafiltrate	Microfiltrate
pH	6.78 ± 0.02	6.77 ± 0.02
Dry matter (g.kg ⁻¹)	48.6 ± 2.4	59.1 ± 3.0
Total Nitrogen (g.kg ⁻¹)	1.76 ± 0.02	6.15 ± 0.06
Non Casein Nitrogen (g.kg ⁻¹)	1.73 ± 0.03	5.37 ± 0.11
Non Protein Nitrogen (g.kg ⁻¹)	1.41 ± 0.03	1.53 ± 0.03
Ashes (g.kg ⁻¹)	4.4 ± 0.2	4.7 ± 0.2
Total Ca (mM)	7.4 ± 0.1	8.6 ± 0.1
Total Mg (mM)	2.8 ± 0.1	3.2 ± 0.1
Total Na (mM)	13.7 ± 0.3	15.5 ± 0.3
Total K (mM)	36.7 ± 0.7	36.8 ± 0.7
Total Pi (mM)	8.7 ± 0.4	8.7 ± 0.4
Total chloride (mM)	24.1 ± 1.2	24.5 ± 1.2
Total citrate (mM)	7.8 ± 0.4	8.7 ± 0.4

2.2. Concentration of UF and MF

Initial UF and MF were concentrated in a pilot-scale falling-film evaporator (GEA Process Engineering, St Quentin-en-Yvelines, France) and the experiments were performed at an absolute pressure of 0.02 MPa, which corresponded to an evaporation temperature of 60 °C throughout these 3 evaporation tubes. Before entering the evaporator, the products were preheated from 20 to 60 °C. Several successive runs were carried out in the evaporator to produce concentrates at concentration factors of about 2, 3, 4, 5-fold and lastly the maximum achievable concentration. For each run, the operating parameters were adapted to modify the evaporation rate and reach the expected concentration factor (**Table 22**). The concentrates were collected at different levels of concentrations which were really evaluated by taking into account their respective contents in dry matter (DM). The evaporator was rinsed with water between each run.

2.3. Physico-chemical characterization

The methods used are described in Part II

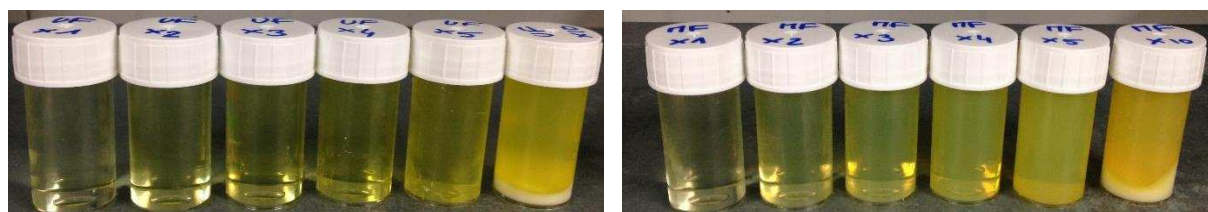
Table 22 : Inlet dry matter, outlet dry matter and concentration factor of the different runs for the concentration of milk ultrafiltrate (UF) and microfiltrate (MF)

Inlet product in the evaporator	Inlet dry matter (g.kg ⁻¹)	Outlet dry matter (g.kg ⁻¹)	Concentration factor
UF ₁	48.6 ± 2.4	98.4 ± 4.9	2.0
UF _{2,0}	98.4 ± 4.9	150.5 ± 7.5	3.1
UF _{3,1}	150.5 ± 7.5	205.5 ± 10.3	4.2
UF _{4,2}	205.5 ± 10.2	268.0 ± 13.4	5.5
UF _{5,5}	268.0 ± 1.3	417.0 ± 20.8	8.6
MF ₁	59.1 ± 3.0	118.0 ± 5.9	2.0
MF _{2,0}	118.0 ± 5.9	176.2 ± 8.8	3.0
MF _{3,0}	176.2 ± 8.81	224.2 ± 11.2	4.1
MF _{4,1}	224.2 ± 11.2	301.7 ± 15.1	5.1
MF _{5,1}	301.7 ± 15.1	464.8 ± 23.2	7.9

3. Results

3.1. Visual observation of concentrates and size distribution of particles present in the concentrates

Initial UF and MF were limpid with a yellow color corresponding to the presence of riboflavin (**Figure 29**). During water evaporation, their turbidity increased. In the most concentrated samples, trouble and precipitates were observed. Visually, the precipitates were more pronounced in MF concentrates (**Figure 29** right) compared to UF concentrates (**Figure 29** left). Trouble and precipitates increased gradually after cooling during storage of several days (results not shown) suggesting that the precipitation phenomena was not finished after some hours of processing.

**Figure 29 :** Photos of the initial UF and MF and their respective concentrates as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).

Size distribution profiles of the final concentrates (UF_{8,6} and MF_{7,9}) were complex and asymmetrical but it was simpler with UF concentrate compared to MF concentrate (**Figure 30**). For the concentrate UF_{8,6}, 2 main populations of particles were observed with sizes between 1 and 100 μm for the first and 1200 μm for the second. For the concentrate MF_{7,9}, 4 populations were observed with sizes of 0.15, between 1 and 100, 200 and 1200 μm .

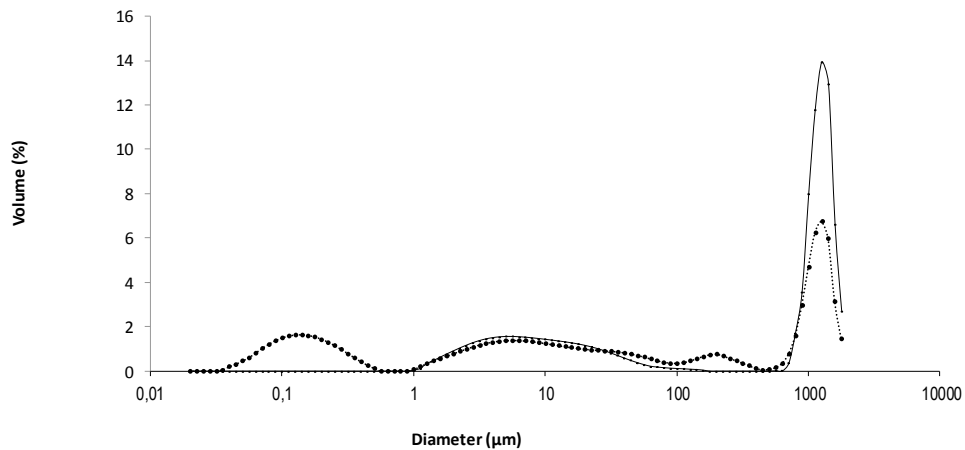


Figure 30 : Distribution of particles size present in the final concentrates. Ultrafiltrate (UF_{8.6}): - and Microfiltrate (MF_{7.9}): -●-

3.2. Dry matter

The DM content of initial UF (**Table 21**) were found in accordance with literature (Walstra et al., 2006). This content corresponded to the presence of lactose, soluble minerals and NPN. During concentration, the DM increased linearly (**Table 22**). In the final concentrate UF_{8.6}, the DM was evaluated to 417.0 g.kg⁻¹.

The DM content of initial MF were slightly higher than the value of initial UF (48.6 against 59.1 g.kg⁻¹ for UF and MF, respectively) (**Table 21**). This difference was due to the presence of whey proteins in MF. During concentration, the dry matter increased linearly (**Table 22**) as observed previously with UF. The DM of the final concentrate MF_{7.9} was 464.8 g.kg⁻¹ which corresponded to a concentration factor of 7.9.

3.3. Nitrogen fractions

The contents in TN, NCN and NPN of initial UF (**Table 21**) were in accordance with values published elsewhere (Walstra et al., 2006). As TN content was similar to the contents in NCN and NPN, it was confirmed that casein and whey proteins were absent in UF. In this case, the nitrogen compounds corresponded to small molecules containing nitrogen like urea, amino acids and small peptides (Walstra et al., 2006). During evaporation, the contents in TN, NCN and NPN increased linearly (**Figure 31** left).

For initial MF, the contents in TN, NCN and NPN are presented in **Table 21**. The contents in TN and NCN were higher than those reported for UF. These differences were due to the presence of whey proteins in MF. Their concentration, calculated by the difference between

$[\text{NCN} = 5.37 \text{ g.kg}^{-1}] - [\text{NPN} = 1.53 \text{ g.kg}^{-1}]$, was 3.84 g.kg^{-1} . This value was relatively low but can be explained by the industrial origin of the MF where retention of whey proteins in retentate of microfiltration was possible. During evaporation, the contents in TN, NCN and NPN increased linearly (**Figure 31** right). When the initial concentration of whey proteins (3.84 g.kg^{-1}) was multiplied by the concentration factor of 7.9, the calculated concentration was 30.34 g.kg^{-1} of whey proteins in $\text{MF}_{7.9}$. The analyses on $\text{MF}_{7.9}$ determined a value of about 29 g.kg^{-1} . This similarity suggests that there was no loss of proteins of whey proteins in the equipment and the absence of a significant denaturation of whey proteins during the process performed at 60°C .

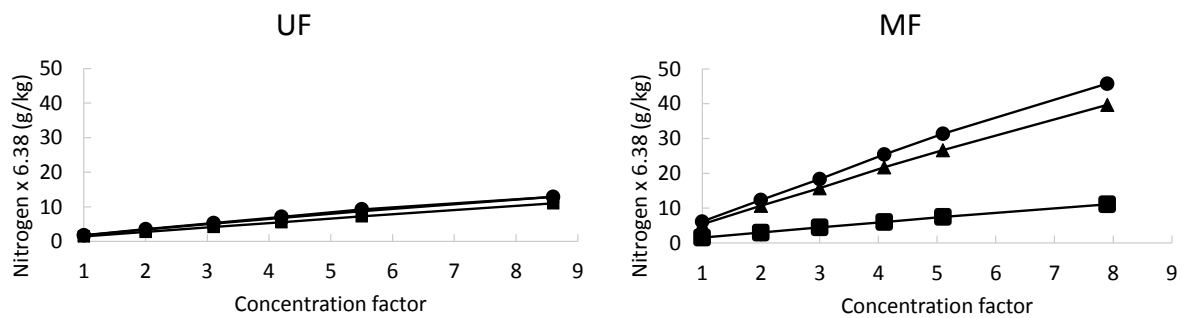


Figure 31 : Nitrogen concentration $\times 6.38$ of different nitrogen fractions as a function of concentration factor. The experimental error was $\pm 1\%$ for NT and 2% for NCN and NPN. The symbols ●, ▲ and ■ correspond to the concentrations of total nitrogen (TN), non casein nitrogen (NCN) and non protein nitrogen (NPN), respectively. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).

3.4. pH

UF_1 and MF_1 have pH values (**Table 21**) close to the pH of milk. During evaporation of UF and MF, the pH values decreased (**Figure 32** left and right, respectively) to reach 5.92 and 6.02, respectively.

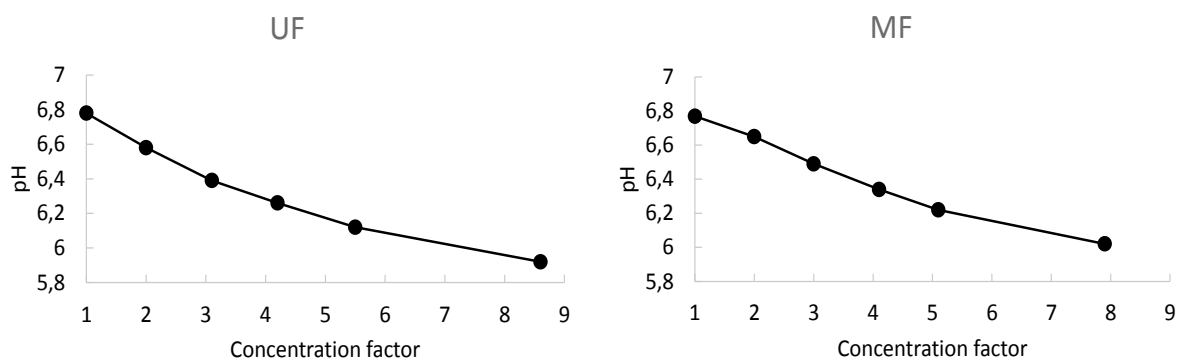


Figure 32: pH as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).

3.5. Ashes

The ash contents in initial UF and MF were 4.4 and 4.7 g.kg⁻¹, respectively. These contents corresponds to the totality of ions present like calcium, magnesium, sodium, potassium, phosphorus, chloride and trace elements (iron, zinc, copper). The difference of 0.3 g.kg⁻¹ could correspond to ions associated to whey proteins present in MF. These whey proteins were not identified in this study but they could be α -lactalbumin, osteopontin which contain calcium in their structure and lactoferrin containing iron (Walstra et al., 2006). During evaporation, the ash content increased for UF and MF (**Figure 33** left and right, respectively) to reach 31.2 and 34.2 g.kg⁻¹, respectively. If we consider the ash contents of initial UF and MF (4.4 and 4.7 g.kg⁻¹, respectively) and their final concentration factors (8.6 and 7.9, respectively), the ash values should be 37.8 and 37.1 g.kg⁻¹, respectively. The differences between experimental and calculated values suggested more significant losses of ions in the equipment during evaporation of UF (37.8 – 31.2 = 6.6 g.kg⁻¹) than MF (37.1 – 34.2 = 2.9 g.kg⁻¹).

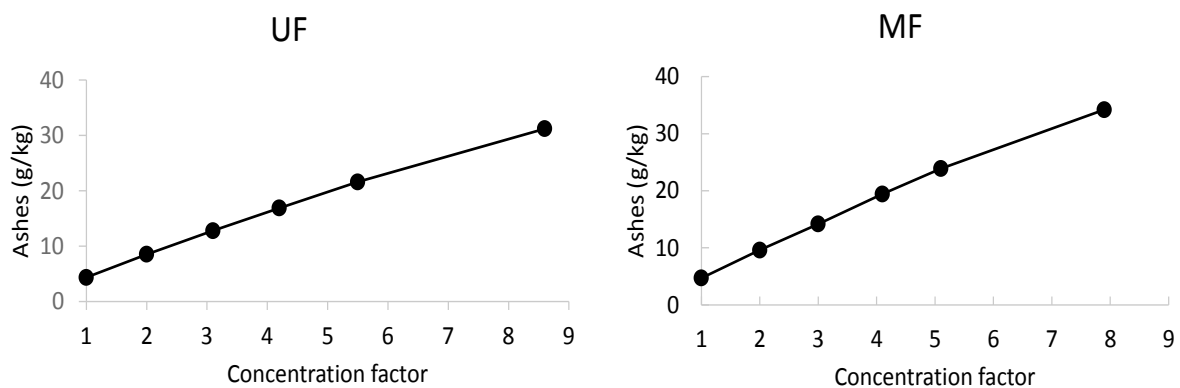


Figure 33 : Ash content as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).

3.6. Calcium and inorganic phosphate

Initial UF contained 7.5 and 8.7 mM of total calcium and inorganic phosphate, respectively. These concentrations were in accordance with those reported in the literature (Gaucheron, 2005). Firstly, the total concentrations of both ions increased linearly during evaporation (**Figure 34** left). The total concentrations of total calcium (**Figure 34** left and top) and inorganic phosphate (**Figure 34** left and bottom) didn't increase in the same magnitude than the calculated concentration factor (**Table 22**). When the initial calcium concentration (7.5 mM) was multiplied by the final concentration factor (8.6), the total calcium concentration in UF_{8.6} should be 64.5 mM. The experimental concentration in this UF concentrate was 38.0 mM (**Figure 34** left and top). For the same calculation applied to inorganic phosphate (8.7 mM x 8.6), it was found 74.8 mM against

52.5 mM determined experimentally (**Figure 34** left and bottom). These differences between calculated and experimental values were significant and suggested that parts of calcium and phosphate were involved in the deposit formation in the evaporator. Such a deposit was not visually observed in different parts of the evaporator at the end of the experiment. Secondly, the soluble calcium and inorganic phosphate concentrations increased during evaporation. Up to concentration of factor close to 2, the total and soluble concentrations of calcium (**Figure 34** left and top) and inorganic phosphate (**Figure 34** left and bottom) showed similar trends and the differences between total and soluble concentrations were low. Beyond a concentration factor of 2, the concentrations of calcium and inorganic phosphate in the aqueous phase increased in lesser proportions than the total concentrations. Consequently, the difference between the total and soluble concentrations increased, suggesting precipitation of calcium and inorganic phosphate as a function of water removal. In the final concentrate UF_{8.6}, the calcium and inorganic phosphate precipitated (difference between total and soluble concentrations) were evaluated to 13.3 and 10.3 mM, respectively for total concentrations of 38 and 52.5 mM, respectively. Theoretical calculations with the Milk Salt GLM Software were also performed to appreciate the concentrations of calcium and inorganic phosphate precipitated (Mekmene et al., 2009a, 2010). The curves plotted with theoretical values (dotted lines in **Figure 34** left top and bottom) were similar to the experimental curves. With this approach, the theoretical concentrations of calcium and inorganic phosphate precipitated in the final concentrate UF_{8.6} were evaluated to 10.7 and 10.7 mM, respectively which were similar to experimental values.

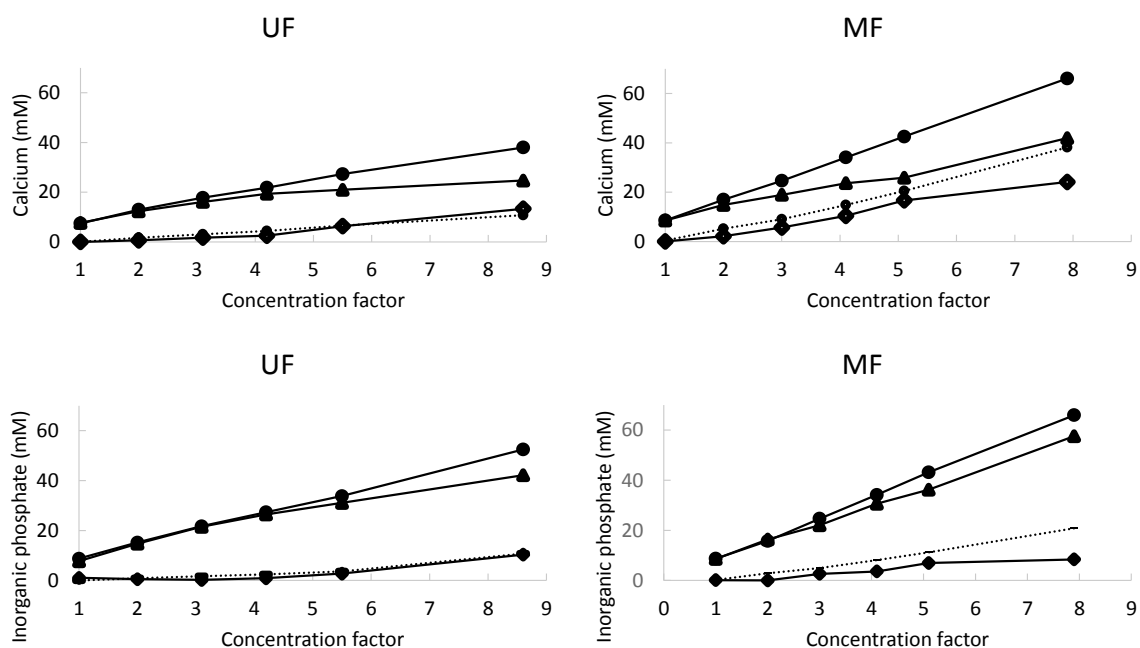


Figure 34 : Concentrations of different forms of calcium (top) and inorganic phosphate (bottom) (total (●), soluble (▲), experimental precipitated (◆) and theoretical precipitated (-)) as a function of concentration factor.

Initial MF contained 8.6 and 8.7 mM as total concentrations of calcium and inorganic phosphate, respectively. These concentrations were close to those reported previously for UF and in agreement with those reported in the literature (Gaucheron, 2005). Firstly, the total concentrations of calcium and inorganic phosphate increased linearly during evaporation (**Figure 34** right, top and bottom). In contrary to the observations previously reported with UF, the total calcium and inorganic phosphate concentrations increased similarly than the increase in DM. When the initial calcium concentration (8.6 mM) was multiplied by the final concentration factor (7.9), the total calcium concentration in the final concentrate MF_{7,9} should be 67.9 mM. The concentration determined experimentally was 66.1 mM (**Figure 34** right and top). When the same calculation was applied for inorganic phosphate (i.e. 8.7 mM x 7.9), it was found 68.7 mM against 66.0 mM for experimental concentrations (**Figure 34** right and bottom). This similarity suggested that there were no losses of calcium phosphate during evaporation of MF. Secondly, the soluble calcium and inorganic phosphate concentrations increased during evaporation of MF. Up to a concentration of factor close to 2, the total and soluble concentrations of calcium (**Figure 34** right and top) and inorganic phosphate (**Figure 34** right and bottom) were similar and consequently, the differences between total and soluble concentrations were low. Like observed with UF and beyond a concentration factor of 2, the soluble concentrations of calcium and inorganic phosphate increased in lesser proportions than their total concentrations. Consequently, the difference between the total and soluble concentrations increased, suggesting progressive precipitation of calcium and inorganic phosphate in the product as a function of water removal. In the final concentrate MF_{7,9}, the calcium and inorganic phosphate precipitated were evaluated to 24.1 and 8.4 mM, respectively for total concentrations equal to 66.1 and 66.0 mM, respectively. Theoretical calculations were also performed to appreciate quantitatively the precipitation of calcium phosphate and in contrast to UF, the curve plotted with theoretical values (**Figure 34** dotted lines in right top and bottom) were overestimated compared to those plotted with experimental values. In the concentrate MF_{7,9}, the theoretical calcium and inorganic phosphate precipitated were evaluated to 38.1 and 20.8 mM, respectively which were very different to the experimental values (24.1 and 8.4 mM, respectively). In this case, the theoretical approach was probably erroneous because whey proteins present in MF were not integrated in the Milk Salt software used in the present study.

3.7. Other ions

Magnesium, sodium, potassium, chloride and citrate contents were also determined in the different concentrates and their respective aqueous phases recovered by analytical ultrafiltration (**Figure 35**).

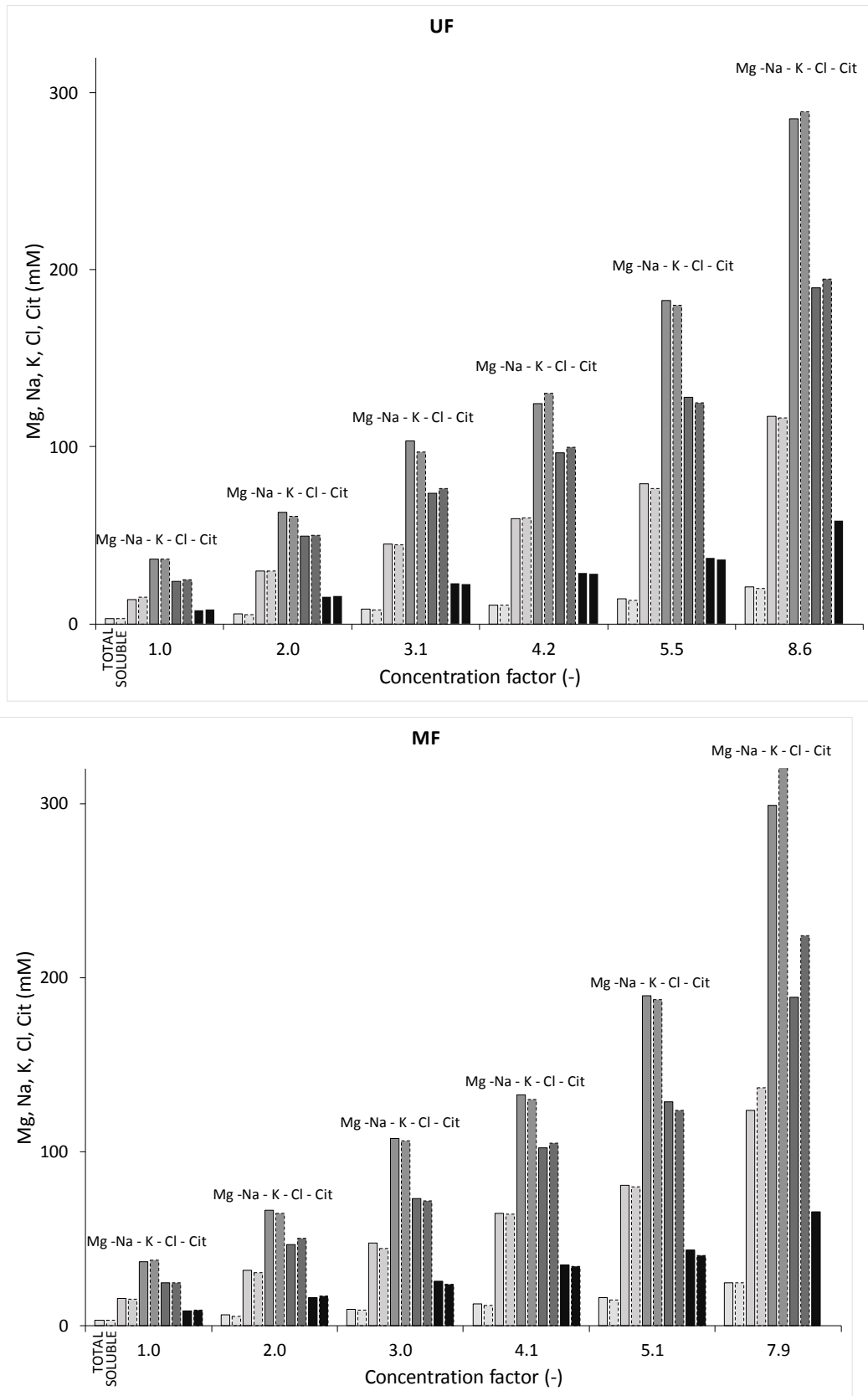


Figure 35 : Concentrations of magnesium, sodium, potassium, chloride and citrate as a function of concentration factor. For each ion, the column on the left refers to the total concentration whereas the column on the right refers to the soluble concentration. Top: ultrafiltrate (UF) and bottom: microfiltrate (MF).

From the determined concentrations, different comments can be done. Firstly, the concentrations were similar between UF (**Figure 35 top**) and MF (**Figure 35 bottom**) concentrates. Secondly, the total concentrations increased linearly during removal of water. Thirdly, total and soluble concentrations of ions of the same sample were also similar. It is noteworthy that for the most concentrated samples, the soluble concentrations were slightly higher than the total concentrations. Our explanation is due to the difficulty to recover the soluble phase of the concentrates. These concentrates were viscous and the volume recovered by analytical ultrafiltration is very small (few microliters). In addition, these soluble phases were rich in minerals. Due to these characteristics, the determinations of mineral contents were more difficult especially for the concentrated samples and the analytical errors (important dilutions of small volume) were more important. However, the similarity between total and soluble concentrations suggested that there are no precipitation of these ions except for the citrate in the final concentrates UF_{8,6} and MF_{7,9}, respectively. In these cases, citrate in the soluble phase of these concentrates were not detectable.

3.8. Zeta potential of particles

Zeta potentials became less negative as a function of levels of concentration (**Figure 36**). It varied between -16 mV to values close to -3 mV for initial and final concentrations, respectively. There was no substantial difference between UF and MF concentrates.

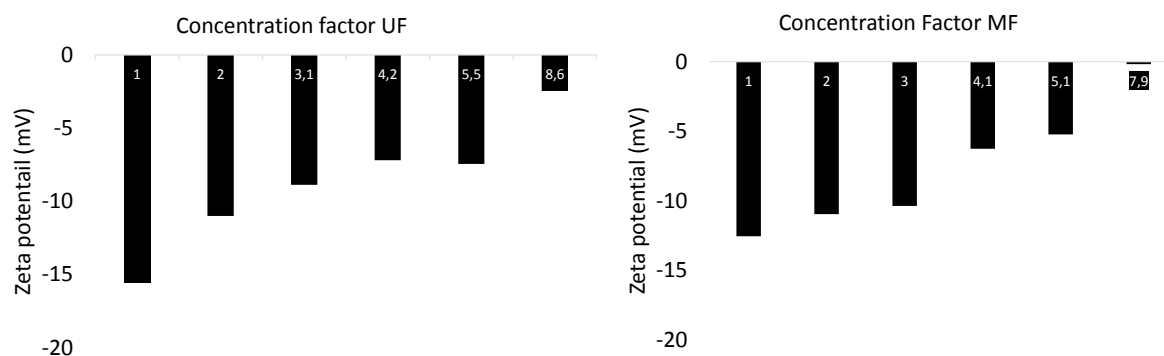


Figure 36 : Zeta potentials of particles as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).

4. Discussion

UF and MF correspond to the soluble phase of milk. In term of composition, UF and MF differed in the concentration of whey proteins present in MF and absent in UF (**Table 21** and **Figure 31**). Concerning other parameters, initial UF and MF have similar pH value, NPN and mineral contents. These both dairy liquids contain cations (calcium, magnesium, sodium and potassium) and anions (inorganic phosphate, chloride and citrate). These ions are free or in interaction to form different salts. The most important salt in these aqueous phases are calcium citrate and calcium

phosphate. The chemical nature of the calcium phosphate is assumed to be CaHPO_4 (Gaucheron, 2005; Holt, 1997) and its concentration of this salt is evaluated to 0.6 mM. This concentration is maximal and corresponds to the saturation of this salt (Holt, 1997; Mekmene et al., 2009a, 2010).

During their evaporation, UF and MF concentrates became more turbid with the formation of deposit (**Figure 29**). The deposit phenomenon was more distinct in the MF concentrates than in the UF concentrates. The analysis by laser granulometry of the final concentrates UF_{8.6} and MF_{7.9} revealed the presence of several types of particles with different sizes ranging from 0.15 to 1200 μm (**Figure 30**). In this study, the biochemical nature of these different particles were not precisely determined but they could be calcium phosphate precipitates (under aggregated form), aggregates of whey proteins (only for MF concentrate) and also lactose crystals (for UF and MF concentrates). Calculations of lactose saturation level indicated that lactose concentration was at supersaturation in the final UF and MF concentrates. The presence of all these insoluble compounds explain the complexity of the size distribution profile for MF concentrate compared to those for UF concentrate (**Figure 30**).

In the same time, TN, NCN and NPN contents increased as expected (**Figure 31**). As UF was free of whey proteins, the main nitrogen fraction in the different UF concentrates was NPN. The removal of water from MF led to increases in NPN and NCN contents. The difference NCN-NPN corresponded to the whey proteins content. Comparison of the calculated concentrations of whey proteins in the final concentrate with the experimental results gave similar results suggesting that whey proteins were not denatured during this operation. It is noteworthy that the sensitivity of our method using the determination of nitrogen is low. A more sensitive method could be used to confirm this possibility.

The values of pH decreased significantly during water evaporation (**Figure 32**) with a slight difference between UF and MF suggesting a contribution of whey proteins in the buffering capacity of MF concentrates compared to UF concentrates (Salaün et al., 2005). The decrease in pH was related to the reaction between calcium and inorganic phosphate (existing under 2 ionised forms HPO_4^{2-} and H_2PO_4^- at pH values close to the neutrality) with a release of protons as the following global reactions:



The reaction (17) is probably more important because the association constant between calcium and phosphate is stronger with HPO_4^{2-} ($K_a=442$) than with H_2PO_4^- ($K_a=21$) (Holt et al., 1981). The reactions of calcium with H_3PO_4 and PO_4^{3-} were unlikely because these forms do not exist at pH between 6 and 7. The formation of supplementary calcium phosphate in UF and MF as described

in reactions (17) and (18) in liquids already saturated in calcium phosphate induced precipitation of calcium phosphate. This precipitation is also favored by the temperature of 60 °C used for evaporation. Indeed, it is admitted that the solubility of calcium phosphate decreased when the temperature increased (Visser et al., 1986). This precipitation was confirmed by measuring the contents of calcium and inorganic phosphate in the total samples and in the different aqueous phases of UF and MF concentrates (**Figure 34**). Indeed, it was observed that during water evaporation, the concentrations of total and soluble calcium and inorganic phosphate increased but not in the same proportion. The concentration of calcium phosphate precipitated was deduced from the difference between the concentrations of total and soluble calcium and inorganic phosphate. Theoretical approach by using Milk Salt software was also used to determine the concentrations of calcium phosphate precipitated. In both cases (experimental and theoretical approaches), calcium and inorganic phosphate precipitation was deduced. However, marked differences between UF and MF were noticed.

For UF, the concentrations of total calcium and inorganic phosphate increased linearly but calculation showed that some losses of calcium and inorganic phosphate occurred during the removal of water. This was in relation with the loss in ash contents previously observed (**Figure 33** right). These losses were due to the formation of calcium phosphate deposits in the evaporator. Evaluation of precipitation of calcium phosphate by experimental and theoretical approaches gave similar results. The formation of this type of deposits is well known and documented (Andritsos et al., 2002; Changani et al., 1997; Daufin and Labbé, 1998; Morison and Tie, 2002). Le Graët and Brulé (1982) reported also that during the evaporation of milk, a decrease in pH, an increase in the activity of ionic calcium and a precipitation of calcium phosphate took place.

For MF, the total calcium and inorganic phosphate concentrations increased also linearly with the level of water removal. In contrast to UF, no loss of calcium and inorganic phosphate in the product was deduced. However, experimental data showed that calcium phosphate precipitation occurred and it is suggested that calcium phosphate precipitates may be associated to the whey proteins present in the MF. Another remark concerns the difference in the amounts of calcium phosphate precipitated (the theoretical and experimental curves showed in **Figure 34** left were not superimposed). These differences can be explained by the absence of parameters integrating the whey proteins in the used Milk Salt software. It is admitted that many factors like calcium and inorganic phosphate concentrations, presence of other ions, ionic strength, pH, Ca/P molar ratio and temperature (Mekmene et al., 2009b, 2012; Rosmaninho and Melo, 2006a, 2006b; Schmidt and Both, 1987; Spanos et al., 2007; van der Houwen et al., 2003; van Kemenade and de Bruyn, 1987) can modify quantitatively and qualitatively the calcium phosphate precipitation. So it was not surprising that whey proteins interact with calcium phosphate as reported by other authors. Thus,

Parker and Horne (1980) and Halbert et al. (2000) indicated whey proteins can interact with calcium phosphate and stabilize its precipitation. Tsuge et al. (2002) reported also that the addition of whey protein isolate induced a delay in the nucleation and growth of calcium phosphate. The presence of proteins slows down the calcium phosphate reaction. More recently, Rosmaninho and Melo (2007) studied the effect of proteins on calcium phosphate deposition in turbulent flow as a function of surface properties and indicated that the deposition curves obtained in the presence and absence of protein were different. Two growth periods were observed in the presence of whey proteins. In another context, Xie et al. (2001) indicated that bovine serum albumin can limit the growing of calcium phosphate due to electrostatic interaction of calcium with the negative charge present on the protein.

