



HAL
open science

Développement d'un procédé couplé cryo-concentration/lyophilisation pour l'obtention de poudre de lait

Fadwa Alla

► **To cite this version:**

Fadwa Alla. Développement d'un procédé couplé cryo-concentration/lyophilisation pour l'obtention de poudre de lait. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I; Université Chouaïb Doukkali (El Jadida, Maroc), 2023. Français. NNT : 2023LYO10330 . tel-04785927

HAL Id: tel-04785927

<https://theses.hal.science/tel-04785927v1>

Submitted on 15 Nov 2024

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
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1
en cotutelle avec l'Université de Chouaib Doukkali**
**Ecole Doctorale N° 206
Chimie**
Discipline : Génie des Procédés

Soutenue publiquement le 15/12/2023, par :
ALLA Fadwa

**Développement d'un procédé couplé
cryo-concentration/lyophilisation pour
l'obtention de poudre de lait**

Devant le jury composé de :

MANGIN, Denis	PU/Université Claude Bernard Lyon 1/LAGEPP	Président
BENKHELIFA, Hayat	MCF/Université Paris Saclay /UMR SayFood	Rapporteure
LABJAR, Najoua	PH/ENSAM de Rabat, Université Mohammed V/LS3MN2E	Rapporteure
EL MHAMMEDI, Moulay Abderrahim	PU/Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, Université Sultan Moulay Slimane/LCMM	Examineur
COGNÉ, Claudia	MCF/Université Claude Bernard Lyon 1/LAGEPP	Directrice
SINITI, Mostapha	PU/Faculté des Sciences El Jadida, Université Chouaib Doukkali/LCCA	Directeur
GAGNIÈRE, Émilie	MCF/Université Claude Bernard Lyon 1/LAGEPP	Co-encadrante
RICH, Anouar	PH/Faculté des Sciences El Jadida, Université Chouaib Doukkali /LCCA	Co-encadrant

Résumé

Cette étude vise à étudier la faisabilité du couplage de la cryo-concentration et de la lyophilisation pour la production de poudre de lait entier. Dans un premier temps, une étude thermodynamique a été menée pour étudier l'équilibre solide/liquide de solutions laitières à différentes concentrations et pour déterminer les températures caractéristiques de la lyophilisation (température de transition vitreuse T_g , température de transition vitreuse de la phase cryo-concentrée maximale T_g' et température d'effondrement T_{eff}).

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la concentration de solutions laitières par congélation. Une étude préliminaire, en congelant des solutions en bloc fractionnée puis en cascade, a permis de démontrer la faisabilité du procédé de cryo-concentration. Une étude paramétrique a ensuite été menée sur un procédé de cryo-concentration sur paroi froide pour identifier les paramètres clés, tels que les températures de la paroi froide et de la double enveloppe du réacteur ou les vitesses de congélation. L'étape de ressuage s'avère nécessaire. Ainsi, il a été possible d'optimiser le procédé en quantifiant deux critères de performance, le taux de récupération de la solution laitière et le rendement de la séparation, ce qui nous a permis d'obtenir des solutions cryo-concentrées à environ 24% de soluté à partir de solutions initiales à 12%.

Des essais de lyophilisation ont également été réalisés à deux échelles. Ces expériences ont mis en lumière l'impact de divers paramètres sur le séchage tels que les volumes de solution, les conditions de congélation et les conditions de séchage (température, pression, temps) dans le but d'obtenir des taux d'humidité optimaux (<5%) avec des temps de séchage minimaux (14h). En parallèle, une analyse rapide et non destructive de l'humidité par spectroscopie proche infrarouge a été mise en place pour la mesure de l'humidité des lyophilisats.

Suite à cette étude, nous avons conclu sur l'intérêt du couplage cryo-concentration avec la lyophilisation. La comparaison des bilans énergétiques conduit à un gain énergétique de 25% pour le procédé couplé. D'un point de vue expérimental, sur des cycles de 14h, les solutions séchées par lyophilisation ou par cryo-concentration/lyophilisation après séchage avec des cycles de 14h conduisent au même taux d'humidité. En revanche, l'analyse MEB conduit à des structures différentes de lyophilisats.

Mots-clés : *Lait entier, poudre, étude thermodynamique, cryo-concentration, lyophilisation.*

Abstract

The aim of this study was investigating the feasibility of coupling freeze concentration and freeze-drying for the production of whole milk powder. Initially, a thermodynamic study was carried out to examine the liquid/solid equilibrium of dairy solutions at different concentrations and to determine the characteristic freeze-drying temperatures (glass transition temperature T_g , maximum glass transition temperature of the cryo-concentrated phase T_g' , and collapse temperature T_{eff}).

In the second part, we explored the concentration of dairy solutions by freezing. A preliminary study, involving the freezing of solutions in bulk and in cascade, demonstrated the feasibility of the freeze concentration process. A parametric study was then carried out on a cold-wall freeze concentration process to identify key parameters such as cold-wall and reactor jacket temperatures and freezing rates. Partial melting of the ice was shown to be necessary. The process was thus optimized by quantifying two performance criteria: the recovery rate of the milk solution and the separation yield, which enabled us to obtain freeze concentrated solutions with a milk solution mass concentration of around 24% from initial solutions at 12%.

Freeze-drying experiments were also carried out on two scales. These experiments highlighted the impact of different drying parameters, such as solution volumes, freezing conditions and drying conditions (temperature, pressure, time), to achieve optimal moisture content (<5%) with minimal drying times (14 hours). In addition, rapid, non-destructive moisture analysis using near-infrared spectroscopy was used to measure the moisture in the lyophilizates.

Following this study, we concluded that it would be worthwhile to combine freeze concentration with freeze-drying. A comparison of the energy balances showed an energy saving of 25% for the combined process. From an experimental point of view, over 14-hour cycles, solutions dried by freeze-drying or by freeze concentration /freeze-drying after drying over 14-hour cycles gave the same moisture content. However, scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed different structures in the freeze-dried solutions.

Keywords: *Whole milk, powder, thermodynamic study, freeze concentration, freeze-drying.*

Dédicace

Je dédie ce travail

À ma chère famille,

À mes parents Khadija, Abdullah qui ont été mon pilier de force tout au long de cette aventure. Votre amour, votre patience et votre compréhension ont été mon inspiration. Chaque succès dans ce travail est également le vôtre. Vous m'avez toujours encouragé à poursuivre mes rêves. Votre confiance en moi et votre amour inconditionnel sont les fondations de ma réussite.

À ma petite sœur Imane, pour ton soutien et ton encouragement constants. Tu as été ma compagne dans ce voyage. Bonne courage dans ton propre voyage académique.

Vous avez dû supporter les absences, les moments de stress. Votre compréhension, votre soutien et votre fierté à chaque petite étape de ce parcours ont été mon moteur. Cette thèse est le résultat d'années d'efforts, de sacrifices et de détermination, et je tiens à vous dédier ce travail en reconnaissance de votre soutien inébranlable.

À l'ensemble de ma famille élargie pour leur appui moral et leurs encouragements continus. Je n'oublierais pas de mentionner la famille El amraoui « Fatima, Amar, Kawtar, Anas » et la famille Aljohani « Soukaina, Sohel ». Votre contribution a été inestimable, et je suis profondément reconnaissant de vous avoir à mes côtés tout au long de cette aventure.

Je dédie cette thèse à vous tous, je ne peux que vous remercier du fond du cœur.

Avec tout mon amour et ma gratitude

ALLA Fadwa

REMERCIEMENTS

Au terme de cette aventure académique exceptionnelle, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont joué un rôle essentiel dans la réalisation de ma thèse en cotutelle, menée conjointement au sein de laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEPP) à l'Université Claude Bernard Lyon 1 en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Coordination et d'Analytique (LCCA) à la Faculté des Sciences d'EL Jadida de l'Université Chouaib Doukkali dans le cadre d'une thèse en cotutelle internationale.

Mes sincères remerciements s'adressent tout d'abord à mes encadrants de thèse, d'une part, Madame COGNÉ Claudia Maître de Conférences à l'Université Lyon 1 et Monsieur SINITI Mostapha Professeur des Universités à l'Université Chouaib Doukkali et d'autre part à mes co-encadrants de thèse Madame GAGNIERE Émilie Maître de Conférences à l'Université Lyon 1 et Monsieur RICH Anouar professeur d'habilité à l'Université Chouaib Doukkali. A tous donc un grand merci pour avoir suivi et encadré mon travail, de m'avoir aidé, je suis reconnaissant de m'avoir fait profiter de vos précieux savoir-faire et surtout des conseils avisés. Pour votre guidance, votre expertise et votre soutien constant tout au long de ce voyage académique. Votre patience, vos conseils et votre passion pour la recherche ont été une source d'inspiration pour moi.

Je tiens à remercier vivement Messieurs RICH Anouar et SINITI Mostapha de m'avoir accordé leur confiance pour travailler sur ce sujet. Votre soutien et votre confiance sont grandement appréciés. Je voudrais témoigner toute ma gratitude et mon estime à Claudia COGNÉ et Émilie GAGNIERE. Merci pour avoir suivi et encadré mon travail de façon dynamique et active ; de plus votre présence, vos conseils, votre confiance, votre sympathie et les encouragements accordés tout au long de cette thèse, m'ont permis de conduire ces travaux dans de très bonnes conditions, cela signifie beaucoup pour moi.

Je remercie très chaleureusement les membre au sein de laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEPP), de m'avoir accueilli au Laboratoire, d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail. Je tiens à remercier spécialement Mesdames et Messieurs, BRIANCON Stéphanie, CHAPEL Nadia, JOSE PEREZ RODRIGUEZ Maria, VALOUR Jean- Pierre, AGUSTI-MORET Géraldine, CAMILLE DAUGUET Lucie Anne, Olivier GARRIGUES, service administratif, technique et informatique pour l'aide, l'encouragement et le soutien considérable qu'elles m'ont apporté ainsi que leur disponibilité.

Ainsi tous les personnels du laboratoire LAGEPP qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers AGUSTI-MORET Géraldine et JOSE PEREZ RODRIGUEZ Maria pour leur précieuse contribution à l'élaboration de ce travail.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers les membres de mon comité de thèse, pour leur précieuse contribution à l'élaboration de ce travail. Vos commentaires avisés et vos suggestions ont grandement enrichi cette thèse.

Je remercie Monsieur MANGIN Denis professeur à l'Université Lyon 1 et Monsieur EL MHAMMEDI Moulay Abderrahim professeur à l'Université Sultan Moulay Slimane, d'avoir accepté de participer au jury d'examen.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame LABJAR Najoua, Maître de Conférences à l'Université Mohammed-V de Rabat et Madame BENKHELIFA Hayat, Maître de Conférences à AgroParisTech, qui ont bien voulu accepter d'être rapporteurs de cette thèse et de participer au jury chargé de son examen.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les collègues et amis Maroua, Mouna, Xiaoqian, Rita, Ranime, Carla, Kristy, Tahir, Romain, Steeven ainsi que tous les membres et les collègues du LAGEPP, Je les remercie chaleureusement pour leur aide, leur disponibilité, leur convivialité et tous les bons moments passés avec eux. Je ne saurais oublier mes amis Zineb, Soukaina, Hassan ainsi que tous les membres et les collègues d'équipe ETSC pour ces années passées en leur compagnie.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les sources de financement qui ont rendu ce travail possible. Votre soutien financier a grandement contribué à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Le chemin vers ce travail de recherche a été long et exigeant, et je n'aurais pas pu y parvenir sans le soutien inestimable de nombreux individus.