It is also interesting to calculate the Ca/Pi molar ratio of the precipitate to have an idea on its chemical nature. Analyses of the precipitate obtained from industrial wheys using infrared spectroscopy and X-ray diffraction showed the presence of brushite which have a Ca/Pi molar ratio of 1.0 (Saulnier et al., 1995). In the present study, the precipitate was not analyzed due to its low quantity. From the concentrations, calculation of this Ca/Pi molar ratio was done but results were not satisfying (results not shown). This difficulty was due to the cumulation of experimental errors on the determination of calcium and inorganic phosphate in total and aqueous phases to calculate the Ca/Pi molar ratio. For MF, an additional difficulty was due to the presence of whey proteins which can quantitatively and qualitatively interfere on calcium phosphate precipitates.

The total and soluble concentrations of sodium, potassium, magnesium and chloride increased linearly with the level of water evaporation (**Figure 35**). As there was no major difference in the concentrations between total and soluble samples, it was deduced that these monovalent ions were mainly present in the aqueous phase and not in the precipitates. This trend was valuable for UF and MF (**Figure 35** top and bottom, respectively). For the final concentrates UF_{8,6} and MF_{7,9}, citrate disappeared of the aqueous phase suggesting its presence under precipitate form. Its form was not determined but it could be associated as co-precipitate to calcium phosphate precipitates and/or directly bound to calcium to form calcium citrate which has also a limit in its solubility. Lide (1990) reports a solubility limit for calcium citrate of about 850 mg/L in cold water (i.e. 850/570.5 g/mol is equal to 1.5 mM). Even if it not easy to extrapolate this limit of solubility in water to UF and MF concentrates which are concentrated in other ions and at pH close to 6, it is probable that citrate calcium is in saturated conditions and consequently in the insoluble form. Calculation of calcium citrate concentration by Milk Salt software indicated concentrations of this salt higher than 20 mM. It is noteworthy that Jeurnink and Brinkman (1994) reported the presence of citrate in the deposit in evaporator.

In the same time, the zeta potential became less negative during evaporation (**Figure 36**). The same trend was followed with UF and MF. For initial and concentrates MF, results were difficult to discuss because they contain whey proteins which can influence the zeta potential determination. For UF, the zeta potentials measured were probably in relation with the increasing presence of calcium phosphate precipitate as a function of the level of evaporation. The change in the zeta potential values can be explained by 1. Modifications of the chemical nature of calcium phosphate salt as a function of water evaporation, and 2. Quantitative modifications of the ionic environment around the suspended particles. This second hypothesis was checked by calculation of the ionic strength of the different concentrates by Milk Salt software which takes into account the total concentration of each ion, formation of different salts and pH (Mekmene et al., 2009a, 2010). The calculations revealed that the ionic strength increased during water evaporation (59, 103, 159, 194, 267 and 395 mM for initial UF and their respective concentrates UF_{2.0}, UF_{3.0}, UF_{4.2}, UF_{5.0} and UF_{8.6}, and 62, 108, 166, 209, 278 and 417 mM for initial MF and their respective concentrates MF_{2.0}, MF_{3.0}, MF_{4.1}, MF_{5.1} and MF_{7.9}, respectively). In the case of UF and MF concentrates, the increasing concentrations of free ions can explain the decrease in absolute value of zeta potential (**Figure 36**). In these cases, monovalent ions especially sodium and potassium were not directly involved in the precipitates but neutralized the negative charges present at the surface of calcium phosphate precipitates.

5. Conclusions

Evaporation of dairy liquids (milks, retentates, acid and sweet wheys, permeates) is an important step in the dairy industry. It is admitted that this operation of concentration induces strong modifications of the physico-chemical conditions impacting negatively the concentrates but also the process. The main modifications are calcium phosphate precipitation and denaturation/aggregation of whey proteins. In this study, a special attention was paid on the behaviors of different ions during evaporation of milk UF and MF. For both liquids, calcium phosphate precipitation was observed. The amounts of precipitates increased as a function of level of concentration and the global trends were similar for UF and MF. However if results are analyzed in details, the behaviors of calcium and phosphate were not exactly the same. During evaporation of UF, concentrates became more turbid as a function of level of water removal. Particles having size higher than 1000 μm were detectable by laser light granulometry. Calcium and inorganic phosphate reacted together and the supplementary formed calcium phosphate salt precipitated due to its low solubility. During evaporation of UF, losses of calcium and inorganic phosphate were determined in the concentrates suggesting deposits of calcium phosphate on the surface of the evaporation tubes. In addition, there was a close agreement between experimental and theoretical

values. During evaporation of MF, increase in turbidity and formation of particles were also observed. In the same time, precipitation of calcium phosphate was also determined but no deposit of this salt in the evaporator was deduced. This result suggests that whey proteins interact with the new calcium phosphate formed during evaporation. The concentration of sodium, potassium and chloride increased linearly in the total and aqueous phase indicating that these ions were not involved in the precipitates but they increased the ionic strength and consequently affected the surface properties of insoluble calcium phosphate.

POINTS-CLES

- La méthodologie expérimentale mise en place permet de déduire la présence d'insolubles dans les concentrés et les pertes de matière dans l'évaporateur,
- Lors de la concentration par ESV de MF et d'UF de lait, le phosphate de calcium s'insolubilise au fur et à mesure de la concentration mais de façon sensiblement différente dans les deux produits,
- Pour l'UF, des pertes de phosphate de calcium dans l'évaporateur sont déduites de l'analyse des concentrés tandis que pour le MF, les protéines sériques interagissent avec le phosphate de calcium et limitent son insolubilisation.
- Pour l'UF, les quantités de phosphate de calcium insolubles déterminées par le logiciel Milk Salt sont en accord avec les données expérimentales.

CHAPITRE 5 : DETERMINATION INDIRECTE DE LA NATURE DES DEPOTS D'ENCRASSEMENT FORMES LORS DE LA CONCENTRATION DE LACTOSERUM ACIDE CHLORHYDRIQUE

L'objectif de cette étude est de déterminer la nature des dépôts formés lors de la concentration par ESV de deux produits laitiers fortement minéralisés : le lactosérum acide chlorhydrique et le lactosérum acide lactique. Ces produits se différencient par leur composition minérale : le lactosérum acide lactique contient une forte teneur d'acide lactique et des traces de citrate tandis qu'à l'inverse, le lactosérum acide chlorhydrique contient du citrate mais pas d'acide lactique. Conformément à la méthodologie expérimentale utilisée précédemment, des concentrés à différents niveaux de concentration ont été produits à l'échelle pilote et la nature des dépôts et des insolubles présents dans les produits a été déduite des compositions des concentrés.

Les résultats de cette étude sont publiés dans le journal Food Research International²

OBJECTIFS

- **Déterminer la nature des dépôts formés dans l'évaporateur** par comparaison des compositions des concentrés entrant et sortant de l'équipement,
- **Comparer le comportement de la fraction minérale des lactosérums acides chlorhydriques et des lactosérums acides lactiques** lors de leur concentration par ESV.

² Tanguy, G., Tuler-Perrone, I., Dolivet, A., Santellani, A.-C., Leduc, A., Jeantet, R., Schuck, P., Gaucheron, F. (2019). Calcium citrate insolubilization drives the fouling of falling film evaporators during the concentration of hydrochloric acid wheys. Food Research International. **116**, 175-183 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.009>

1. Introduction

Whey is a co-product of cheese and casein production. Undervalued in the past, it is now a valuable offshoot of dairy product manufacturing due to the growing demand for whey in infant formula and as a nutrient in dietetic and health foods. Even though there is a wide variability in their compositions depending on the processing conditions (Saulnier et al., 1995), wheys can be further classified into two groups in terms of their acidity. Sweet whey comes from the cheese manufacturing process that uses rennet-type enzymes. Its pH is around 6.4-6.6 and it is composed of water (94% liquid), lactose (75% w/w dry matter content, DM), proteins (13% w/w DM), minerals (8-9 % w/w DM) and fat (1% w/w DM) (Pearce, 1992). Given its high lactose content and protein composition, sweet whey is commonly spray-dried and used in high-value dairy powders such as those used for infant nutrition. Acid wheys result from the production of acid-coagulated dairy products, including fresh cheeses and caseins. They contain more minerals than sweet whey due to the solubilisation of colloidal calcium and inorganic phosphate during milk acidification (Zall, 1992). The high mineralization of acid wheys limits their processing performance as well as their potential uses in human nutrition due to nutritional unbalance (Batchelder, 1987). For example, during the evaporation process, the precipitation and deposit of mineral salts on heating surfaces of falling film evaporators are favored. This deposition of matter on heating surfaces is known as fouling.

Fouling is a consequence of the numerous changes that undergo the product components during vacuum evaporation. These changes affect the biochemical, physical and rheological properties of the product itself (Singh and Newstead, 1992; Walstra and Jenness, 1984). Their amplitude are not always proportional to the concentration factor because some effects are offset by others. As an example, the activity of the solutes increases due to the concentration but is not directly proportional to the concentration factor since the increasing ionic strength decreases the activity coefficients. In turn, the reduced activity coefficients lead to an increase in the ionization and solubility of salts (Walstra and Jenness, 1984).

Concentration has an impact on salt equilibrium since solubility products may be exceeded and salts may then precipitate with increasing concentration factors, as is the case for calcium phosphate and calcium citrate (Walstra and Jenness, 1984). This precipitation, combined with an increased ionization of ionic species and the concentration of H⁺ ions, induces a decrease in the pH of the solution and an increase in the ratio of monovalent to divalent cations in the soluble phase. Concerning proteins, lowering the pH and increasing ionic strength favors their association since it comes with closer packing of molecules, decreasing thickness of the ionic double layer and lower apparent isoelectric pH (Walstra and Jenness, 1984).

Concentration also affects the physical properties (density, refractive index, heat conductivity, etc.) and the rheological properties of concentrates. They become more and more viscous and clearly exhibit their non-Newtonian behavior beyond a given DM content (Velez-Ruiz & Barbosa-Canovas, 1997). Viscosity is a key parameter in the operation of falling film evaporators since it determines the maximum achievable DM content in this equipment (Gray, 1981). Finally, the changes during vacuum evaporation depend to some extent on other parameters such as heat treatment before concentration, operating temperature and residence time in the falling film evaporator or storage time after concentration (Singh and Newstead, 1992).

Fouling during milk and whey processing is a major problem in the dairy industry and has negative impacts on product quality and operating costs. The undesirable effects of fouling deposits include decreased heat transfer coefficients, reduced process efficiency and product losses, as well as increased cleaning costs and environmental impact (Daufin and Labbé, 1998; de Jong, 1997). Fouling particularly affects the operation of heat exchangers, falling film evaporators and membrane units. Fouling of heat exchangers has been extensively studied and remains a relevant research focus, underlining the complexity of the phenomena involved. Numerous studies and reviews in the literature deal with the nature and mechanisms of deposition and cleaning procedures (Bansal and Chen, 2006; Changani et al., 1997; Jun and Puri, 2005; Sadeghinezhad et al., 2013; Visser and Jeurnink, 1997). On the contrary, few studies have focused on the fouling of falling evaporators. However, it is unlikely that the natures of deposits are similar in falling film evaporators and in heat exchangers (Jeurnink & Brinkman, 1994; Morison, 2015). The use of vacuum, the increasing concentration of compounds, the decreasing temperature in the evaporator and the longer residence times make the operating conditions different from those encountered in heat exchangers. As an example, Jeurnink & Brinkman (1994) observed the presence of protein deposits in falling film evaporators during the concentration of milk although the proteins had been previously denatured in the preheating section. The authors suggested that due to the concentration of dairy components, reactions other than protein denaturation could be involved in the formation of the fouling deposit. In the same study, the authors provided experimental data about the composition of the deposits formed in industrial falling film evaporators and heat exchangers that differ in composition according to the type of equipment and the product processed. Moreover, after the concentration of whey from 5 to 28% w/w DM, the main components of the deposit were proteins and calcium phosphate, whereas after the concentration of whey from 28 to 55% w/w DM, a larger deposit was produced and the main component was calcium citrate. Vavrusova et al. (2017) analyzed the composition of a deposit formed during the concentration of whey permeate using infrared spectroscopy and found that the main component was calcium citrate tetrahydrate. In the

meantime, Kessler (1986) found that the main component of deposits was proteins during vacuum concentration of acid whey using a pilot-scale falling film evaporator.

In the few studies dealing with fouling in falling film evaporators, deposits came from industrial equipment where operating conditions were not fully controlled. In view of defining appropriate operating conditions, as well as selecting efficient cleaning strategies, a better understanding of the formation and composition of deposits is needed, requiring experimental work at lab- and pilot-scale. The objective of this study was thus to determine the nature of the deposit formed during the concentration of two types of acid whey using a pilot-scale falling-film evaporator. Concentrates of hydrochloric acid whey (HAW) and lactic acid whey (LAW) at different concentration factors were produced under controlled process conditions, making it possible to deduce the nature of the deposit formed on the heating surfaces during the process. Experimental results for both acid wheys were then compared and discussed by taking their differences in composition into account, i.e., the presence of lactate in LAW and citrate in HAW.

2. Materials and Methods

2.1. Initial raw materials

Fresh acid wheys were provided by local dairy companies. HAW came from a casein factory that uses hydrochloric acid for casein precipitation, whereas LAW was a by-product of fresh cheese production. Their average compositions are given in **Table 23**. Relative mean uncertainties for the concentration of each acid whey component were below 10% except for lactate and ash contents in initial LAW.

2.2. Concentration of both acid wheys at the pilot scale

Both acid wheys were concentrated in a pilot-scale falling film evaporator (GEA Process Engineering, St Quentin-en-Yvelines, France) and the experimental setup was adapted from (Tanguy et al., 2016). The experiments were performed at an absolute pressure of 0.02 MPa, signifying a water evaporation temperature of 60°C throughout the three tubes. The products were preheated to the evaporation temperature passing through a tubular heat exchanger with counterflow hot water. Several successive runs were carried out to obtain concentrates at increasing concentration factors, ranging from an initial raw whey up to a maximal concentration factor close to 8. The mass feed flow rate and the evaporation temperature were kept constant at 70 kg.h⁻¹ and 60°C, respectively, for all trials and runs, whereas the heating power was modified during some trials in order to cover a wide range of concentration factors.

The same experimental procedure was applied for the concentration of HAW and LAW. Ten to fifteen samples of each concentrate were taken at the end of each run. They were identified as a

function of the type of acid whey (HAW and LAW) and their concentration factor, i.e., the ratio of the DM of the concentrate over the DM of the liquid whey. For example, LAW_{2.5} corresponded to the concentrate of lactic acid whey at a concentration factor of 2.5, i.e. a DM content equal to 153.3 g.kg⁻¹.

Table 23: Average composition of initial hydrochloric acid whey (HAW) and lactic acid whey (LAW). Values are means \pm standard deviation of all samples of initial raw materials for a product type (three samples for HAW and two for LAW)

	HAW	LAW
pH	4.57 \pm 0.10	4.41 \pm 0.00
Dry matter (g.kg ⁻¹)	58.7 \pm 1.3	61.3 \pm 0.1
Total nitrogen \times 6.38 (g.kg ⁻¹)	8.4 \pm 0.2	6.8 \pm 0.3
Non-casein nitrogen \times 6.38 (g.kg ⁻¹)	8.5 \pm 0.4	6.6 \pm 0.2
Non-protein nitrogen \times 6.38 (g.kg ⁻¹)	1.5 \pm 0.0	3.4 \pm 0.0
Ashes (g.kg ⁻¹)	7.6 \pm 0.0	6.7 \pm 0.9
Total calcium (g.kg ⁻¹)	1.51 \pm 0.03	1.36 \pm 0.08
Total sodium (g.kg ⁻¹)	0.34 \pm 0.01	0.42 \pm 0.03
Total potassium (g.kg ⁻¹)	1.45 \pm 0.04	1.79 \pm 0.06
Total magnesium (g.kg ⁻¹)	0.12 \pm 0.00	0.12 \pm 0.01
Total chloride (g.kg ⁻¹)	3.03 \pm 0.12	0.97 \pm 0.06
Total citrate (g.kg ⁻¹)	1.42 \pm 0.08	< 0.02
Total inorganic phosphate (g.kg ⁻¹)	1.97 \pm 0.03	1.79 \pm 0.05
Total lactate (g.kg ⁻¹)	n.d.	9.77 \pm 0.99

n.d.: not detected

2.3. Physico-chemical characterization

The methods used are described in Part II.

3. Results and discussion

3.1. Initial composition of the acid wheys

The average compositions of HAW and LAW (**Table 23**) were in accordance with the literature (Pearce, 1992; Sottiez, 1990). Both had a low pH of around 4.4-4.6, a DM content close to 60 g.kg⁻¹, and ash and protein contents in the range of 11-14% w/w DM. These features are specific to acid wheys.

The concentration of whey proteins was equal to 7.0 \pm 0.4 g.kg⁻¹ in HAW and 3.2 \pm 0.3 g.kg⁻¹ in LAW, respectively, it can be deduced that HAW received a low thermal load during the production process such as a mild pasteurization, whereas LAW were subjected to more intensive heat

treatments. Moreover, the quite high value of NPN in LAW (3.4 g.kg^{-1} compared to 1.5 g.kg^{-1} for HAW) could be explained by the presence of proteolytic bacteria in LAW.

Regarding the mineral fraction (**Table 23**), the two acid wheys had concentrations of calcium, sodium, potassium and magnesium in the same range, and the same was true for the inorganic phosphate content. HAW and LAW differed mainly in their chloride, lactate and citrate contents. HAW had a three-fold higher chloride content than LAW due to the addition of hydrochloric acid in milk up to pH 4.6 for casein precipitation. Likewise, LAW had a high lactate content due to the use of lactic bacteria for the preparation of fresh cheeses. Lactic bacteria are known to consume citric acid, leading to the absence of citrate in LAW (Saulnier et al., 1995). On the contrary, citrate is present in HAW at a concentration equivalent to the one found in milk.

3.2. Concentration of acid wheys by vacuum evaporation

The experimental procedure led to the production of 15 concentrates for HAW and 10 concentrates for LAW at different concentration factors. The DM contents reached at the maximum concentration were 431.1 ± 0.2 and $519.3 \pm 0.3 \text{ g.kg}^{-1}$ for HAW and LAW, respectively.

3.3. Visual observations of the concentrates and the evaporation tubes

Initial HAW and LAW were transparent (**Figure 37**) but their concentrates became increasingly turbid during the concentration process. For HAW, a precipitate was present in the concentrates whose concentration factor was greater than or equal to 2.5 and its volume fraction increased with the concentration factor. For LAW, no precipitate was formed in the concentrates whatever the concentration factor.

During the concentration of HAW, the formation of a deposit on the inner surface of the evaporation tubes was observed through the porthole. The preheating section was affected as well, with a progressive decrease of the outlet temperature of the concentrate. A higher temperature of the hot water circulating in the jacket of the heat exchanger was applied to maintain an outlet temperature of 60°C . The deposit became thicker with higher concentrations and was present in the three evaporation tubes, especially the third one. At the end of the experiment, its inner surface was covered with a brittle, white deposit.

During concentration of LAW, no deposit was formed on the inner surface of the evaporation tubes.

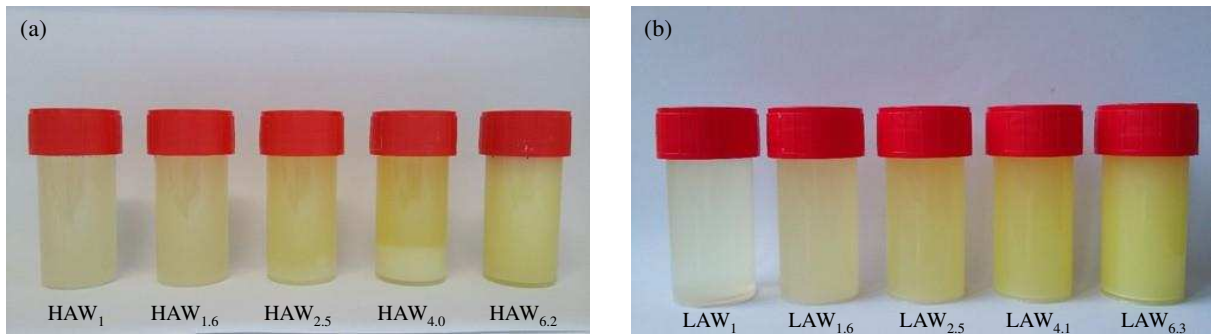


Figure 37 : Visual aspect of liquid acid wheys and their concentrates (a: HAW; b: LAW) obtained during trials at constant heating power. The subscripts correspond to the concentration factor.

3.4. pH

As expected, the pH of the concentrates decreased during concentration (Singh and Newstead, 1992; Walstra et al., 2006). However, it was not to the same extent for both types of whey (**Figure 38**). The pH decrease was about 1.1 for HAW up to concentration factor 7.6 compared to 0.2 for LAW up to concentration 8.5. The lactate ions, highly present in LAW (9771 mg.kg^{-1} in LAW₁) contributed to the buffering capacity of the concentrates. Associated to less salt precipitation during LAW concentration, it can explain this low pH evolution.

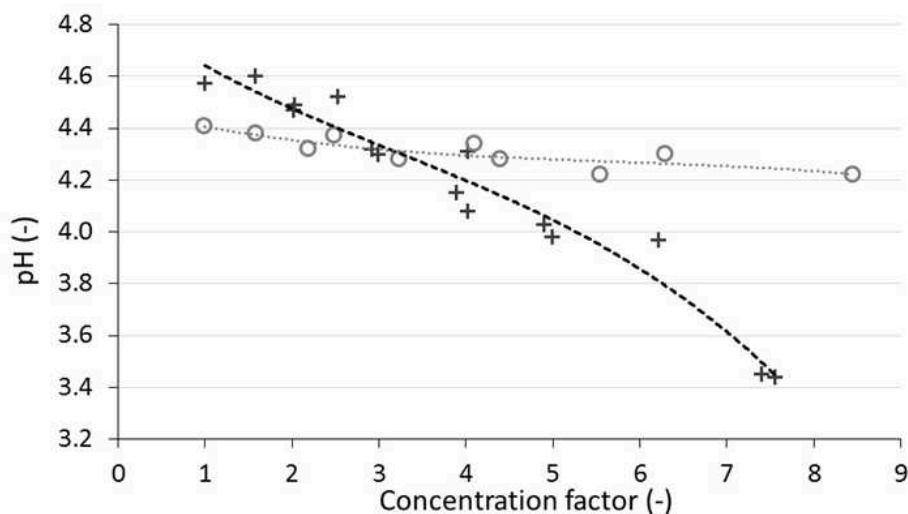


Figure 38 : pH of the concentrates of HAW (+) and LAW (o) produced using vacuum evaporation.

3.5. Nitrogen fractions

The TN contents of HAW increased linearly with the concentration factor, from $8.4 \pm 0.2 \text{ g.kg}^{-1}$ in HAW₁ to $63.0 \pm 0.0 \text{ g.kg}^{-1}$ in HAW_{7.6}. Both the experimental and calculated curves were superimposed (**Figure 39**), meaning that whey proteins remained in the concentrate without loss of proteins in the evaporator. A similar trend was observed for the NPN content. Regarding the NCN

content, it increased linearly with the concentration factor up to HAW_{4.0}. For HAW_{7.6}, the experimental NCN content was slightly lower than the calculated one ($54 \pm 0.1 \text{ g.kg}^{-1}$ and 64 g.kg^{-1} respectively), which could not be due to a loss of NCN in the evaporator because the experimental TN content of HAW_{7.6} (including the NCN content) would have been lower than the calculated one. Another reason could be the aggregation of whey proteins due to the combined effects of concentration and heat treatment in the evaporator.

Although a greater discrepancy of the NCN values was observed for the LAW concentrates, no loss of proteins in the evaporator could be deduced (**Figure 40**).

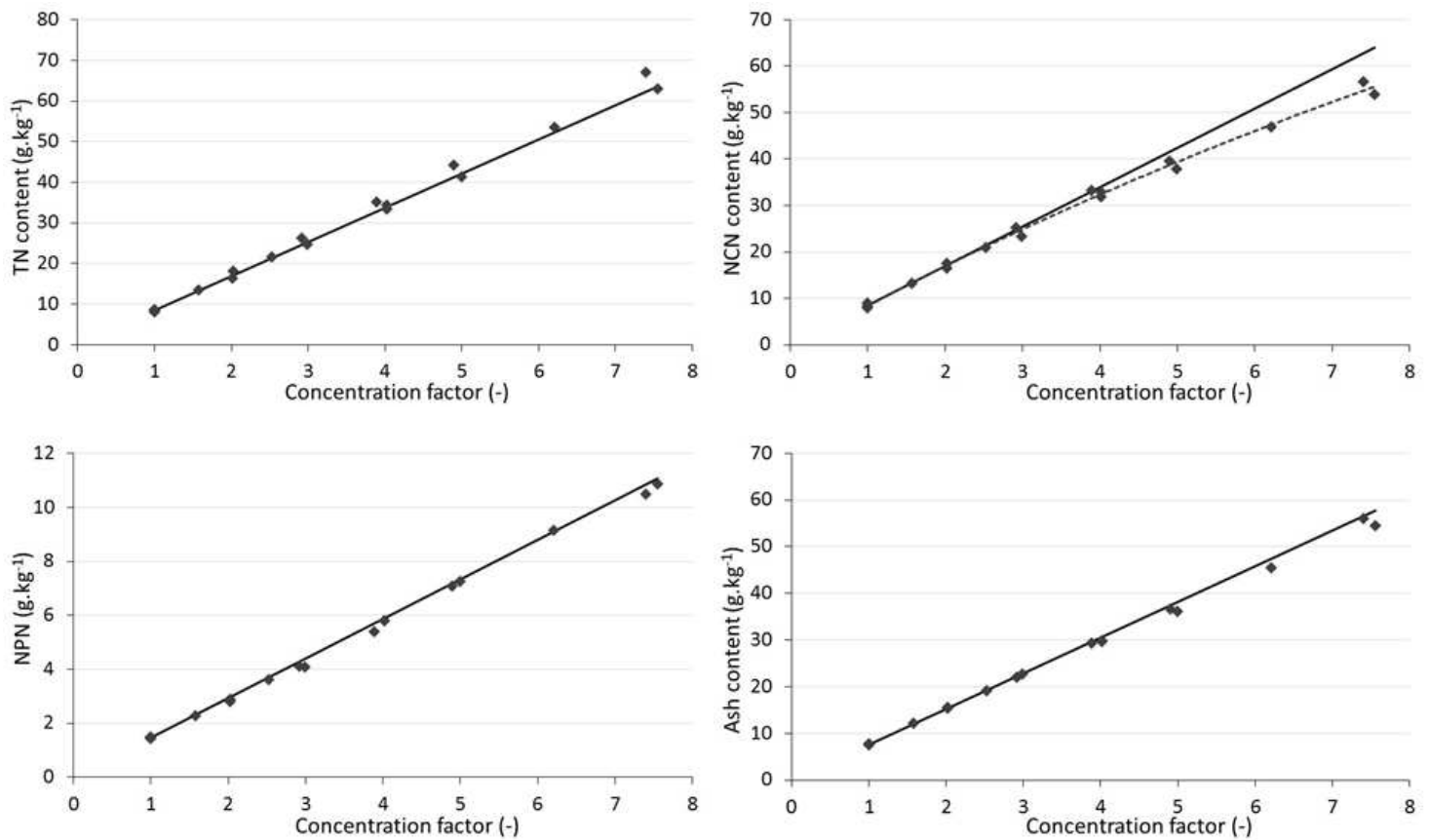


Figure 39 : Evolution of TN, NCN, NPN and ash contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of HAW. Experimental values (symbol ◆) are compared to the calculated values (solid line). The dotted line refers to the trend line of experimental points.

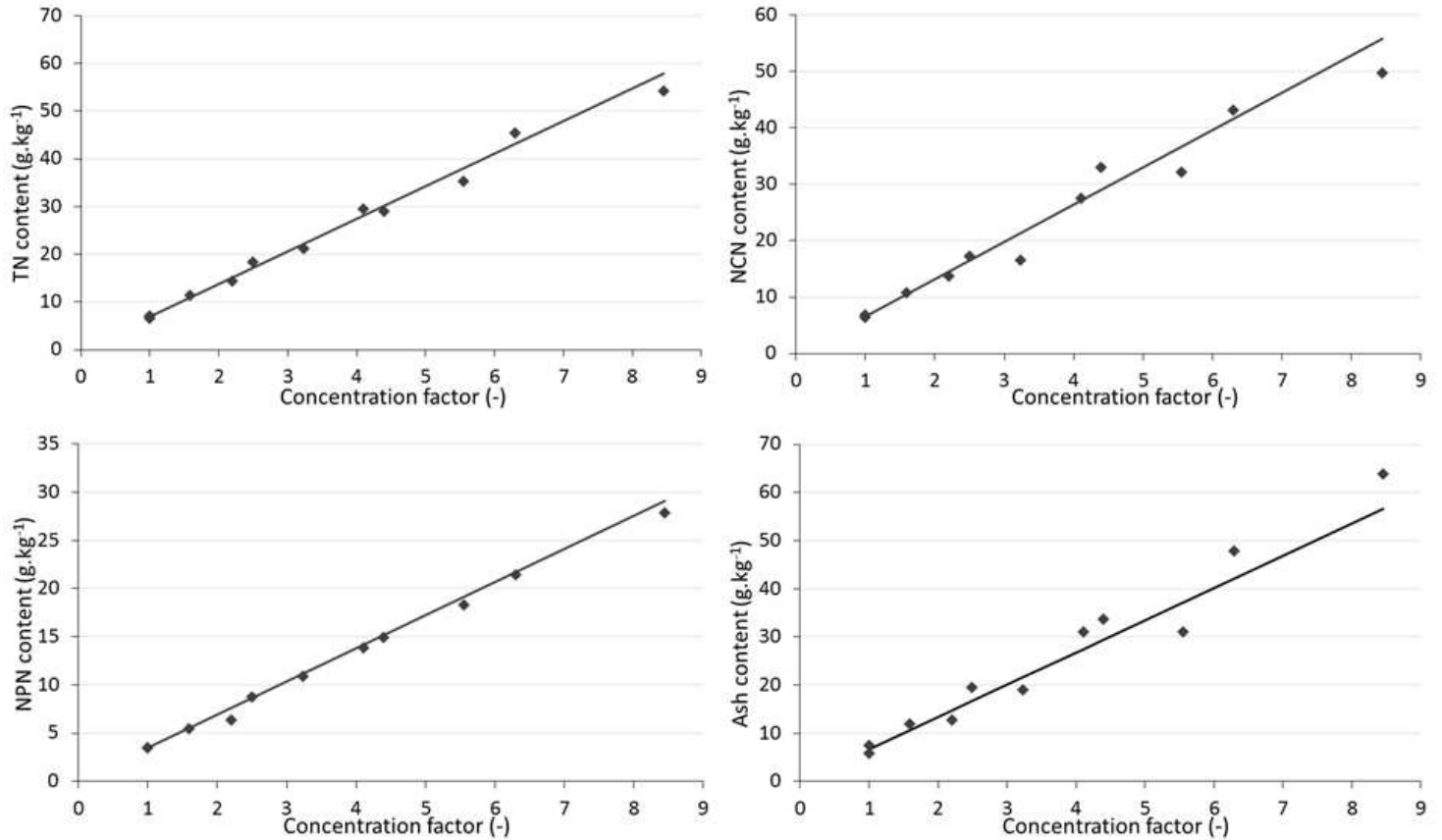


Figure 40 : Evolution of TN, NCN, NPN and ash contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of LAW. Experimental values (symbol \blacklozenge) are compared to the calculated values (solid line). The dotted line refers to the trend line of experimental points.

3.6. Ash content

For HAW, the ash content increased linearly with the concentration factor, from $7.6 \pm 0.0 \text{ g.kg}^{-1}$ in HAW₁ to $29.9 \pm 0.1 \text{ g.kg}^{-1}$ in HAW_{4.0} (**Figure 39**). The experimental ash content in HAW_{7.6} was lower than the calculated one (54.5 g.kg^{-1} and 57.7 g.kg^{-1} respectively), which indicated some losses in the evaporator. The quite high relative mean error of the initial ash content in LAW₁ affected the drawing of the theoretical line and the position of the experimental values regarding this line (**Figure 40**). It therefore did not make it possible to clearly deduce the loss or not of ash during LAW concentration from these experimental values.

3.7. Calcium, inorganic phosphate, citrate and lactate contents

The main components of deposits in heat exchangers and falling film evaporators are calcium salts, especially calcium phosphate and calcium citrate tetrahydrate (Jeurnink et al., 1996; Jeurnink and Brinkman, 1994; Vavrusova and Skibsted, 2016). Both salts have decreasing solubility with increasing temperature, known as reverse solubility, and are more susceptible to contribute to

mineral deposition on heating surfaces (Boulet and Marier, 1960; Vavrusova et al., 2017; Vavrusova and Skibsted, 2016). We therefore focused on the evolution of total and diffusible contents of calcium, inorganic phosphate and citrate during vacuum evaporation. The evolution of lactate contents was also determined since it was present in LAW and might interact with calcium to form calcium lactate.