Cette expérience de recherche a été un voyage marquant, et je suis reconnaissant envers ceux qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours, malgré les distances géographiques qui nous séparaient.

Abréviations et symboles :

a_{eau} :	Activité de l'eau
ACP:	Analyse en composante principale
ATD:	Analyse thermique différentielle
ATG:	Analyse thermogravimétrique
C_0 :	Concentration massique de soluté dans la solution initiale (g/L)
C_{gl} :	Concentration massique de soluté dans la glace (g/L)
C_L :	Concentration massique dans la solution cryo-concentrée finale (g/L)
$C_{P,\text{eau}}^{\text{liquide}}$:	Capacité calorifique molaire de l'eau liquide (J/ (mol. K))
$C_{P,\text{eau}}^{\text{solide}}$:	Capacité calorifique molaire de l'eau solide (J/ (mol. K))
C_{Pg} :	Capacité thermique de la glace (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
C_{Pms} :	Capacité thermique de la matière sèche (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
C_{RE} :	Concentration de ressuage (g/L)
DSC:	Calorimétrie différentielle à balayage
EE:	Taux d'eau éliminée %
EP:	Point d'équivalence (End point) (g)
F_{ij} :	Fusion partielle ; i: numéro de solution ; j : nombre de fusion partielle
G_{ij} :	Glace récupérée ; i: numéro de solution ; j : nombre de fusion partielle
IC:	Indice de concentration
K:	Coefficient de non-linéarité de l'effet plastifiant de l'eau
K:	Constante de partage effective
KF:	Karl-Fischer
L_c :	Enthalpie de congélation (J kg ⁻¹)
L_s :	Enthalpie de sublimation (J kg ⁻¹)

m_0 :	Masse de solution laitière à concentrer (g)
m_{eau} :	Masse de l'eau distillée (g)
MEB :	Microscopie électronique à balayage
m_{gl} :	Masse de la glace produite (g)
m_{h} :	Masse humide (g)
m_{i} :	Masse d'échantillon (g)
m_L :	Masse de soluté dans la solution concentrée (g)
m_{re} :	Masse de ressuage (g)
m_{s} :	Masse sèche (g)
PIR :	Spectroscopie Proche Infra Rouge
PLS :	Régression aux moindres carrés partiels (Partial Least Square)
Q :	Taux de transfert de chaleur (W)
R :	Constante des gaz parfaits (J/(mol. K))
R^2 :	Facteur de détermination
Rdt :	Rendement de la congélation (%)
RMSEC :	Erreur quadratique moyenne d'étalonnage (root mean square error calibration)
RMSECV :	Erreur quadratique moyenne de validation croisée (root mean square error cross-validation)
t :	Temps (s)
T_o :	Température du milieu de séchage (K)
T_c :	Température de congélation (K)
T_{DE} :	Température de la double enveloppe (K)
T_{eff} :	Température d'effondrement (K)
T_{ens} :	Température d'ensemencement (K)
T_f :	Température de fusion (K)

T_F :	Température finale (K)
T_{FDG} :	Température finale du doigt de gant (K)
T_g :	Température de transition vitreuse (K)
T'_g :	Température de transition vitreuse de la phase cryo-concentrée maximale (K)
TH :	Taux d'humidité (%)
T_I :	Température initiale (K)
T_{IDG} :	Température initiale du doigt de gant (K)
T_m :	Température de surface du produit (K)
T_{ms} :	Taux de récupération (%)
T_N :	Température de surfusion (K)
T_{re} :	Température de ressuage (K)
W_i :	Fraction massique (-)
$\Delta_{fus}G_{eau}$:	Enthalpie libre molaire de fusion de l'eau (J/g)
$\Delta_{fus}H_{eau}$:	Enthalpie molaire de fusion de l'eau (J/mol)
$\Delta_{fus}S_{eau}$:	Entropie molaire de fusion de l'eau (J/K/mol)
$\mu_{eau}^{liquide,*}$:	Potentiel chimique du corps pur liquide (J/mol)
$\mu_{eau}^{Solide,*}$:	Potentiel chimique du corps pur solide (J/mol)
γ_{eau} :	Coefficient d'activité de l'eau

TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	5
I. GENERALITES SUR LE LAIT	6
1. Définitions et classification	6
2. Qualité organoleptique	8
3. Propriétés physiques et chimiques du lait	9
3.1. pH	9
3.2. Acidité (AT)	9
3.3. Densité	9
3.4. Point de congélation	10
3.5. Viscosité	10
3.6. Extrait sec	10
4. Techniques De Conservation Industrielles.....	11
5. Marché mondial du lait en poudre.....	12
II. PROCÉDES DE CONCENTRATION DES PRODUITS LAITIERS	13
1. Evaporation sous vide	14
2. Osmose inverse.....	15
3. Cryo-concentration	16
3.1. Concentration par cristallisation en suspension	17
3.2. Concentration par congélation progressive ou sur paroi froide.....	17
3.3. Concentration par congélation en bloc	18
4. Choix de la méthode de concentration	21

5 . Mécanisme de cristallisation de l'eau	22
6 . Transferts de chaleur et de matière durant la cryo-concentration	23
III. PROCÉDES DE SÉCHAGE DES PRODUITS ALIMENTAIRES	24
1 . Atomisation	24
2 . Séchage sur cylindres chauffants	25
3 . Séchage en lit fluidisé.....	26
4 . Lyophilisation (dessiccation)	27
5 . Atomisation / congélation (Spray Freeze-Drying)	28
6 . Choix de la méthode de séchage	29
6 . 1. Appareillage (Lyophilisateur)	29
6 . 2. Etapes de lyophilisation.....	31
6 . 2 . 1. Etape de congélation.....	32
6 . 2 . 2. Etape de sublimation.....	33
6 . 2 . 3. Etape de de désorption.....	35
7 . Transferts de matière et de chaleur en lyophilisation.....	36
7 . 1 Transfert de chaleur	36
7 . 2 Transfert de matière.....	37
8 . Application au lait	38
CONCLUSION.....	39
 CHAPITRE II : PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES DES SOLUTIONS	
LAITIERES	45
I. GENERALITE.....	47
1 . Equilibres thermodynamiques solide/liquide	47
2 . Diagramme d'état.....	49
2 . 1. Classification des diagrammes binaire solide/liquide	50
2 . 1 . 1 . Miscibilité totale à l'état solide.....	50

2. 1 . 2 . Miscibilité partielle à l'état solide.....	51
2. 1 . 3 . Miscibilité nulle à l'état solide.....	52
a. Eutectique.....	52
b. Composé défini	52
2 . 2. Méthodes d'élaboration des diagrammes d'équilibre.....	54
2 . 3. Composants d'un diagramme d'état	55
II. MATERIEL ET METHODES.....	56
1 . Matières premières	56
2 . Méthodes	57
2 . 1. Cryoscopie.....	57
2 . 2. Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	59
2 . 3. Cryo-microscopie	61
III. RESULTATS ET DISCUSSION	62
1 . Détermination du point de congélation T_f	62
1. 1. Cryoscopie « courbe de refroidissement »	62
1. 2. Calorimétrie différentielle à balayage DSC	65
1. 2 . 1 Effet de la pureté de l'eau	65
1. 2 . 2 Effet de vitesse de chauffe	66
1. 2 . 3 Effet de la masse d'échantillon.....	67
1. 2 . 4 Effet du nombre de cycles.....	68
2 . Activité de l'eau (a_{eau})	73
3 . Transition vitreuse	74
4 . Température d'effondrement.....	78
CONCLUSION.....	81
CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CONCENTRATION DE	
SOLUTIONS LAITIERES PAR CONGELATION EN MILIEU FONDU	83

I.	MATERIELS ET METHODES	84
1.	Matière première	84
2.	Procédés de concentration du lait	84
2.1.	Congélation en bloc	84
2.2.	Cryo-concentration en cascade	86
2.3.	Congélation sur paroi froide	87
2.3.1	Dispositif	87
2.3.2	Protocole	88
3.	Mesure de la concentration en soluté	90
3.1.	Étuvage	90
3.2.	Analyse thermique ATG-ATD	91
3.3.	Densimétrie	92
4.	Analyse des données	93
4.1.	Constante de partage effective K	93
4.2.	Indice de concentration	93
4.3.	Rendement de la congélation	94
4.4.	Taux de récupération	94
II.	RESULTATS ET DISCUSSIONS	94
1.	Mesure de la matière sèche du lait liquide	94
1.1.	Comparaison des résultats obtenus par étuvage et couplage ATG-ATD	94
1.2.	Comparaison des résultats obtenus par étuvage et densimétrie	96
2.	Concentration des solutions laitières par congélation en bloc	98
3.	Étude de la cryo-concentration en cascade	101
4.	Interprétation des résultats obtenus avec cryo-concentration en bloc et en cascade	104
5.	Production de lait concentré par cryo-concentration sur paroi froide	106

5. 1	Essais préliminaires	106
5. 2	Effet de la température de la double enveloppe	111
5. 3	Effet de la température initiale du doigt de gant	113
5. 4	Effet de la température finale du doigt de gant	114
5. 5	Effet du temps de congélation	116
5. 6	Effet du ressuage	118
5. 7	Interprétation des résultats obtenus avec cryo-concentration sur paroi froide	119
CONCLUSION		121
CHAPITRE IV : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA LYOPHILISATION.....		123
I.	MATERIELS ET METHODES	125
1 .	Matière première	125
2 .	Matériel	125
2 . 1.	Lyophilisateur paillasse.....	125
2 . 2.	Lyophilisateur pilote.....	127
2 . 3.	Méthodes d'analyses	129
2.3.1	Taux d'eau éliminée.....	130
2.3.2	Karl-Fischer	130
2.3.3	Spectroscopie Proche Infra Rouge (PIR)	131
2.3.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	133
II.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	134
1 .	Modèle prédictif d'eau résiduel par couplage KF/PIR.....	135
2 .	Etude paramétrique d'un lyophilisateur de paillasse.....	138
2 . 1.	Effet de la hauteur d'étagère (UHT).....	139
2 . 2.	Effet de la concentration massique laitier initiale (NIDO).....	140
2 . 3.	Effet de la hauteur de la solution initiale (UHT)	141

2 . 4.	Effet de l'étape de dessiccation secondaire (UHT)	142
2 . 5.	Effet de la pression de sublimation (UHT)	143
2 . 6.	Effet du temps de sublimation (UHT)	144
3 .	Etude paramétrique d'un lyophilisateur pilote	145
3. 1.	Sublimation à -10°C (NIDO)	146
3. 2.	Sublimation à -20°C (NIDO)	149
3. 2 . 1	Effet de la surface de flacon.....	150
3. 2 . 2	Effet de la hauteur de solution (NIDO).....	150
3. 2 . 3	Problèmes rencontrés	151
3. 3.	Sublimation à -43°C (NIDO)	153
III.	ETUDE DU COUPLAGE CRYO-CONCENTRATION/LYOPHILISATION	155
1 .	Analyse bibliographique.....	155
2 .	Intérêt énergétique	157
2 . 1.	Bilan énergétique de la lyophilisation de la solution à 12%	157
2 . 2.	Bilan énergétique du couplage	159
3 .	Intérêt expérimental du couplage	161
	CONCLUSION.....	163
	CONCLUSION GENERALE	165
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169
	ANNEXE 1 : THERMOGRAMMES ATG-ATD DES ÉCHANTILLONS DE LAIT DEMI-ÉCRÉMÉ ET ÉCRÉMÉ	183
	ANNEXE 2 : MASSES DES SOLUTIONS LAITIÈRES RECUPERÉES LORS DE LA CONCENTRATION PAR CONGÉLATION EN BLOC	184
	ANNEXE 3 : COMPARAISON SPECTROSCOPIE IR	185

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Teneur moyenne des principales vitamines du lait.....	8
Tableau 2 : Composition chimique moyenne du lait pour différentes espèces en (g/L).....	8
Tableau 3 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques du lait	10
Tableau 4: Types de lait de vache selon leur teneur en matières grasses.....	12
Tableau 5: Avantages et inconvénients des différents techniques concentration.....	39
Tableau 6: Avantages et inconvénients des différentes techniques de séchage.....	41
Tableau 7: Principaux composants de la matière sèche du lait entier en poudre.....	57
Tableau 8 : Résultats d'analyse du lait entier en poudre.....	75
Tableau 9 : Principaux composants en matière sèche du lait entier utilisé dans ce travail.....	84
Tableau 10 : Comparaison des résultats des matières sèches obtenues par étuvage et ATG-ATD.....	95
Tableau 11 : Comparaison des résultats des matières sèches obtenues par étuvage et densimétrie.....	97
Tableau 12 : Résultats expérimentaux de l'étude de la congélation en bloc des solutions de lait de concentration massique initiale 11,5%.....	99
Tableau 13 : Essais préliminaires : conditions opératoires et résultats expérimentaux.....	107
Tableau 14 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux obtenus par cryo-concentration sur paroi froide.....	110
Tableau 15 : Analyse de la répétabilité des essais.....	111
Tableau 16 : Principaux composants en matière sèche du lait entier.....	125
Tableau 17 : Conditions de lyophilisation.....	136
Tableau 18 : Conditions de cycle de lyophilisation.....	139
Tableau 19 : Effet du niveau d'étagère sur le taux d'eau éliminée.....	140
Tableau 20 : Conditions du cycle de lyophilisation.....	140

Tableau 21 : Concentration massique, masses des solutions initiales et de poudres obtenues après lyophilisation des échantillons étudiés et taux d'eau éliminée.....	141
Tableau 22 : Conditions de lyophilisation.....	141
Tableau 23 : Conditions de lyophilisation.....	142
Tableau 24 : Effet de l'étape de dessiccation secondaire sur le taux d'eau éliminée.....	143
Tableau 25 : Conditions de lyophilisation.....	143
Tableau 26 : Effet de la pression de sublimation.....	144
Tableau 27 : Conditions de lyophilisation.....	144
Tableau 28 : Effet du temps de sublimation sur le EE%.....	145
Tableau 29 : Conditions de lyophilisation des essais 1, 2 et 3.....	146
Tableau 30 : Moyennes et écart type pour un essai de répétabilité (essai 3).....	147
Tableau 31 : Conditions de lyophilisation des essais 4 et 5.....	149
Tableau 32 : Conditions de lyophilisation des essais 6 à 8.....	154

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure du lactose.....	6
Figure 2 : Marché du lait % par région au niveau mondial 2020.....	13
Figure 3 : Schéma illustratif d'une installation à membrane OL.....	16
Figure 4 : Illustration de cryo-concentration (a) en suspension, (b) progressive.....	18
Figure 5 : Principe générale de la concentration par congélation en bloc.....	19
Figure 6 : Système de concentration par congélation en bloc en cascade à l'échelle du laboratoire.....	20
Figure 7 : Différentes phases de la congélation d'un échantillon.....	21
Figure 8 : Principe de fonctionnement de sécheur vertical à pulvérisation.....	25
Figure 9 : Schéma de principe du séchage sur cylindres chauffants.....	26
Figure 10 : Schéma de fonctionnement d'un procédé batch de séchage par lit fluidisé.....	27
Figure 11 : Schéma PID d'un procédé de lyophilisation.....	28
Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un procédé de Spray Freeze-Drying	29
Figure 13 : Description d'un lyophilisateur en plateau.....	30
Figure 14 : Diagramme d'état de l'eau pure, représentant les changements d'états.....	31
Figure 15 : Représentation d'un cycle classique du processus de lyophilisation.....	32
Figure 16 : Phénomène de surfusion.....	33
Figure 17 : Schématisation de l'étape de sublimation dans un flacon de lyophilisation.....	34
Figure 18 : Fin de sublimation dans un cycle de lyophilisation, mesurée par la température des produits et par mesure comparative des pressions totale et partielle.....	35
Figure 19 : Réactions d'altération des aliments en fonction de l'aw.....	49
Figure 20 : Structure cristalline selon la composition dans le cas d'éléments à miscibilité totale dans un système binaire.....	51
Figure 21 : Diagramme à miscibilité partielle.....	51

Figure 22 : Diagramme à miscibilité nulle « Eutectique».....	52
Figure 23 : Cas du diagramme d'un composé défini à fusion congruente	53
Figure 24 : Cas du diagramme d'un composé défini à fusion non congruente.....	54
Figure 25 : Exemple de diagramme d'état d'une solution représentant les différents répartition	56
Figure 26 : Montage expérimental cryoscopie.....	58
Figure 27 : Dispositif expérimental de cryoscopie utilisé.....	59
Figure 28 : Dispositif de DSC utilisé.....	60
Figure 29 : Schéma d'une DSC à flux de chaleur	60
Figure 30 : Cryo-microscope Linkam.....	62
Figure 31 : Température de congélation des solutions de lait entier de 0 à 50% en masse de matière sèche, déterminée à partir du plateau de température après surfusion.....	63
Figure 32 : Courbe de cristallisation T_c obtenues par Cryoscopie comparée aux résultats de la littérature.....	64
Figure 33 : Effet de la pureté d'eau sur T_f	66
Figure 34 : Effet de la vitesse de chauffe sur T_f de l'eau.....	67
Figure 35 : Effet de la vitesse de chauffe sur T_f de la solution laitière à 12%.....	67
Figure 36 : Effet de la masse d'échantillon sur T_f de l'eau (rampe de chauffe 10°C/min)....	68
Figure 37 : Effet du nombre de cycle sur la température de fusion de l'eau et des solutions à 7% et 12%.....	69
Figure 38 : Thermogramme DSC de l'échantillon de lait entier contenant 20% en masse de matière sèche.....	71
Figure 39 : Thermogramme DSC des solutions de lait entier contenant de 0 à 70 % massique de matière sèche.....	71
Figure 40 : Evolution de l'enthalpie massique de changement d'état en fonction du pourcentage de matière sèche.....	72

Figure 41: Diagramme d'état solide-liquide du lait entier en poudre (NIDO) à partir des résultats de la DSC (triangle vert), des données de la cryoscopie (carré bleu) et des résultats de Chen et al (cercle rouge)	73
Figure 42 : Evolution de l'activité de l'eau en fonction de la concentration massique en soluté	74
Figure 43 : Thermogrammes DSC du lait entier en poudre (3% de teneur en eau) à différentes vitesses de chauffage (1, 5, 10 et 20°C/min)	75
Figure 44 : Diagramme d'état du lait entier en poudre (NIDO) ; Températures de congélation mesurées par DSC (carré rouge); Températures de transition vitreuse mesurées par DSC (cercle violet) ; Températures de transition vitreuse tirées de la bibliographie (cercle vert) ,(losange bleu) ; Températures de transition vitreuse tirées de l'équation de Fox (ligne bleue) et de l'équation de Gordon-Taylor (ligne orange).....	77
Figure 45 : Observations microscopiques du lait entier (10wt, 12,36wt, 20wt % Nido et 12,36% UHT) à -40°C.....	79
Figure 46 : Observations microscopiques du lait entier (10wt, 12,36wt, 20wt % Nido et 12,36% UHT) à -35°C.....	80
Figure 47 : Principe de concentration par congélation en bloc pour l'étude de faisabilité.....	85
Figure 48 : Blocs de glaces durant l'étape de ressuage (fusion partielle).....	85
Figure 49 : Protocole de cryo-concentration en cascade.....	86
Figure 50 : Dispositif de cryo-concentration sur paroi froide.....	88
Figure 51 : Etapes du procédé expérimental (a, b : ensemencement du doigt de gant ; c : croissance de la glace ; d : vidange de la solution cryo-concentrée ; e : ressuage ; f : fusion de la couche de glace).....	89
Figure 52 : Evolution de la température du doigt de gant d'une expérience de concentration par congélation sur paroi froide.....	90
Figure 53 : Analyseur ATG/ATD.....	92
Figure 54 : Densimètre.....	92
Figure 55 : Courbe ATG-ATD du lait entier.....	95

Figure 56 : Evolution de la masse volumique en fonction de la concentration massique en soluté.....	97
Figure 57 : Ressuage par fusion partielle des blocs de glace des solutions laitières étudiées solutions à t=0 (a) et premières gouttes de solutions ressuées (b).....	98
Figure 58 : Evolution du taux de récupération de la solution laitière à la fin de la 1ère étape de fusion.....	100
Figure 59 : Evolution de l'indice de concentration en fonction du nombre de fusion réalisée (Solution laitière de concentration massique initiale de 11,5 %).....	100
Figure 60: Solutions laitières obtenues lors du 1er cycle à différents temps de ressuage.....	101
Figure 61 : Solutions laitières obtenues lors du 2 ^{ème} cycle à différents temps de ressuage.....	102
Figure 62 : Solution laitières obtenues lors du 3 ^{ème} cycle à différents temps de ressuage.....	102
Figure 63 : Evolution de la concentration massique des solutions laitières cryo-concentrées ainsi que des glaces récupérées pour les 3 cycles.....	103
Figure 64 : Evolution des IC des solutions laitières cryoconcentrées pour les trois cycles.....	103
Figure 65 : Schéma du transfert de chaleur lors de la congélation d'un produit alimentaire	105
Figure 66 : Comparaison des rendements et des taux de récupération de matières sèches pour les 8 essais de congélation sur paroi froide.....	109
Figure 67 : Effet de la température de la double enveloppe sur le coefficient K et l'IC.....	112
Figure 68 : Taux de récupération et rendement en fonction de la température de la double enveloppe.....	112
Figure 69 : Effet de la température initiale du doigt de gant sur le coefficient K et l'IC.....	113

Figure 70 : Taux de récupération et rendement en fonction de la température initiale du doigt de gant.....	114
Figure 71 : Effet de la température finale du doigt de gant sur le coefficient K et l'IC.....	115
Figure 72: Taux de récupération et rendement en fonction de la température finale du doigt de gant.....	115
Figure 73: Effet du temps de congélation sur le coefficient K et l'IC.....	116
Figure 74 : Taux de récupération et rendement en fonction du temps de congélation.....	117
Figure 75 : Taux de récupération des solutions laitières pour les différents essais.....	118
Figure 76 : Représentation de la surfusion de constitution, à gauche : surface plane, à droite : croissance dendritique.....	120
Figure 77 : Lyophilisateur paillasse Alpha 1-2 LD plus Martin Christ.....	126
Figure 78 : Pressions de lyophilisation à partir de la tension de vapeur de la glace. Point orange : sublimation, point bleu : dessiccation.....	127
Figure 79 : Schéma des étapes de lyophilisation	127
Figure 80: Lyophilisateur pilote Cryonext.....	128
Figure 81 : Exemple de l'évolution de la température du produit (en bleu), la température d'étagère (en rouge), de la température du condenseur (en rose) et de la pression (en bleu) au cours d'un cycle de lyophilisation.....	129
Figure 82 : Titreur coulométrique, Karl Fischer.....	131
Figure 83 : Spectre électromagnétique.....	132
Figure 84 : Interface de mesure en réflexion diffuse.....	132
Figure 85 : IS 50- NIR thermo scientific.....	133
Figure 86: Schéma de principe de la microscopie à balayage.....	134
Figure 87 : Appareil de microscopie électronique à balayage	134
Figure 88 : Méthodologie d'élaboration du modèle chimiométrique quantitatif.....	136
Figure 89 : Spectres bruts PIR des échantillons du lait lyophilisé	137