3.7.1. HAW

During the concentration of HAW, the total calcium content increased linearly with the concentration factor up to HAW_{2.5}. Beyond this concentration, the experimental values were lower than the calculated ones (**Figure 41**). We deduced that some of the calcium ions of the concentrate were deposited in the evaporator as of a concentration factor exceeded 2.5. Moreover, calcium ions may react with inorganic phosphate and citrate ions. The total inorganic phosphate content increased linearly with the concentration factor over the entire range studied suggesting no loss of this ion. On the contrary and similarly to the evolution of calcium ions, the total citrate content increased linearly with the concentration factor up to HAW_{2.5}, after which the experimental values were lower than the calculated ones. The experimental concentration for HAW_{7.6} was 33 mmol.kg⁻¹ compared to 57 mmol.kg⁻¹ for the calculated value, suggesting that a large part of the citrate ions in the concentrates was deposited in the evaporator. These analytical results were in accordance with the visual observations of fouling made during the experiments, i.e., the presence of a brittle, white deposit on the inner surface of the evaporation tubes, characteristic of a mineral deposit (Morison and Thorpe, 2002)

During HAW concentration, the diffusible calcium content in the concentrates followed a trend similar to that of the total calcium content. Before concentration, it was equal to the total calcium content and then increased linearly with the concentration factor up to 2.5. Beyond this concentration, it was lower than the experimental and calculated total contents, indicating that part of the calcium corresponding to the difference between the experimental total and diffusible contents was insolubilized at this concentration factor. Regarding inorganic phosphate, the diffusible content was found to be either equal to or slightly higher than the total content due to experimental errors during the preparation of the sample (ultrafiltration and dilution) and the analysis (ion chromatography). Despite these experimental errors, the results suggested that no insolubilization of inorganic phosphate ions occurred in the concentrates. On the contrary and as shown in **Figure 41**, the diffusible citrate contents were lower than the total contents for concentration factors over 2.5. As for calcium ions, the totality of citrate ions could be considered as soluble up to HAW_{2.5}, whereas 23 mmol.kg⁻¹ were precipitated in HAW_{7.6}.

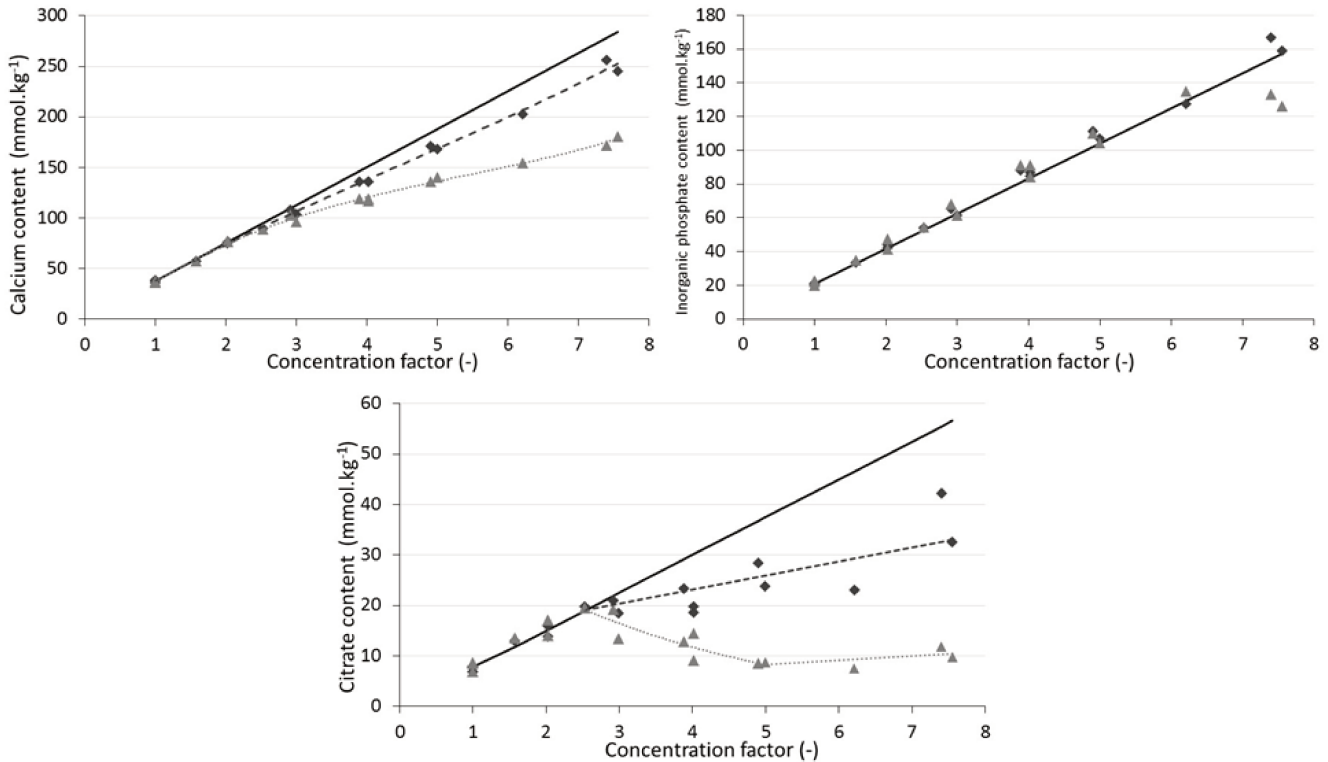
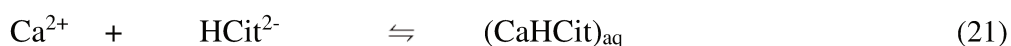
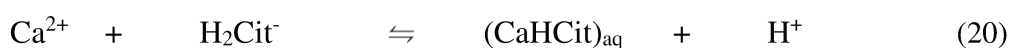


Figure 41 : Evolution of the calcium, inorganic phosphate and citrate contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of HAW. The symbols \blacklozenge and \blacktriangle correspond to the total and soluble experimental contents, respectively. The experimental contents are compared to the calculated values (solid line). Dotted lines refer to the trend lines of experimental points.

In the case of HAW, experimental results suggested a deposition of calcium and citrate ions in the evaporator and the precipitation of both ions in the concentrate for concentration factors over 2.5. Inorganic phosphate ions were not involved in the formation of the deposit and the precipitate. These results can be explained in terms of the pH of the concentrates and the association constants of the ionic forms present. The values for the association constants of the salt equilibria given by (Holt et al., 1981) provide partial indications about the preferential reactions that should occur in the evaporator. Indeed, they were determined in milk diffusate at equilibrium, pH 6.7 and 20-25°C, whereas in our case, the operating temperature was about 60°C. Moreover and as already mentioned, the concentration factor influenced the ionic strength and the ionic activity coefficients. Finally, equilibrium conditions were not reached in the evaporator (Jeurnink and Brinkman, 1994)

The pH of the concentrates beyond HAW_{2.5} were in the range of 3.44-4.31. At these pH values, inorganic phosphate and citrate ions might exist, mainly in their ionized form, H_2PO_4^- and $\text{H}_2\text{Cit}^-/\text{HCit}^{2-}$, respectively. In milk diffusate conditions, calcium may react with these anions according to the following reactions:



where CaHPO_4 is a poorly soluble salt and $(\text{CaHCit})_{\text{aq}}$ is a soluble complex ion (Boulet and Marier, 1960). When saturation conditions are reached, $(\text{CaHCit})_{\text{aq}}$ would precipitate according to the reaction:



The solubility of calcium citrate is also considered as low. Vavrusova et al. (2016) studied its solubility in water from 0 to 100°C. Calcium citrate may exist in tetrahydrate or hexahydrate form, the former being the thermodynamic stable form. Calcium citrate tetrahydrate showed decreasing solubility with increasing temperature, from 6.41 mM at 0°C to 2.82 mM at 100 °C, while the solubility of calcium citrate hexahydrate increased up to the transition temperature (51.6°C) between the two hydrated forms.

By considering these informations, reaction (21) should be favored because the association constant between calcium and HCit^{2-} ($K_a=876 \text{ M}^{-1}$) is stronger than the association constants of calcium with H_2PO_4^- ($K_a=21 \text{ M}^{-1}$) and H_2Cit^- ($K_a=28 \text{ M}^{-1}$). The preferential reaction between calcium and citrate might occur at the expense of inorganic phosphate ions.

The calculated calcium/citrate molar ratios in the deposit and the precipitate for $\text{HAW}_{7.6}$ were 1.6 and 2.8, respectively. These values are close to that of calcium citrate salt Ca_3Cit_2 (1.5) for the deposit, and obviously different for the precipitate. Nevertheless, it is very hypothetical to discuss the form of the calcium citrate salt on the sole basis of the calcium/citrate molar ratio. Indeed, the non-equilibrium conditions and the eventual insolubilization of other ionic forms such as a direct deposition of the soluble calcium citrate complex on the heating surfaces might interfere with the forms of the salts deposited and precipitated.

The presumed insolubilization of calcium and citrate in the concentrates beyond $\text{HAW}_{2.5}$ was in accordance with the mineral precipitation visually observed in the more concentrated products (**Figure 37**).

3.7.2. LAW

During LAW concentration, the total calcium, inorganic phosphate and lactate contents increased linearly with the concentration factor over the range studied (**Figure 42**). These results suggested that no mineral deposition occurred in the evaporator during vacuum evaporation of LAW, in agreement with the visual observation of the evaporation tubes after experiments. In the same way, diffusible calcium, inorganic phosphate and lactate contents were similar to total experimental contents. They increased linearly with the concentration factor, confirming, as shown

in **Figure 37**, that no precipitation of minerals occurred over the entire range of concentration factors studied.

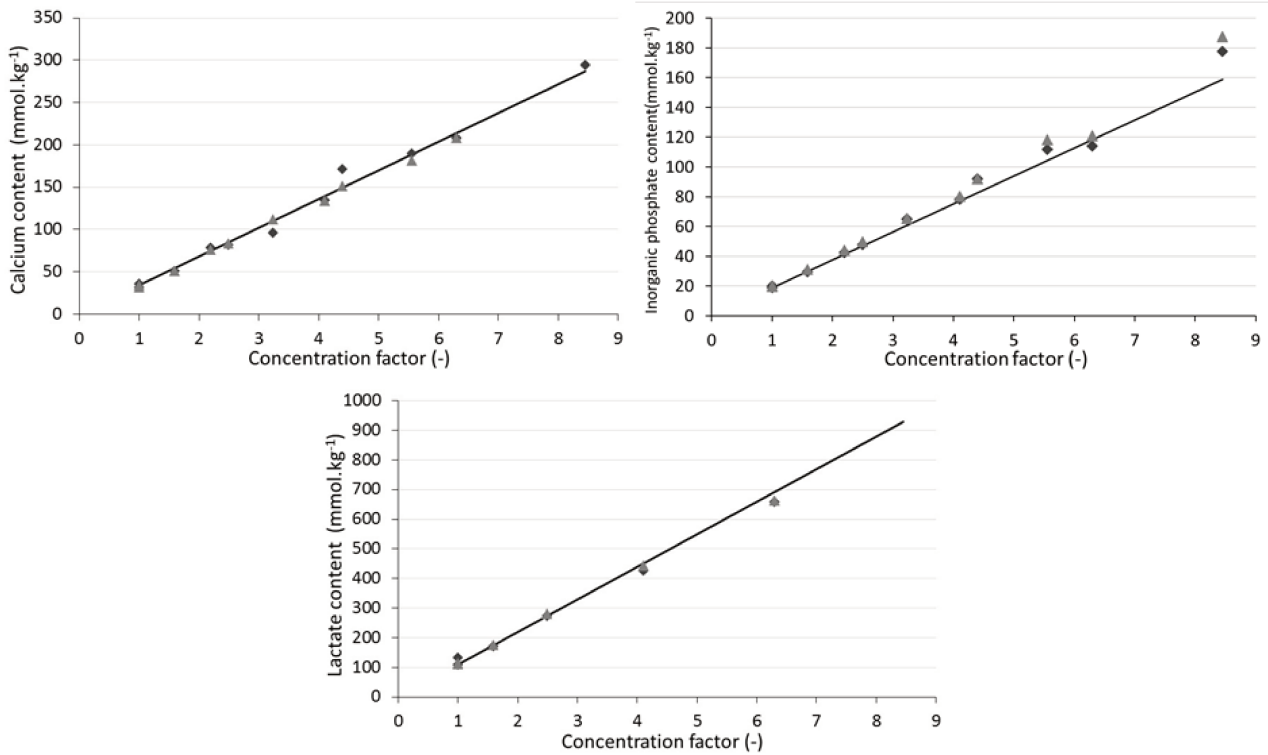
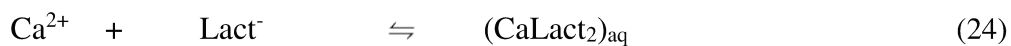
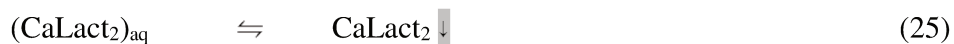


Figure 42 : Evolution of the calcium, inorganic phosphate and lactate contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of LAW. The symbols \blacklozenge and \blacktriangle correspond to the total and soluble experimental contents, respectively. The experimental contents are compared to the calculated values (solid line). Lactate ion content could not be determined in LAW_{8.5} due to its high level.

As previously achieved in the case HAW, the pH of the concentrates and the association constants of salt equilibria given by (Holt et al., 1981) provided some information about the preferential interactions that should occur during the concentration process. The pH of the highly concentrated products were in the range of 4.22-4.34. At these pH values, the inorganic phosphate and lactate ions might exist in their ionized forms, H_2PO_4^- and Lact^- , respectively. Calcium may then react with both ions according to the following reactions:



where CaHPO_4 is a poorly soluble salt and $(\text{CaLact}_2)_{\text{aq}}$ is a soluble complex ion. When saturation conditions are reached, $(\text{CaLact}_2)_{\text{aq}}$ would precipitate according to the reaction:



In milk diffusate conditions, reactions (23) and (24) present roughly similar association constants, 21 and 15 M^{-1} , respectively. However, since the concentration of lactate ions is higher than the concentration of inorganic phosphate ions (in the range 500-900 and 100-200 mmol.kg^{-1}

respectively), the association of calcium and lactate should be favored at the expense of that of calcium and inorganic phosphate. Moreover, calcium lactate is a moderately soluble salt whose solubility increases with temperature (about 6 g of anhydrous CaLact₂/100 g of water at 24°C) (Kubantseva et al., 2004), and the threshold concentration of reaction (25) was not exceeded here, as shown by the absence of the precipitate in the concentrated LAW (**Figure 37**).

3.8. Sodium, potassium, chloride and magnesium contents

Monovalent ions (sodium, potassium, chloride) and divalent magnesium contents were also determined in the different concentrates and their respective diffusible phases (**Table 24** for HAW and **Table 25** for LAW).

Table 24 : Total and diffusible contents of monovalent ions (sodium, potassium, chloride) and divalent magnesium in initial HAW and its corresponding concentrates.

CF	Na (mmol.kg ⁻¹)		K (mmol.kg ⁻¹)		Cl (mmol.kg ⁻¹)		Mg (mmol.kg ⁻¹)	
	Total	Diffusible	Total	Diffusible	Total	Diffusible	Total	Diffusible
1	15	15	37	37	85	83	5	5
2	31	31	75	78	176	173	10	10
3	45	45	112	114	257	261	14	14
4	61	63	150	156	357	345	20	20
5	77	78	189	191	443	410	25	24
7.5	118	117	283	289	668	623	37	37

CF: concentration factor

Table 25 : Total and diffusible contents of monovalent ions (sodium, potassium, chloride) and divalent magnesium in initial LAW and its corresponding concentrates.

CF	Na (mmol.kg ⁻¹)		K (mmol.kg ⁻¹)		Cl (mmol.kg ⁻¹)		Mg (mmol.kg ⁻¹)	
	Total	Diffusible	Total	Diffusible	Total	Diffusible	Total	Diffusible
1	18	18	45	43	27	28	5	5
1.6	30	28	69	69	40	42	7	7
2.2	-	38	102	99	61	62	11	11
2.5	44	46	112	112	66	68	12	12
3.2	-	56	128	146	96	93	14	16
4.1	71	73	179	181	108	109	19	19
4.4	90	78	229	198	143	128	25	22
5.6	-	93	253	242	192	167	28	26
6.3	111	114	272	280	157	165	29	30
8.5	170	(*)	401	(*)	252	(*)	44	(*)

CF: concentration factor

(*) Diffusible ion contents could not be determined in LAW_{8.5} due to the insufficient quantity of ultrafiltrate recovered.

There was some discrepancy in the experimental results for the LAW concentration trials. As an example, the mineral composition in the diffusible phase of the more concentrated product (LAW_{8.5}) could not be determined due to the small quantity of ultrafiltrate recovered. However, the numerous data roughly indicated the same trend for these ions regardless of the type of whey, i.e., a linear

evolution of the total and diffusible contents with the concentration factor. This suggests that these ions were not insoluble in HAW and LAW concentrates.

4. Conclusions

Selecting the appropriate cleaning strategy of falling film evaporators requires an understanding of the fouling phenomena and knowledge of the nature of the deposit formed. However, the specific design of the evaporators characterized by high and narrow tubes and operation under vacuum makes it difficult to recover and further analyze deposits. In this study, we deduced the nature of the deposits formed in a pilot-scale falling film evaporator on the basis of the experimental determination of the composition of acid whey concentrates at different concentration factors. Hydrochloric acid whey (HAW) and lactic acid whey (LAW) are strongly mineralized but they differ from their mineral composition: HAW contains citrate and no lactate, whereas LAW contains a high level of lactate and traces of citrate.

Results showed that concentration of HAW was characterized by fouling of the evaporator and insolubilization in the concentrates, where both phenomena involved calcium and citrate at the expense of inorganic phosphate. In contrast, no deposit or insolubilization occurred during the concentration of LAW. This study underlines the key role of citrate in the fouling of falling film evaporators during the concentration of HAW. The next step is the recovery of the deposit formed inside the evaporator. A direct analysis of the deposit will complete these results of this study, providing information on its structure.

POINTS-CLES

- La concentration par ESV du lactosérum acide chlorhydrique conduit à l'encrassement de l'évaporateur, ce qui n'est pas le cas du lactosérum acide lactique,
- Les résultats expérimentaux suggèrent l'implication du citrate de calcium dans les dépôts d'encrassement,
- La complexation du calcium avec le citrate se fait aux dépens des ions phosphate

CHAPITRE 6 : DETERMINATION DIRECTE DE LA NATURE DES DEPOTS D'ENCRASSEMENT FORMES LORS DE LA CONCENTRATION DE LACTOSERUM ACIDE CHLORHYDRIQUE

La méthodologie expérimentale développée au Chapitre 4 et appliquée au lactosérum acide chlorhydrique (Chapitre 5) a permis de déduire de la composition des concentrés la présence de citrate de calcium dans les dépôts d'encrassement. Mais, pour accéder directement à la composition et de la structure du dépôt, le développement préalable d'un système de récupération des dépôts pour l'évaporateur pilote, a été nécessaire.

Ce chapitre présente les résultats de composition et de structure du dépôt d'encrassement, récupéré grâce au système développé, lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique.

OBJECTIFS

- **Tester le système de récupération de dépôt** lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique,
- **Déterminer la composition et la structure du dépôt,**
- Comparer les résultats avec ceux déjà obtenus suivant la méthode indirecte

1. Introduction

Le système de récupération des dépôts à installer sur l'évaporateur devait répondre aux mêmes contraintes que ceux utilisés pour l'étude de l'encrassement dans les échangeurs de chaleur comme évoqués par Blanpain-Avet et al. (2012) : être démontable, posséder une surface sans aspérité et être composée du même matériau (acier inoxydable) que les faisceaux d'évaporation. Par contre, il devait également être utilisable dans un environnement sous vide (80 kPa) et s'intégrer sur les tubes d'évaporation existants, verticaux et étroits (23 ou 36 mm de diamètre interne).

2. Matériels et méthodes

2.1. Le système de récupération des dépôts

Le système développé est une portion de faisceau d'évaporation amovible installé en tête du faisceau F3 de l'évaporateur pilote (**Figure 43**). Il se compose de 3 sections démontables (**Figure 44**). La section 2 est constituée notamment d'un tube, lui-même amovible, dans lequel l'évaporation se produit et le dépôt se forme. Le produit entre dans la section 1 où il est distribué sur le périmètre du tube via un disperseur. Il traverse ensuite le tube de la section 2 puis retombe sur un autre disperseur pour être distribué sur la surface interne du faisceau F3 de l'évaporateur pilote.

Le tube d'encrassement est en acier inoxydable et mesure 164 mm. Son rebord est légèrement surélevé de sorte que le produit y tombe par débordement et mouille uniformément son périmètre. Le haut du tube est fileté tandis que le bas du tube repose uniquement sur un joint pour assurer l'étanchéité. En fin d'essai, le tube encrassé est remplacé par un tube propre, le pilote est alors rapidement disponible pour le nettoyage.

La vapeur qui alimente le système provient du faisceau F3 et traverse le système .

Les températures du produit en tête du système et de la vapeur (entrée et sortie) sont enregistrées au cours du temps.



Figure 43 : Le système de récupération des dépôts installé en tête du faisceau F3

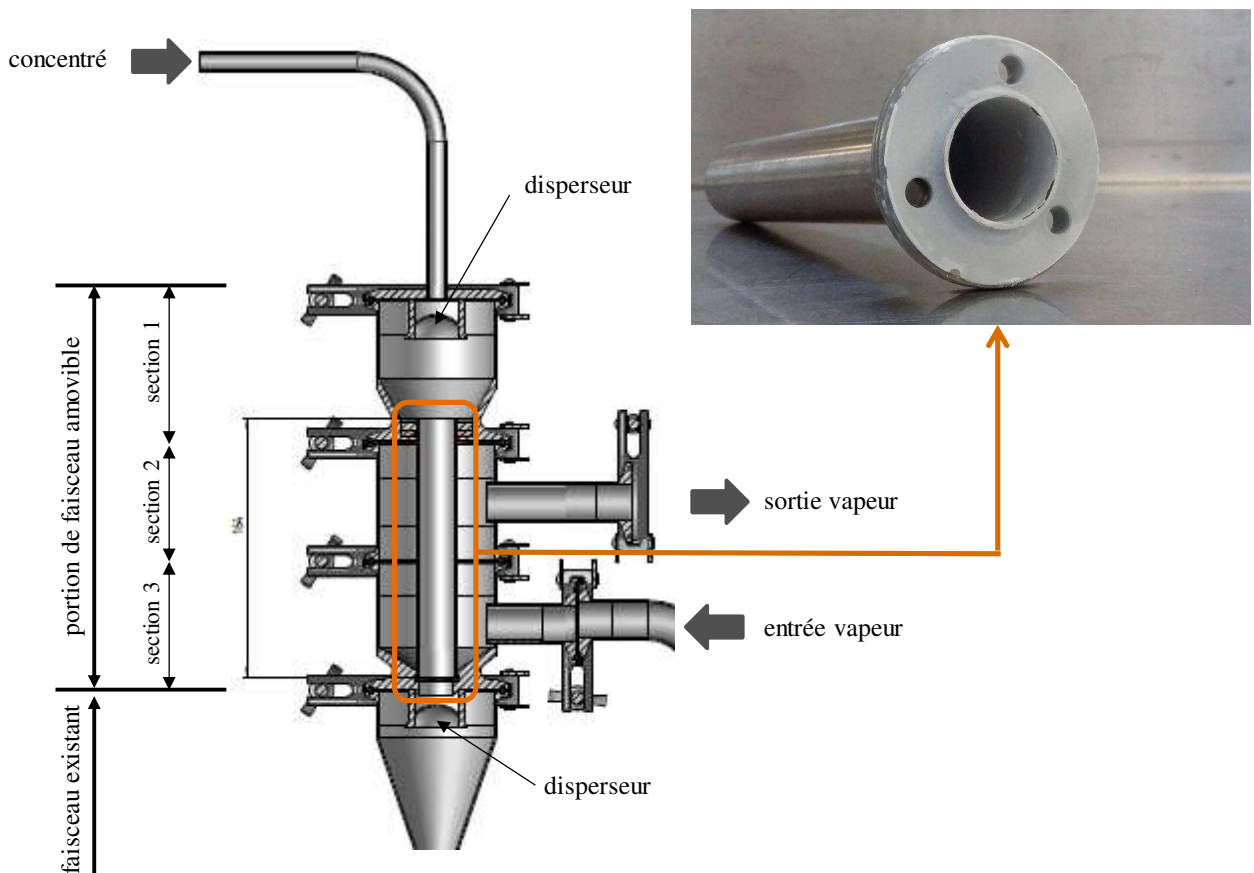


Figure 44 : Schéma du système de récupération des dépôts (adapté d'un plan de la société BTCl)

2.2. Essais de concentration

Le système de récupération a été testé lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique, les essais précédents ayant montré que ce produit encrasse rapidement l'évaporateur (3-4 heures). Les deux modes de conduite (batch et par passages successifs) ont été testés afin de récupérer le maximum de dépôt pour les analyses. Mais, mis à part le mode de conduite, les conditions opératoires sont les mêmes : un débit d'alimentation en produit de $70 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, une température d'évaporation de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et la puissance maximale des chaudières. Le lactosérum est concentré environ 6 fois, jusqu'à $360 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. En fin d'essai, le pilote est rincé avec de l'eau adoucie à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une dizaine de minutes. Il est arrêté pour récupérer le tube encrassé puis nettoyé. Le tube encrassé est quant à lui stocké dans un dessiccateur en attendant d'être utilisé.

Trois essais ont ainsi été réalisés : une concentration par passages successifs dans l'évaporateur (essai A) et deux concentrations en batch (essais B et C).

La composition de l'eau adoucie a été déterminée pour chacun des essais afin de s'assurer qu'elle n'apporte pas d'éléments minéraux qui auraient pu contribuer au dépôt. Elle ne contenait finalement que du sodium et du chlorure, deux ions monovalents.

2.3. Caractérisation des concentrés

La composition des concentrés est déterminée selon les méthodes précédemment décrites dans la Partie II « Matériels et méthodes ».

2.4. Caractérisation du dépôt

Etant données les faibles quantités de dépôt récupérées, seules les analyses suivantes ont été effectuées :

- Dosage des ions calcium, citrate, phosphate, magnésium,
- Détermination de la MAT,
- Détection des groupements fonctionnels du dépôt par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie Raman,
- Détermination des structures cristallines présentes dans le dépôt par diffraction des rayons X (DRX).

Les analyses MAT, FTIR, Raman et DRX sont effectuées sur le dépôt solide broyé tandis que les concentrations ioniques sont mesurées dans le dépôt préalablement dissous dans de l'acide. Le protocole de préparation est le suivant : 8 à 10 mg de dépôt broyé sont mis dans de l'acide sulfurique 1 M (facteur de dilution entre 300 et 400), passés au vortex et au bain à ultrasons (2×15 minutes à

40 °C) de sorte à favoriser la dissolution du dépôt. La solution est ensuite stockée une nuit à 4 °C. Le lendemain, la solution est préparée pour la chromatographie ionique (anions) et la spectroscopie d'absorption atomique (cations) c'est-à-dire dilution des échantillons avec de l'eau Milli-Q pour être dans la gamme d'étalonnage des équipements, et filtration sur filtre 0,45 µm.

La teneur en MAT est déterminée selon la méthode Kjeldhal comme décrite dans la partie II. Par contre, l'équipement de distillation et titration était le Microkjeldhal modèle TECATOR Kjeltec Auto 1035 (FOSS, Nanterre, France) en raison des faibles quantités d'échantillon disponibles (35 à 50 mg).

Les spectres d'absorption infrarouge sont obtenus à température ambiante, sur un spectromètre Bruker Vertex 70 dans la gamme spectrale 400-4000 cm^{-1} . Pour l'analyse, les échantillons sont préalablement pastillés dans du bromure de potassium (environ 1 mg de poudre dans 300 mg de KBr). La résolution est de 4 cm^{-1} pour un nombre de scans égal à 100.

Les mesures Raman sont réalisées sur un spectromètre à Transformée de Fourier (FTRaman) Bruker MultiRam, équipé d'un laser Nd - cristal YAG de longueur d'onde 1064 nm. Les spectres en rétrodiffusion sont enregistrés avec 1000 scans par spectre et une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . La puissance du faisceau laser est fixée à 30 mW, focalisée sur une surface d'échantillon de l'ordre de 100 µm de diamètre. Pour tous les spectres vibrationnels, FTIR et FTRaman, les corrections de ligne de base sont réalisées via le logiciel OPUS 7.0 (Bruker).

Pour l'analyse DRX, les échantillons sont analysés avec un diffractomètre Bruker D8 Advance (géométrie de type Bragg-Brentano en mode theta/2theta), équipé d'un tube muni d'une anode en cuivre. Le diffractomètre possède un monochromateur avant, sélectionnant la radiation Cu $K\alpha_1$ (longueur d'onde : 0,1540593 nm), et un détecteur rapide de type silicium à bande qui collecte les rayons X simultanément avec une gamme angulaire large de 3,7° en 2θ . Les mesures sont réalisées avec les conditions suivantes : tube RX à 40kV de tension et 40 mA de courant, 4 heures par diagramme en allant de $2\theta = 4^\circ$ à 60° avec un pas de 0,016°.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques de la matière première et des concentrés finaux

Les compositions des matières premières et des concentrés finaux des 3 essais sont données dans les **Table 26** et **Table 27** respectivement.

Table 26 : Composition du lactosérum acide chlorhydrique initial pour les 3 essais

LS initial	essai A	essai B	essai C
pH	4,57	4,57	4,60
ES (g.kg⁻¹)	61,5 ± 0,0	61,3 ± 0,1	54,7 ± 0,1
MAT (g.kg⁻¹)	9,3 ± 0,0	9,3 ± 0,1	8,0 ± 0,0
NCN (g.kg⁻¹)	9,1 ± 0,4	9,1 ± 0,1	7,0 ± 0,0
NPN (g.kg⁻¹)	1,5 ± 0,0	1,5 ± 0,0	1,3 ± 0,0
cendres (g.kg⁻¹)	8,1 ± 0,1	8,2 ± 0,0	7,3 ± 0,0
Ca total (g.kg⁻¹)	1,55 ± 0,02	1,63 ± 0,02	1,36 ± 0,00
Na total (g.kg⁻¹)	0,34 ± 0,00	0,36 ± 0,00	0,31 ± 0,00
K total (g.kg⁻¹)	1,55 ± 0,00	1,56 ± 0,00	1,41 ± 0,01
Mg total (g.kg⁻¹)	0,11 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,11 ± 0,00
Cl total (g.kg⁻¹)	3,10 ± 0,02	3,20 ± 0,02	2,73 ± 0,01
citrate total (g.kg⁻¹)	1,59 ± 0,01	1,67 ± 0,02	1,50 ± 0,01
PO₄ total (g.kg⁻¹)	2,14 ± 0,02	2,21 ± 0,02	1,92 ± 0,00
lactate total (g.kg⁻¹)	traces	traces	traces

L'extrait sec du lactosérum de l'essai C est plus faible que ceux des deux autres lactosérums. Celui-ci a été très certainement dilué car les concentrations des constituants du lactosérum sont toutes plus faibles que dans les 2 autres lactosérums.

Les caractéristiques des lactosérums sont semblables aux lactosérums des essais précédents (Chapitre 5) : un pH de 4,60 ; un extrait sec proche de 60 g.kg⁻¹, des valeurs de MAT et NCN comparables et une forte teneur en minéraux. Du point de vue de la composition minérale : des concentrations en calcium et en citrate proches de 1,6 g.kg⁻¹ et une forte teneur en chlorure (3,1 g.kg⁻¹).

Table 27 : Composition des concentrés finaux pour les 3 essais : le concentré dans la cuve de collecte du concentré pour les essais A et B ; le concentré en sortie de l'évaporateur pour l'essai C

Concentrés finaux	Essai A	Essai B	Essai C
	échantillon moyen dans la cuve	échantillon moyen dans la cuve	échantillon instantané sortie évaporateur
pH	3,95	3,93	3,82
ES (g.kg⁻¹)	379,2 ± 0,0	354,7 ± 0,1	469,4 ± 0,0
FC (-)	6,2	5,8	8,6
MAT (g.kg⁻¹)	57,3 ± 0,0	54,7 ± 0,1	69,9 ± 0,4
cendres (g.kg⁻¹)	49,0 ± 0,1	45,9 ± 0,1	58,9 ± 0,0
Ca total (g.kg⁻¹)	8,55 ± 0,00	8,15 ± 0,00	10,41 ± 0,07
Ca soluble (g.kg⁻¹)	7,18 ± 0,10	6,81 ± 0,00	7,48 ± 0,41
Na total (g.kg⁻¹)	2,15 ± 0,00	n.d.	n.d.
Na soluble (g.kg⁻¹)	2,36 ± 0,02		
K total (g.kg⁻¹)	8,44 ± 0,02	n.d.	n.d.
K soluble (g.kg⁻¹)	9,09 ± 0,19		
Mg total (g.kg⁻¹)	0,71 ± 0,00	n.d.	n.d.
Mg soluble (g.kg⁻¹)	0,75 ± 0,00		
Cl total (g.kg⁻¹)	19,35 ± 0,00	18,55 ± 0,21	23,95 ± 0,42
Cl soluble (g.kg⁻¹)	20,20 ± 0,35	19,20 ± 0,01	24,47 ± 0,14
citrate total (g.kg⁻¹)	5,36 ± 0,07	4,83 ± 0,16	5,07 ± 0,12
citrate soluble (g.kg⁻¹)	2,14 ± 0,14	2,03 ± 0,08	2,19 ± 0,13
PO₄ total (g.kg⁻¹)	13,06 ± 0,02	12,83 ± 0,22	16,25 ± 0,39
PO₄ soluble (g.kg⁻¹)	13,66 ± 0,25	13,21 ± 0,06	13,89 ± 0,17

Les concentrés finaux analysés pour les essais A et B sont des échantillons moyens du concentré final pris dans la cuve tandis que pour l'essai C, il s'agit d'un échantillon instantané du concentré en sortie de l'évaporateur et en fin de concentration. Ce concentré a un FC plus élevé mais le FC de l'échantillon moyen en fin d'essai est bien de l'ordre de 6, comme pour les deux autres essais.

Pour ces trois essais, les mêmes constats que ceux établis précédemment peuvent être faits:

- pH bas de l'ordre de 3,9,
- MAT expérimentales et MAT théoriques comparables. Il n'y a donc pas ou peu de matières azotées déposées dans l'évaporateur,
- Teneurs en cendres expérimentales légèrement inférieures aux teneurs théoriques (diminution de la teneur en cendres comprise entre 1 et 3 g.kg⁻¹).

Concernant la fraction minérale, seules les concentrations totales en calcium et citrate sont inférieures aux concentrations totales théoriques, ce qui indique une perte de ces deux ions dans l'évaporateur. En effet, les concentrations totales théoriques en calcium sont de 9,58, 9,43 et 11,64 g.kg^{-1} dans les concentrés des essais A, B et C alors que les concentrations expérimentales sont 8,55, 8,15 et 10,41 g.kg^{-1} respectivement. De même, les concentrations totales théoriques en citrate sont de 9,83, 9,67 et 12,84 g.kg^{-1} dans les concentrés des essais A, B et C alors que les concentrations expérimentales sont 5,36, 4,83 et 5,08 g.kg^{-1} respectivement.

Par ailleurs, une partie des ions calcium et citrate des 3 concentrés deviennent insolubles. Ce constat est aussi valable pour l'ion phosphate dans le concentré de l'essai C avec des concentrations en phosphate soluble et total de 13,89 et 16,27 g.kg^{-1} respectivement. Le FC de ce produit étant plus élevé, une partie de l'ion phosphate devient à son tour insoluble.

3.2. Récupération du dépôt adhérent à la paroi du tube d'évaporation

A la fin de chacun des 3 essais, le tube est recouvert d'un dépôt blanc fortement adhérent à la surface interne et difficile à décoller même en grattant. La quantité de dépôt à la surface du tube étant plus faible à l'issue de l'essai A que de l'essai B, la conduite en batch est privilégiée. Par ailleurs, des modifications du protocole expérimental ont été faites entre les deux essais en batch pour récupérer plus facilement le dépôt adhérent à la paroi :

- Le rinçage à l'eau adoucie lors de l'essai C est réalisé avec la chauffe toujours en fonctionnement, contrairement à l'essai B,
- Le tube encrassé de l'essai C est mis une nuit au congélateur, le dépôt pouvant plus facilement se décoller par la contraction du métal sous l'effet du froid.

Ces deux modifications sont efficaces puisque de larges morceaux de dépôt se détachent du tube (**Figure 45**). Environ 400 mg de dépôt sont obtenus pour chacun de ces deux essais.

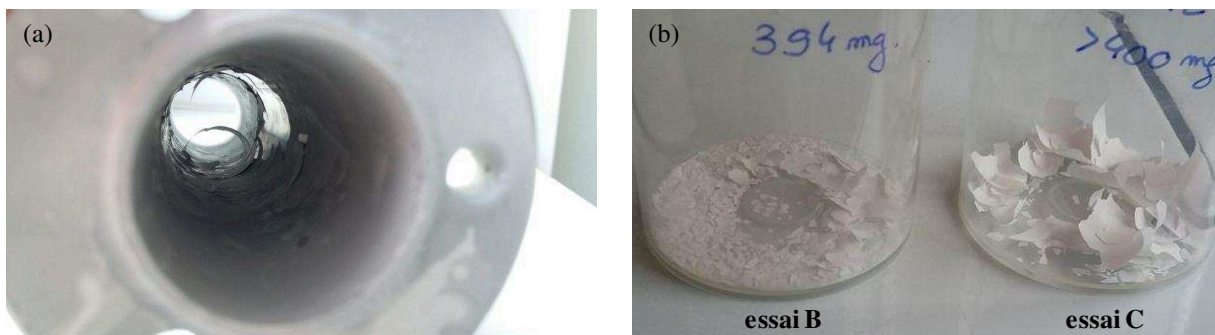


Figure 45 : Aspect de l'intérieur du tube encrassé après une nuit au congélateur (a) ; aspect des dépôts des essais B et C (b)

3.3. Caractéristiques du dépôt d'encrassement

La composition des dépôts issus des 3 essais A, B et C est donnée dans la **Table 28**. Il ressort la présence de citrate (majoritaire avec 460 g.kg^{-1} en moyenne sur les 3 essais) et de calcium (125 g.kg^{-1} en moyenne), ce qui confirme les résultats déduits de la composition des concentrés. Par contre, de la MAT et des ions phosphate sont également présents en quantité non négligeable et ces constituants n'ont pas été mis en évidence précédemment. Contrairement aux autres composés, la concentration en ion phosphate est très variable d'un essai à l'autre : de $27,9 \text{ g.kg}^{-1}$ dans le dépôt de l'essai A à $104,2 \text{ g.kg}^{-1}$ dans celui de l'essai C. Les concentrations en MAT sont de $150,0 \text{ g.kg}^{-1}$ et $122,4 \text{ g.kg}^{-1}$ dans les dépôts des essais B et C respectivement. Du magnésium est également présent dans le dépôt en très faible quantité ($0,33 \text{ g.kg}^{-1}$ en moyenne)

Table 28 : Composition des dépôts d'encrassement pour les 3 essais de concentration (A : concentration par passages successifs du produit dans l'évaporateur; B et C : concentration en batch)

	Dépôt essai A	Dépôt essai B	Dépôt essai C
Calcium (g.kg^{-1})	$130,3 \pm 0,0$	$121,7 \pm 0,3$	$123,6 \pm 0,3$
Magnésium (g.kg^{-1})	$0,4 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,0$	$0,4 \pm 0,1$
Citrate (g.kg^{-1})	$496,4 \pm 0,3$	$453,3 \pm 2,3$	$426,3 \pm 6,0$
Phosphate (g.kg^{-1})	$27,9 \pm 0,2$	$64,1 \pm 1,0$	$104,2 \pm 8,2$
MAT (g.kg^{-1})	n.d.	$150,0 \pm 2,7$	$122,4 \pm 0,6$

n.d. : non déterminée car quantité insuffisante de dépôt

Il est à noter que les bilans-matière sur les dépôts (obtenus en additionnant les concentrations des constituants) ne sont pas bouclés, il manque environ 200 g.kg^{-1} . Ceci peut être dû à la présence de composés non mesurés (lactose, autres ions...) mais aussi à des erreurs expérimentales qui peuvent être importantes en raison des facteurs de dilution élevés et/ou d'une dissolution incomplète du dépôt.

Les rapports molaires Ca/Citrate pour les 3 dépôts sont respectivement 1,2, 1,3 et 1,4. et sont donc proches du rapport molaire de 1,5 correspondant au sel de dicitrate de tricalcium (Ca_3Cit_2).

Les spectres FTIR des dépôts des essais B et C sur la gamme $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ sont présentés sur la **Figure 46** et comparés au spectre expérimental de Ca_3Cit_2 .

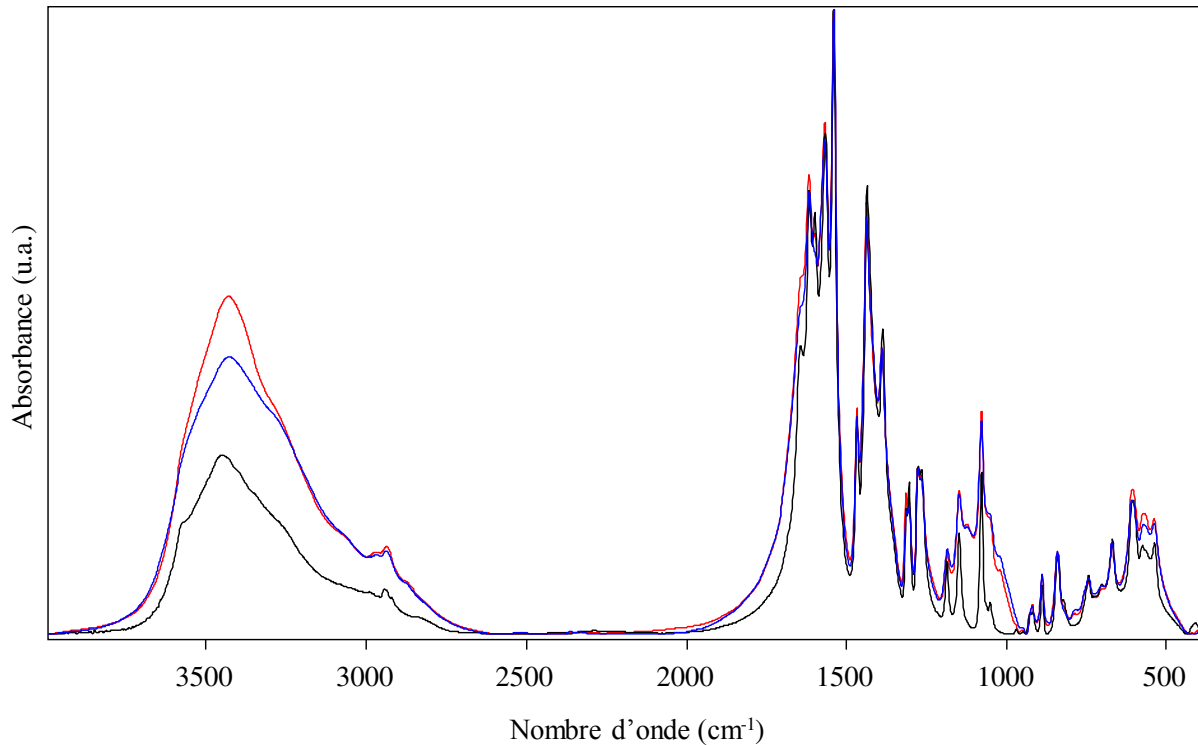


Figure 46 : Spectres FTIR du sel de Ca_3Cit_2 (—) et des dépôts des essais B (—) et C (—) – spectres avec mise à l'échelle et correction de la ligne de base

Nous constatons que les spectres des 2 dépôts sont très proches du sel de référence avec néanmoins quelques différences.

- **Zone des hautes fréquences (4000-1800 cm^{-1}) :** le massif des elongations des groupements –OH et/ou –NH (3800-3100 cm^{-1}) est déplacé vers les basses fréquences, ce qui peut être dû à un groupement –OH plus lié et/ou un groupement –NH de protéines. De plus, la bande à 3575 cm^{-1} , due au groupement –OH libre du citrate, est moins marquée dans les dépôts que dans la référence.
- **Zone 1800-400 cm^{-1} (Figure 47) :** la différence au niveau de la bande à 1650-1600 cm^{-1} peut être due à la présence d'eau et/ou au groupement amide I de protéines. Le massif observé dans la zone 1200-1000 cm^{-1} peut correspondre aux déformations P-O (ν_1 - ν_3) des phosphates avec notamment des bandes spécifiques à 1120 et 1017 cm^{-1} . Il est peu vraisemblable qu'il soit dû au lactose car d'autres bandes caractéristiques du lactose (vers 760 cm^{-1} notamment) ne sont pas visibles. L'absorption à 550-500 cm^{-1} peut correspondre à la vibration de déformation ν_4 des phosphates, ce qui confirmerait la présence de phosphates dans les dépôts.

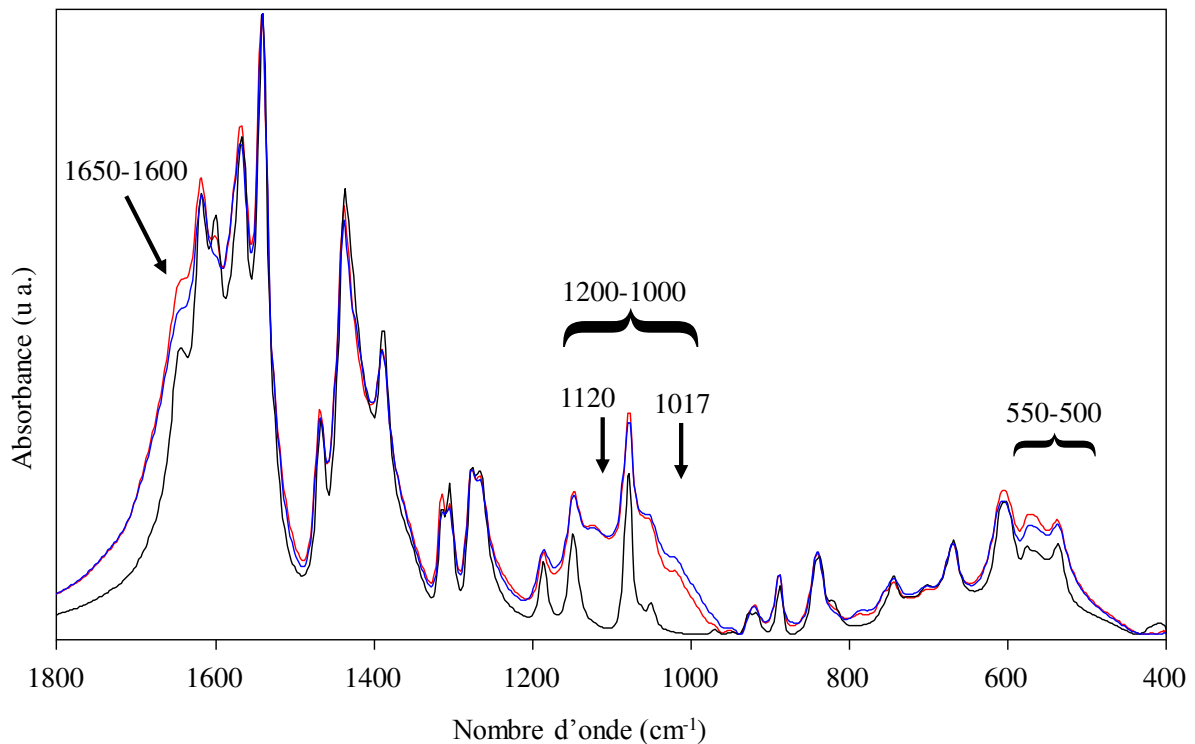


Figure 47 : Agrandissement du spectre FTIR du sel de Ca_3Cit_2 (—) et des dépôts des essais B (—) et C (—) sur la zone 1800-400 cm^{-1}

L'analyse par spectroscopie Raman des dépôts des essais B et C confirme les résultats obtenus avec l'analyse FTIR avec des spectres très proches de celui du Ca_3Cit_2 mais avec quelques spécificités (**Figure 48**). Il permet d'affirmer que la bande à 1650-1600 cm^{-1} est bien due au groupement amide I de protéines et non à de l'eau. En effet, le FTRaman présente une sensibilité accrue aux protéines plutôt qu'à l'eau dans cette région spectrale. La bande à 1002 cm^{-1} peut être due aux protéines ou au phosphate. La bande à 300 cm^{-1} visible sur le spectre du sel de Ca_3Cit_2 disparaît sur ceux des dépôts.

L'analyse DRX apporte des informations sur le niveau de cristallisation du citrate de calcium majoritaire dans les dépôts (**Figure 49**). Les pics sont plus larges sur les diagrammes des dépôts que sur celui du sel de référence, ce qui indique que le citrate de calcium y est moins bien cristallisé (cristallites de plus petite taille et moins ordonnés). D'autre part, l'observation de quelques pics supplémentaires à ceux du citrate suggère que d'autres éléments sont présents dans le dépôt. Par ailleurs, les hauteurs relatives des pics ne sont pas les mêmes sur les diagrammes des dépôts et de la référence, soulignant ainsi des orientations préférentielles différentes dans ces dépôts, par rapport au sel de référence.

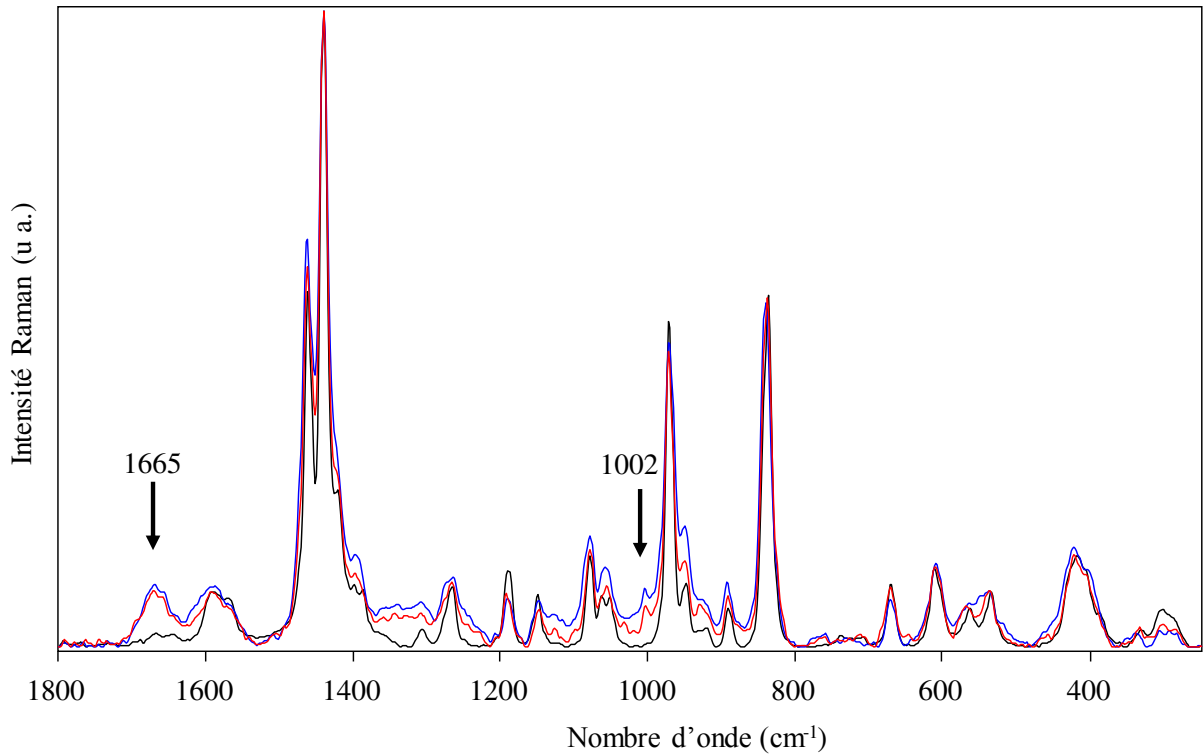


Figure 48 : Spectre RAMAN du sel de Ca_3Cit_2 (—) et des dépôts des essais B (—) et C (—) entre 1800 et 250 cm^{-1} . Analyse effectuée à la longueur d'onde λ de 1064 nm . Spectre avec correction de la ligne de base et mise à l'échelle.

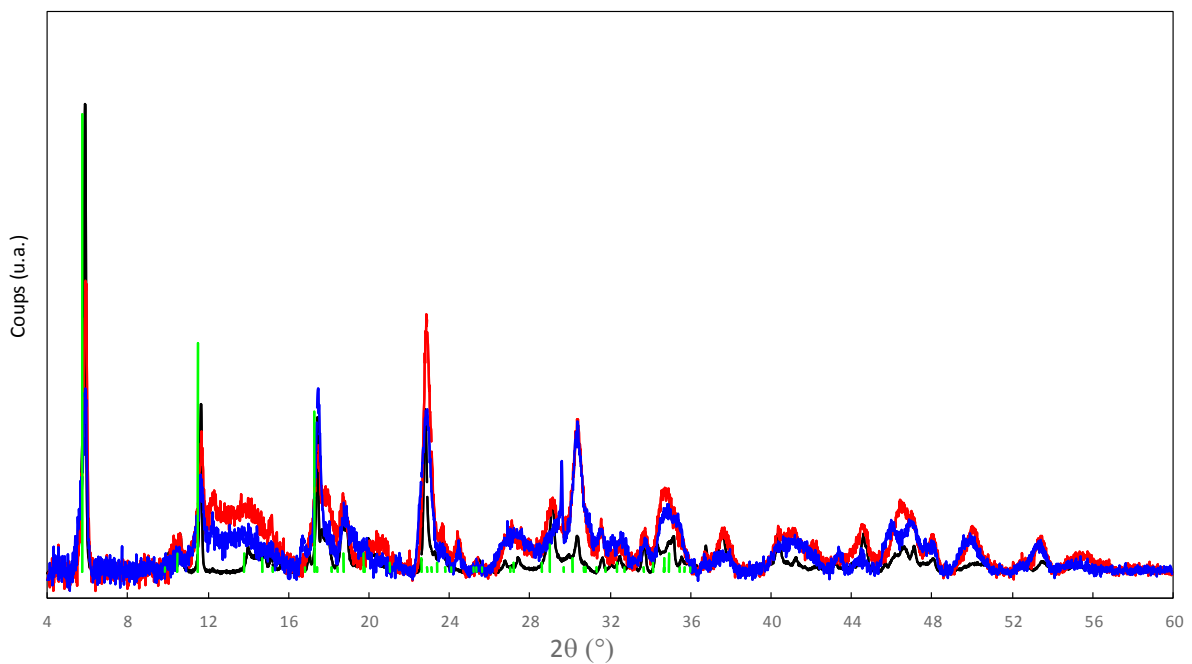


Figure 49 : Diagrammes DRX des dépôts enregistrés en 4 heures sur les dépôts des essais B (—) et C (—). Comparaison avec les diagrammes du Ca_3Cit_2 déterminé expérimentalement (—) ou issu de la base de données de l'équipement (—). Diagramme avec correction de fond, mise à l'échelle et ligne de base rehaussée.

Les résultats obtenus par analyse directe du dépôt sont comparables avec ceux obtenus par Jeurnink and Brinkman (1994) lors de la concentration de lactosérum à 280 g.kg^{-1} en entrée d'un évaporateur industriel. Ils ont mis en évidence la forte présence de citrate et de calcium (respectivement 631 et 178 g.t^{-1} de produit traité, **Table 18**) dans un rapport molaire Ca/Citrate de $1,33$. Ils ont également détecté la présence de protéines (79 g.t^{-1}), de phosphate (32 g.t^{-1}) et de lactose (77 g.t^{-1}). Dans notre cas, l'analyse FTIR a montré que la présence de lactose est peu probable. Les aspects des dépôts sont également comparables avec, dans les deux cas, une structure compacte. Jeurnink and Brinkman (1994) mentionnent que le dépôt pourrait être formé d'un complexe de protéines avec des sels de citrate et/ou phosphate de calcium dans lesquels le calcium aurait une fonction de pont entre les protéines elles-mêmes et entre les protéines et les sels.

4. Conclusions

Le dispositif installé en tête du faisceau F3 a permis de récupérer le dépôt formé sur les surface d'échange de l'évaporateur pilote lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique. Les analyses physico-chimiques, FTIR et DRX confirment des résultats déjà déduits de la comparaison des compositions des concentrés (forte présence de calcium et de citrate) mais apportent également des informations complémentaires : d'une part, sur l'aspect du dépôt, et d'autre part, sur sa composition, l'analyse montrant la présence de protéines. Les deux méthodes de caractérisation du dépôt sont toutefois complémentaires car la 1^{ère} donne des informations globales sur les éléments contribuant au dépôt tandis que la 2^{nde} apporte des informations sur sa composition locale, en tête du faisceau F3.

Les perspectives de cette étude sont de tester l'influence des paramètres opératoires sur la composition du dépôt : effet du débit, de la température d'évaporation, des paramètres de chauffe. Par ailleurs, ces analyses pourraient être complétées par une analyse au microscope du dépôt.

PARTIE IV : ALTERNATIVES TECHNOLOGIQUES A LA CONCENTRATION DANS LES EVAPORATEURS A FLOT TOMBANT

L'objectif de cette partie est d'étudier des technologies de concentration qui permettent de dépasser l'extrait sec maximum qu'il est possible d'atteindre avec les évaporateurs à flot tombant.

Les deux équipements testés sont des évaporateurs rotatifs à couche mince mais de conception différente. Ils sont déjà commercialisés pour des applications autres que la concentration de produits laitiers. L'évaporateur Centritherm (Flavourtech, Griffith, Australie) est utilisé dans les secteurs alimentaire et pharmaceutique pour concentrer des produits thermosensibles et à haute valeur ajoutée : concentré de thé, de fruits, enzymes, vitamines... Le 2^{ème} équipement (Vomm, Rozzano, Italie) couvre quant à lui une large gamme d'applications et de secteurs d'activités et peut ainsi concentrer, sécher, granuler pasteuriser... Ce turbo concentrateur, ou turbo sécheur suivant l'application, est utilisé pour le traitement thermique de farines, le séchage de boues de station d'épuration ou bien le pétrissage en continu de pâtes alimentaires.

Dans les deux cas, les études sont menées à l'échelle pilote et vont jusqu'à l'obtention de poudres. Par ailleurs, le coût énergétique du process est également évalué sur la base de la consommation énergétique spécifique des opérations de déshydratation (exprimée en kJ.kg^{-1} d'eau éliminée). Les investissements et les coûts opératoires ne sont donc pas pris en compte.

CHAPITRE 7 : CONCENTRATION DE PRODUITS LAITIERS DANS UN EVAPORATEUR A CONES ROTATIFS

L'évaporateur à cônes rotatifs Centritherm est un équipement de concentration à couche mince, conçu pour traiter des produits visqueux à de faibles températures d'évaporation.

Son efficacité a été évaluée lors de la concentration de lait écrémé et d'un concentré de lactosérum ayant une teneur en protéines sériques de 80 % (WPC80). Les concentrés obtenus ont été séchés puis les propriétés des poudres ont été comparées à des poudres standards, préparées selon le schéma technologique conventionnel. Les coûts énergétiques des deux process ont également été évalués en ne considérant que la consommation énergétique spécifique de chacune des étapes de déshydratation.

Les résultats de cette étude sont publiés dans la revue *Journal of Food Engineering*³

OBJECTIFS

- Evaluer les performances de l'évaporateur rotatif à couche mince à différents niveaux :
 - Concentration maximale du concentré qu'il est possible d'atteindre
 - Qualité du concentré à concentration maximale et qualité de la poudre correspondante,
 - Gain énergétique par rapport au schéma technologique conventionnel

³ Tanguy, G., Dolivet, A., Garnier-Lambrouin, F., Méjean, S., Coffey, D., Birks, T., Jeantet, R., Schuck, P. (2015). Concentration of dairy products using a thin film spinning cone evaporator. *Journal of Food Engineering*. **166**, 356-363

1. Introduction

Manufacture of dairy powders includes several unit operations, two of which are to remove water and convert a liquid product into a powder, i.e. concentration by evaporation and spray-drying. Evaporation is based on heat transfer between condensing steam as the heating medium and the liquid to be concentrated. Falling-film evaporators are widely used in the dairy industry. In such equipment, the liquid enters at the top of the vessel, and it is distributed so that it flows down tubes as a film and then the vapor and the concentrate leave the bottom of the vessel (Morison et al., 2006). The advantages of such evaporators are minimal fluid residence times and high transfer rates, with relatively low temperature differences (Salvagnini and Taqueda, 2004). They are quite suitable for heat-sensitive products as evaporation is performed under vacuum to reduce the boiling temperature. Spray-drying is based on the transfer of both heat and water between a liquid product and hot drying air: the product, in liquid or in suspension form, is sprayed into a hot air stream in which the transfer of water takes place. This drying technique is appropriate for heat-sensitive products as dehydration is very rapid, taking a few seconds (Bimbenet et al., 2002).

Spray-driers require a considerable supply of energy, in excess of that required to evaporate water in a falling-film evaporator. For example, the specific energy consumption for skim milk being concentrated from 9 to 50% total solids (TS) and spray-dried from 50 to 96% TS is 418 and 5,256 kJ.kg⁻¹ of removed water, respectively, and the energy cost for 1 kg of powder is 8,460 kJ (Schuck et al., 2015). Retaining such specific energy consumption and increasing the outlet total solids at the concentration step before final drying should result in a decrease in the overall energy consumption. Evaporation is therefore performed before drying as long as the properties of the product and the equipment permit this (Gray, 1981).

The maximum concentration of any product achievable in a falling-film evaporator is determined mainly by the viscosity of the concentrate (Gray, 1981; Snoeren et al., 1982). This physical property is closely linked to the total solids in the concentrate (because viscosity increases with total solids), and to the temperature because lowering the boiling temperature in the last evaporation stage results in an even greater level of viscosity. Increased viscosity results in a thicker liquid film, with lower heat transfer effectiveness and the need for higher rates of liquid flow to maintain a complete film inside the tubes and limit fouling. Moreover, the viscosity and the total solids of the concentrate before spray drying influence the size of the droplets during spraying, the rate of drying and the final powder particle size distribution (Bienvenue et al., 2003a; Borios et al., 1984; Devilder and Moermans, 1983). A high concentrate viscosity indicates a greater degree of water bound to milk proteins and less efficient rate of moisture transfer to air (Baldwin et al., 1980). Moreover, Baldwin et al. (1980) showed that the viscosity and the total solids of the concentrate do not have the same

impact on powder properties: viscosity has a marked effect on the rate of moisture transfer whereas total content of solids greatly influences the mean particle size of the powder. In both cases, the resulting large, compact droplets are more susceptible to unequal drying and local overheating. The resulting powders have lower solubility indices, and higher bulk density and mean particle diameter (Fergusson, 1989). Lastly, with a viscous concentrate, the dryer is liable to be fouled. As heavy droplets are insufficiently dried by the air flow, they are precipitated against the wall before being completely dried, which causes deposit formation on the wall around the sprayer (De Vilder et al., 1979).

Several factors affect the viscosity of a concentrate : protein content, total solids, temperature, preheating treatment of the liquid, holding time of the concentrate and shear rate (Bloore and Boag, 1981; Velez-Ruiz and Barbosa-Canovas, 1998). Concentration modifies the flow behavior of dairy products. For example, at concentrations up to 20% TS, skim milk concentrates are Newtonian, i.e. their viscosity is constant whatever the shear rate whereas above 30% TS, they exhibit pseudoplastic (shear-thinning) behavior (Morison et al., 2013) which means that their viscosity depends on the shear rate used: a higher shear rate leading to a lower apparent viscosity. Their apparent viscosity increases exponentially with increasing total solids, and at higher levels of dry matter (over 45% TS), small changes in total solids have a considerable impact on concentrate viscosity (Snoeren et al., 1982; Velez-Ruiz and Barbosa-Canovas, 2000). It is therefore accepted that the maximum total solids of a concentrate prior to spray drying to obtain optimal powder formation is 500-550 g.kg⁻¹ for skim milk, 550-600 g.kg⁻¹ for whey and 200-250 g.kg⁻¹ for protein isolates (Schuck et al., 2013) due to the limitations of the spray-drying device.

The aim of this study was to test the capabilities of a type of thin film evaporator to concentrate dairy products. The Centritherm (CT) evaporator (Flavourtech, Griffith, Australia) is composed of multiple cones (1 to 12 depending on the evaporative capacity) that form a cone stack (**Figure 50**). The centrifugal force of the rotating cones creates a thin layer and allows effective wettability of the heat exchange surface. As for a falling film evaporator, evaporation is based on indirect heat transfer between steam and the liquid to be concentrated: energy from condensing steam drives vapor from the product, thereby concentrating it. Moreover concentration is carried out under vacuum. A feed tube distributes the product on the underside of the cone through a feed nozzle (**Figure 50**). Steam enters the steam chamber and transfers heat to the product. The steam condensate leaves the steam chamber and the product concentrate is collected by a paring tube. It is claimed that the CT evaporator is able to concentrate dairy products to concentrations unachievable with conventional designs of evaporator while maintaining product functionality. It can process viscous products at low temperature (~50°C). Moreover, the extremely short residence time, claimed to be around one second by the manufacturer, ensures very low thermal impact on

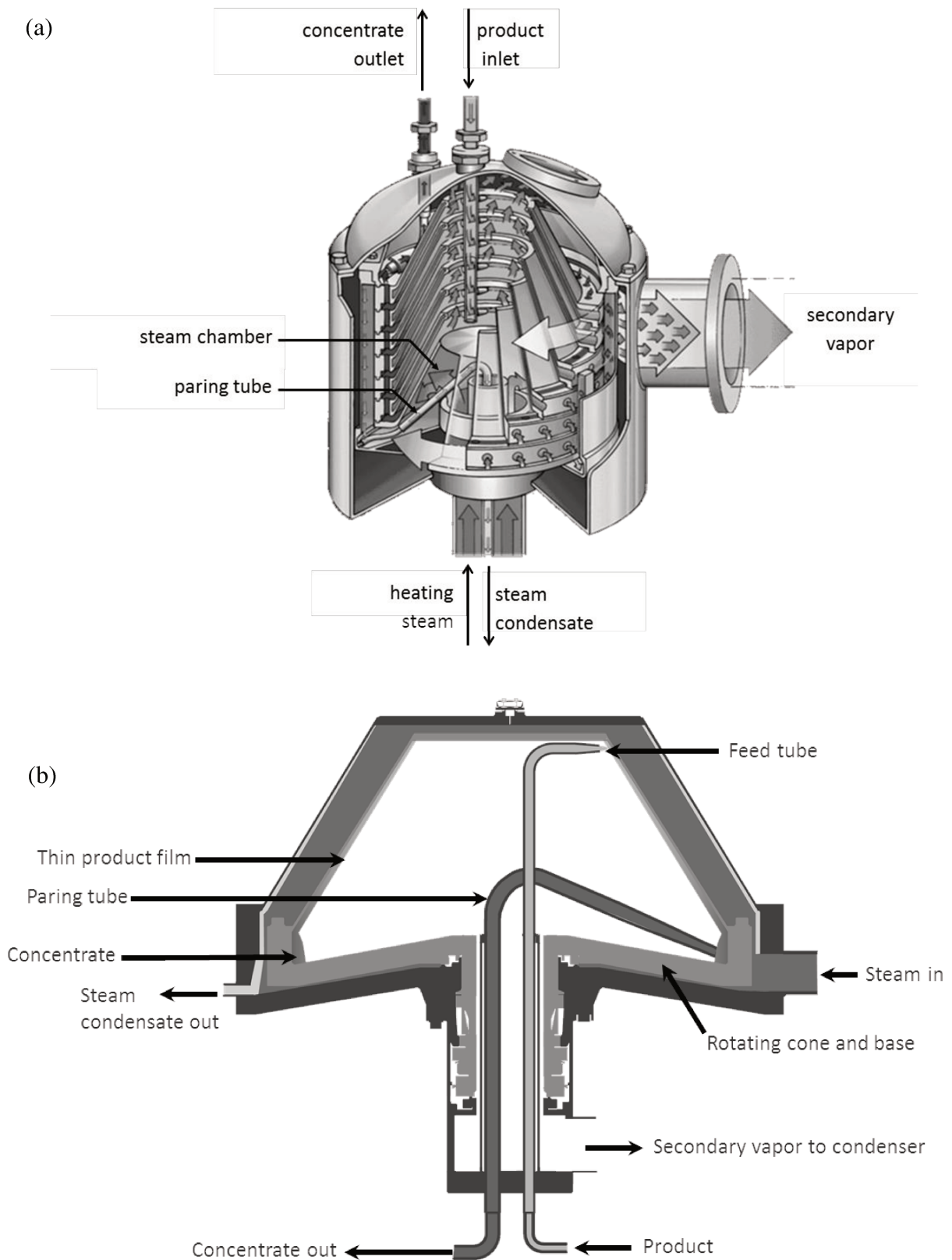


Figure 50 : (a) operating principle of a single spinning cone evaporator; (b) flow diagram of a spinning cone evaporator (6 cone model) (source: Flavourtech^(R))

the product. However, the CT evaporator is less energy efficient than a falling film evaporator because it is not equipped with any energy recovery systems such as mechanical and thermal vapor recompression. It is therefore used as a finisher, in series with less energy-intensive concentration technology (falling film evaporator/ membrane) used to remove the bulk water from a product. Implementation of a CT evaporator for concentration of dairy products may have the advantages of increasing the maximum capacity of a spray dryer and the density of powders and may reduce the energy costs of drying. The Centritherm evaporator was already studied by Jebson et al. (2007). They investigated the fouling of the concentration device with whey solutions, and more especially the effects of the operating parameters on fouling of the evaporator surface. The effectiveness of the CT was here evaluated through concentration of two dairy products: whey protein concentrate with 80% (w/w) protein on a dry-matter basis, and skim milk. The aim of each experiment was to increase initial total solids of the dairy products to as high a level as possible while maintaining stable operating conditions. Total solids and protein denaturation level were determined on the final concentrates. The composition of WPC80 and skim milk concentrates was compared to concentrates produced using conventional processes. Both types of concentrate were then dried and the composition and physical properties of the resulting powders are discussed.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials

The effectiveness of the CT evaporator was tested on skim milk (SM) and a whey protein concentrate with 80% (w/w) protein on a dry-matter basis (WPC80) and. Fresh skim milk and pre-concentrated WPC80 were provided by a dairy company based in Brittany (France). The composition of the raw materials is given in **Table 30a** and **Table 31a**.