Figure 90 : Modèle de prédiction du taux d'humidité des échantillons lyophilisés par régression PLS.....	138
Figure 91 : Effet de la hauteur de la solution sur le taux d'eau éliminée.....	142
Figure 92 : Moyennes et écart type en fonction de la concentration massique du soluté pour un essai de répétabilité (essai 3).....	148
Figure 93 : Evolution des humidités résiduelles en fonction des concentrations massiques initiales du soluté pour les essais 1, 2 et 3.....	148
Figure 94 : Photo des lyophilisats de l'essai 1. De gauche à droite : concentration massique initiale de 50%, 40%, 30%, 20% et 12%.....	149
Figure 95 : Influence des surfaces de flacon sur les humidités résiduelles pour différentes concentrations massiques (essai 4).....	150
Figure 96 : Influence de la hauteur initiale de la solution sur les humidités résiduelles (essai 5).....	151
Figure 97 : Mise en évidence des problèmes rencontrés lors de la lyophilisation (rouge : température étagère, vert : température produit, rose : température piège, bleu : pression + température produit)	151
Figure 98 : Mise en évidence du problème de régulation de pression.....	152
Figure 99 : Cycle de lyophilisation avec congélation à -50°C et recuit, et paliers progressifs de température lors de la sublimation.....	153
Figure 100 : Courbes de suivi de l'évolution de la teneur en eau au cours de la lyophilisation sous vide d'un échantillon de lait (température de plaque chauffante de 25°C, échantillons de 4,5 mm d'épaisseur)	156
Figure 101 : Courbes de suivi de l'évolution de la teneur en eau au cours de la lyophilisation sous vide d'un échantillon de lait écrémé (température de chauffe 40°C, échantillons de 2 cm d'épaisseur, pression de 50 Pa).....	157
Figure 102 : Observation par microscopie électronique à balayage de lyophilisats issus de solutions laitières à différentes concentrations massiques.....	162

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le lait en poudre, aussi appelé lait déshydraté, est un produit laitier utilisé et produit depuis longtemps dans le monde entier. Ce produit polyvalent est largement utilisé dans l'industrie alimentaire, comme ingrédient de base dans de nombreuses préparations alimentaires, ainsi que dans les aliments pour bébés [1].

Le marché mondial du lait en poudre est un marché important dans l'industrie laitière. En 2023, l'économie mondiale se trouve à un tournant décisif, avec un certain nombre de défis et de crises interdépendants qui se déroulent en parallèle. Le COVID-19 a été une urgence de santé publique mondiale sans précédent qui a touché presque toutes les industries. La guerre de la Russie contre l'Ukraine a créé une instabilité mondiale, l'inflation des denrées alimentaires et des carburants restera un problème économique persistant. La demande croissante de produits alimentaires en poudre est l'un des principaux facteurs qui stimulent les ventes de lait en poudre. Les principaux producteurs de lait sont l'Union Européenne (UE) à hauteur de 20,1% des volumes mondiaux, l'Inde (17%) et les Etats-Unis (12%). La France est le deuxième producteur européen de lait après l'Allemagne [2].

L'industrie alimentaire cherche constamment à développer des techniques pour prolonger la durée de conservation des aliments tout en préservant leur qualité. D'après nos recherches, la méthode qui permet la préservation au maximum des qualités nutritionnelles, la saveur et la texture du produit séché, tout en prolongeant la durée de conservation est la lyophilisation, également connue sous le nom de cryodessiccation. Elle comprend trois étapes principales : la congélation, la sublimation (appelée séchage primaire) et la désorption (appelée dessiccation ou séchage secondaire). Au cours de la première étape, le produit est congelé à une température basse où la majeure partie de l'eau est convertie en glace. Lors de la deuxième étape, la glace est retirée du produit congelé par sublimation, en passant directement de l'état solide à l'état gazeux, le séchage primaire doit être effectué à une température inférieure au point d'effondrement T_{eff} (c'est-à-dire la température maximale admissible du produit pendant le séchage primaire pour un système amorphe). Lors de la dernière étape, l'eau non congelée pendant la congélation, liée au produit est désorbée à une température plus élevée [3][4][5][6]. Cependant, il est important de noter que la lyophilisation est un processus coûteux en termes d'énergie et d'équipement, ce qui la rend difficilement extrapolable pour certaines applications à grande échelle. Elle est le plus souvent réservée aux produits à haute valeur ajoutée ou

thermosensibles pour lesquels la préservation de la qualité est essentielle. Le séchage primaire est l'étape la plus longue et la plus énergivore de tout le processus [7]. Par conséquent, l'optimisation de cette étape est d'une importance capitale pour accélérer le développement du processus de lyophilisation. Il est bien connu que l'augmentation de la température augmente considérablement le rendement pendant la sublimation [8][9]. En effet, une augmentation de la température de seulement 1°C permet de réduire d'au moins 13% le temps de séchage primaire [8][10]. Néanmoins, une température trop élevée ou effectuée trop tôt peut conduire à une fusion partielle du produit et à un lyophilisat non conforme (dégradations des propriétés d'usage, aspect visuel non conforme, ...). On parle alors d'effondrement ou de collapse de l'échantillon. Ainsi, pour optimiser les cycles de lyophilisation, il est nécessaire de déterminer les deux paramètres clés, à savoir : (i) la température de transition vitreuse de la phase cryo-concentrée maximale, noté T'_g , qui correspond à l'intersection entre la courbe de liquidus et la courbe de transition vitreuse, et (ii) la température d'effondrement T_{eff} [11].

En vue d'améliorer l'efficacité énergétique du processus de lyophilisation tout en préservant les qualités organoleptiques des aliments, l'utilisation de la lyophilisation couplée à une méthode de préconcentration représente une approche prometteuse. L'objectif est de réduire en amont du séchage la quantité de l'eau initiale présente dans l'échantillon par un procédé de concentration moins énergivore que la lyophilisation. Plusieurs méthodes de concentration existent tels que l'évaporation, l'osmose inverse et la cryo-concentration...

Le choix d'une méthode dépend de critères tels que le taux de concentration recherché, son impact sur le produit, la consommation d'énergie et le coût du procédé dans son ensemble. Pour cette étude, la cryo-concentration a été retenue au regard de ses nombreux avantages.

Il s'agit d'une méthode de concentration qui consiste à utiliser les propriétés de la congélation sélective de l'eau. Le lait étant refroidi à une température inférieure à son point de congélation, l'eau congèle tandis que les autres composants, tels que les protéines, les graisses et les nutriments, restent dans la phase liquide. En éliminant facilement les cristaux de glace qui se sont formés, on obtient alors une fraction de lait concentrée. Cette méthode s'est révélée efficace dans plusieurs études [12][13][14][15][16].

Notre travail vise à développer un procédé couplé cryo-concentration / lyophilisation pour obtenir de la poudre de lait, en utilisant la technologie de la cristallisation en milieu fondu sur paroi froide et la lyophilisation sous vide. On se propose d'étudier les effets des conditions opératoires des deux procédés sur la qualité finale du produit, essentiellement caractérisée par

l'humidité de l'échantillon sec. Le présent travail de recherche est divisé en quatre chapitres principaux.

Le premier chapitre est une revue bibliographique, avec une première partie sur les généralités sur le lait, suivie d'une partie axée sur les procédés de concentration et enfin une partie sur les procédés de séchage utilisés dans l'industrie.

Le deuxième chapitre porte sur les propriétés thermophysiques des solutions laitières. Après une partie de généralités sur les diagrammes d'équilibre liquide/solide, les matériels utilisés et les méthodes développées pour caractériser les propriétés thermophysiques des solutions. (diagramme d'état, activité de l'eau, transition vitreuse et température d'effondrement) sont présentés. La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats de cette étude, et les valeurs des propriétés y sont discutées.

Le troisième chapitre est consacré à une étude expérimentale de la concentration par congélation. La première partie décrit en détail les deux procédés de cryo-concentration étudiés : (i) la congélation en bloc et (ii) la congélation sur paroi froide. Les techniques de mesure en concentration laitière et l'analyse des performances du procédé sont également décrites dans cette partie. Dans une deuxième partie, les résultats de cryo-concentration en bloc et sur paroi froide sont présentés et discutés. Une étude paramétrique sur la congélation sur paroi a également été menée pour identifier les paramètres clés et définir les limites du procédé de la cryo-concentration.

Le quatrième chapitre s'intéresse au séchage de solutions laitières par lyophilisation. La première partie est dédiée aux matériels et méthodes utilisés dans ce chapitre, avec notamment les descriptions d'un lyophilisateur de paille, d'un lyophilisateur pilote et d'une méthode originale de mesure d'humidité de poudre par proche-infrarouge. La deuxième partie porte sur la discussion des résultats de lyophilisation obtenues aux deux échelles, avec une optimisation du cycle à l'échelle pilote. Enfin, une dernière partie est consacrée au couplage cryo-concentration / lyophilisation. Grâce à des données bibliographiques, un bilan énergétique et des données expérimentales, nous concluons sur l'intérêt du couplage et de ses limites.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

Dans ce chapitre, nous présenterons un aperçu bibliographique complet des caractéristiques physicochimiques et organoleptiques du lait, ainsi que des procédés de concentration et de séchage des produits laitiers. L'objectif est de développer une compréhension approfondie de ces aspects essentiels pour la production de poudre de lait.

I. Généralités sur le lait

1. Définitions et classification

Le lait est présent dans de nombreuses civilisations à travers le monde, mais d'un point de vue nutritionnel, il n'est pas considéré comme une boisson mais plutôt comme un aliment [17].

Le lait est un liquide biologique comestible blanc sécrété par les femelles des grands mammifères. Il est composé d'une émulsion à base de matière grasse sous forme de globules gras, composée principalement des triglycérides, d'une phase aqueuse constituée majoritairement de glucides (lactose), et d'une phase colloïdale. Cette dernière est constituée de caséines sous forme micellaire associées à des minéraux à l'état ionique et moléculaire sous forme de traces mais au rôle biologique important (enzymes, vitamines, oligo-éléments) [18] [19].

L'eau est le constituant principal du lait, représentant plus de 87% du lait [20]. Bien qu'elle n'apporte aucune valeur énergétique aux aliments, son existence joue un rôle très important car elle affecte la texture, l'apparence, la saveur des aliments et leur susceptibilité à la dégradation. Le lactose est un disaccharide spécifique au lait, il favorise l'absorption des minéraux, et notamment le calcium et joue un rôle positif sur la flore intestinale avec une action prébiotique [21]. Il est constitué de deux molécules, le D-galactopyranosyl et le D-glucopyranoside reliées entre elles par une liaison osidique β (1-->4) (**figure 1**). Le lactose représente 97% des glucides du lait, les 3% restant correspondent à des oligosides libres ou combinés aux protéines. Cette proportion d'oligoside est variable d'une vache à une autre [22].