2.2. Technological processes

WPC80 and skim milk powders were prepared from concentrates obtained with a CT evaporator (**Figure 51**). These powders were compared to those produced using conventional processes (direct spray-drying of pre-concentrated WPC80 at 259.1 g.kg⁻¹ TS and falling-film evaporation of skim milk to 48-52% TS followed by spray-drying, respectively). Before concentration in the CT evaporator, skim milk was first concentrated on a falling-film evaporator to avoid any limitation of the highest achievable dry matter due to the maximum evaporative capacity of the equipment.

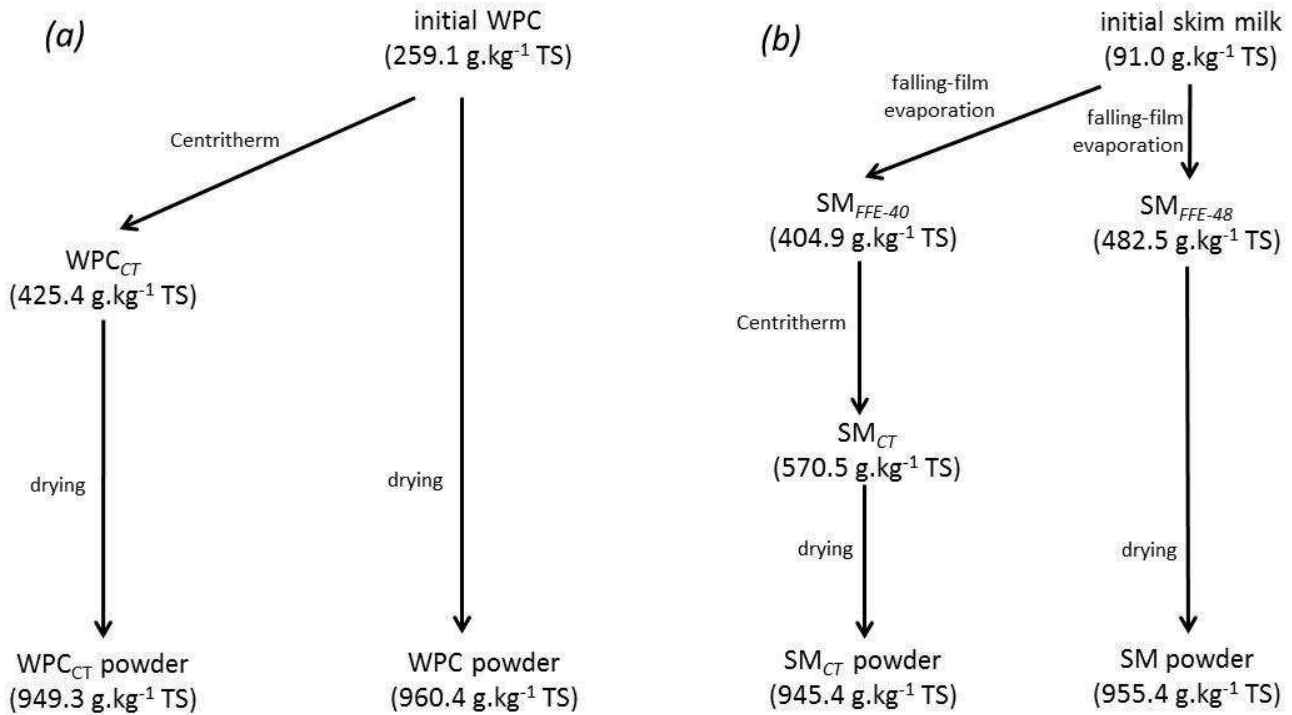


Figure 51 : Technological processes applied to whey protein concentrate (a) and skim milk (b). FFE= falling-film evaporation; CT= Centritherm evaporation

2.3. Concentration and drying experiment conditions

The experiments were performed at Bionov (Rennes, France) where a CT evaporator, a 2-effect falling-film evaporator (GEA, Niro Atomizer, Saint-Quentin-en-Yvelines, France) and a 2-stage spray dryer (GEA, Niro Atomizer, Saint-Quentin-en-Yvelines, France) were available. For falling-film evaporation, skim milk was preheated with a plate heat exchanger at 60°C before entering the evaporator at a feed rate of about 300 kg.h⁻¹. The evaporation temperature was 60°C at the inlet of the evaporator and 46°C at the outlet. For concentration on the CT evaporator, parameters were set to reach as high a level of total outlet solids as possible while keeping the evaporation temperature at around 50°C (i.e. vacuum of -88 kPa) in order to ensure good product quality. The feed rate (from 100 to 230 L.h⁻¹) and steam pressure are the operating variables used to increase total outlet solids. The duration of a run at stable operating conditions was about 2 hours. The spray atomiser was equipped with a pressure nozzle (0.63 mm diameter orifice; N°72) and a 4-slot core (0.51 mm nominal width; N°21) providing a 55° spray angle. In the case of the highly viscous skim milk concentrate exiting the CT evaporator, the core was replaced by another with narrower slots (0.41 mm nominal width; 66° spray angle; N°17) in order to control the droplet diameter, which would otherwise be increased with higher viscosity. The temperature of the concentrate before drying was about 40-45°C. The operating parameters were set at a constant feed flow rate of 100 L.h⁻¹, a final target moisture content of the powder of 4.0% (w/w) and a final target water

activity of 0.2. The parameters used for drying the whey protein and skim milk concentrates are detailed in **Table 29**.

Table 29 : Operating parameters for spray drying of the whey protein and skim milk concentrates

Product inlet	Product inlet flowrate (L.h⁻¹)	Pump pressure (MPa)	Inlet air temperature (°C)	Outlet air temperature (°C)
WPC_{CT} powder	105	15	183	90
Initial WPC	105	20	216	88
SM_{CT}	100	30	164	92
SM_{FFE-48}	100	17	187	91

2.4. Analytical determinations

The methods are described in the part II.

Table 30 : Composition of WPC concentrates (initial WPC and WPC_{CT}) and powders (WPC_{CT} and WPC powders). Values represent means of results of duplicate analysis, except for water activity which was the result of a triple analysis and for the quantities of α -lactalbumin and β -lactoglobulin obtained with a single analysis. TN, NCN and NPN content, and α -lactalbumin and β -lactoglobulin concentrations expressed as % (w/w) of total solids. (a) relates to the process using the Centritherm evaporator, and (b) the conventional process (direct spray drying). The biochemical composition of the initial pre-concentrated WPC80 was 216.3 ± 6.9 g.kg⁻¹ TN, 3.7 ± 0.0 g.kg⁻¹ NPN and 7.4 ± 0.1 g.kg⁻¹ ash.

	a_w (25 °C)	Total solids (g.kg⁻¹)	TN (% TS)	NPN (% TS)	ash (% TS)	α-lactalbumin (% TS)	β-lactoglobulin (% TS)
(a)							
Initial WPC	-	259.1 \pm 0.1	83.5 \pm 2.7	1.4 \pm 0.0	2.9 \pm 0.1	14.1	50.3
WPC_{CT}	-	425.4 \pm 0.2	83.6 \pm 0.3	1.4 \pm 0.0	2.9 \pm 0.1	14.3	51.5
WPC_{CT} powder	0.182 \pm 0.04	949.3 \pm 0.1	81.6 \pm 0.6	1.0 \pm 0.0	3.0 \pm 0.1	13.6	49.0
(b)							
Initial WPC	-	259.1 \pm 0.1	83.5 \pm 2.7	1.4 \pm 0.0	2.9 \pm 0.1	14.1	50.3
WPC powder	0.116 \pm 0.03	960.4 \pm 0.1	81.8 \pm 0.0	1.1 \pm 0.0	2.9 \pm 0.1	14.3	52.2

Table 31 : Composition of initial skim milk, concentrates (SM_{FFE-40} , SM_{CT} , SM_{FFE-48}) and powders (SM_{CT} and SM powders). Values represent means of results of duplicate analysis, except for water activity which was the result of a triple analysis and for the quantities of α -lactalbumin (α -lc) and β -lactoglobulin (β -lg) obtained with a single analysis. TN, NCN, NPN content, and α -lactalbumin and β -lactoglobulin concentrations expressed as % (w/w) of total solids. (a) relates to the process using the Centritherm evaporator, and (b) the conventional process (falling-film evaporation to about 48-52% TS and spray-drying). The biochemical composition of the initial skim milk was 34.2 ± 0.0 g.kg⁻¹ of TN, 8.2 ± 0.0 g.kg⁻¹ NCN, 1.6 ± 0.0 g.kg⁻¹ NPN and 7.8 ± 0.0 g.kg⁻¹ ash.

	a_w (25 °C)	Total solids (g.kg ⁻¹)	TN (% TS)	NCN (% TS)	NPN (% TS)	ash (% TS)	α-lc (% TS)	β-lg (% TS)	WPNi⁽¹⁾
(a)									
Skim milk	-	91.0 ± 0.1	37.6 ± 0.0	8.2 ± 0.0	1.7 ± 0.0	8.6 ± 0.0	1.1	3.5	-
SM_{FFE-40}	-	404.9 ± 0.3	38.7 ± 0.0	8.1 ± 0.0	2.0 ± 0.0	8.4 ± 0.0	1.0	3.4	-
SM_{CT}	-	570.5 ± 1.5	37.1 ± 0.0	8.1 ± 0.1	1.7 ± 0.0	8.6 ± 0.0	1.0	3.3	
SM_{CT} powder	0.281 ± 0.005	945.4 ± 0.1	37.3 ± 0.0	8.3 ± 0.0	2.0 ± 0.0	8.4 ± 0.0	1.0	3.5	9.3
(b)									
Skim milk	-	91.0 ± 0.1	37.6 ± 0.0	8.2 ± 0.0	1.7 ± 0.0	8.6 ± 0.0	1.1	3.5	-
SM_{FFE-48}	-	482.5 ± 0.3	38.0 ± 0.1	8.7 ± 0.0	2.0 ± 0.0	8.6 ± 0.0	1.1	3.5	-
SM powder	0.248 ± 0.012	955.4 ± 0.5	37.5 ± 0.1	7.9 ± 0.0	1.7 ± 0.0	8.6 ± 0.0	1.0	3.1	9.3

⁽¹⁾ WPNi=(NCN-NPN)/6.38 (NCN and NPN expressed as g protein.kg⁻¹ of powder)

2.5. Determination of energy costs for concentration and drying steps

In order to estimate the energy savings obtained by including a CT evaporator in a powder manufacture process, the specific energy consumption (expressed in kJ.kg^{-1} of removed water) of the concentration and drying steps and the resulting energy costs (expressed in kJ.kg^{-1} of powder) were determined for each technological process according to the methodology described by (Schuck et al., 2015). The energy costs of both dehydration processes were limited to those related to the energy required for water removal, which means that investment and operating costs were not taken into account. The calculations were performed on the basis of a standard process under standard working conditions of the equipment i.e. a concentration step in a 6-effect falling-film evaporator and a drying step in a 2-stage spray drier with an internal fluid bed. For calculation of the specific energy consumption of the concentration step, some operating parameters were fixed such as the total solids of the product at the inlet and outlet of the evaporator, the number of effects of the equipment and the evaporation rate (i.e. the mass flow rate of water evaporated during concentration fixed arbitrarily at $20,000 \text{ kg.h}^{-1}$). Several different parameters were then calculated such as the mass flowrate of steam used in the evaporator, the resulting energy consumption per hour (considering that the latent heat of vaporization was closed to $2,500 \text{ kJ.kg}^{-1}$ of steam) and the specific energy consumption. Using this method, the specific energy consumption for the concentration of skim milk and WPC in a 6-effect falling-film evaporator was evaluated at 418 kJ.kg^{-1} of water. In view of the work of Schuck et al. (2015), the falling-film evaporator was replaced in this study by a Centritherm since both are thin film evaporators with indirect heat transfer between steam and the product. The only difference was that the Centritherm evaporator has only 1 effect, the product vapour being not reused for further evaporation. The specific energy consumption for the concentration of skim milk and WPC using a Centritherm evaporator was then evaluated at $2,498 \text{ kJ.kg}^{-1}$ of water.

In a same way, for calculation of the specific energy consumption of the drying step, some operating parameters were fixed such as the total solids of the product at the inlet and outlet of the dryer as well as the evaporation rate (fixed arbitrarily at $3,000 \text{ kg.h}^{-1}$). The energy needed for the drying was expressed in kilograms of steam. It was mainly used for heating the inlet air in the dryer. The operating parameters relative to the working of the spray-dryer (flow rates of air...) are detailed in (Schuck et al., 2015). Lastly, the nature of the concentrate and its specific behavior during drying were taken into account using data generated by the Spray-drying parameter Simulation and Determination (SD²P) software (Schuck et al., 2009; Zhu et al., 2011). Several parameters were calculated from the input data such as the mass flow rate of steam required for the removal of water, the resulting energy consumption per hour and the specific energy consumption. The specific

energy consumption for the drying of skim milk and WPC using a 2-stage dryer was then evaluated at 5,256 kJ.kg⁻¹ of water. The fractions of water removed during concentration and drying (expressed in kg water.kg⁻¹ of initial product) were deduced from the previous calculations. Taking into account the specific energy consumption of each processing step, the energy cost for the manufacture of skim milk and WPC powders was determined on the sole basis of the two dehydration processes, concentration by evaporation and drying.

3. Results and discussion

For a given product, the levels of performance of the CT evaporator were evaluated in terms of maximum achievable concentration as well as product quality, particularly the quality of the protein fraction. Moreover, the study was extended to the drying of concentrates. The results are presented and discussed separately for each product studied.

3.1. Manufacture of WPC80 powder

3.1.1. Concentration step

The initial pre-concentrated WPC80 contained 259.1 g.kg⁻¹ TS and had been concentrated to 425.4 g.kg⁻¹ using the CT evaporator. The run lasted about 2 hours under stable operating conditions: the inlet product flowrate was 116 kg.h⁻¹, and the evaporation temperature and the inlet heating steam temperature were 50°C and 90°C, respectively. The product entered the CT evaporator at 10°C and exited at 45°C. As shown in Table 2a, total nitrogen, non-nitrogen and ash content (expressed as percentage of total solids) of the initial WPC80 and the concentrate produced using the CT evaporator (WPC_{CT}) remained constant. The quantities of α -lactalbumin and β -lactoglobulin in NCN filtrates were estimated from the RP-HPLC analysis: 14.1 and 14.3% α -lactalbumin in TS content of initial WPC and WPC_{CT}, 50.3 and 51.5% β -lactoglobulin in TS content of initial WPC and WPC_{CT} (**Table 30a**). These results indicate that neither of these two proteins sustained any thermal damage during the concentration process, mainly due to the evaporation temperature at 50°C below the critical temperature of 70°C from which β -lactoglobulin, the major whey protein in milk, is denatured (O'Connell and Fox, 2003).

3.1.2. Drying step

The 425.4 g.kg⁻¹ TS concentrate was spray-dried and the properties of the resulting powder (WPC_{CT} powder) were compared to those prepared according to the conventional process (WPC powder) that was the directly spray dried WPC pre-concentrated at 259.1 g.kg⁻¹ TS (**Figure 51a**).

Both concentrates were dried at a same inlet feed flowrate of 105 L.h⁻¹, and the final target powder moisture content of about 4.0% (w/w) was reached. It should be noted that the inlet air temperature for drying WPC_{CT} was only 183°C instead of 216°C for the initial WPC (**Table 29**).

As the total solids of WPC_{CT} was higher than that of the initial WPC, less energy was required for water removal to 4.0% (w/w) powder moisture content. The energy consumption of the drying step was thus reduced by using the CT evaporator for concentration.

The composition of both powders (**Table 30a** and **Table 30b**) was roughly the same, with water activity and total solids close to 0.12-0.18 and 950-960 g.kg⁻¹, respectively. Total and non-protein nitrogen content were also similar (81.6 and 1.0% TS respectively for WPC_{CT} powder, 81.8% and 1.1% TS for WPC powder) but both lower than those of liquid products (2 points difference). This difference could be due to experimental errors due to dilutions and analysis. Moreover, no noticeable differences were noted in terms of native α -lactalbumin and β -lactoglobulin content in either powder (13.6 and 49.0% TS respectively for WPC_{CT} powder, 14.3% and 52.2% TS for WPC powder). The corresponding values were lower in the WPC_{CT} powder, but again these differences were small particularly considering experimental errors. Slight protein denaturation during drying was still possible as WPC_{CT} powder particles are more susceptible to overheating. Indeed, the shells of droplets formed quickly due to the high total solids in the concentrate, which impeded water transfer and resulted in a slightly higher surface temperature.

The powders were compared in terms of particle size distribution, rehydration properties and densities because these physical characteristics are affected by total solids and viscosity of the concentrate. The particle diameter of the WPC_{CT} powder was higher than that of the WPC powder (**Table 32**). Moreover, the span remained close to 1.6, which means that the curve related to particle size distribution was broadened and shifted towards higher particle sizes. This could be due to higher total solids and the viscosity of the concentrate that generated larger powder particles.

Table 32 : Particle size distribution of the WPC and skim milk powders. $d(0,1)$ =particle size below which 10% of material volume exists, $d(0,5)$ =particle size below which 50% of material volume exists, $d(0,9)$ =particle size below which 90% of material volume exists.

	$d(0,1)$ (μm)	$d(0,5)$ (μm)	$d(0,9)$ (μm)	$span = \frac{d(0,9) - d(0,1)}{d(0,5)}$
WPC_{CT} powder	38	104	213	1,7
WPC powder	23	57	114	1,6
SM_{CT} powder	53	118	225	1,5
SM powder	49	93	165	1,2

In terms of powder rehydration properties, solubility and wettability were not affected by the higher total solids of the WPC_{CT} powder, whereas dispersibility was increased from 81.3 to 87.4% (w/w) (**Table 34**). Gaiani et al. (2007) showed that agglomeration improved the rehydration time of whey powders. A larger particle size could then explain the improvement in the dispersibility index of the WPC_{CT} powder. However, it should be noted that this parameter remained over 80%

for WPC_{CT} and WPC powders, the threshold value over which a WPC powder is considered to be “dispersible”. Similarly the higher viscosity of the WPC_{CT} concentrate resulted in a higher powder bulk density, which increased by 27.2% from 272 to 346 kg.m⁻³. Indeed, the more viscous the concentrate, the more difficult the removal of water during drying. The particles were therefore more compact, characterized by a smaller volume of air in the WPC_{CT} powder than in the WPC powder (210 and 291 cm³.100 g⁻¹ of powder, respectively). The true density of both powders that is linked to the true density of each component of powder particles was about 1,300 kg.m⁻³ as the composition of powders was unchanged. These results are in accordance with literature (De Vilder et al., 1979; Baldwin et al., 1980; Borios et al., 1984).

Table 33 : Density and related values of the WPC and skim milk powders. ρ_B = bulk density of powder; ρ_T = density of tapped powder; ρ_{TR} = true density determined on bulk and grinded powders; $V_{total\ air}$ = total volume of air in the powder including occluded and interstitial air.

	ρ_B (kg.m ⁻³)	ρ_T (kg.m ⁻³)	ρ_{TR} (kg.m ⁻³) bulk powder	ρ_{TR} (kg.m ⁻³) grinded powder	$V_{total\ air}$ (cm ³ .100 g ⁻¹ powder)
WPC_{CT} powder	346	525	1075	1255 ± 2	210
WPC powder	272	411	1246	1306 ± 3	291
SM_{CT} powder	471	623	1266	1450 ± 1	144
SM powder	469	608	1320	1392 ± 3	142

Table 34 : Rehydration properties of WPC and skim milk powders.

	solubility (%)	dispersibility (% w/w)	wettability (seconds)
WPC_{CT} powder	100	87.4 ± 0.3	> 120
WPC powder	100	81.3 ± 0.5	> 120
SM_{CT} powder	99.5	99.0 ± 0.1	> 120
SM powder	100	99.4 ± 0.1	> 120

The energy costs for the manufacture of WPC_{CT} and WPC powders are detailed in **Table 35**. In the case of the conventional process, the energy cost for drying from 259.1 to 960.4 g.kg⁻¹ TS was estimated at 14,220 kJ.kg⁻¹ of powder. In the case of WPC80 powder production using a CT evaporator, the concentration step with the CT equipment from 259.1 to 425.4 g.kg⁻¹ TS and the drying step from 425.4 to 949.3 g.kg⁻¹ were taken into account in the energy costs for the whole dehydration process, i.e. 10,044 kJ.kg⁻¹ of powder. Consequently, the production of WPC80 powder, including a concentration step with a CT evaporator, can be considered more energy-efficient than direct spray drying, with a decrease of about 29% in energy costs. However,

investment and operating costs were not included in our calculations and they could counterbalance or overbalance this benefit if they were taken into account.

Table 35 : Energy costs for the concentration (falling-film evaporator, Centritherm) and drying of skim milk and WPC80. Energy costs were related only to the removal of water. Investment and operating costs were not taken into account. The specific energy consumption (kJ.kg^{-1} of removed water) for falling-film evaporation, centritherm evaporation and spray-drying in the manufacture of skim milk and WPC 80 powders were 418, 2,498 and $5,256 \text{ kJ.kg}^{-1}$ of powder, respectively.

	Technological route	$\text{TS}_{\text{inlet FFE}}$ (g.kg^{-1})	$\text{TS}_{\text{inlet CT}}$ (g.kg^{-1})	$\text{TS}_{\text{inlet drying}}$ (g.kg^{-1})	$\text{TS}_{\text{outlet drying}}$	Energy cost (kJ.kg^{-1} powder)
WPC _{CT}	CT → drying	-	259.1	425.4	949.3	10,044
WPC	drying	-	-	259.1	960.4	14,220
SM _{CT}	FFE → CT → drying	91	404.9	570.5	945.4	8,498
SM	FFE → drying	91	-	482.5	955.4	8,712

3.2. Manufacture of skim milk powder

3.2.1. Concentration step

Since the CT evaporator has to be used as a finisher, skim milk at 91.0 g.kg^{-1} TS was first preconcentrated to 404.9 g.kg^{-1} TS (SM_{FFE-40}) in a conventional falling-film evaporator. Further concentration was then carried out in the CT evaporator and the resulting skim milk concentrate (SM_{CT}) reached 570.5 g.kg^{-1} TS. The run lasted about 2 hours under stable operating conditions, with an inlet product flowrate of 168 kg.h^{-1} , and evaporation temperature and inlet steam temperature at 35°C and 80°C , respectively. The product entered the CT evaporator at 31°C and exited at 37°C . In parallel, a skim milk concentrate at 482.5 g.kg^{-1} TS (SM_{FFE-48}) was prepared for further drying in a falling-film evaporator from skim milk at 91.0 g.kg^{-1} TS.

Regarding the composition of the initial skim milk and the resulting concentrates (**Table 31a** and **Table 31b**), the TN, NCN, NPN and ash fractions in total solids remained fairly stable. Similarly, the quantities of α -lactalbumin and β -lactoglobulin in all of them represented 1.1% and 3.4% of the total solids, respectively. The two major whey proteins of skim milk concentrates thus did not sustain any noticeable thermal damage whatever the concentration process used. This result was expected as the operating temperatures of falling-film and CT evaporators have been chosen to be low enough to avoid protein denaturation.

3.2.2. Drying step

The high viscosity of the SM_{CT} concentrate affected the operating conditions of the drying step. The viscosity was so high that the centrifugal pump and pipes used to feed the spray dryer were totally blocked. The centrifugal pump was then replaced by a membrane pump. Moreover, a core

with narrower slots (0.41 mm nominal width instead of 0.51 mm) was installed in order to produce smaller droplets. Both modifications led to an increase in the pump pressure at the inlet of the dryer from 17 to 30 MPa for a same feed flowrate of 100 L.h⁻¹ (**Table 29**). The final target powder moisture content was fixed at 4.0-5.0% (w/w) for both processes and this was reached as SM_{CT} and SM powders had 945.4 and 955.4 g.kg⁻¹ TS. As observed for WPC80 drying, the more concentrated product required a lower inlet air temperature: indeed, the latter was reduced by 23°C for drying of the SM_{CT} concentrate compared to the SM_{FFE-48} concentrate, with a concomitant reduction in the energy consumption of the drying step.

Comparison of the biochemical composition of SM_{CT} and SM powders did not reveal any differences. The TN, NCN, NPN and ash content fractions in total solids remained close to the values of initial liquid skim milk (37.6, 8.2, 1.7 and 1.8% TS, respectively). Moreover, the WPNi (Whey Protein Nitrogen index), that is an indicator of the denaturation of serum proteins and more especially a measure of heat-treatment applied to milk during the powder manufacture process, was 9.3. g N.kg⁻¹ of powder for both powders. According to the powder classification with regard to the WPNi, this value was over the threshold of 8.0 g N.kg⁻¹ of powder, and SM_{CT} and SM powders could thus be classified as “ultra low heat skim milk powder”. The analysis of quantities of α-lactalbumin and β-lactoglobulin in the powders was in accordance with previous conclusions: their values were close to those of the initial skim milk (1.1 and 3.1-3.4% TS, respectively), which indicated that these proteins did not sustain any noticeable thermal damage during the processes. Nevertheless, analysis of the HPLC profiles of skim milk powders showed a slight shoulder on the right of the β-lactoglobulin peak that was not present on the HPLC profile of the initial skim milk. This suggests that a modification of β-lactoglobulin protein took place during the drying step, regardless of the technological process (with and without CT evaporator).

With regard to the physical properties of the powders, SM_{CT} powder particles were larger than those of the SM powder and the range of the span value was close to the latter (1.5 and 1.2, respectively). Higher total solids of the SM_{CT} concentrate at the inlet of the dryer may explain this result, as these parameters are closely linked. Rehydration properties were similar with both powders, with solubility over 99.5%, wettability over 120 seconds and dispersibility over 99.0%. Both powders could thus be considered to have satisfactory rehydration properties. Moreover, the bulk densities of both powders were closed to each other: 471 kg.m⁻³ for SM_{CT} powder and 469 kg.m⁻³ for SM powder. This result could appear surprising in view of the higher viscosity of the SM_{CT} concentrate compared to the SM_{FFE-48} concentrate, a denser powder might be expected from the SM_{CT} concentrate. However, due to the narrower slots of the core and the resulting higher

pressure, smaller droplets were generated, thus counterbalancing the effects of the higher concentrate viscosity and improving both air and water transfer.

The energy costs of skim milk powder manufacture were determined for both technological processes (**Table 35**). In the case of the conventional process, the energy costs of skim milk powder manufacture, including a concentration step from 91.0 to 482.5 g.kg⁻¹ TS and a drying step from 482.5 to 955.4 g.kg⁻¹ TS, were estimated to be 8,712 kJ.kg⁻¹ of powder. Similarly, based on a three-step process including a concentration step with a falling-film evaporator from 91.0 to 404.9 g.kg⁻¹ TS, a further concentration step from 404.9 to 570.5 g.kg⁻¹ TS using the CT evaporator and a drying step from 570.5 to 945.4 g.kg⁻¹ TS, the energy costs were reduced to 8,498 kJ.kg⁻¹ of powder. The energy savings between the two processes were low (2.5%) but could be greatly improved by exiting the falling-film evaporator at higher total solids. For example, if the skim milk concentrate at 482.5 g.kg⁻¹ TS was concentrated further in a Centritherm evaporator to 570.0 g.kg⁻¹ TS and then dried to 955.4 g.kg⁻¹, the energy costs could be reduced by 9.7%, bearing in mind that these figures do not take into account investment and operating costs. However, the implementation of an additional concentration step using the CT evaporator for energy savings in a skim milk powder production process depends mainly on the latter.

4. Conclusion

The trials carried out with the Centritherm evaporator on WPC80 and skim milk showed the effectiveness of this technology to reach a total solids that was higher than those achievable with a falling-film evaporator, which could generate energy savings as drying is a very energy consuming step. Moreover, the protein fraction did not sustain any noticeable thermal damage during the concentration step and the resulting powders retained satisfactory physical properties. It would be interesting in further studies to carry out longer runs of about 8-10 hours with the Centritherm evaporator. Indeed, the product concentration at the maximum total solids in our study lasted for 2 hours, which is insufficient to reveal evolution of product quality over time. A higher evaporation temperature could also be tested. This would make it possible both to improve energy savings and to treat products that are less sensitive to temperature such as whey and milk protein concentrate. A final issue is the cleaning of the equipment (ease and duration of cleaning, cleaning procedures depending on the product, etc...) which is very important in the dairy and food industries.

POINTS-CLES

- Le lait écrémé et le concentré de protéines sériques WPC80 ont été concentrés dans l'évaporateur à cônes rotatifs à des extraits secs supérieurs aux extraits secs maximaux atteints avec les évaporateurs à flot tombant,
- La concentration sur l'évaporateur à cônes rotatifs a duré 2 heures et pendant ce laps de temps, il n'a pas été mis en évidence de dénaturation thermique des protéines sériques du lait écrémé et du WPC80,
- Les poudres finales ont des propriétés de réhydratation comparables aux poudres standards préparées selon le schéma technologique conventionnel.

CHAPITRE 8 : PRODUCTION DE POUDRES DE PERMEAT SANS TOUR DE SECHAGE

L'équipement utilisé dans ce chapitre, le turbo-concentrateur, permet d'aller au-delà de l'étape de concentration. En effet, deux turbo-concentrateurs associés en série permettent de remplacer la tour de séchage pour la production de poudres de perméat et constituent en ce sens une technologie de rupture.

Le nouveau procédé, dénommé procédé PST (Poudre Sans Tour) et qui a été l'objet d'un brevet⁴, comporte 3 étapes : 1) surconcentration du produit de 60 à 80 % ES, 2) granulation du surconcentré avec de la poudre jusqu'à 88 % ES, 3) séchage des granules jusqu'à 97 % ES.

La faisabilité du process a été validée à l'échelle pilote et les propriétés des poudres de perméat ont été comparées à des poudres obtenues selon le schéma conventionnel. Les coûts énergétiques des deux schémas technologiques ont également été comparés sur la base des quantités d'eau éliminée.

Les résultats de l'étude sont publiés dans la revue *Innovative Food Science and Emerging Technologies*⁵

OBJECTIFS

- Evaluer la faisabilité du nouveau procédé à l'échelle pilote pour production de poudres de perméat :
 - Préparation de poudres de perméat à partir d'un concentré de perméat à 30 % ES,
 - Caractérisation des poudres et comparaison avec des poudres standard obtenues selon le schéma conventionnel,
 - Evaluation du coût énergétique du procédé sur la base de la quantité d'eau éliminée.

⁴ Schuck, P., Garreau, D., Dolivet, A., Tanguy-Sai, G., Méjean, S., Jeantet, R., Vezzani, M. (2016) International Patent Application (published at WO2016016397)

⁵ Tanguy, G., Dolivet, A., Méjean, S., Garreau, D., Talamo, F., Postet, P., Jeantet, R., Schuck, P. (2017). Efficient process for the production of permeate powders. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. **41**, 144-149.

1. Introduction

Whey and permeate powders are undergoing considerable development today due to the growing demand for infant milk powders, functional ingredients in food and pharmaceutical applications, as well as nutrients in dietetic and health foods. Whey is mainly derived from cheese manufacture. It is composed of water (94% liquid), lactose (70-72% w/w of dry matter content, DM), proteins (8-10% w/w DM) and minerals (12-15% w/w DM). Ultrafiltration (UF) permeate is obtained from the ultrafiltration of whey or skim milk. This membrane technology is used to separate and concentrate milk proteins. Proteins are concentrated in the retentate whereas they are absent from the permeate. The main processing steps for the production of whey and permeate powders are the same (Figure 1). First, various pretreatments are performed before vacuum evaporation and drying in order to satisfy final powder specifications. Heat treatment is first applied to guarantee the microbiological quality of the product and control the viscosity of the concentrate. The heating temperature is generally within a narrow range - around 80°C. Reverse osmosis can be used thereafter to preconcentrate whey from 6 to 22% w/w DM prior to vacuum evaporation. After these pretreatments, whey and UF permeate are concentrated up to 60% w/w DM in multiple-stage falling-film evaporators. This equipment is configured to reduce the energy cost of the operation as much as possible using, for example, the secondary vapor produced at one processing stage to heat the following one, or the implementation of thermal and mechanical vapor recompression systems (TVR and MVR, respectively). Due to reuse of vapor from one stage to another, the energy cost of removing water in an evaporator with n stages, not taking into account sensible heat, is close to the latent heat of vaporization of water ($2,500 \text{ kJ.kg}^{-1}$ of water) divided by the number of stages. The mean specific energy consumption ratio (ECR) for a six-stage evaporator with TVR is approximately $260\text{-}330 \text{ kJ.kg}^{-1}$ of water removed (Schuck et al., 2015), whereas it can reach about 75 kJ.kg^{-1} for a two-effect MVR evaporator (Westergaard, 2004). Given the highly hygroscopic behavior of amorphous lactose, a crystallization step is then required before drying to produce non-hygroscopic powders (Schuck, 2011b). Concentrates are flash-cooled to approximately 30°C after the last stage of the evaporator and transferred to crystallization tanks. Batch crystallization is carried out at 25-30°C under agitation and lasts between 4 to 12 hours depending on product quality requirements. Drying of whey and permeate concentrates is carried out in spray dryers up to 96% w/w DM and in a subsequent fluid bed dryer up to 97% w/w DM. Resulting powders are cooled at a temperature lower than 35°C, sieved, crushed and stored. An alternative drying step operation makes it possible to improve the crystallization rate of powders and to reduce their hygroscopicity. Concentrates are spray dried only up to 88% w/w DM and subjected to a post-

crystallization step on a conveyor belt before a final drying in a fluid bed dryer up to 97% w/w DM (Pearce, 1992; Roos, 1997).