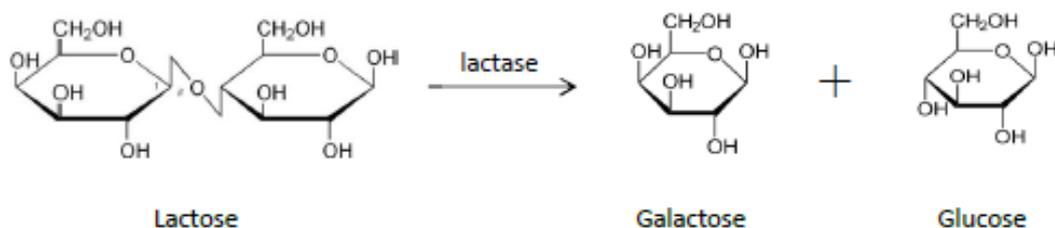


Figure 1: Structure du lactose [5]

Le lait de vache contient 3,2 à 3,5 % de protéines réparties en deux fractions distinctes : les protéines de sérum également appelées protéines sériques, solubles (présentes dans le lactosérum) et la caséine, cette dernière représente plus de 80% des protéines du lait [23]. Le reste est représenté par la β -lactoglobuline, d' α -lactalbumine, de sérum-albumine et d'un grand nombre d'autres protéines (enzymes, immunoglobulines, lactoferrine bovine, etc.) Lorsque les caséines sont coagulées, les autres protéines restent en solution, ainsi que le lactose et les sels minéraux constituant le lactosérum [22].

Quantitativement, de tous les composants du lait, les lipides sont les plus variables. Ils sont constitués d'un mélange d'acides gras en suspension dans le lait sous forme de gouttelettes, formant une émulsion, la matière grasse représente à elle seule la moitié de l'apport énergétique du lait. La valeur énergétique du lait (en kcal) est déterminée par sa teneur en matières grasses (lipides); plus cette teneur est élevée, plus le lait est énergétique et donc plus calorique. Avec une moyenne de l'ordre de 3,6%, elle est constituée de 65% d'acide gras saturé et de 35% d'acide gras insaturé [19].

Les principaux minéraux du lait sont les phosphates, le calcium, le magnésium et les chlorures. Le lait contient des sels minéraux à hauteur de 7 g/L environ, répartis à la fois dans la phase continue et dispersée. D'autres minéraux sont également présents sous forme d'ions tel que le sodium, le potassium et le chlore [23].

Les vitamines sont des substances biologiquement indispensables à la vie, ce sont des molécules complexes de taille plus faible que les protéines, de structure très variée ayant un rapport étroit avec les enzymes, car elles jouent un rôle de coenzyme associée à une apoenzyme protéique. On classe les vitamines en deux grandes catégories : les vitamines hydrosolubles de la phase aqueuse (vitamine B₁, B₂ et C) et les vitamines liposolubles associées à la matière grasse (**tableau 1**). Certaines sont au centre du globule gras et d'autres à sa périphérie. On les retrouve en très petite quantité dans les aliments [24].

Tableau 1 :Teneur moyenne des principales vitamines du lait [24]

Vitamines liposolubles	Teneur moyenne
Vitamine A (+β carotènes)	40μg/100 ml
Vitamine D	2,4μg/100 mL
Vitamine E	100μg/100 mL
Vitamine K	5μg/100 mL

Le lait contient également des enzymes, qui sont des substances organiques protéiques produites par des cellules ou des organismes et qui agissent comme catalyseurs de réactions biochimiques. Plus de 60 enzymes clés ont été isolées du lait, la moitié d'entre eux sont des hydrolases.

Le lait est un système complexe et hétérogène dont la composition chimique varie selon l'espèce, la race animale, la période de lactation, l'âge, ainsi que les conditions d'alimentation, de traitement et l'état de santé de l'animal (**tableau 2**) [22].

Tableau 2 : Composition chimique moyenne du lait pour différentes espèces en (g/L)[22]

	Matière Sèche (MS)	Matière protéine	Lipides (MG)	Lactose	Matières minérales
Vache	132	30-35	35-40	45-50	8-10
Chèvre	115	35-40	40-45	40-45	8-10
Brebis	185	55-60	70-75	45-50	10-12
Bufflonne	174	45-50	70-75	45-50	8-10
Jument	105	20-22	10-15	60-65	3-5
Anesse	100	20-22	10-15	60-65	4-5
Femme	–	12-14	35	65-70	3

2 . Qualité organoleptique

La qualité organoleptique du lait à une importance capitale, les principaux éléments contribuant à la qualité organoleptique du lait sont : la couleur, l'odeur et la saveur. Le lait est un liquide blanc mat, opaque à cause des micelles de caséinates, ou parfois bleuté ou jaunâtres du fait de la beta carotène ou de la lactoflavine contenue dans la matière grasse [21]. L'odeur du lait est caractéristique, car la matière grasse qu'il contient fixe des odeurs animales. Elles sont liées à

l'alimentation, à l'ambiance de la traite et à la conservation. En cas de mauvaise conservation ou de contamination bactérienne, des odeurs désagréables peuvent se développer. Le lait a un goût doux, légèrement sucré, dû à la présence de lactose, un sucre naturellement présent dans le lait. Le goût peut varier légèrement en fonction de l'origine animale du lait (vache, chèvre, brebis, etc.) et de la façon dont il est transformé. Et comme conclusion il est important de noter que la qualité du lait et ses caractéristiques organoleptiques peuvent varier en fonction de facteurs tels que l'origine animale, le régime alimentaire de l'animal, les méthodes de transformation et de conservation et le temps écoulé depuis la collecte. Les producteurs de lait et les consommateurs sont souvent préoccupés par ces propriétés organoleptiques afin de garantir la qualité du produit laitier.

3 . Propriétés physiques et chimiques du lait

L'industrie laitière s'appuie principalement sur un ensemble de propriétés physico-chimiques essentielles, notamment le pH, l'acidité, la densité, le point de congélation, la viscosité et l'extrait sec.

3. 1. pH

L'état de fraîcheur du lait est représenté par le pH, plus particulièrement sa stabilité du fait que le pH influence la solubilité des protéines. Le pH du lait de vache se situe généralement entre 6,6 et 6,8 [25].

3. 2. Acidité (AT)

A la réception du lait, l'acidité titrable (AT) est mesurée pour vérifier sa qualité [26] . L'Acidité du lait ou acidité de titration d'un lait normal se situe entre 16 et 18 degrés Dornic (°D), (c'est à dire 16 à 18 décigrammes d'acide lactique par litre (selon VEISSEYRE [27] c'est une mesure indirecte de sa richesse en caséine et en phosphates.

3. 3. Densité

Chacun des constituants agit sur la densité du lait. Etant donné que la matière grasse est le seul constituant qui possède une densité inférieure à 1, on peut donc penser qu'un écrémage du lait augmentera sa densité et qu'une addition d'eau la diminuera. En moyenne, la densité du lait de vache frais est généralement située autour de 1,030 à 1,035 kg/m³ à une température d'environ 20°C, la densité du lait est influencée par la concentration des composants dissous et en suspension (non grasse) et par la proportion de matière grasse.

3. 4. Point de congélation

Le point de congélation du lait de vache peut varier de $-0,52^{\circ}\text{C}$ à $-0,56^{\circ}\text{C}$, toute valeur supérieure à $-0,52^{\circ}\text{C}$ est un indice de mouillage (addition d'eau). Dans ce contexte, il convient également de mentionner que lorsque le lait est exposé à une température ultra haute (UHT) ou stérilisation, la précipitation de certains phosphates provoque l'augmentation du point de congélation.

3. 5. Viscosité

La viscosité est une caractéristique déterminante de la qualité du lait. Le lait entier et le lait écrémé présentent des viscosités respectivement de 2,0-2,1 cP et 1,5- 1,8 cP (ou mPa.s) à 20°C . La viscosité varie non seulement avec les changements de la nature physique (notamment la température) de la MG (crémosité), mais aussi avec l'hydratation des protéines.

3. 6. Extrait sec

L'extrait sec est une mesure indiquant la quantité de matière solide contenue dans un produit après évaporation de l'eau. L'extrait sec du lait de vache est compris entre 11 et 13%.

Un récapitulatif des propriétés physico-chimiques du lait sont présenté dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques du lait

Paramètres	Unité	Valeur
pH	--	6,6-6,8
Acidité	$^{\circ}\text{D}$	16-18
Densité	kg/m^3	1,030 à 1,035
Point de congélation	$^{\circ}\text{C}$	-0,52 à -0,56
Viscosité	mPa. s	2,0-2,1
Extrait sec	g/L	11-13

4 . Techniques De Conservation Industrielles

L'évolution des processus technologiques, des techniques de conservation et de distribution a permis l'élaboration d'une large gamme de laits de consommation qui se distinguent par leur composition, leur qualité nutritionnelle, organoleptique et leur durée de conservation. Ils peuvent être classés en deux catégories ; lait cru, non traité thermiquement, et lait industriel traité thermiquement. Le lait cru collecté à la ferme par la traite mécanique ou manuelle est, soit transporté directement au centre de collecte où il est réfrigéré, soit stocké dans des réservoirs avant le transport dans le cas d'exploitations importantes ; dans ces conditions, la flore microbienne est stabilisée. Les laits industriels peuvent être soumis à une modification de composition et à un traitement thermique destiné à éliminer les éventuels germes pathogènes. Dès son arrivé à la laiterie, le lait est traité à l'aide d'une écrémeuse pour séparer la crème du reste du lait. Cette crème est ensuite ajoutée au lait en quantités spécifiques pour obtenir différents types de lait correspondant aux préférences des consommateurs en termes de goût, de texture et de teneur en matières grasses, le lait de vache peut être classé en différents types selon sa teneur en matières grasses, les classifications courantes sont présentées dans le **tableau 4**. Le lait peut être conservé par deux principales manières, soit par la chaleur, soit par le froid. La stabilisation des aliments par la chaleur est une technique très répandue dans le secteur alimentaire et a plusieurs objectifs : elle consiste à détruire partiellement ou totalement la flore d'altération et la flore pathogène ou toxigène pour améliorer la qualité hygiénique des produits. Elle permet d'inactiver certains enzymes des produits au cours de leurs stockages [21]. On distingue fondamentalement deux catégories de traitement : la pasteurisation et la stérilisation. La pasteurisation est un traitement thermique qui consiste à porter le lait à une température de 63 à 95°C pendant 30 min à 1s [22], pour détruire partiellement les microorganismes pathogènes et un grand nombre de microorganismes d'altération permettant la conservation de la qualité organoleptique et nutritionnelle du lait. Immédiatement après la pasteurisation, le lait doit être refroidi pour être ramené, dans les meilleurs délais à une température inférieure à 6°C. Le lait pasteurisé doit être conservé au frais pendant quelques jours maximum. La stérilisation est un traitement thermique dont l'objectif est de détruire tous les micro-organismes. La stérilisation consiste à chauffer le lait à une température de 115°C pendant 15 à 20 minutes, ou à 150°C pendant 2 secondes pour le lait UHT. Conditionné dans un récipient hermétiquement clos, étanche au liquide et au micro-organismes pathogènes, il peut se conserver plusieurs mois à une température ambiante.

Tableau 4: Types de lait de vache selon leur teneur en matières grasses [20] [28].

<i>Composition</i>	<i>Eau</i>	<i>Protéine</i>	<i>Lipides (MG)</i>	<i>Lactose</i>
<i>Type de lait</i>				
<i>Entier</i>	88.1	3%	3,5 %	4,7 %
<i>Demi-écrémé</i>	89,1	3,4%	1,6 %	4,9 %
<i>Écrémé</i>	90,5	3,3%	0,2 %	4,9 %

La stabilisation des aliments par le froid est une méthode qui permet d'arrêter ou ralentir l'activité cellulaire, les réactions enzymatiques et le développement des micro-organismes. Il prolonge ainsi la durée de vie des aliments en limitant leur détérioration. Un lait traité à basse température présente quelques caractéristiques qui le distinguent du lait frais : accroissement de la stabilité du lait par ralentissement des réactions biochimiques, ralentissement du développement microbien. La réfrigération est un procédé de conservation à court terme faisant appel à des températures situées au-dessus du point cryoscopique de la phase aqueuse de denrées alimentaires généralement voisines de 0°C. La congélation est une technique de préservation des aliments, elle permet de maintenir la température de l'aliment jusqu'à -18°C. Il en résulte une diminution significative de l'eau disponible, donc de son activité (a_w), ce qui ralentit ou stoppe l'activité microbienne et enzymatique. La congélation permet donc la conservation des aliments à plus long terme que la réfrigération.

5 . Marché mondial du lait en poudre

Impactés par la crise mondiale, les prix des produits laitiers au Maroc ont augmenté. Cette hausse, liée aux facteurs économiques, influence négativement l'activité des éleveurs et des agriculteurs marocains. La Ministre de l'économie et des finances, Nadia Fettah Alaoui, a fait savoir que cette hausse est liée directement au renchérissement du coût de la distribution en raison des prix élevés des carburants. En effet, « la production du lait stérilisé et de ses dérivés dépend en grande partie des matières premières importées de l'étranger, plus particulièrement du lait en poudre », a-t-elle précisé. Au cours des derniers mois, le prix à l'importation du lait en poudre, utilisé dans la production du lait stérilisé et du lait infantile, est passé de 25,8 DH/kg

(2,58 euros/kg) en 2021 à 37,8 DH/kg (3,78 euros/kg) en 2022, soit une augmentation de 46% [29]. En France, 15,5% du lait produit est transformé en poudre. Plusieurs centaines de milliers de tonnes de poudre de lait sont fabriquées en France chaque année, il faut environ 10 litres de lait pour produire 1 kg de poudre de lait écrémé. Le marché français a connu une dynamique positive ces dernières années après une période de stagnation. Une partie de ce dynamisme est due à l'augmentation des prix qui semble avoir eu peu d'effet sur les consommateurs français [30]. Dans le paysage commercial modifié de l'après COVID-19, le marché mondial du lait entier en poudre, estimé à 12,3 milliards de dollars US en 2022, devrait atteindre une taille révisée de 17,7 milliards de dollars US d'ici 2030, avec un taux de croissance annuel composé de 4,7% sur la période d'analyse 2022-2030 [31]. La taille du marché % par région au niveau mondial 2020 est présenté sur la **figure 2**.



Figure 2: Marché du lait % par région au niveau mondial 2020 [2]

II. Procédés de concentration des produits laitiers

Le constituant principal du lait est l'eau, il est donc très périssable. Il est important de concentrer cette solution pour réduire l'activité de l'eau, évitant ainsi la croissance microbienne et améliorant la conservation des composants. Lorsque la production dépasse la demande immédiate, le lait est concentré pour un stockage à froid à court terme ou réduit en poudre pour un stockage à plus long terme sans réfrigération. C'est en 1851 que l'inventeur américain Gail Borden a inventé le procédé de fabrication du lait concentré pour réduire le volume de lait afin

de faciliter le transport et le stockage. Cette invention a été l'une des premières à révolutionner les produits pouvant être conservés sans réfrigération. Ce n'est que quelque temps plus tard, en 1860, que le pharmacien suisse Henri Nestlé synthétise un lait en poudre à base de lait de vache et de céréales, qui sera utilisé spécifiquement pour lutter contre la mortalité chez les nourrissons. Les procédés couramment utilisés pour concentrer le lait sont l'évaporation sous vide, l'osmose inverse et la concentration par congélation [32][33]. Ces méthodes visent à augmenter la durée de conservation des liquides alimentaires en réduisant l'activité de l'eau.

1 . Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de concentration qui consiste à introduire dans une enceinte sous vide le liquide préalablement porté à sa température d'ébullition. C'est la méthode la plus utilisée dans l'industrie alimentaire. Théoriquement, l'évaporation est un processus de séparation des substances en utilisant de l'énergie thermique [34]. Il commence par l'introduction du liquide dans le réservoir d'évaporateur sous vide, le liquide est ensuite chauffé à une température contrôlée. L'eau du liquide s'évapore en raison de la pression réduite dans le réservoir. Une fois l'évaporation terminée, le produit final est collecté et stocké dans des récipients appropriés. La concentration par évaporation sous vide présente plusieurs avantages, notamment une température abaissée et contrôlée et une durée réduite de séchage. De plus, c'est un procédé simple et le coût de l'opération est limité dans la mesure où l'on peut implémenter plusieurs effets ou utiliser des pompes à chaleur. Cependant, plusieurs études ont montré que ce processus est extrêmement discutable si l'on considère son effet sur les qualités organoleptiques et nutritionnelles des produits alimentaires concentrés. La température élevée de 70°C et de 58 à 60°C, aux faibles extraits secs et aux extraits secs élevés respectivement entraîne des importantes pertes de matières volatiles et des composés aromatiques, des vitamines hydrosolubles telles que la vitamine C [18] [15] et peut dénaturer les protéines du lactosérum (par exemple, l' α -lactalbumine et la β -lactoglobuline) et induire la formation d'agrégats [35]. Il faut également mentionner le problème du colmatage des échangeurs de chaleur lorsqu'ils fonctionnent sous des températures élevées et des aliments complexes. Ce phénomène limite la qualité de l'échange thermique et contribue à augmenter la consommation d'énergie spécifique du processus d'évaporation [11]. Le processus d'évaporation peut prendre plusieurs heures, selon la quantité de liquide et les propriétés souhaitées du produit final.

2 . Osmose inverse

L'osmose inverse (OI), la nanofiltration (NF), l'ultrafiltration (UF) et la microfiltration (MF) sont les quatre principaux procédés membranaires. L'osmose inverse est reconnue comme étant une méthode de concentration du lait, car elle préserve l'intégrité des constituants du lait, principalement les protéines, et n'affecte pas les composés volatils, la concentration du lait se fait à la température (10 - 40 °C) sans aucun changement de phase (**figure 3**). Les pores de la membrane d'osmose inverse ont généralement une taille de l'ordre (10^{-4} - 10^{-3} μm), ce qui exige une pression de fonctionnement plus élevée par rapport aux autres procédés membranaires [36]. Elle tire principalement son efficacité de la sélectivité des membranes, sépare sélectivement les solutés de poids moléculaire ≥ 150 Daltons du solvant, à l'aide d'une membrane semi-perméable et non poreuse appropriée, lorsque la pression externe appliquée est supérieure à la pression osmotique du solvant. Cette méthode est basée sur le principe d'appliquer un gradient de pression entre deux compartiments adjacents; un contenant la solution aqueuse d'alimentation à concentrer, l'autre contenant de l'eau pure [37][36][38]. Il convient de noter que l'osmose inverse est très efficace d'un point de vue énergétique, car aucune transition de phase n'est nécessaire. Cela dépend également des propriétés des membranes d'osmose inverse utilisées. Une bonne membrane laisse passer la majeure partie de l'eau (solvant) et retient tous les solides et composés volatils. Malheureusement, ce n'est pas toujours le cas, certaines membranes laissent passer des molécules telles que les sucres et les vitamines hydrosolubles [23]. Aussi, les membranes sont soumises à l'encrassement, qui réduit la durée de vie de la membrane elle-même, ce qui affecterait plus tard l'efficacité globale et la capacité de séparation du processus nécessitant des arrêts périodiques pour le nettoyage de la membrane [11]. Un autre inconvénient majeur de l'osmose inverse est sa capacité limitée à atteindre la concentration de produits standards, générés par évaporation en raison de la forte pression osmotique requise. La limite supérieure de la concentration du lait entier et du lait écrémé par OI est de 38 % et 28 % du concentration en solution, respectivement [36]. L'OI est souvent utilisée en combinaison avec l'évaporation thermique pour réduire le coût énergétique de ce dernier [39].

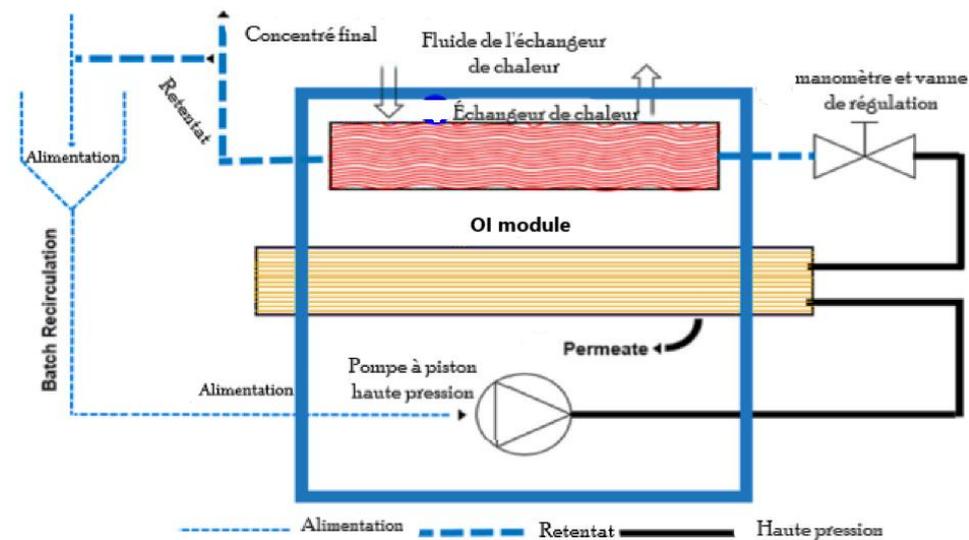


Figure 3 : Schéma illustratif d'une installation à membrane OI [36]

3. Cryo-concentration

La cryo-concentration est une alternative à l'évaporation sous vide et l'osmose inverse pour la concentration de nombreux aliments liquides, y compris le lait et ses dérivés [33]. Cette méthode est basée sur la cristallisation, et par conséquent la séparation de phases. La cryo-concentration est basée sur le même principe thermodynamique que la congélation, où la température de la solution est abaissée en dessous de son point de congélation d'une manière contrôlée, ce qui permet d'obtenir à la fois des cristaux de glace ainsi qu'une phase aqueuse concentrée en soluté [40]. Les formes d'énergie thermique qui interviennent en technique de congélation sont la chaleur sensible et la chaleur latente. La chaleur sensible est la quantité d'énergie nécessaire pour refroidir d'un degré un kilogramme de produit sans changement d'état. Cette chaleur varie en fonction du produit et du pourcentage d'eau. La chaleur latente est la quantité de chaleur absorbée ou retirée d'un kilogramme de produit lors d'un changement d'état d'une substance sans changement de température. La cryo-concentration a un grand potentiel pour obtenir des aliments liquides de haute qualité organoleptique et nutritionnelle en raison de la basse température utilisée. De plus, le coût énergétique est beaucoup moins élevé pour la concentration par congélation (0,33 kJ/g d'eau) par rapport à l'évaporation (2,26 kJ/g d'eau) [32]. Trois méthodes d'application de la cryo-concentration sont souvent utilisées : la cristallisation en suspension, la cristallisation progressive (sur paroi froide) et la cristallisation en bloc.