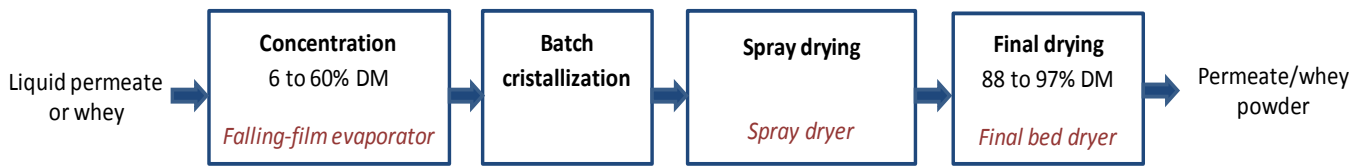


Figure 52 : Conventional process scheme for the production of permeate and whey powders.

Spray drying is a more energy-consuming step than falling-film concentration. For example, the specific energy consumptions for concentration of permeate from 5.5 to 62% w/w DM and subsequent drying up to 97% w/w DM are estimated at 418 and 5,508 kJ.kg⁻¹ of water removed, respectively (Schuck et al., 2015). One way to reduce the energy cost of the whole process is thus to enter the product in the dryer at the higher dry matter content, i.e., to evaporate as much water as possible during the evaporation step. However, the maximum dry matter content achievable in a falling-film evaporator is limited by the viscosity of the concentrate since whey and permeate concentrates become highly viscous at over 60% w/w DM. As a consequence, the flow of concentrate at the outlet of the evaporator could be disrupted. Moreover, spraying systems are not able to spray such viscous products. Finally, spontaneous and uncontrolled lactose crystallization occurs, which may affect the hygroscopicity of the final powders.

In the last decade, innovative technologies have been developed to replace spray drying and to process a viscous concentrate into a powder. They are based on equipment able to handle highly viscous products given the thixotropic nature of concentrates (i.e., a decreasing viscosity with an increasing shear rate). As an example, the Tixotherm[®] process developed by NIRO (Henningfield and Dinesen, 2004; Pisecky, 2012, 2005) consist in concentrating a 60% w/w DM permeate concentrate produced by falling-film evaporation up to 86% w/w DM in the Rosinaire Paddle-Processor[®], a double-jacketed horizontal tube heated by steam. The resulting paste is transferred to a screw conveyor for further crystallization and dried in a combined back-mix/plug-flow fluid bed. The increasing viscosity of the product is controlled by a vigorous mechanical treatment that maintains it in a fluid state.

This paper presents a new process for the production of permeate powders from highly concentrated products. As for the Tixotherm[®] process, it is based on a device able to handle highly viscous concentrates. However, its innovative feature is that the same technology, a thin-film horizontal rotary evaporator, is used for the next three steps of the process, leading to the final powder. In this new processing scheme, spray drying is no longer performed. Trials were carried out at the pilot scale to demonstrate the feasibility of the whole process for producing permeate

powders with satisfactory properties. The properties of resulting powders were compared to those of a standard powder produced using the conventional spray drying process. At this stage of the process development, a complete evaluation of the energy costs of the global process including energy consumptions of equipment and utilities cannot be implemented, this latter being possible only at a significant scale. Nevertheless, as energy efficiency is nowadays a key-parameter for the development of technological processes, it is interesting to provide a first estimation of the energy costs by considering the sole part relative to the removal of water. After a description of the new process, the results of the trials are presented and discussed. They are followed by a partial estimation of the energy efficiency of the process.

2. Materials and methods

2.1. Description of the new process for the production of permeate powders

(Figure 53)

As for conventional processing, the new process (Schuck et al., 2016) first implies vacuum evaporation of liquid permeate from 5.5 to approximately 60% w/w DM in a multiple-effect evaporator, followed by a batch crystallization at a controlled temperature (25-30°C) for 4 to 12 hours. This concentrate is then subjected to a three-step process:

- 1) Overconcentration of the concentrate from 60 to 80% w/w DM;
- 2) Granulation of the highly viscous overconcentrate with recycled powder, i.e., powder produced during a previous production cycle. The granulation leads to the formation of granules at 88% w/w DM;
- 3) Final drying of the granules up to 97% w/w DM and subsequent cooling. Permeate powders are then sieved and stored.

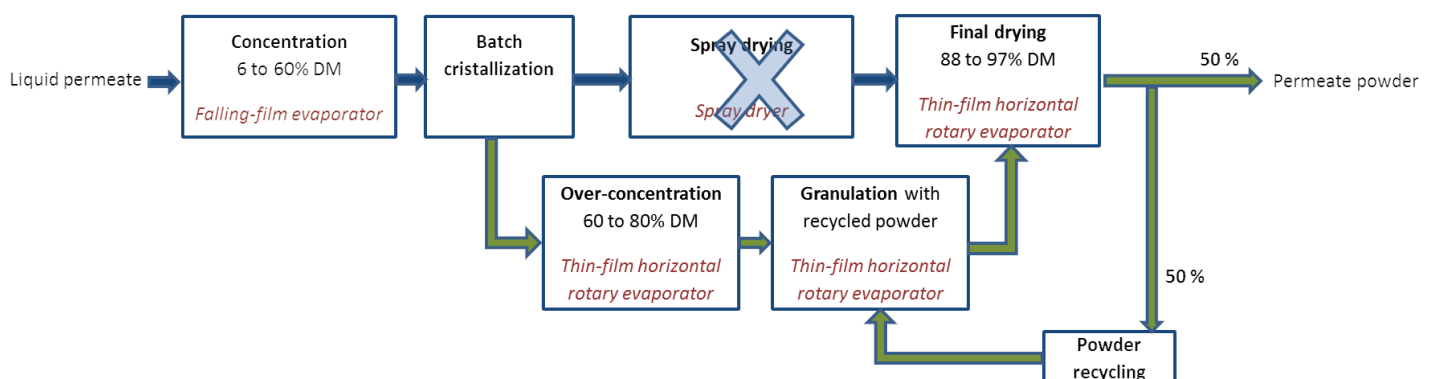


Figure 53 : New process scheme for the production of permeate powders.

Overconcentration is carried out in a thin-film horizontal rotary evaporator known as a turbo concentrator. The overconcentrate at 80% w/w DM at the outlet of the device is like a paste. It is highly viscous but remains usable for granulation. Granulation is also carried out in a thin-film

horizontal rotary evaporator known as a turbo granulator, based on the same principle as a turbo concentrator. Both devices differ in their configuration (feeding system, air circulation inside the chamber, etc.) and their operating conditions (air temperature). The granulator is equipped with a worm gear that makes it possible to mix the overconcentrate with a “recycled powder” prepared during a previous production cycle at the inlet of the device. The feed flow rates of powder and overconcentrate are fixed in order to obtain granules of approximately 88% w/w DM. On the basis of a concentrate of 80% w/w DM and a powder of 97% w/w DM, the powder-to-overconcentrate mass ratio is then equal to 1. The particle size of granules ranges between 400 and 600 μm . For granulation, the dry matter content at the outlet of the turbo concentrator is a critical parameter. Indeed, a dry matter content of the overconcentrate of less than the target value of 80% w/w DM would imply the addition of more recycled powder to obtain granules at 88% w/w DM. In such a case, the powder-to-overconcentrate ratio would sharply increase. As an example, if the dry matter content is only 75% w/w, the powder-to-overconcentrate ratio should be 1.4. This specific feature of the new process determines its range of applications: it can be performed only if the products can be concentrated up to 80% DM while remaining manageable. It includes lactose-containing products such as whey and permeate, as well as maltodextrin.

The final processing step consists in drying the granules from 88% w/w DM to 97% w/w DM in a turbo dryer. This equipment consists of a thin-film horizontal rotary evaporator whose configuration is adapted from a turbo concentrator. The resulting powder is finally cooled at a temperature of less than 30°C and sieved. Half of the powder produced is then recycled for granulation to fulfill the powder-to-overconcentrate mass ratio equal to 1, and the other half is stored.

2.2. Experimental trials

2.2.1. Technological process

Preconcentrated permeate at 32% w/w DM was provided by an Italian dairy company specialized in cheese processing. It was concentrated to approximately 60% w/w DM in a three-stage falling-film evaporator (Farck Spa, Pianengo, Italy). The feed product and the outlet concentrate flow rates were approximately 420 L.h⁻¹ and 250 kg.h⁻¹. The temperatures of the three evaporation tubes were 65, 58 and 46°C. At the exit of the evaporator, the concentrate was cooled to 30°C and kept in a double-jacketed tank at this temperature, under agitation and for 16 hours for lactose crystallization.

The concentrate at 58.5% w/w DM and 32°C was fed to the turbo concentrator at a feed flow rate of 100 kg.h⁻¹ and exited it at 85.6% w/w DM. When the product was discharged, it behaved like a paste although its temperature was high (74°C). It should be noted that the turbo concentrator used in this study operated at atmospheric pressure.

The highly concentrated product was transferred to the feed tank of the granulator. Commercial powder was used first to start the process and a part of the produced powder was then recycled for granulation. The powder used for granulation came from a previous trial carried out the day before using the same equipment and processing scheme. The concentrate and the recycled powder were mixed in the worm gear at a mass ratio of 1:1. They had 89.1% DM and were at 31.2°C. The granules were dried in a turbo drier. The resulting powder was at 97.9% DM and 34.3°C. It was sieved with a 500- μm sieve and stored in a paper bag before further analysis.

2.2.2. Analytical determinations

The methods used are described in the part II.

2.3. Evaluation of energy costs

In order to estimate energy savings that could be expected with the new process, the energy costs (expressed in $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ of permeate powder) corresponding to the production of a standard permeate powder from a liquid feed at 5.5% w/w DM according to the new process described in this paper and to the conventional spray-drying process, were compared. At this stage of the process development, which can be regarded as a proof of concept, It should be noted that energy costs were limited here to the energy required for water removal alone, and neither complementary operating costs linked to the equipment and its environment (steam generating systems, buildings, etc.), nor investments and operating costs were considered. Moreover, energy costs were determined in two cases. In the first case, falling-film concentration was excluded from the calculations because this step was common to both processes. Consequently, energy costs - referred to as partial energy costs - were only relative to dehydration processing steps from a concentrate at 60% w/w DM. In the second case, the overall energy cost of the process (i.e., including falling-film evaporation) was calculated.

The energy costs were determined for both technological processes according to a methodology adapted from Schuck et al. (2015). In our study, the liquid feed flow rate of permeate (5.5% w/w DM) was arbitrarily fixed at $30,000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, rather than the evaporation rate (i.e., the mass flow rate of water evaporated during the dehydration processes), like in the Schuck et al. (2015) study. On a perfect mass balance basis, this feed leads to $1,701 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ of powder at 97% w/w DM at the outlet of the process.

For the conventional processing scheme, calculations were made on the basis of a standard process under standard working conditions of the equipment, i.e., a concentration step in a falling-film evaporator and a drying step in a two-stage drier with an internal fluid bed. Two evaporator configurations were used for comparison: a standard six-stage evaporator and a two-stage MVR

evaporator. The second one is widely used in the dairy industry and is the more energy efficient of the two. Its energy consumption ratio (ECR) is approximately 75 kJ.kg^{-1} of water evaporated (Westergaard, 2004) compared to 400 for a six-stage evaporator (Schuck et al., 2015).

Some operating parameters were fixed, including:

- For the concentration step: the inlet and outlet dry matter contents of the product (5.5 and 60% w/w DM, respectively), the energy consumption ratios of the evaporator and the liquid feed flow rate, as stated above;
- For the drying step: the inlet and outlet dry matter contents of the product (60 and 97% w/w DM, respectively) and its energy consumption ratio. The ECR is related to the specific behavior of a concentrate during drying. It was determined using an experimental drying-by-desorption method and the Spray-Drying-Parameter Simulation and Determination (SD²P) software, and estimated this way to $5,500 \text{ kJ.kg}^{-1}$ water for permeate. This energy was used in the form of steam for heating the inlet air in the dryer. More details about the calculation of the ECR and the operating conditions of the dryer are given in Schuck et al. (2015).

The output data of the calculations were the mass flow rates of steam required for water removal. The resulting energy consumptions and energy costs were deduced on the basis of a latent vaporization heat of $2,500 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

The methodology described previously was applied to the new process for the production of permeate powder:

- The first concentration step from 5.5 to 60% w/w DM was unchanged compared to the conventional processing scheme. The feed flow rate was fixed to $30,000 \text{ kg.h}^{-1}$ and the ECR to 75 and 400 kJ.kg^{-1} of evaporated water depending on the configuration of the evaporator used.
- The overconcentration step from 60 to 80% w/w DM was carried out in a turbo concentrator whose ECR was estimated at $2,875 \text{ kJ.kg}^{-1}$ of evaporated water (manufacturer's data).
- During granulation, the dry matter content of the product increased from 80 to 88.5% w/w DM due to the addition of powder at 97% w/w DM at a 1:1 ratio. The feed flow rate at the inlet of the device was then twice the outlet flow rate of the turbo concentrator.
- The final drying of the concentrate from 88.5 to 97% w/w DM was carried out in a turbo dryer. The ECR of the equipment is $5,400 \text{ kJ.kg}^{-1}$ of evaporated water (manufacturer's data).

3. Results and discussion

3.1. Properties of permeate powder

The properties of a permeate powder produced using the new process (experimental powder) were compared to a standard powder obtained using conventional processes whose properties are given in Schuck et al. (2012).

The dry matter content and the water activity of the experimental powder were close to those of the standard powder (979.1 and 977.5 g.kg⁻¹ DM and 0.20 and 0.23, respectively) (**Figure 34**).

Table 36 : Dry matter, total dry matter, water activity, densities and color of permeate powders.

	Experimental powder	Standard powder (reference)
Dry matter (g.kg⁻¹)	979.1 ± 0.9	977.5 ± 0.9
Total dry matter (g.kg⁻¹)	941.1 ± 0.4	951.5 ± 0.6
Water activity at 25°C (-)	0.20 ± 0.01	0.23 ± 0.01
Bulk density (kg.m⁻³)	527 ± 3	568 ± 3
True density (kg.m⁻³)	1554 ± 1	1514 ± 3
Packed density (kg.m⁻³)	616 ± 1	686 ± 1
Color parameters (L* ; a* ; b*)	69.3; -4.7; 17.0	67.3; -4.3; 23.2

The rate of lactose crystallization was determined from the dry matter and the total dry matter contents. This method provides an indication of the proportion of crystallized lactose compared to the overall lactose content of a powder. It is generally considered that over 60%, most of the lactose is crystallized, which was the case for both powders studied (**Table 37**). DSC analysis confirmed this result since the thermograms did not show any peak representative of lactose crystallization. Moreover, the four parameters related to the glass transition temperature were similar for the experimental and the standard powders, e.g., the inflexion T_g that was equal to 63 and 61°C, respectively. These high values will guarantee a better storage of powders. Likewise, the specific heat change during glass transition was equal to 0.06 J.kg⁻¹.°C⁻¹ for the experimental powder and 0.08 J.kg⁻¹.°C⁻¹ for the standard one. Since these values are less than 0.1 J.kg⁻¹.°C⁻¹, powder-sticking ability should be regarded as limited for both processes (Roos, 2002; Schuck et al., 2005).

Table 37 : Properties of permeate related to lactose crystallization.

	Experimental powder	Standard powder
Rate of lactose cristallization (%)	85.0 ± 1	62 ± 3
DSC onset Tg (°C)	61	56
DSC inflexion Tg (°C)	63	61
DSC endset Tg (°C)	69	68
ΔCp (J.kg⁻¹.°C⁻¹)	0.06	0.08
Hygroscopicity (%) at 43% HR	0.91	2.7
Hygroscopicity (%) at 85% HR	16.33	14.5

With regard to the physical properties, the experimental and standard powders presented comparable bulk, true and packed densities, 527, 1554 and 616 kg.m⁻³, respectively, compared to 568, 1514 and 686 kg.m⁻³ (**Table 36**). In the same way, their color parameters were close to each other within the same hue (**Table 36**). Both powders also presented nearly the same flowability and floodability indices: 78 and 50 for the experimental powder and 74 and 49 for the standard powder (**Table 38**). According to the classification related to these indices, both powders can be considered as having a fair flowability and being well inclined to flood.

Table 38 : Particle size distribution, rehydration properties, flowability and floodability indices of permeate powders.

	Experimental powder	Standard powder
d(0.1) (µm)	87 ± 0	56 ± 0
d(0.5) (µm)	200 ± 4	123 ± 2
d(0.9) (µm)	387 ± 9	251 ± 16
Span (-)	1.503	1.585
Dispersibility (%)	96.5 ± 0.0	93.3 ± 0.1
Solubility (%)	100 ± 0.0	96 ± 0.0
Wettability (s)	2 ± 1	4 ± 1
Flowability indice (-)	78 ± 3	74 ± 1
Floodability indice (-)	50 ± 3	49 ± 4

Among the physical properties studied, only the size of the particles could differentiate the experimental powder from the standard one. Indeed, the powders produced using the new process had larger particles than those obtained using a conventional process. As an example, the d(0.5) and

$d(0.9)$ values of the experimental powder were 200 and 387 μm compared to 123 and 251 μm for the standard powder (**Table 38**). This result could be inherent to granulation, favored in the new processing scheme. Nevertheless, it should be noted that the corresponding span remained close to the value of the standard powder (1.5). This means that the curve related to the size distribution was broadened and shifted towards higher particle sizes.

Despite these differences in particle size distribution, the rehydration properties of the experimental and standard powders were close to each other, with a solubility of over 95.0%, a dispersibility of over 90.0% and a wettability of less than 5 s (**Table 38**).

3.2. Process energy efficiency

The partial energy costs of the new and conventional processes for the production of 1 kg of permeate powder from a concentrate at 60% w/w DM are given in **Table 39**. For the same evaporator configuration, the energy cost of the vacuum evaporation is the same, regardless of the technological route since it is a common step to both processes studied. The partial energy cost of spray drying from 60 to 97% w/w DM was evaluated at 3,392 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ of permeate powder compared to 2,311 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ for the three-step process using three thin-film horizontal rotary evaporators. The energy consumption for the Tixotherm that had a similar working principle than the new process was in the same order of magnitude: 2,170 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ according to (Pisecky, 2005). As a consequence, the new process makes it possible to save about 32% of the energy required for water removal compared to spray drying. Moreover, it is of interest to estimate the energy savings throughout an entire production process of powder from liquid permeate at 5.5% w/w DM, including falling-film evaporation (**Table 39**). Vacuum evaporation can be carried out using a standard six-stage evaporator or a two-stage MVR evaporator. Depending on the configuration of the equipment, the global energy cost of the new processing scheme is in the range of 3,513–8,986 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ of powder compared to 4,594–10,067 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ using the conventional one (**Table 40**). As a consequence, the new three-step process provides 10.7 to 23.5% energy savings on a global scale. Indeed, it should be noted that 96.1% of the water contained in the liquid permeate is removed during the falling-film concentration from 5.5 to 60% w/w DM, whereas only 3.7% w/w is removed during spray drying. Since most of water is removed during falling-film evaporation, the part of energy savings is much smaller when including this common step than when taking only the concentration from 60% w/w DM into account. However, it should be kept in mind that the new process presents other advantages. For example, it involves much more compact equipment than a drying chamber, requiring smaller buildings and smaller amounts of cleaning solutions during cleaning-in-place (CIP), although this was not evaluated in this study.

Table 39 : Comparison of the energy costs of each unit operation for the production of 1,701 kg.h⁻¹ of permeate powder at 97% DM from 30,000 kg.h⁻¹ of liquid permeate at 5.5% DM. The latent vaporization heat is considered to be close to 2,500 kJ.kg⁻¹ of evaporated water.

		Inlet product		Outlet product		Energy consumption ratio kJ.kg ⁻¹ of evaporated water	Energy cost kJ.kg ⁻¹ of powder	
		DM	Flow rate	DM	Flow rate			
		% w/w	kg.h ⁻¹	% w/w	kg.h ⁻¹			
Liquid to concentrate	Six-stage evaporator	5.5	30,000	60	2,750	400	6,675	
	Two-stage MVR evaporator					75	1,202	
Concentrate to powder	New three-step process	Overconcentration	60	2,750	80	2,063	2,875	2,311
		Granulation	80	2,063	88.5	4,126	-	
			97	2,063				
	Turbo drying	88.5	4,126	97	3,764*	5,400		
Conventional process	Spray drying	60	2,750	97	1,701	5,500	3,392	

*1,701 kg.h⁻¹ of the 3,764 kg.h⁻¹ of powder are effectively produced for each production cycle since 2,063 kg.h⁻¹ of powder are reused for the granulation step.

Table 40 : Comparison of the energy costs of the whole process for the production of 1,701 kg.h⁻¹ of permeate powder at 97% DM from 30,000 kg.h⁻¹ of liquid permeate at 5.5% DM. The new three-step process and the conventional one are compared as a function of the type of evaporator used.

Total energy cost	Six-stage evaporator	Two-stage MVR evaporator
New three-step process(kJ.kg⁻¹ powder)	8,986	3,513
Conventional process (kJ.kg⁻¹ powder)	10,067	4,594
Energy savings (%) using the new three-step process	10.7	23.5

4. Conclusions

During the production of permeate and whey powders, spray drying is used to convert a concentrate into a powder. A new process based on (1) overconcentration of the concentrate from 60 to 80% w/w DM, (2) granulation of the paste with recycled powder at 97% w/w DM to obtain granules at 88% w/w DM, and (3) final drying from 88 to 97% w/w DM has been developed to replace this energy-intensive operation. The three steps are performed using the same technology for each of them: a thin-film horizontal rotary evaporator. This specific feature sets it apart from the processing schemes that have been proposed in the past.

The feasibility of the process was tested at the pilot scale for the production of permeate powder. The results obtained showed that the quality of the resulting powders was comparable to a standard powder produced using conventional technologies with regard to rehydration properties, densities and color. The sole difference concerned particle size distribution since the particles of the new powder were larger than those of a standard particle. This result might be inherent to granulation. Some trials were also carried out on sweet whey and the powder quality was comparable to a standard one.

Furthermore, as the objective of the study was to demonstrate the feasibility of the new process, an estimation of energy costs was made on the sole basis of the energy required for water removal, which means that investments and operating costs were not taken into account. The new process led to significant energy savings: it saved about 32% of the energy required for water removal at the drying step alone compared to the conventional process. Considering the whole production process (i.e., including falling-film evaporation), the energy savings are in the range of 10.7–23.5%, depending on the configuration of the evaporators used. It should be noted that more savings could be expected with this new process, e.g., on building and CIP requirements due to the compactness of the equipment. A disruptive technology in the production of powders is proposed with this new process and is part of the current trend for the development of sustainable technologies in the food processing industry. Moreover, it offers the opportunity to create innovative products since it makes it possible to granulate the overconcentrate with a powder of a different composition.

Up until now, the process has been tested only at the pilot scale, and more developments are required to optimize the operating conditions. Some improvements have already been identified. As an example, the overconcentration step is carried out at atmospheric pressure, whereas in view of heat-sensitive dairy proteins and vitamins, it might be better to work under a vacuum. Likewise, since the higher the dry matter content is, the faster the lactose crystallization rate will be, a part of the lactose crystallization could be performed inside the turbo concentrator.

POINTS-CLES

- La preuve de concept d'un nouvel itinéraire technologique, consistant à remplacer la tour de séchage par deux évaporateurs rotatifs à couche mince, a été montrée,
- La qualité des poudres est comparable à celles de poudres commerciales au regard de leurs propriétés de physiques et de réhydratation,
- Sur la base de calculs théoriques, le nouveau procédé permettrait une réduction énergétique comprise entre 10,7 et 23,5 % pour l'ensemble du process de déshydratation,
- Sa mise en œuvre ne requiert pas d'infrastructure massive, ce qui conduit à une nouvelle économie sur les dépenses liées à l'investissement immobilier relatif à une installation de séchage.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'est centré sur le procédé de concentration par évaporation sous vide, opération unitaire qui constitue une étape préalable à celle du séchage pour la fabrication de poudres laitières.

Sur la base des données de l'étude bibliographique et en utilisant une démarche d'intégration des connaissances, les interactions procédé-produit au cours de la concentration par ESV ont été formalisées sous forme d'un schéma de synthèse. Ce type de schéma original n'existe pas dans la littérature. Pourtant, il permet de visualiser les interactions complexes entre les différentes grandeurs caractérisant le couple procédé-produit. Ainsi, le contrôle de l'opération de concentration repose notamment sur celui de l'épaisseur de film de produit, qui dépend principalement de la viscosité et du taux de mouillage des tubes, deux grandeurs évoluant continuellement du fait de la concentration.

En s'appuyant sur ce schéma de synthèse, le procédé de concentration par ESV a été étudié en considérant deux facteurs limitants à la conduite des évaporateurs, l'encrassement et la viscosité maximale en sortie de l'évaporateur à flot tombant, et suivant deux approches, l'une produit et l'autre procédé.

Deux questions de recherche distinctes ont ainsi été traitées :

- En quoi la composition physico-chimique du produit contribue à l'encrassement des évaporateurs à flot tombant ?
- En quoi de nouvelles technologies permettent de dépasser l'extrait sec maximal des évaporateurs à flot tombant afin de réduire les coûts énergétiques de fabrication de poudres laitières, au moins à qualité constante, et/ou développer de nouveaux produits ?

La stratégie expérimentale et les principaux résultats obtenus pour chacune des deux questions sont synthétisés ci-dessous.

Les quelques études portées sur l'encrassement des évaporateurs ont été réalisées soit sur des installations industrielles, soit sur des équipements pilotes au fonctionnement très éloigné des évaporateurs industriels. L'originalité de ce travail a été de mener l'étude expérimentale sur un évaporateur pilote parfaitement caractérisé, dont le fonctionnement est proche des évaporateurs industriels du point de vue de l'écoulement du film, et dans des conditions opératoires maîtrisées. Par ailleurs, la composition du dépôt d'encrassement a été déterminée de trois façons différentes :

- Par comparaison de la composition expérimentale des concentrés en entrée et en sortie de l'évaporateur ;
- Par l'analyse directe du dépôt formé sur les surfaces d'échange. Cette méthode a nécessité la mise en œuvre d'un système spécifique de récupération des dépôts ;
- Par le calcul en utilisant le logiciel de MilkSalt GLM.

La méthodologie expérimentale a été appliquée à 4 phases solubles du lait qui diffèrent en terme de composition: microfiltrat de lait, ultrafiltrat de lait, lactosérums acides. La **Table 41** présente une synthèse des résultats obtenus en fonction des caractéristiques des matières premières.

Table 41 : Synthèse des résultats de concentration des 4 phases solubles du lait et principaux constituants des dépôts d'encrassement éventuels (+ : présence ; - : absence)

	MF de lait	UF de lait	LS acide chlorhydrique	LS acide lactique	
Caractéristiques du produit	pH	6,77	6,78	4,57	4,41
	Protéines	+	-	+	+
	Cendres	+	+	++	++
	Calcium	+	+	++	++
	Phosphate inorganique	+	+	++	++
	Citrate	+	+	+	-
	Lactate	-	-	-	++
Dépôt dans l'évaporateur	-	+	+++	-	
Principaux constituants du dépôt	-	Calcium Phosphate	Calcium Citrate	-	

Pour les mêmes conditions opératoires, la composition du produit et le pH déterminent la formation ou non d'un dépôt d'encrassement dans les évaporateurs à flot tombant.

Au pH du lait (pH 6,6-6,7), du phosphate de calcium se dépose sur les parois des évaporateurs lors de la concentration d'UF. Ce phénomène ne s'observe pas lors de la concentration de MF car les protéines solubles interagissent avec le phosphate de calcium et limitent sa précipitation.

Le logiciel MilkSalt GLM permet de prédire la quantité totale de précipité formé mais uniquement dans les concentrés d'UF de lait car il ne tient pas compte des interactions protéines

sériques-minéraux, ni de la solubilité maximale du citrate de calcium. Par ailleurs, les calculs sont relatifs à un système à l'équilibre, ce qui n'était pas le cas dans les concentrés analysés.

Aux pH bas (pH 4,50), la solubilité du phosphate de calcium est améliorée mais la complexation du citrate avec le calcium est favorisée, au détriment du phosphate, par le jeu des constantes d'association. Dès lors que les limites de saturation sont dépassées, un encrassement important de l'évaporateur est observé, comme lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique.

En l'absence de citrate, comme dans le LS acide lactique, le phosphate est alors en compétition avec l'ion lactate. L'association du lactate avec le calcium est favorisée en raison de 3 facteurs : une constante d'association avec le calcium plus élevée, une grande quantité d'ions lactate et une meilleure solubilité du lactate de calcium. De ce fait, aucune formation de dépôt d'encrassement n'a été observé dans ce travail lors de la concentration de LS acide lactique.

L'analyse directe du dépôt d'encrassement formé lors de la concentration de lactosérum acide chlorhydrique en tête du faisceau F3 a apporté des informations complémentaires avec la mise en évidence de présence de protéines et de phosphate.

Pour répondre à la 2^{ème} question de recherche, orientée sur le procédé, deux procédés de concentration ont été testés à l'échelle pilote : l'évaporateur Centritherm et le Turbo-concentrateur. Ils sont tous deux des évaporateurs rotatifs à couche mince mais de conception différente. Par ailleurs, ces deux procédés s'intègrent différemment dans le schéma de fabrication des poudres. L'évaporateur Centritherm est un finisseur qui s'intègre entre l'évaporateur à flot tombant et la tour de séchage. Le turbo-concentrateur permet d'atteindre des extraits secs encore supérieurs, et lorsqu'il est associé à un autre turbo-concentrateur en série, de remplacer la tour de séchage ; il constitue ainsi une technologie de rupture.

Les deux procédés ont montré leur potentialité pour concentrer des produits laitiers à des extraits secs supérieurs à ceux atteints avec les évaporateurs à flot tombant. Ils permettent une réduction plus ou moins importante de la consommation énergétique spécifique (énergie relative uniquement à l'évaporation de l'eau) des étapes de déshydratation et les propriétés des poudres finales sont satisfaisantes par rapport à celles obtenues selon le schéma conventionnel. Néanmoins, dans les deux cas, des développements complémentaires sont indispensables pour confirmer et affiner ces résultats.

Les perspectives de ce travail se situent à différents niveaux (**Figure 54**):

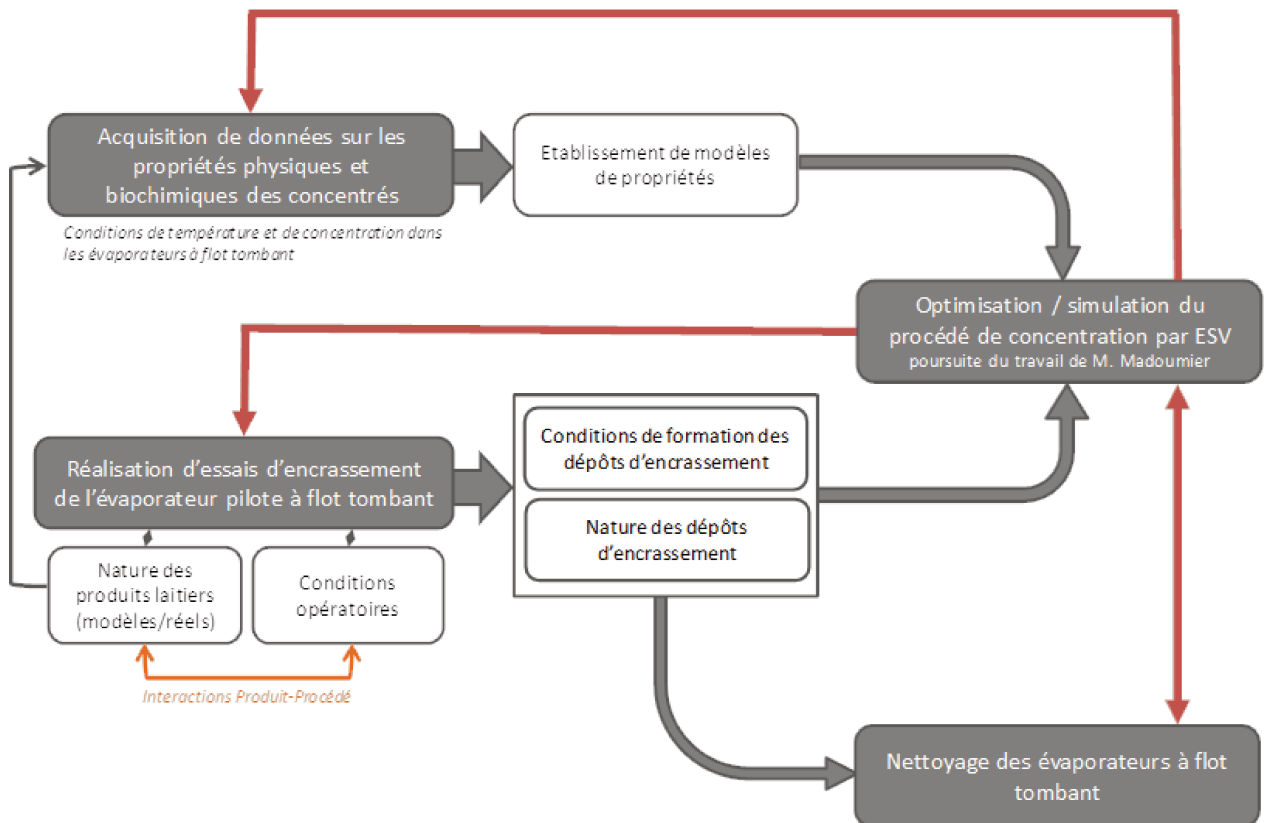


Figure 54 : Perspectives de la thèse relatives à l'encrassement des évaporateurs à flot tombant

– Acquisition de données expérimentales sur les concentrés obtenus par ESV

L'étude bibliographique a souligné le manque de données sur les propriétés physiques et biochimiques des concentrés laitiers obtenus par ESV, dans les gammes de température et de concentration mises en œuvre en évaporation. Ce manque de données limite le développement d'outils de modélisation et de simulation comme l'a montré Madoumier (2016).