3. 1. Concentration par cristallisation en suspension

La cryo-concentration en suspension est un procédé qui consiste à former de nombreuses petites particules de glace, relativement homogènes en suspension à la suite d'une cristallisation isotherme dans la solution mère. Cependant, la taille des cristaux de glace formés peut varier en fonction de plusieurs facteurs, notamment des conditions de congélation et de la composition du lait. Le procédé nécessite un système compliqué, composé d'un échangeur de chaleur à raclage de surface pour la production des morceaux de glace, d'une cuve de recristallisation, pour la croissance des cristaux de glace et d'une tour de lavage pour la séparation des cristaux de glace de la solution-mère, généralement par centrifugation [13][32]. Malgré son efficacité, il est difficile de séparer les cristaux de glace du liquide concentré, en raison de la grande surface de séparation. De plus, cette méthode est l'une des plus coûteuses parmi les méthodes utilisées en cryo-concentration; l'utilisation de cette méthode est encore limitée dans l'industrie alimentaire [15]. La technique de cryo-concentration en suspension a été utilisée pour extraire le sel de l'eau de mer [41][42].

3. 2. Concentration par congélation progressive ou sur paroi froide.

Contrairement à la cryo-concentration en suspension, la cryo-concentration progressive est basée sur une production progressive (couche à couche) de cristaux de glace la particularité de ce procédé est la formation d'une couche de glace pouvant être perçue comme un unique gros cristal de glace sur une surface refroidie d'une paroi froide, de sorte que la séparation des cristaux de glace vis à vis de la solution mère devient plus facile [32][43]. La **figure 4** montre la comparaison du système de congélation en suspension (a) et de congélation progressive (b). Dans les systèmes de cryo-concentration par congélation progressive, le système fonctionne typiquement à pression atmosphérique, le concentré est séparé du cristal de glace par gravité, aucun dispositif de séparation n'est nécessaire. La cryo-concentration progressive permet d'obtenir une glace avec une pureté très élevée par rapport à la congélation en suspension, comme il n'y a qu'un seul bloc de cristal de glace, il est plus facile de séparer le morceau de glace de la solution concentrée [15][44]; de plus le coût de l'entretien est beaucoup réduit. Cependant, son efficacité est inférieure à celle de la méthode basée sur la cristallisation en suspension, il est important de noter que la durée de la cryo-concentration, qu'elle soit progressive ou en suspension, peut varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que la composition, les conditions de refroidissement et congélation, l'ensemencement, les équipements utilisés. La cryo-concentration progressive est généralement plus longue qu'en

suspension [15]. Par conséquent, de nombreuses études ont été effectuées et d'autres sont encore en cours afin d'améliorer l'efficacité de la cryo-concentration par congélation progressive dans divers domaines [32] [45]. La méthode de cryo-concentration progressive sur paroi froide a été largement étudiée lors des recherches antérieures au LAGEPP, à la fois pour le traitement des eaux usées [46] et pour le dessalement de l'eau de mer [47] [48]. En optimisant les conditions de fonctionnement, il est possible de produire une couche de glace d'une grande pureté en un seul cycle, réduisant ainsi la consommation d'énergie. En outre, l'utilisation simultanée de deux cristallisoirs en parallèle pourrait potentiellement augmenter l'efficacité de la machine frigorifique, en tirant parti des différences de température entre les processus de congélation et de fusion de ces deux dispositifs.

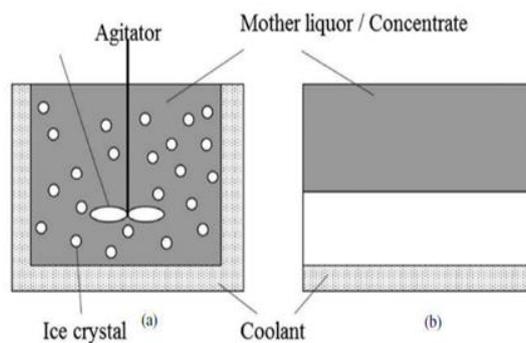


Figure 4: Illustration de cryo-concentration (a) en suspension, (b) progressive [15].

3. 3. Concentration par congélation en bloc

La cryo-concentration en bloc est également connue sous le nom de concentration par congélation-décongélation dans laquelle la solution à concentrer est congelée puis décongelée pour récupérer une fraction liquide très concentrée. C'est le procédé le moins cher de toutes les techniques de concentration par congélation et il est considéré comme une technologie verte. En revanche l'inclusion de poche de solution (soluté) dans la phase solide (glace) et son faible rendement rend impossible la production à grande échelle [49]. La cryo-concentration en bloc peut se faire selon deux procédés différents soit par congélation en bloc partiel ou par congélation en bloc complet. La cryo-concentration en bloc partiel est une technique qui consiste à congeler une partie de la solution dans une chambre de cristallisation en introduisant un tube contenant un agent refroidissant en circulation. La formation du bloc de glace entraîne la concentration de la solution restante, la solution concentrée est récupérée par gravité (**Figure 5**). Par contre, le processus de cryo-concentration en bloc complet consiste à congeler complètement la solution jusqu'à ce que la température au centre du produit soit inférieure à la

température de congélation de la phase la plus concentrée. Ensuite, une décongélation partielle du bloc de glace est réalisée au cours de laquelle la fraction décongelée sera séparée en tant que fraction concentrée, soit par écoulement gravitationnel (passif), soit assistée par d'autres techniques (utilisant le vide ou une surpression) pour augmenter l'efficacité de la séparation. Le bloc de glace agit ainsi comme une carcasse solide à travers laquelle passe la fraction concentrée par écoulement [50]. La cryo-concentration en bloc a été appliquée au traitement des eaux industrielles contenant de l'acide sulfurique [51], de l'acide phosphorique [52] et au dessalement de l'eau de mer [53].

Du point de vue de la qualité, la cryo-concentration en bloc complet a été signalée comme une technologie de concentration prometteuse et efficace pour produire des aliments liquides hautement concentrés ayant une valeur nutritive élevée et des propriétés organoleptiques hautement prononcées [54]. Les **figures 5** et **6** représentent le principe de la cryo-concentration par congélation en bloc par deux manières d'application en cryo-concentration en bloc complet.

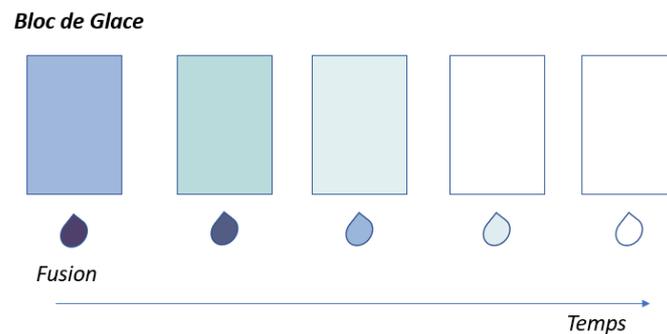


Figure 5: Principe générale de la concentration par congélation en bloc

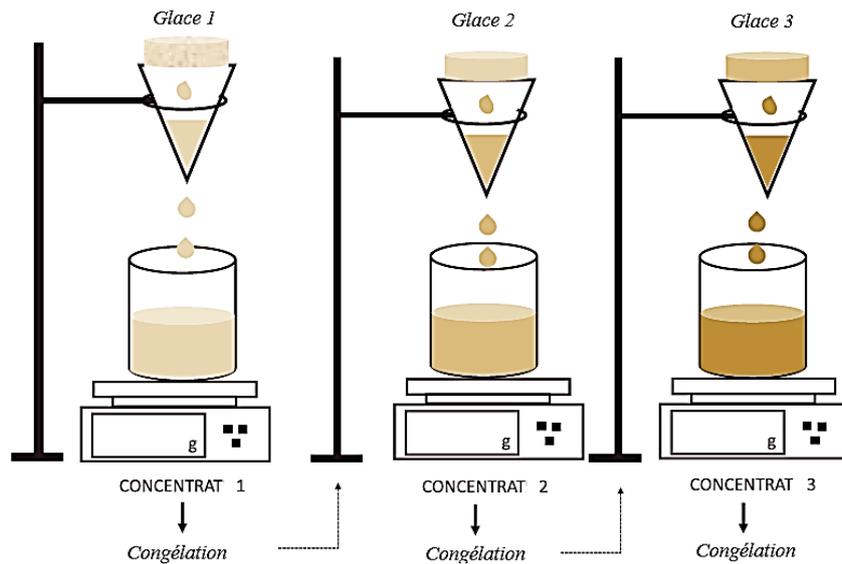


Figure 6 : Système de concentration par congélation en bloc en cascade à l'échelle du laboratoire [49]

La cryo-concentration peut se caractériser par une évolution non linéaire de la température en fonction du temps, et en fonction de la concentration de la solution initiale. Schématiquement, trois étapes se succèdent vis à vis du centre thermique de l'échantillon sont présentées dans la **figure 7** : le refroidissement (1), au cours duquel la température du produit diminue jusqu'à la température de cristallisation suivi de la congélation (2) de la majeure partie de l'eau libre, et enfin le refroidissement entraînant une diminution progressive de la température. La zone (A) représente l'état de l'eau dans une forme géométrique simple au cours de la congélation, T_I est la température initiale ; T_c est la température de congélation et le T_F la température finale. Les trois zones représentées correspondent aux trois étapes de la congélation. La première zone représente la phase de la pré-congélation où le produit est refroidi jusqu'à la température de congélation où l'eau est encore à l'état liquide, la deuxième zone où l'apparition de changement d'état de l'eau liquide en glace avec nucléation suivie de la croissance des cristaux et enfin le refroidissement du produit congelé où la majeure partie de l'eau congelée est sous forme de glace [55][56].