L'acquisition de données expérimentales sur les propriétés physiques des concentrés (viscosité, masse volumique, capacité thermique, conductivité thermique, tension de surface) peut se faire sur des fractions préparées sur l'évaporateur pilote ou bien encore à l'aide d'un évaporateur de pailleuse (Rotavap). De plus, les conditions opératoires devront être proches de celles rencontrées dans les évaporateurs avec des températures comprises entre 45 et 70 °C et un taux de cisaillement de l'ordre de 100 s⁻¹ pour les analyses de viscosité. La composition, l'histoire thermique du produit de même que les durées et températures de stockage devront être connues et maîtrisées.

– Caractérisation des dépôts et conditions de formation des dépôts

L'étude sur les dépôts d'encrassement mérite d'être élargie à d'autres produits laitiers pour acquérir des connaissances sur la nature des dépôts en fonction du produit traité. De même,

l'influence des paramètres opératoires, tels que la température d'évaporation, le débit, la température de la vapeur de chauffe, et l'effet du traitement thermique en amont de l'évaporation devront être testés. Les matières premières peuvent être soit des produits industriels (lait, nanofiltrat de lait ou de lactosérum...) soit des solutions modèles. Les solutions modèles permettent avantageusement de modifier la composition du produit. Mais, leur composition simplifiée peut aussi orienter la phénoménologie de ce qui est observé différemment dans les fluides réels complexes. Les facteurs de variation envisagés sont le pH, les concentrations en protéines (protéines et micelles de caséines) et les teneurs en minéraux (calcium, phosphate, citrate).

La composition et la structure des dépôts seront caractérisées suivant les techniques analytiques déjà utilisées dans le cadre de ce travail et en collaboration avec l'IMN de Nantes. Cette étape sera toutefois dépendante de la quantité de dépôt récupérée via le système de récupération des dépôts et il est très probable que la durée des essais et les volumes traités devront être adaptés pour récupérer des quantités suffisantes.

Pour compléter cette étude, nous pouvons envisager la caractérisation de dépôts issus d'évaporateurs industriels voire la concentration sur l'évaporateur pilote des mêmes produits qui ont conduit aux dépôts d'encrassement. Ces essais nous donneront des indications sur les facteurs, procédé ou produit, responsables de l'encrassement.

A l'issue de cette étude, les résultats obtenus devraient permettre d'identifier les paramètres relatifs au produit qui favorisent l'encrassement et de proposer des solutions pour le limiter.

Une meilleure connaissance des dépôts formés permettra ensuite d'aller vers l'étude du nettoyage des évaporateurs. Il est envisagé de tester différentes solutions de nettoyage et conditions opératoires (TACT : Température, Action ou conditions d'écoulement, Concentration, Durée) pour déterminer lesquelles permettent une dissolution efficace du dépôt. Ces essais pourront se faire dans un premier temps à l'échelle labo, dans des béchers, mais ils nécessiteront l'utilisation de dépôts industriels car les quantités formées dans l'évaporateur pilote sont insuffisantes. Ce travail pourrait être réalisé en collaboration avec l'université de Copenhague qui a récemment initié une démarche analogue (Vavrusova, 2017) et avec laquelle le STLO a déjà des liens (Thèse de Mélanie Carpin en co-tutelle sur les mécanismes de mottage du lactose dans les poudres laitières). Finalement, l'impact des conditions opératoires (débit, température d'évaporation) pourra être testé à l'échelle pilote avec un suivi au cours du temps des compositions des solutions de nettoyage en sortie de l'évaporateur.

– **Optimisation et simulation du procédé de concentration par ESV**

Dans le cadre de l'application aux procédés agroalimentaires d'approches d'écoconception combinant modélisation et optimisation multi-objectif, Madoumier (2016) a adapté le simulateur de procédé Aspen Plus, classiquement utilisé pour la modélisation et la simulation des procédés chimiques et pétrochimiques, à la concentration par évaporation du lait. Il a inséré dans le simulateur des modèles de propriétés du lait et de coefficients d'échange de chaleur issus de la littérature. De plus, il a implémenté un outil qui permet de modéliser la cinétique de nettoyage de l'évaporateur (phase de nettoyage alcaline seulement) et déterminer la durée du nettoyage. Dans ce travail de thèse réalisé sous la direction de G. Gésan-Guiziou (STLO, Rennes) et C. Azzaro-Pantel (Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse), les besoins de recherche en modélisation des propriétés des concentrés et en connaissances sur la nature et la quantité d'encrassement en fonction des conditions opératoires du procédé ont été mis en évidence. De ce fait, les perspectives déjà évoquées d'accroître la caractérisation des propriétés des concentrés et la compréhension des conditions de formation des dépôts d'encrassement pourraient contribuer à l'approfondissement de ces travaux. Dans cette perspective, les analyses de sensibilité aux modèles de propriétés physiques ont montré que les efforts d'acquisition de données devaient d'abord porter sur 3 d'entre elles : la conductivité thermique, la masse volumique et la viscosité (Madoumier et al., 2015)

L'optimisation et la simulation sur la concentration par ESV ne peut se faire qu'en collaboration avec des laboratoires de recherche extérieurs : le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse avec qui la collaboration a été déjà initié par la thèse de M. Madoumier ou bien encore l'université de Technologie de Chalmers (Suède) qui a développé récemment un outil de simulation des évaporateurs à flot tombant (Gourdon, 2017). Notre contribution porterait sur la connaissance du produit et l'apport de données expérimentales.

– **Optimisation de l'application de l'évaporateur Centritherm à la concentration de produits laitiers**

Plusieurs pistes d'étude ont été identifiées pour valider l'implantation de l'évaporateur Centritherm dans un schéma de fabrication des poudres:

- Conduire les mêmes essais sur des durées de production plus longue (9-10 heures) et à une température d'évaporation et un extrait sec du produit entrant plus élevés afin d'améliorer les économies d'énergie spécifiques sur l'ensemble des étapes de déshydratation ;
- Travailler afin de suivre la qualité du concentré au cours du temps et l'encrassement de l'équipement ;
- Tester une plus large gamme de produits laitiers ;

- Réaliser une analyse technico-économique du schéma de fabrication des poudres intégrant l'évaporateur Centritherm et l'ensemble des coûts associés (investissements, coûts opératoires...)

- **Développement du procédé PST**

La preuve de concept ayant été montrée et le brevet déposé, le projet entre dans une phase de développement pré-industriel. Il s'agit de poursuivre l'optimisation du procédé mais également de développer son application à d'autres poudres alimentaires (maltodextrine, sucres...). Ceci sera réalisé dans le cadre de la thèse de Maheshchandra.Patil en collaboration avec le Teagasc (Morepark, Irlande). La conduite de la concentration à pression réduite sera un critère déterminant sur les applications potentielles du procédé car elle permet de limiter les effets néfastes de la chaleur sur les constituants thermosensibles (protéines, vitamines). Par contre, ce fonctionnement sous vide devrait induire une diminution de l'extrait sec du concentré en sortie du turbo concentrateur du fait d'une viscosité plus élevée attendue à une température d'évaporation plus basse. La cristallisation du lactose dans les lactosérums et les perméats est également un paramètre à suivre car la cristallisation est d'autant plus rapide que l'extrait sec du concentré est élevé. Il est donc probable que la cristallisation démarre dans le turbo concentrateur. Enfin, la dénaturation des protéines, l'encrassement des équipements et le coût économique global du procédé seront également des sujets à étudier avant d'envisager l'implantation du procédé à l'échelle industrielle.

VALORISATION DES RESULTATS

Articles

Tanguy, G., Dolivet, A., Garnier-Lambrouin, F., Méjean, S., Coffey, D., Birks, T., Jeantet, R., Schuck, P. (2015). Concentration of dairy products using a thin film spinning cone evaporator. *Journal of Food Engineering*. **166**. 356-363

Tanguy, G., Siddique, F., Beaucher, E., Santellani, A.C., Schuck, P., Gaucheron, F. (2016). Calcium phosphate precipitation during concentration by vacuum evaporation of milk ultrafiltrate and microfiltrate. *LWT-Food Science and Technology*. **69**. 554-562.

Tanguy G., Dolivet A., Méjean S., Garreau G., Talamo F., Postet P., Jeantet R., Schuck P., 2017, Efficient Process for the production of permeate powders, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. **41**, 144-149

Tanguy, G., Tuler-Perrone, I., Dolivet, A., Santellani, A.-C., Leduc, A., Jeantet, R., Schuck, P., Gaucheron, F. (2019). Calcium citrate insolubilization drives the fouling of falling film evaporators during the concentration of hydrochloric acid wheys. *Food Research International*. **116**, 175-183

Présentations orales

Tanguy G., Siddique F., Beaucher E., Santellani A.C., Schuck P., Gaucheron F., 2016. Calcium phosphate precipitation during concentration by vacuum evaporation of milk ultrafiltrate and microfiltrate, *IDF Dairy Science & Technology Symposia*, 11-13 avril 2016, Dublin (Irlande)

Tanguy G., Tuler-Perrone I., Dolivet A., Santellani A.C., Leduc A., Jeantet R., Schuck P., Gaucheron F., 2017. Implication of the citrate ion in the fouling of evaporators during the concentration of acid wheys, *3rd International Symposium on Minerals and Dairy Products*, 20-22nd Septembre 2017, Wuxi (Chine)

Posters

Tanguy G, Dolivet A., Lambrouin F., Méjean S., Coffey D., Birks T., Jeantet R., Schuck P., Effectiveness of a spinning cone evaporator to concentrate dairy products, *IDF Dairy Science & Technology Symposia 2016*, 11-13 avril 2016, Dublin (Irlande)

Tanguy G., Dolivet A., Méjean S., Garreau G., Talamo F., Postet P., Jeantet R., Schuck P., New process for the production of permeate powders without spray dryer, *6th European Drying Conference*, 19-21 Juin 2017, Liège (Belgique).

ANNEXE 1: METHODOLOGIE UTILISEE POUR L'INTEGRATION DES CONNAISSANCES

L'intégration des connaissances est une démarche basée sur différents outils et concepts permettant de rassembler les connaissances, parfois éparses et fragmentaires, afin d'en faciliter leur consultation, leur utilisation et leur assimilation. L'intégration des connaissances est particulièrement utilisée dans le secteur agroalimentaire pour modéliser les phénomènes complexes de la transformation alimentaire et ainsi permettre un meilleur contrôle du procédé. Elle peut aussi être couplée à des modèles d'optimisation pour créer des outils qui prennent en compte des objectifs multiples et proposent une ou plusieurs solutions pour atteindre ces objectifs (optimisation multi-objectif).

La démarche d'intégration des connaissances appliquée à un procédé comporte 3 étapes :

- 1) **Acquisition des données.** Cette étape consiste au recueil (automatique ou non) de données quantitatives et qualitatives sur le procédé. Ces données peuvent être scientifiques (issues de la recherche), techniques (obtenues par l'expérimentation et l'analyse de données industrielles) ou relatives au savoir-faire des opérateurs.

Les outils utilisés pour cette étape de collecte de données sont variés et doivent être choisis en fonction de leur pertinence et de l'objectif souhaité. La recherche bibliographique permet de rassembler les connaissances scientifiques. Des questionnaires ou des entretiens avec des experts peuvent être mis en place pour récupérer les données techniques/industrielles. Les interviews des opérateurs permettent de retranscrire leur savoir-faire, même de façon incomplète.

- 2) **Formalisation, représentation des données.** Les connaissances recueillies sont triées, rangées et disposées afin de les mettre en relation en un ensemble cohérent. Il s'agit de créer des liens pour atteindre rapidement la bonne information, améliorer la compréhension globale du procédé ou mettre en évidence les points les plus importants.

Là encore, les outils pour cette étape sont variés. Cela peut être des schémas conceptuels, un livre de connaissances...

- 3) **Modélisation.** Les données peuvent être intégrées dans des modèles, ce qui implique une étape de formulation mathématique et la programmation d'algorithmes. La modélisation permet alors d'optimiser, prédire, simuler ou valider un procédé.

Dans le cadre de cette thèse, la démarche d'intégration des connaissances a été appliquée, en partie, au procédé de concentration par évaporation sous vide de produits laitiers (lait, lactosérum). En effet, seules les étapes de collecte et de formalisation des connaissances ont été réalisées, l'objectif étant surtout d'établir un schéma de synthèse présentant l'ensemble des variables (procédé et produit) intervenant dans le procédé et les relations entre elles car ce type de schéma n'existe pas à ce jour dans la littérature. Pourtant, il s'avère utile pour une meilleure connaissance du procédé. De plus, il constitue une synthèse de l'étude bibliographique, présentée dans le Chapitre 2, puisque les connaissances recueillies sont toutes issues d'articles et d'ouvrages scientifiques. Ainsi, les différentes étapes du travail ont été :

- 1) De définir le périmètre d'étude, des objectifs et des contraintes du procédé,
- 2) D'identifier l'ensemble des variables et classement en différentes catégories,
- 3) D'établir les graphes d'influence pour chaque variable,
- 4) De mettre en relation l'ensemble des variables sur un seul schéma de synthèse.

L'ensemble de ce travail a été réalisée dans le cadre du stage de Léo Mercier (2^{ème} année d'ingénieur – Université de Technologie de Compiègne) en collaboration avec l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (UMR5295 IMN, Bordeaux) et l'équipe PSM (Procédé de Séparation à Membrane) du STLO.

1. Périmètre d'étude, objectifs et contraintes du procédé

Le périmètre d'étude, les objectifs et les contraintes du procédé sont décrits dans la **Table 42**.

2. Identification et classement des variables

Les variables qui interviennent dans le déroulement du procédé de concentration par ESV peuvent être classés en différentes catégories.

2.1. Variables de configuration de l'évaporateur

Les variables de configuration caractérisent l'équipement et son agencement. Dans le cas de l'évaporateur, elles concernent les caractéristiques des tubes (hauteur, diamètre, épaisseur des parois et nature du matériau) et du système de distribution du produit, le nombre d'effets.

Table 42 : périmètre d'étude, objectifs et contraintes du procédé de concentration par ESV dans les évaporateurs à flot tombant

Périmètre d'étude	<p>Procédé de concentration par évaporation sous vide utilisé en tant qu'étape intermédiaire pour la préparation de poudres de lait et de lactosérum.</p> <p>L'équipement considéré est un évaporateur à flot tombant multiple-effet, sans recompression mécanique de vapeur, ni thermo-compression. Seule la phase de production est prise en compte (phases de nettoyage exclue).</p> <p>Le point de vue considéré est celui de l'opérateur.</p> <p>Les conditions de fonctionnement optimales : distribution uniforme du film de produit sur les parois et pas d'encrassement ; régime d'ébullition nucléé ; pas de prise en compte de l'influence de la vitesse des buées de vapeur.</p>
Objectifs	<p>Objectif technique : augmenter au maximum l'extrait sec du produit pour réduire la quantité à éliminer lors de l'opération de séchage et de ce fait, le coût énergétique global du schéma technologique</p> <p>Objectif économique : des durées de production longues à qualité de produit constante</p> <p>Objectif environnemental : des consommations moindres en eau et en énergie.</p>
Contraintes	<p>La viscosité apparente du concentré en sortie de l'évaporateur : elle détermine la limite maximale de concentration des produits puisque le concentré doit toujours être « pompable » et pulvérisable en entrée de tour</p> <p>Le moillage des tubes : il doit être uniforme et continu pour éviter toute rupture du film de produit qui favoriserait l'encrassement et réduirait les performances de l'évaporateur</p> <p>la température d'évaporation : elle doit être maîtrisée pour ne pas altérer la qualité du produit et pour limiter l'encrassement</p>

2.2. Variables opératoires

Les variables opératoires sont les paramètres de conduite du procédé dont les valeurs sont fixées par l'opérateur. Aussi, pour contrôler l'extrait sec sortant du concentré et la température d'évaporation, outre les caractéristiques du produit entrant, l'opérateur peut intervenir sur :

- Le débit d'alimentation du produit en entrée de l'évaporateur,
- La pression de vapeur primaire qui détermine la température de la vapeur dans la double enveloppe des faisceaux,
- Le débit et la température de l'eau de refroidissement au condenseur qui détermine la température d'évaporation dans le dernier effet,
- La température d'entrée du produit dans l'évaporateur.

2.3. Variables d'état

Les variables d'état caractérisent le produit. Dans le cas de l'évaporateur, la composition du produit au sens large (incluant la composition physico-chimique, microbiologique et l'état des protéines) détermine la majeure partie des variables d'état intervenant sur la conduite du procédé : extrait sec, viscosité, élévation ébullioscopique, masse volumique, capacité calorifique, tension superficielle et angle de contact liquide/paroi.

Les traitements en amont de l'évaporateur (traitements thermiques, filtration membranaire, temps de stockage...) influent sur la composition du produit.

2.4. Variables de contrôle

Les variables de contrôle sont les variables et concepts qui régissent le procédé et qui permettent de lier les variables opératoires aux objectifs. L'opérateur ne contrôle pas directement des paramètres mais il peut le faire par le biais des variables opératoires. Cette catégorie regroupe également les concepts tels que des équations ou coefficients qui permettent de quantifier les différentes variables,

L'ensemble des variables de contrôle du procédé de concentration par ESV peuvent être regroupées sous deux d'entre elles : le flux de chaleur entre la vapeur et le produit à travers la surface d'échange, et le taux de mouillage des tubes.

Sous la variable flux de chaleur, nous retrouvons l'ensemble des grandeurs qui permettent de le calculer (coefficients de transferts, différence de température entre le condensat de vapeur et le produit, régime d'ébullition...) et celles qui l'influencent (présence de gaz incondensables...). Il en est de même pour le taux de mouillage (épaisseur du film, vitesse des buées...)

2.5. Variables de performances

Les variables de performance permettent d'évaluer les performances techniques, environnementales et économiques du procédé. Ces indicateurs découlent des objectifs préalablement définis pour le procédé : capacité évaporatoire de l'installation (évaluée par l'extrait sec du concentré sortant), consommation spécifique de vapeur, consommation d'eau au niveau du condenseur et durée d'une production à qualité de produit constante.

3. Réalisation des graphs d'influence

Les liens entre les différentes variables ont été représentés graphiquement à l'aide de graphs d'influence (**Figure 55**). A chaque variable est associé un graphe d'influence. En son centre, la variable considérée. A gauche, les variables qui l'influencent et à droite, les variables qu'elle influence. Les liens sont représentés et qualifiés par des flèches. Une flèche en pointillé indique une

évolution des variables en sens opposé tandis qu'une flèche en trait plein indique un même sens d'évolution.

Les variables d'état sont dans des cases de couleur verte. Cette différenciation permet de séparer le produit du procédé afin de pouvoir utiliser les connaissances même si le produit est différent. Les variables opératoires sont dans des cases en trait gras.

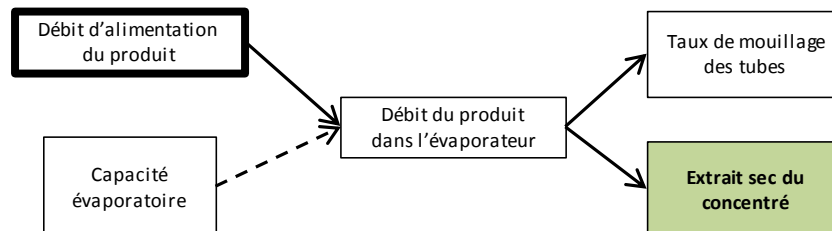


Figure 55 : Exemple de graphe d'influence

4. Etablissement du schéma de synthèse

Le schéma de synthèse (**Figure 19**) a été réalisé par l'équipe d'I2M à partir des 43 graphes d'influence. Il relie l'objectif principal du procédé (à droite du schéma : « extrait sec du concentré » dans une case bleue) aux variables opératoires (à gauche). Certaines variables identifiées précédemment n'ont pas été mentionnées sur le schéma comme la capacité calorifique qui est utilisé pour la détermination du taux de mouillage minimum ou le nombre de Reynolds qui permet de caractériser l'écoulement du film.

REFERENCES

- Adib, T.A., 2008. Estimation et lois de variation du coefficient de transfert de chaleur surface/liquide en ébullition pour un liquide alimentaire dans un évaporateur à flot tombant. Agro Paris Tech, Massy, France.
- Adib, T.A., Heyd, B., Vasseur, J., 2009. Experimental results and modeling of boiling heat transfer coefficients in falling film evaporator usable for evaporator design. *Chem. Eng. Process.* **48**, 961–968.
- Adib, T.A., Vasseur, J., 2008. Bibliographic analysis of predicting heat transfer coefficients in boiling for applications in designing liquid food evaporators. *J. Food Eng.* **87**, 149–161.
- Andritsos, N., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., 2002. Calcium phosphate scale formation from simulated milk ultrafiltrate solutions. *Food Bioprod. Process.* **80**, 223–230.
- Anema, S.G., 2009. Effect of milk solids concentration on the pH, soluble calcium and soluble phosphate levels of milk during heating. *Dairy Sci. Technol.* **89**, 501–510.
- Anema, S.G., 2000. Effect of milk concentration on the irreversible thermal denaturation and disulfide aggregation of beta-lactoglobulin. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 4168–4175.
- Anema, S.G., Lowe, E.K., Lee, S.K., Klostermeyer, H., 2014. Effect of the pH of skim milk at heating on milk concentrate viscosity. *Int. Dairy J.* **39**, 336–343.
- Anema, S.G., Lowe, E.K., Li, Y.M., 2004. Effect of pH on the viscosity of heated reconstituted skim milk. *Int. Dairy J.* **14**, 541–548.
- Ang, K.L.J., 2011. Investigation of rheological properties of concentrated milk and the effect of these parameters on flow within falling film evaporators. University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- Baldwin, A.J., Baucke, A.G., Sanderson, W.B., 1980. The effect of concentrate viscosity on the properties of spray-dried skim milk powder. *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.* **15**, 289–297.
- Bansal, B., Chen, X.D., 2006. A critical review of milk fouling in heat exchangers. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **5**, 27–33.
- Batchelder, B.T., 1987. Electrodialysis applications in whey processing. *Bull. Int. Dairy Fed.* **212**, 84–90.
- Bertsch, A.J., 1983. Surface tension of whole and skim-milk between 18 °C and 135 °C. *J. Dairy Res.* **50**, 259–267.
- Bienvenue, A., Jimenez-Flores, R., Singh, H., 2003a. Rheological properties of concentrated skim milk: Influence of heat treatment and genetic variants on the changes in viscosity during storage. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 6488–6494.
- Bienvenue, A., Jimenez-Flores, R., Singh, H., 2003b. Rheological properties of concentrated skim milk: Importance of soluble minerals in the changes in viscosity during storage. *J. Dairy Sci.* **86**, 3813–3821.

- Bimbenet, J.J., Duquenoy, A., Trystram, G., 2002. *Génie des Procédés Alimentaires, Techniques industrielles et sciences de l'ingénieur*. Dunod, Paris.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 1960. *Transport phenomena*. John Wiley and Sons, New-York, USA.
- Blanpain-Avet, P., Hédoux, A., Guinet, Y., Paccou, L., Petit, J., Six, T., Delaplace, G., 2012. Analysis by Raman spectroscopy of the conformational structure of whey proteins constituting fouling deposits during the processing in a heat exchanger. *J. Food Eng.* **110**, 86–94.
- Bloore, C.G., Boag, I.F., 1981. Some Factors Affecting the Viscosity of Concentrated Skim Milk. *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.* **16**, 143–154.
- Borios, M., Lancelot, J., Davenas, P.H., Ilari, J.L., 1984. Vérification industrielle de l'influence de certains paramètres technologiques de fabrication sur les propriétés physiques de la poudre de lait écrémé. *Ind. Aliment. Agric.* **101**, 1211–1219.
- Boulet, M., Marier, J., 1960. Solubility of Tricalcium Citrate in Solutions of Variable Ionic Strength and in Milk Ultrafiltrates. *J. Dairy Sci.* **43**, 155–164.
- Bouman, S., Waalewijn, R., Dejong, P., Vanderlinden, H.J.L.J., 1993. Design of Falling-Film Evaporators in the Dairy-Industry. *J. Soc. Dairy Technol.* **46**, 100–106.
- Bouزيد, H., Rabiller-Baudry, M., Paugam, L., Rousseau, F., Derriche, Z., Bettahar, N.E., 2008. Impact of zeta potential and size of caseins as precursors of fouling deposit on limiting and critical fluxes in spiral ultrafiltration of modified skim milks. *J. Membr. Sci.* **314**, 67–75.
- Boxler, C., Augustin, W., Scholl, S., 2014. Influence of surface modification on the composition of a calcium phosphate-rich whey protein deposit in a plate heat exchanger. *Dairy Sci. Technol.* **94**, 17–31.
- Broome, S.R., 2005. *Liquid distribution and falling film wetting in dairy evaporators*. University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- Brulé, G., 1981. Les minéraux du lait. *Rev Lait Fr.* **400**, 61–65.
- Buma, T.J., 1980. Viscosity and density of concentrated lactose solutions of concentrated cheese whey. *Neth. Milk Dairy J.* **34**, 65–68.
- Burton, H., 1968. Deposits from whole milk in heat treatment plant - a review and discussion. *J. Dairy Res.* **35**, 317–330.
- Changani, S.D., Belmar-Beiny, M.T., Fryer, P.J., 1997. Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **14**, 392–406.
- Chatellier, V., 2016. Le commerce international, européen et français des produits laitiers: évolutions tendanciennes et dynamiques concurrentielles. *INRA Prod. Anim.* **29**, 143–132.
- Chen, H., Jebson, R.S., 1997. Factors affecting heat transfer in falling film evaporators. *Food Bioprod. Process.* **75**, 111–116.
- Choi, Y., Okos, M.R., 1986. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods, in: Le Maguer, M., Jelen, P. (Eds.), *Food Engineering and Process Applications*. Vol. 1: *Transport Phenomena*. Elsevier Applied Science Publishers, London, UK, pp. 93–101.

- CNIEL, 2018. L'économie laitière en chiffres - Edition 2018. Centre National Interprofessionnel de l'Industrie Laitière, Paris.
- Croguennec, T., Jeantet, R., Brulé, G., 2008. Fondements physicochimiques de la technologie laitière. Tec&Doc Lavoisier, Paris.
- Dannenberg, F., Kessler, H.-G., 1988. Reaction kinetics of the denaturation of whey proteins in milk. *J. Food Sci.* **53**, 258–263.
- Daufin, G., Labbé, J.-P., 1998. Equipment fouling in the dairy application : problem and pretreatment, in: *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*. Kluwer Academic Publishers, Norwell (USA).
- Davies, T.J., Henstridge, S.C., Gillham, C.R., Wilson, D.I., 1997. Investigation of whey protein deposit properties using heat flux sensors. *Food Bioprod. Process.* **75**, 106–110.
- De Jong, P., 1997. Impact and control of fouling in milk processing. *Trends Food Sci. Technol.* **8**, 401–405.
- De Jong, P., Verdurmen, R.E.M., 2001. Concentrated and dried dairy products, in: Tamime, A.Y., Law, B.A. (Eds.), *Mechanisation and Automation in Dairy Technology*. Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, pp. 95–118.
- De la Fuente, M.A., Singh, H., Hemar, Y., 2002. Recent advances in the characterisation of heat-induced aggregates and intermediates of whey proteins. *Trends Food Sci. Technol.* **13**, 262–274.
- De Vilder, J., Martens, R., Naudts, M., 1979. The influence of dry matter content, the homogenization and the heating of concentrate on physical characteristics of whole milk powder. *Milchwiss.* **34**, 78–84.
- Decloux, M., Rémond, B., 2009a. [F 3004] Agencement des évaporateurs et applications. Editions Techniques de l'Ingénieur, Base documentaire "Agroalimentaire"
- Decloux, M., Rémond, B., 2009b. [F 3003] Evaporation - principes généraux. Editions Techniques de l'Ingénieur, Base documentaire "Agroalimentaire"
- De Vilder, J., Moermans, R., 1983. The Continuous Measurement of the Viscosity of the Concentrate During the Production of Milk Powder. *Milchwiss.* **38**, 449–452.
- Ferguson, P.H., 1989. Developments in the evaporation and drying of dairy products. *J. Soc. Dairy Technol.* **42**, 94–101.
- Fernandez-martin, F., 1972. Influence of temperature and composition on some physical properties of milk and milk concentrates. II. viscosity. *J. Dairy Res.* **39**, 75-82.
- FranceAgriMer, 2018. Facteurs de compétitivité sur le marché mondial des produits laitiers - Veille concurrentielle 2018 (données 2016), Les études FranceAgriMer. FranceAgriMer, Paris.
- Gaiani, C., Schuck, P., Scher, J., Desobry, S., Banon, S., 2007. Dairy powder rehydration: Influence of protein state, incorporation mode, and agglomeration. *J. Dairy Sci.* **90**, 570–581.
- Gaucheron, F., 2005. The minerals of milk. *Reprod. Nutr. Dev.* **45**, 473–483.
- Gaucheron, F., 2003. Minéraux et produits laitiers. Tec&Doc Lavoisier, Paris.

- Gaucheron, F., Graet, Y.L., Piot, M., Boyaval, E., 1996. Determination of anions of milk by ion chromatography. *Le Lait* **76**, 433–443.
- GEA Wiegand GmbH, 2009. Evaporation Technology. www.gea.com.
- Gourdon, M., Innings, F., Jongasma, A., Vamling, L., 2015. Qualitative investigation of the flow behaviour during falling film evaporation of a dairy product. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **60**, 9–19.
- Gourdon, M., Mura, E., 2017. Performance evaluation of falling film evaporators in the dairy industry. *Food Bioprod. Process.* **101**, 22–31.
- Gray, R.M., 1981. Subject “Skim milk” - Technology of skim milk evaporation. *J. Soc. Dairy Technol.* **34**, 53–57.
- Guo, M.R., Fox, P.F., Flynn, A., Kindstedt, P.S., 1996. Heat-induced modifications of the functional properties of sodium caseinate. *Int. Dairy J.* **6**, 473–483.
- Halbert, C., O’Kennedy, B.T., Hallihan, A., Kelly, P.M., 2000. Stabilisation of calcium phosphate using denaturated whey proteins. *Milchwiss.* **55**, 386–389.
- Hartley, D.E., Murgatroyd, W., 1964. Criteria for the break-up of thin liquid layers flowing isothermally over solid surfaces. *Int. J. Heat Mass Transf.* **7**, 1003–1015.
- Henningfield, T.D., Dinesen, R.A., 2004. Process and plant for evaporative concentration and crystallization of a viscous lactose-containing aqueous liquid. US6790288 (B2).
- Herceg, Z., Lelas, V., 2005. The influence of temperature and solid matter content on the viscosity of whey protein concentrates and skim milk powder before and after tribomechanical treatment. *J. Food Eng.* **66**, 433–438.
- Hermansson, A.-M., 1975. Functional properties of proteins for foods-flow properties. *J. Texture Stud.* **5**, 425–439.
- Hillier, R.M., Lyster, R.L.J., 1979. Whey protein denaturation in heated milk and cheese whey. *J. Dairy Res.* **46**, 95–102.
- Hinton, A.R., 2003. Thermophiles and fouling deposits in milk powder plants. Massey University, Palmerston North, New Zealand.
- Holt, C., 1997. The milk salts and their interactions with casein, in: Fox, P.F. (Ed.), *Advanced Dairy Chemistry Vol 3: Lactose, Water, Salts & Vitamins*. Chapman and Hall, London, UK, pp. 233–254.
- Holt, C., Dalgleish, D.G., Jenness, R., 1981. Calculation of the ion equilibria in milk diffusate and comparison with experiment. *Anal. Biochem.* **113**, 154–163.
- IDF, 2016. Bulletin of the International Dairy Federation n° 485/2016- The World Dairy Situation 2016.
- ISO-IDF, 1993. International Standard 20B - Milk: determination of nitrogen content.
- ISO-IDF, 1987. International Standard 21B - Milk, cream and evaporated milk: determination of total solids content.
- ISO-IDF, 1964. International Standard 27 - Determination of the ash content of processed cheese product.

- Jeantet, R., Brulé, G., Delaplace, G., 2011. Génie des procédés appliqué à l'industrie laitière, 2e ed. Tec&Doc Lavoisier, Paris.
- Jeantet, R., Croguennec, T., Mahaut, M., Schuck, P., Brulé, G., 2008. Les produits laitiers, 2e ed. Tec&Doc Lavoisier, Paris.
- Jeantet, R., Schuck, P., Famelart, M.H., Maubois, J.L., 1996. Nanofiltration benefit for production of spray-dried demineralized whey powder. *Le Lait* **76**, 283–301.
- Jebson, R.S., Chen, H., 1997. Performances of falling film evaporators on whole milk and a comparison with performance on skim milk. *J. Dairy Res.* **64**, 57–67.
- Jebson, R.S., Chen, H., Campanella, O.H., 2007. Fouling in a Centritherm evaporator with whey solutions, in: ECI Symposium Series. Presented at the 7th International conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenge and Opportunities, Hans Müller-Steinhagen, M. Reza Malayeri, A. Paul Watkinson, Tomar, Portugal, pp. 138–146.
- Jebson, R.S., Iyer, M., 1991. Performances of Falling Film Evaporators. *J. Dairy Res.* **58**, 29–38.
- Jeurnink, T.J.M., Brinkman, D.W., 1994. The cleaning of heat exchangers and evaporators after processing milk or whey. *Int. Dairy J.* **4**, 347–368.
- Jeurnink, T.J.M., Walstra, P., deKruif, C.G., 1996. Mechanisms of fouling in dairy processing. *Neth. Milk Dairy J.* **50**, 407–426.
- Jun, S., Puri, V.M., 2005. Fouling models for heat exchangers in dairy processing: A review. *J. Food Process Eng.* **28**, 1–34.
- Kessler, H.G., 1986. Multistage evaporation and water vapour recompression with special emphasis on high dry matter content, product losses, cleaning and energy savings, in: *Milk – the Vital Force, Proceedings of the 22nd International Dairy Congress*. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Hague, pp. 545–558.
- Kjaergaard Jensen, G., Oxlund, J.K., 1988. Concentration and drying of whey and permeates. *Bull. Int. Dairy Fed.* **233**, 4–20.
- Kubantseva, N., Hartel, R.W., Swearingen, P.A., 2004. Factors affecting solubility of calcium lactate in aqueous solutions. *J. Dairy Sci.* **87**, 863–867.
- Le Graët, Y., Brulé, G., 1982. Effets de la concentration par évaporation et du séchage sur les équilibres minéraux dans le lait et les rétentats. *Le Lait* **62**, 113–125.
- Lide, D.R., 1990. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Liu, D.Z., Dunstan, D.E., Martin, G.J.O., 2012. Evaporative concentration of skimmed milk: Effect on casein micelle hydration, composition, and size. *Food Chem.* **134**, 1446–1452.
- Mackereth, A.R., 1995. Thermal and hydraulic aspects of falling film evaporation. University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- Madoumier, M., 2016. Modélisation et développement d'outils pour l'écoconception d'un procédé de concentration en industrie laitière : cas de l'évaporation du lait. AGROCAMPUS OUEST, Rennes, France.

- Madoumier, M., Azzaro-Pantel, C., Tanguy, G., Gésan-Guiziou, G., 2015. Modelling the properties of liquid foods for use of process flowsheeting simulators: Application to milk concentration. *J. Food Eng.* **164**, 70–89.
- Malvern Instruments, 1997. Sample dispersion and refractive index guide.
- Marcelo, P.A., Rizvi, S.S.H., 2008. Physicochemical properties of liquid virgin whey protein isolate. *Int. Dairy J.* **18**, 236–246.
- Mekmene, O., Le Graet, Y., Gaucheron, F., 2010. Theoretical model for calculating ionic equilibria in milk as a function of pH: comparison to experiment. *J. Agric. Food Chem.* **58**, 4440–4447.
- Mekmene, O., Le Graët, Y., Gaucheron, F., 2009a. A model for predicting salt equilibria in milk and mineral-enriched milks. *Food Chem.* **116**, 233–239.
- Mekmene, O., Leconte, N., Rouillon, T., Quillard, S., Bouler, J.M., Gaucheron, F., 2012. Physicochemical characterisation of calcium phosphates prepared from milk ultrafiltrates: Effect of the mineral composition. *Int. J. Dairy Technol.* **65**, 334–341.
- Mekmene, O., Quillard, S., Rouillon, T., Bouler, J.-M., Piot, M., Gaucheron, F., 2009b. Effects of pH and Ca/P molar ratio on the quantity and crystalline structure of calcium phosphates obtained from aqueous solutions. *Dairy Sci. Technol.* **89**, 301–316.
- Morison, K.R., 2015. Reduction of fouling in falling-film evaporators by design. *Food Bioprod. Process.* **93**, 211–216.
- Morison, K.R., Broome, S.R., 2014. Upward vapour flows in falling film evaporators and implications for distributor design. *Chem. Eng. Sci.* **114**, 1–8.
- Morison, K.R., Mackay, F.M., 2001. Viscosity of lactose and whey protein solutions. *Int. J. Food Prop.* **4**, 441–454.
- Morison, K.R., Phelan, J.P., Bloore, C.G., 2013. Viscosity and non-newtonian behaviour of concentrated milk and cream. *Int. J. Food Prop.* **16**, 882–894.
- Morison, K.R., Thorpe, R.J., 2002. Spinning disc cleaning of skimmed milk and whey protein deposits. *Food Bioprod. Process.* **80**, 319–325.
- Morison, K.R., Tie, S.-H., 2002. The Development and investigation of a model milk mineral fouling solution. *Food Bioprod. Process.* **80**, 326–331.
- Morison, K.R., Worth, Q.A.G., O’Dea, N.P., 2006. Minimum wetting and distribution rates in falling film evaporators. *Food Bioprod. Process.* **84**, 302–310.
- Muir, D.D., Griffiths, M.W., Phillips, J.D., Sweetsur, A.W.M., West, I.G., 1986. Effect of the bacterial quality of raw milk on the bacterial quality and some other properties of low-heat and high-heat dried milk. *Int. J. Dairy Technol.* **39**, 115–118.
- Mukherjee, N., Bansal, B., Chen, X.D., 2005. Measurement of surface tension of homogenised milks. *Int. J. Food Eng.* **1**(2), 1-6
- Munir, M.T., Zhang, Y., Yu, W., Wilson, D.I., Young, B.R., 2016. Virtual milk for modelling and simulation of dairy processes. *J. Dairy Sci.* **99**, 3380–3395.

- Mura, E., Gourdon, M., 2017. Pressure drop in dairy evaporators: Experimental study and friction factor modelling. *J. Food Eng.* **195**, 128–136.
- Mura, E., Gourdon, M., 2016. Interfacial shear stress, heat transfer and bubble appearance in falling film evaporation. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **79**, 57–64.
- Murphy, P.M., Lynch, D., Kelly, P.M., 1999. Growth of thermophilic spore forming bacilli in milk during the manufacture of low heat powders. *Int. J. Dairy Technol.* **52**, 45–50.
- OCDE/FAO, 2018. Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO 2018-2027. Editions OCDE, Paris/Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture, Rome.
- O'Connell, J.E., Fox, P.J., 2003. Heat-induced coagulation of milk, in: Fox, P.J., McSweeney, P.L.H. (Eds.), *Advanced Dairy Chemistry Volume 1: Proteins*. Plenum Publishers, pp. 879–945.
- Oldfield, D.J., Taylor, M.W., Singh, H., 2005. Effect of preheating and other process parameters on whey protein reactions during skim milk powder manufacture. *Int. Dairy J.* **15**, 501–511.
- Paramalingam, S., Winchester, J., Marsh, C., 2000. On the fouling of falling film evaporators due to film break-up. *Food Bioprod. Process.* **78**, 79–84.
- Parker, T.G., Horne, D.S., 1980. Factors influencing the stability of milk dialysate. *J. Dairy Res.* **47**, 337–342.
- Pearce, R.J., 1992. Whey processing, in: Zadow, J.G. (Ed.), *Whey and Lactose Processing*. Elsevier Science Publishers LTD, London, UK, pp. 73–99.
- Pierre, A., Brule, G., 1981. Mineral and protein equilibria between the colloidal and soluble phases of milk at low temperature. *J. Dairy Res.* **48**, 417–428.
- Pisecky, J., 2012. *Handbook of milk powder manufacture*. GEA Process Engineering A/S, Copenhagen, Denmark.
- Pisecky, J., 2005. Spray-drying in the cheese industry. *Int. Dairy J.* **15**, 531–536.
- Plock, J., Spiegel, T., Kessler, H.G., 1998a. Influence of the dry matter on the denaturation kinetics of whey proteins in concentrated sweet whey. *Milchwiss.* **53** (6), 327–331.
- Plock, J., Spiegel, T., Kessler, H.G., 1998b. Influence of the lactose concentration on the denaturation kinetics of whey proteins in concentrated sweet whey. *Milchwiss.* **53**, 389–393.
- Pouliot, Y., 2008. Membrane processes in dairy technology—From a simple idea to worldwide panacea. *Int. Dairy J.* **18**, 735–740.
- Ramírez, C.A., Patel, M., Blok, K., 2006. From fluid milk to milk powder: Energy use and energy efficiency in the European dairy industry. *Energy* **31**, 1984–2004.
- Resmini, P., Pellegrino, L., Andreini, R., Prati, F., 1989. Determinazione delle sieroproteine solubili del latte per HPLC (cromatographia liquida ad alta prestazione) in fase inversa. *Sci E Tech. Lattorio-Casearia* **40**, 7–23.
- Riedel, L., 1949. Thermal conductivity measurements on sugar solutions, fruit juices and milk. *Chem.-Ing.-Tech.* **21**, 340–341.

- Roos, Y.H., 2002. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Le Lait* **82**, 478–484.
- Roos, Y.H., 1997. Water in Milk Products, in: Fox, P.F. (Ed.), *Advanced Dairy Chemistry Volume 3: Lactose, Water, Salts and Vitamins*. Springer US, Boston, MA, pp. 303–346.
- Rosmaninho, R., Melo, L.F., 2007. Effect of proteins on calcium phosphate deposition in turbulent flow as a function of surface properties. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **32**, 375–386.
- Rosmaninho, R., Melo, L.F., 2006a. The effect of citrate on calcium phosphate deposition from simulated milk ultrafiltrate (SMUF) solution. *J. Food Eng.* **73**, 379–387.
- Rosmaninho, R., Melo, L.F., 2006b. Calcium phosphate deposition from simulated milk ultrafiltrate on different stainless steel-based surfaces. *Int. Dairy J.* **16**, 81–87.
- Sadeghinezhad, E., Kazi, S.N., Badarudin, A., Zubair, M.N.M., Dehkordi, B.L., Oon, C.S., 2013. A review of milk fouling on heat exchanger surfaces. *Rev. Chem. Eng.* **29**, 169–188.
- Salaün, F., Mietton, B., Gaucheron, F., 2005. Buffering capacity of dairy products. *Int. Dairy J.* **15**, 95–109.
- Salvagnini, W.M., Taqueda, M.E.S., 2004. A falling-film evaporator with film promoters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 6832–6835.
- Saulnier, F., Ferrero, F., Bottero, J., Linden, G., 1995. Variation of the composition and nature of the insoluble precipitate from industrial wheys. *Le Lait* **75**, 93–100.
- Sawyer, L., Barlow, P.N., Boland, M.J., Creamer, L.K., Denton, H., Edwards, P.J.B., Holt, C., Jameson, G.B., Kontopidis, G., Norris, G.E., Uhr, S., 2002. Milk protein structure - what can it tell the dairy industry? *Int. Dairy J.* **12**, 299–310.
- Schmidt, D.G., Both, P., 1987. Studies on the precipitation of calcium phosphate. I. Experiments in the range 5.3 to 6.8 at 25°C and 50°C in the absence additives. *Neth. Milk Dairy J.* **41**, 105–119.
- Schraml, J.E., Spiegel, T., Kessler, H.G., 1996. Effects of composition and concentration of dairy liquids on fouling structure. *Milchwiss.* **51**, 607–611.
- Schuck, P., 2011a. Modifications des propriétés fonctionnelles des poudres de protéines laitières: impact de la concentration et du séchage. *Innov. Agron.* **13**, 71–99.
- Schuck, P., 2011b. Lactose and Oligosaccharides | Lactose: Crystallization, in: Fuquay, J.W. (Ed.), *Encyclopedia of Dairy Sciences (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, pp. 182–195.
- Schuck, P., Blanchard, E., Dolivet, A., Méjean, S., Onillon, E., Jeantet, R., 2005. Water activity and glass transition in dairy ingredients. *Le Lait* **85**, 295–304.
- Schuck, P., Bouhallab, S., Durupt, D., Vareille, P., Humbert, J.-P., Marin, M., 2004. Séchage des lactosérums et dérivés : rôle du lactose et de la dynamique de l'eau. *Le Lait* **84**, 243–268.
- Schuck, P., Dolivet, A., Jeantet, R., 2012. *Les poudres laitières et alimentaires. Techniques d'analyse*. Tec&Doc Lavoisier, Paris.
- Schuck, P., Dolivet, A., Mejean, S., Zhu, P., Blanchard, E., Jeantet, R., 2009. Drying by desorption: A tool to determine spray drying parameters. *J. Food Eng.* **94**, 199–204.

- Schuck, P., Garreau, D., Dolivet, A., Tanguy-Sai, G., Méjean, S., Jeantet, R., Vezzani, M., 2016. Poudre Laitière. FR3024331.
- Schuck, P., Jeantet, R., Tanguy, G., Méjean, S., Gac, A., Lefebvre, T., Labussiere, E., Martineau, C., 2015. Energy consumption in the processing of dairy and feed powders by evaporation and drying. *Dry. Technol.* **33**, 176–184.
- Schuck, P., Le Floch-Fouere, C., Jeantet, R., 2013. Changes in functional properties of milk protein powders : effects of vacuum concentration and drying. *Dry. Technol.* **31**, 1578–1591.
- Scott Blair, G.W., 1969. *Elementary rheology*. Academic Press, London.
- Scott, S.A., Brooks, J.D., Rakonjac, J., Walker, K.M.R., Flint, S.H., 2007. The formation of thermophilic spores during the manufacture of whole milk powder. *Int. J. Dairy Technol.* **60**, 109–117.
- Silveira, A.C.P., de Carvalho, A.F., Perrone, I.T., Fromont, L., Mejean, S., Tanguy, G., Jeantet, R., Schuck, P., 2013. Pilot-scale investigation of effectiveness of evaporation of skim milk compared to water. *Dairy Sci. Technol.* **93**, 537–549.
- Silveira, A.C.P., Tanguy, G., Perrone, Í.T., Jeantet, R., Ducept, F., de Carvalho, A.F., Schuck, P., 2015. Flow regime assessment in falling film evaporators using residence time distribution functions. *J. Food Eng.* **160**, 65–76.
- Singh, H., Creamer, L.K., 1991. Denaturation, aggregation and heat-stability of milk protein during the manufacture of skim milk powder. *J. Dairy Res.* **58**, 269–283.
- Singh, H., Newstead, D.F., 1992. Aspects of protein in milk powder manufacture, in: Fox, P.F. (Ed.), *Advanced Dairy Chemistry: 1. Proteins*. Elsevier Science Publishers LTD, London, UK, p. 781.
- Snoeren, T.H.M., Damman, A.J., Klok, H.J., 1982. The viscosity of skim-milk concentrates. *Neth. Milk Dairy J.* **36**, 305–316.
- Sottiez, P., 1990. Produits dérivés des fabrications fromagères, in: Luquet, F. (Ed.), *Lait et Produits Laitiers: Vache, Brebis, Chèvre*. Tome 2. Tec&Doc Lavoisier, Paris, France.
- Spanos, N., Patis, A., Kanellopoulou, D., Andritsos, N., Koutsoukos, P.G., 2007. Precipitation of calcium phosphate from simulated milk ultrafiltrate solutions. *Cryst. Growth Des.* **7**, 25–29.
- Steffe, J.F., 1992. *Rheological methods in food process engineering*, 1st ed. Freeman Press, East Lansing, Michigan, USA.
- Tang, Q., Munro, P., Mccarthy, O., 1993. Rheology of whey-protein concentrate solutions as a function of concentration, temperature, pH and salt concentration. *J. Dairy Res.* **60**, 349–361.
- Tanguy, G., Siddique, F., Beaucher, E., Santellani, A.-C., Schuck, P., Gaucheron, F., 2016. Calcium phosphate precipitation during concentration by vacuum evaporation of milk ultrafiltrate and microfiltrate. *LWT-Food Sci. Technol.* **69**, 554–562.
- Tsuge, H., Tanaka, Y., Yoshizawa, S., Kuraishi, T., 2002. Reactive crystallization behaviour of calcium phosphate with and without whey protein addition. *Chem. Eng. Res. Des.* **80**, 105–110.
- Van der Houwen, J.A.M., Cressey, G., Cressey, B.A., Valsami-Jones, E., 2003. The effect of organic ligands on the crystallinity of calcium phosphate. *J. Cryst. Growth* **249**, 572–583.

- Van Kemenade, M.J.J.M., de Bruyn, P.L., 1987. A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 564–585.
- Vavrusova, M., Johansen, N.P., Garcia, A.C., Skibsted, L.H., 2017. Aqueous citric acid as a promising cleaning agent of whey evaporators. *Int. Dairy J.* **69**, 45–50.
- Vavrusova, M., Skibsted, L.H., 2016. Aqueous solubility of calcium citrate and interconversion between the tetrahydrate and the hexahydrate as a balance between endothermic dissolution and exothermic complex formation. *Int. Dairy J.* **57**, 20–28.
- Velez-Ruiz, J.F., Barbosa-Canovas, G.V., 2000. Flow and structural characteristics of concentrated milk. *J. Texture Stud.* **31**, 315–333.
- Velez-Ruiz, J.F., Barbosa-Canovas, G.V., 1998. Rheological properties of concentrated milk as a function of concentration, temperature and storage time. *J. Food Eng.* **35**, 177–190.
- Velez-Ruiz, J.F., Barbosa-Canovas, G.V., 1997. Effects of concentration and temperature on the rheology of concentrated milk. *Trans. Asae* **40**, 1113–1118.
- Vignolles, M.L., Lopez, C., Madec, M.N., Ehrhardt, J.J., Mejean, S., Schuck, P., Jeantet, R., 2009. Fat properties during homogenization, spray-drying, and storage affect the physical properties of dairy powders. *J. Dairy Sci.* **92**, 58–70.
- Visser, J., Jeurink, T.J.M., 1997. Fouling of heat exchangers in the dairy industry. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **14**, 407–424.
- Visser, J., Minihan, A., Smits, P., Tjan, S.B., Heertje, I., 1986. Effects of pH and temperature on the milk salt system. *Neth. Milk Dairy J.* **40**, 351–368.
- Vujcic, I., DeMan, J.M., 1966. Soluble-colloidal equilibria of constituents of concentrated milks. *Milchwiss.* **21**, 346–349.
- Walstra, P., Jenness, R., 1984. *Dairy chemistry and physics*, 18th ed. John Wiley and Sons, New-York, USA.
- Walstra, P., Wouters, J.T.M., Guerts, T.J., 2006. *Dairy Science and Technology*, 2nd Ed. ed. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Westergaard, V., 2004. *Milk powder technology: evaporation and spray drying*. Niro A/S, Copenhagen, Denmark.
- Whitaker, R., Sherman, J.M., Sharp, P.F., 1927. Effect of temperature on the viscosity of skim milk. *J. Dairy Sci.* **10**, 361–371.
- Winchester, J., 2000. *Model based analysis of the operation and control of falling-film evaporators*. Massey University, Palmerston North, New Zealand.
- Wood, P.W., 1982. *Physical properties of dairy products*. Ministry of Agriculture and Fisheries (MAF), New-Zealand.
- Xie, J., Riley, C., Chittur, K., 2001. Effect of albumin on brushite transformation to hydroxyapatite. *J. Biomed. Mater. Res.* **57**, 357–365.

Zall, R.R., 1992. Sources and composition of Whey and Permeate, in: Zadow, J.G. (Ed.), *Whey and lactose processing*. Elsevier Science Publishers LTD, London, UK, pp. 1–72.

Zhang, Y., Munir, M.T., Yu, W., Young, B.R., 2014. Development of hypothetical components for milk process simulation using a commercial process simulator. *J. Food Eng.* **121**, 87–93.

Zhu, P., Mejean, S., Blanchard, E., Jeantet, R., Schuck, P., 2011. Prediction of dry mass glass transition temperature and the spray drying behaviour of a concentrate using a desorption method. *J. Food Eng.* **105**, 460–467.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Les différents schémas technologiques pour la préparation et la stabilisation d'ingrédients laitiers (Schuck, 2011a).....	7
Figure 2 : Equilibres salins du lait (Brulé, 1981).	10
Figure 3 : Opérations technologiques mises en œuvre pour la production de poudres lactières (Schuck, 2011a).....	13
Figure 4 : Schéma de principe d'un évaporateur à flot tombant simple effet (d'après Jeantet et al., 2011)	17
Figure 5 : Représentation de la zone d'alimentation du liquide en tête de faisceau.....	17
Figure 6 : Schéma présentant un système de distribution du produit en tête des faisceaux (a) vue de dessus (b) coupe d'un faisceau (d'après Broome, 2005).....	18
Figure 7 : Coupe de deux types de système de distribution : (a) sans tube d'évacuation des buées de vapeur et (b) avec tubes d'évacuation des buées de vapeur (d'après Morison and Broome, 2014).....	19
Figure 8 : Schéma d'un évaporateur multiple effets	20
Figure 9 : Evolution du taux de réduction de la consommation spécifique de vapeur et de la surface d'échange en fonction du nombre d'effets (adapté de GEA Wiegand GmbH, 2009).....	20
Figure 10 : Schéma de principe de l'évaporation avec thermocompression et de l'évaporation avec RMV (adapté de GEA Wiegand GmbH, 2009).....	21
Figure 11 : Exemple d'agencement d'un évaporateur industriel 4 effets avec thermocompression et RMV (Morison, 2015).....	22
Figure 12 : Evolution de la contrainte et de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents comportements rhéologiques	30
Figure 13 : Evolution de la viscosité apparente d'un concentré de lait écrémé à 450 g.kg ⁻¹ ES en fonction du taux de cisaillement, et stocké à 50 °C pendant 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 ou 19 h (Bienvenue et al., 2003a)	32
Figure 14 : Schématisation du transfert de chaleur à travers la paroi entre la vapeur en condensation et le liquide en ébullition (d'après (Decloux and Rémond, 2009b))	33
Figure 15 : Formation de zones sèches sur la surface d'échange (Hartley and Murgatroyd, 1964; Morison et al., 2006)	36
Figure 16 : Vitesse de formation du dépôt en fonction de la température d'évaporation dans le cas de la concentration de sérum liquide à pH 4,5 et de lactosérum liquide à pH 5,9	43
Figure 17 : Evolution de la résistance thermique du dépôt au cours du temps lors de la concentration de lactosérum acide à différents extraits secs (Kessler, 1986).....	43
Figure 18 : Impact de la valeur ΔT sur la résistance thermique du dépôt lors de la concentration de lactosérum concentré à 30 % ES (adapté de (Kessler, 1986)).....	44

Figure 19 : Schéma de synthèse reliant les variables d'entrée à la variable de sortie d'un évaporateur à flot tombant	49
Figure 20 : Questions scientifiques et stratégie expérimentale mise en place.....	51
Figure 21 : Vue générale de l'évaporateur pilote et du pupitre de commande.....	53
Figure 22 : Schéma de principe de l'évaporateur pilote simple effet.....	54
Figure 23 : Disperseur de produit installé en tête des faisceaux d'évaporation	55
Figure 24 : Position des capteurs installés sur l'évaporateur pilote.....	57
Figure 25 : Analyses effectuées sur les concentrés	58
Figure 26 : Suivi de la concentration en ions d'un produit en fonction du facteur de concentration ...	61
Figure 27 : Thermogramme issu de l'analyse calorimétrique différentielle	65
Figure 28 : méthodes de détermination de la mouillabilité, dispersibilité et solubilité d'une poudre..	66
Figure 29 : Photos of the initial UF and MF and their respective concentrates as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).....	71
Figure 30 : Distribution of particles size present in the final concentrates. Ultrafiltrate (UF _{8,6}): - and Microfiltrate (MF _{7,9}): -●-	72
Figure 31 : Nitrogen concentration x 6.38 of different nitrogen fractions as a function of concentration factor.....	73
Figure 32 : pH as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).	73
Figure 33 : Ash content as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).....	74
Figure 34 : Concentrations of different forms of calcium (top) and inorganic phosphate (bottom) (total (●), soluble (▲), experimental precipitated (◆) and theoretical precipitated (-)) as a function of concentration factor.....	75
Figure 35 : Concentrations of magnesium, sodium, potassium, chloride and citrate as a function of concentration factor. For the five ions, the letters T and S under each column correspond to the total and soluble concentrations. Top: ultrafiltrate (UF) and bottom: microfiltrate (MF).	77
Figure 36 : Zeta potentials of particles as a function of concentration factor. Left: ultrafiltrate (UF) and right: microfiltrate (MF).....	78
Figure 37 : Visual aspect of liquid acid wheys and their concentrates (a: HAW; b: LAW) obtained during trials at constant heating power.....	90
Figure 38 : pH of the concentrates of HAW (+) and LAW (o) produced using vacuum evaporation. 90	
Figure 39 : Evolution of TN, NCN, NPN and ash contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of HAW.	91
Figure 40 : Evolution of TN, NCN, NPN and ash contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of LAW.....	92

Figure 41 : Evolution of the calcium, inorganic phosphate and citrate contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of HAW.	94
Figure 42 : Evolution of the calcium, inorganic phosphate and lactate contents as a function of the concentration factor during vacuum evaporation of LAW.	96
Figure 43 : Le système de récupération des dépôts installé en tête du faisceau F3.	101
Figure 44 : Schéma du système de récupération des dépôts (adapté d'un plan de la société BTCl) .	101
Figure 45 : Aspect de l'intérieur du tube encrassé après une nuit au congélateur (a) ; aspect des dépôts des essais B et C (b)	106
Figure 46 : Spectres FTIR du sel de Ca_3Cit_2 (—) et des dépôts des essais B (—) et C (—) – spectres avec mise à l'échelle et correction de la ligne de base	108
Figure 47 : Agrandissement du spectre FTIR du sel de Ca_3Cit_2 (—) et des dépôts des essais B (—) et C (—) sur la zone $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$	109
Figure 48 : Spectre RAMAN du sel de Ca_3Cit_2 (—) et des dépôts des essais B (—) et C (—) entre 1800 et 250 cm^{-1} . Analyse effectuée à la longueur d'onde λ de 1064 nm . Spectre avec correction de la ligne de base et mise à l'échelle.	110
Figure 49 : Diagrammes DRX des dépôts enregistrés en 4 heures sur les dépôts des essais B (—) et C (—). Comparaison avec les diagrammes du Ca_3Cit_2 déterminé expérimentalement (—) ou issu de la base de données de l'équipement (—). Diagramme avec correction de fond, mise à l'échelle et ligne de base rehaussée.	110
Figure 50 : (a) operating principle of a single spinning cone evaporator; (b) flow diagram of a spinning cone evaporator (6 cone model) (source: Flavourtech ^(R))	116
Figure 51 : Technological processes applied to whey protein concentrate (a) and skim milk (b). FFE= falling-film evaporation; CT= Centriterm evaporation	118
Figure 52 : Conventional process scheme for the production of permeate and whey powders.	132
Figure 53 : New process scheme for the production of permeate powders.	133
Figure 54 : Perspectives de la thèse relatives à l'encrassement des évaporateurs à flot tombant.	146
Figure 55 : Exemple de graphe d'influence	155

LISTE DES TABLES

Table 1 : Principaux produits laitiers échangés au niveau mondial en 2015 (d’après Chatellier, 2016)	6
Table 2 : Production française de poudres et de concentrés en 2017	6
Table 3 : Composition moyenne du lait entier de vache (Walstra et al., 2006).....	8
Table 4 : Concentration et répartition des principaux minéraux du lait au pH 6,7 et à température ambiante (Walstra et al., 2006).....	10
Table 5 : Constantes d’association intrinsèques ^a (M ⁻¹) (Holt et al., 1981)	11
Table 6 : Valeurs des pKa des acides phosphorique, citrique et lactique dans l’eau et dans le lait (Lide, 1990; Walstra et al., 2006; Walstra and Jenness, 1984)	11
Table 7 : Produits de solubilité intrinsèques à 20 °C de quelques substances minérales (Lide, 1990; Walstra and Jenness, 1984)	12
Table 8 : Application des différentes technologies membranaires dans l’industrie laitière (Pouliot, 2008)	13
Table 9 : Consommation énergétique de différents techniques d’élimination de l’eau (Jeantet et al., 2008).....	14
Table 10 : Traitement thermique reçu par du lait concentré dans un évaporateur à flot tombant 4 effets et dans un évaporateur multi passes avec RMV (Singh and Newstead, 1992).....	24
Table 11 : Suivi du taux de β -lg non dénaturée à chaque étape de préparation de poudres de lait (Singh and Creamer, 1991)	25
Table 12 : Suivi du taux d’ α -lc non dénaturée à chaque étape de préparation de poudres de lait (Singh and Creamer, 1991)	25
Table 13 : Modèles de propriétés sélectionnés pour le lait et les pseudo-composés alimentaires (adapté de Madoumier et al., 2015)	27
Table 14 : Les différents comportements rhéologiques des fluides indépendants du temps	30
Table 15 : quelques études avec des données de viscosité du lait et de ses dérivés (adapté de Morison et al., 2013).....	31
Table 16 : Valeurs du coefficient global de transfert de chaleur dans des évaporateurs à flot tombant pour différents produits et conditions opératoires (Walstra et al., 2006)	33
Table 17 : Effet de différents paramètres sur la constitution d’un dépôt d’encrassement lors du traitement thermique de lait (Jeurnink et al., 1996).....	40
Table 18 : Composition des dépôts (en grammes) obtenus dans un évaporateur industriel par tonne de produit traité (Jeurnink and Brinkman, 1994)	42
Table 19 : Recommandations pour assurer un mouillage uniforme et complet des tubes d’évaporation (Morison, 2015).....	46

Table 20 : Classement des variables du procédé de concentration par ESV	48
Table 21 : Physico-chemical characteristics of milk ultrafiltrate (UF ₁) and microfiltrate (MF ₁) used. 70	
Table 22 : Inlet dry matter, outlet dry matter and concentration factor of the different runs for the concentration of milk ultrafiltrate (UF) and microfiltrate (MF).....	71
Table 23 : Average composition of initial hydrochloric acid whey (HAW) and lactic acid whey (LAW).	88
Table 24 : Total and diffusible contents of monovalent ions (sodium, potassium, chloride) and divalent magnesium in initial HAW and its corresponding concentrates.	97
Table 25 : Total and diffusible contents of monovalent ions (sodium, potassium, chloride) and divalent magnesium in initial LAW and its corresponding concentrates.....	97
Table 26 : Composition du lactosérum acide chlorhydrique initial pour les 3 essais.....	104
Table 27 : Composition des concentrés finaux pour les 3 essais : le concentré dans le cuve pour les essais A et B ; le concentré en sortie de l'évaporateur pour l'essai C.....	105
Table 28 : Composition des dépôts d'encrassement pour les 3 essais de concentration (A : concentration par passages successifs du produit dans l'évaporateur; B et C : concentration en batch).....	107
Table 29 : Operating parameters for spray drying of the whey protein and skim milk concentrates .	119
Table 30 : Composition of WPC concentrates (initial WPC and WPC _{CT}) and powders (WPC _{CT} and WPC powders).....	120
Table 31 : Composition of initial skim milk, concentrates (SM _{FFE-40} , SM _{CT} , SM _{FFE-48}) and powders (SM _{CT} and SM powders)..	121
Table 32 : Particle size distribution of the WPC and skim milk powders.....	124
Table 33 : Density and related values of the WPC and skim milk powders.....	125
Table 34 : Rehydration properties of WPC and skim milk powders.....	125
Table 35 : Energy costs for the concentration (falling-film evaporator, Centritherm) and drying of skim milk and WPC80. Energy costs were related only to the removal of water. Investment and operating costs were not taken into account.....	126
Table 36 : Dry matter, total dry matter, water activity, densities and color of permeate powders.....	137
Table 37 : Properties of permeate related to lactose crystallization.	138
Table 38 : Particle size distribution, rehydration properties, flowability and floodability indices of permeate powders.....	138
Table 39 : Comparison of the energy costs of each unit operation for the production of 1,701 kg.h ⁻¹ of permeate powder at 97% DM from 30,000 kg.h ⁻¹ of liquid permeate at 5.5% DM.	140
Table 40 : Comparison of the energy costs of the whole process for the production of 1,701 kg.h ⁻¹ of permeate powder at 97% DM from 30,000 kg.h ⁻¹ of liquid permeate at 5.5% DM. The new three-step process and the conventional one are compared as a function of the type of evaporator used.	140
Table 41 : Synthèse des résultats de concentration des 4 phases solubles du lait et principaux constituants des dépôts d'encrassement éventuels (+ : présence ; - : absence)	144

Table 42 : périmètre d'étude, objectifs et contraintes du procédé de concentration par ESV dans les évaporateurs à flot tombant.....	153
---	------------

Titre : Concentration de produits laitiers dans les évaporateurs à flot tombant : facteurs limitants et alternatives technologiques

Mots-clés : concentration par évaporation sous vide ; évaporateur à flot tombant ; encrassement ; alternatives technologiques

Résumé : Les poudres laitières sont obtenues par concentration du produit liquide (membranes, évaporation sous vide) puis séchage du concentré. Contrairement au séchage par atomisation, peu de travaux ont été menés sur la concentration par évaporation sous vide. Pourtant, la maîtrise du schéma global de production des poudres gagnerait en une meilleure compréhension de cette opération réalisée dans des évaporateurs à flot tombant. Le présent travail vise à étudier comment améliorer les performances des évaporateurs ; il s'appuie sur deux facteurs limitants de l'opération : l'encrassement des surfaces d'échange et la viscosité maximale en sortie des évaporateurs. La contribution des différents constituants des produits à l'encrassement a été étudiée grâce à une méthodologie développée sur un évaporateur pilote.

Les résultats obtenus ont permis d'identifier les éléments minéraux qui contribuent à l'encrassement lors de la concentration de microfiltrat et d'ultrafiltrat de lait, de lactosérums acides chlorhydrique et lactique. Afin de dépasser l'extrait sec maximal en sortie des évaporateurs à flot tombant, deux évaporateurs rotatifs à couche mince, de conceptions différentes, ont été testés à l'échelle pilote. Les études de faisabilité ont été menées jusqu'à la poudre. Le potentiel des équipements a été évalué suivant les propriétés fonctionnelles des poudres et le coût énergétique d'élimination de l'eau. Dans l'un des cas, le remplacement de la tour de séchage par deux évaporateurs rotatifs en série constitue une rupture technologique pour la production de poudres de perméat et diminue significativement les coûts énergétiques associés.

Title : Concentration of dairy products in falling-film evaporators : limiting factors and technological alternatives

Key words : concentration by vacuum concentration ; falling-film evaporator ; fouling ; technological alternatives

Abstract: Dairy powders are produced using a two-step process: concentration of the liquid product (membrane, concentration by vacuum evaporation) and drying of the concentrate. Contrary to spray-drying, vacuum concentration has been poorly investigated. However, a better understanding of this unit operation carried out in falling-film evaporators would lead to an improved control of the global process scheme for the production of powders. This PhD project aims to highlight how to enhance the performances of falling-film evaporators; it focuses on two limiting factors of the vacuum concentration: the fouling of the heating surfaces and the maximal viscosity at the outlet of the falling-film evaporators. The contribution of the different product components to the fouling was investigated using a methodology developed at pilot-scale.

Our results showed which mineral elements favored the fouling of falling-film evaporators during the concentration of milk microfiltrate and ultrafiltrate as well as hydrochloric and lactic acid wheys. Besides, two thin-film rotative evaporators of different designs were tested at pilot-scale in order to exceed the maximum dry matter achieved in falling-film evaporators. The feasibility studies were conducted up to the production of powders. The capabilities of the equipment were evaluated according to the functional properties of powders and the specific energy costs relative to the removal of water. In one case, the combination of two rotative evaporators replacing the spray drier constitutes a technological breakthrough in the production of permeate powders, leading to significant energy cuts.