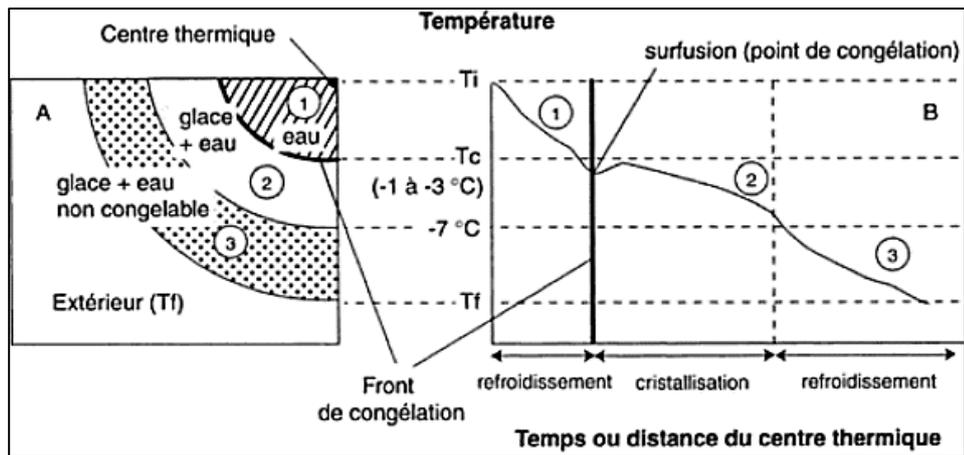


Figure 7 : Différentes phases de la congélation d'un échantillon [55][56]

4. Choix de la méthode de concentration

Dans la production de poudres laitières, le processus traditionnel de concentration du lait s'effectue dans un évaporateur multiétage, à une température d'environ 75°C. Cependant, lorsque le lait est chauffé à 60°C, une agrégation irréversible des protéines de lactosérum sensibles à la chaleur se produit, initiant un phénomène de dénaturation, ce qui entraîne une perte importante de vitamines hydrosolubles [57]. Afin de préserver la valeur nutritionnelle, l'utilisation de techniques non chauffées est une alternative. Avant de choisir et d'appliquer industriellement les technologies de concentration à grande échelle, les coûts de production doivent être pris en considération. Les procédés de technologie membranaire permettent de préserver les composants sensibles du lait. Néanmoins, les pores des membranes sont souvent obstrués, en raison de la présence des particules de matière grasse, de protéines, de minéraux ou d'autres composants solides présents dans le lait. Ces particules peuvent s'accumuler à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane, ce qui nécessite de grandes quantités d'eau pour le nettoyage. En outre, l'énergie impliquée dans les processus membranaires tels que l'osmose inverse est élevée, en raison de la pression requise. Par rapport aux procédés traditionnels, la concentration par congélation est la technologie la plus adéquate; en raison de sa température pour la préconcentration du lait [49]. Le procédé de cryo-concentration consiste à abaisser la température du lait jusqu'à ce que l'eau qu'il contient commence à cristalliser. L'eau est ensuite éliminée sous forme de glace, laissant derrière elle une solution plus concentrée en protéines et en matières grasses. La cryo-concentration est utilisée dans l'industrie laitière pour produire des produits laitiers concentrés, tels que lait concentré sucré, lait en poudre, crème en poudre, fromage en poudre et protéines laitières concentrées [49] [50] [58] [37] [12].

5 . Mécanisme de cristallisation de l'eau

La cristallisation de l'eau a un caractère aléatoire et pose souvent un problème dans l'industrie. Il est donc nécessaire de comprendre ce procédé pour essayer de le maîtriser au maximum. Le principe repose sur la cristallisation en milieu fondu, basée sur le refroidissement d'un mélange eau/soluté permettant l'obtention d'une phase solide pure (l'eau), alors que le soluté se concentre au fur et à mesure dans la phase liquide. Les mécanismes de cristallisation de base sont la nucléation et la croissance. Ils se produisent lorsque le milieu est sursaturé. En effet, la force motrice de la cristallisation est la sursaturation, qui est liée à l'écart de température entre celle du mélange à l'équilibre thermodynamique et celle du milieu. Le processus de nucléation est le plus difficile à contrôler, car il dépend souvent des impuretés présentes dans la solution et consiste en deux processus différents, la nucléation homogène ou hétérogène. Lorsque la température diminue, une nucléation homogène se produit lorsque les molécules d'eau commencent à s'arranger dans le volume de la solution dans un état semblable à l'eau à l'état solide, puis elles se regroupent en nombre suffisant pour former des nuclei. La nucléation hétérogène, quant à elle, se produit lorsque ces nuclei sont formés à partir d'une substance étrangère. Une fois que les nuclei formés (encore appelés germes cristallins) ont dépassé une taille particulière, appelée rayon critique, ils peuvent croître librement. Le processus de croissance peut alors commencer [59]. Cette croissance est souvent favorisée par les basses températures et les forts gradients thermiques entre les phases solide et liquide. Contrairement à la nucléation, la vitesse de croissance des cristaux n'est pas aléatoire et dépend de la vitesse de refroidissement, déterminant ainsi directement le faciès final des cristaux de glace [60].

A noter que la nature du produit congelé influence également considérablement le processus de cristallisation, car les milieux visqueux peuvent ralentir la croissance des cristaux. En effet, une forte viscosité se traduit par une faible diffusivité, il est alors plus difficile pour une molécule de la phase liquide de rejoindre un cristal en croissance. Plus la température diminue, plus la concentration en soluté est augmentée et plus la viscosité augmente. La viscosité et la vitesse de cristallisation ont également un impact sur la pureté des cristaux obtenus [12]. Enfin, le mécanisme de croissance cristalline étant exothermique, la chaleur dégagée par la cristallisation des cristaux de glace a tendance à s'accumuler et à provoquer une augmentation locale de la température [34]. Une compréhension approfondie de ces mécanismes est nécessaire pour optimiser un processus et obtenir un produit de haute qualité.

6 . Transferts de chaleur et de matière durant la cryo-concentration

Deux mécanismes de transfert principaux interviennent lors de la cryo-concentration : le transfert de chaleur et le transfert de matière.

Le transfert de chaleur s'effectue selon trois modes essentiels : la conduction, la convection et le rayonnement. Le transfert de chaleur en cryo-concentration est un aspect important qui affecte la qualité et l'efficacité de la concentration, il est transféré principalement par conduction et convection, le transfert par rayonnement est le moins important car les températures durant la cryo-concentration sont très basses. En cryo-concentration, la conduction déplace la chaleur du liquide à concentrer vers les parois du récipient ou du congélateur. La convection, résultant des gradients de température et de concentration qui se développent dans la solution. Lorsque la solution est refroidie, les régions proches de la surface deviennent plus denses en solutés, créant ainsi un gradient de concentration (convection de soluté). De plus, les différences de température entre la surface de la solution et les régions plus profondes engendrent un gradient thermique, favorisant la convection [61]. Ces mouvements de liquide peuvent avoir un impact sur le processus de cryo-concentration en affectant la vitesse à laquelle les solutés sont concentrés. Il est important de maintenir un équilibre approprié entre ces différentes formes de transfert de chaleur pour assurer une cryo-concentration uniforme et efficace. Les principaux mécanismes de transfert de masse sont la diffusion, la convection et l'adsorption. La diffusion des solutés de la solution concentrée vers la phase solide est le principal mécanisme de transfert de masse dans la cryo-concentration du lait. La convection peut être causée par la différence de densité entre la solution concentrée et la phase solide. Lors de la cryo-concentration du lait, l'adsorption de protéines et d'autres macromolécules sur la surface de la glace peut également se produire, ce qui peut affecter le transfert de masse des solutés. En effet, les molécules adsorbées peuvent créer une barrière qui ralentit la diffusion des solutés vers la surface de la glace. En outre, la composition du lait change au cours du processus de cryo-concentration, ce qui affecte les mécanismes de transfert de masse. Au fur et à mesure que l'eau est éliminée, la concentration des solides du lait augmente, ce qui entraîne des changements dans les propriétés physiques de la solution, telles que la viscosité et la densité. Ces changements doivent être pris en compte lors de la conception du processus de cryo-concentration car ils peuvent affecter le taux de transfert de masse.

III. Procédés de Séchage des produits alimentaires

Le séchage est une technique de stabilisation courante notamment pour la conservation et elle permet une réduction des coûts de transport et de stockage des produits. Nous nous concentrerons ici sur les techniques de séchage utilisées pour le lait. Il existe plusieurs méthodes de séchage pour la production du lait en poudre, nous citons l'atomisation, le séchage sur cylindres chauffants, le séchage par lit fluidisé, la lyophilisation et une technique plus récente l'atomisation à froid (Spray Freeze-Drying). Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients et le choix de la méthode de séchage dépendra des exigences spécifiques du produit final, des coûts d'investissement et d'exploitation et des capacités techniques de l'usine de production. Les caractéristiques de ces procédés seront brièvement développées ci-dessous.

1 . Atomisation

Le séchage par atomisation ou pulvérisation est né pendant la seconde guerre mondiale, avec la nécessité de réduire le poids de transport des aliments. La technique est la plus courante pour sécher le lait, elle consiste à pulvériser le produit dans un courant de gaz chaud. Le liquide est pulvérisé en fines gouttelettes au sein d'une tour de séchage au contact d'un courant d'air chaud afin d'évaporer l'eau. La poudre obtenue est entraînée par le flux de chaleur jusqu'au cyclone, qui va séparer l'air de la poudre avec un débit de sortie, il s'agit d'une opération de séchage en continu, elle peut être adaptée à un contrôle automatique. Le processus de séchage par atomisation comprend principalement quatre étapes : (i) alimentation du produit (préalablement concentré) (ii) atomisation (iii) contact goutte-air dans la chambre (iv) collecte de la poudre [62]. Le processus de séchage par atomisation offre plusieurs avantages, notamment une durée de séchage courte, permettant une production rapide de poudre, c'est un procédé flexible qui peut être utilisé pour différents types de matières premières, sous forme de solution, suspension, émulsion ou pâte, le produit séché peut se présenter sous forme de poudres, de granulés ou d'agglomérats, des particules quasi sphériques peuvent être produites. Cependant, cette méthode présente également quelques inconvénients, notamment le coût élevé des équipements pour le séchage des produits liquides, ainsi qu'une consommation énergétique élevée, dû à la nécessité d'un bon préchauffage dans la salle de séchage pour une bonne qualité de produit, des émissions de poussière et des risques d'explosion à cause des particules fines [63][64]. Le temps de nettoyage peut également être important entre deux campagnes de produits pour éviter les contaminations.

Le type de sécheur largement utilisé dans l'industrie est présenté par la **figure 8**.

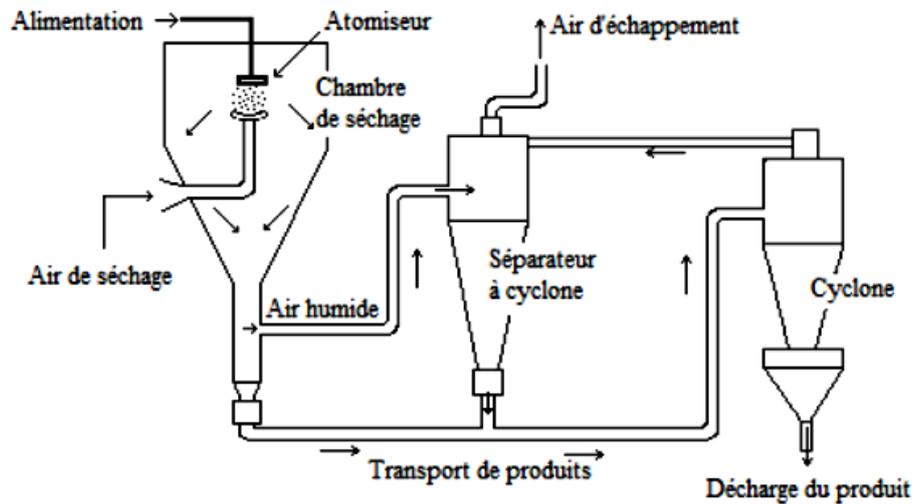


Figure 8: Principe de fonctionnement de sécheur vertical à pulvérisation [26]

2 . Séchage sur cylindres chauffants

Le séchage sur cylindres chauffants ou sur rouleaux (**figure 9**) est un procédé de séchage par évaporation. Il consiste à vaporiser le produit par conduction à partir d'une surface chauffée à la vapeur d'eau. Le procédé consiste à faire passer le produit sous forme liquide entre deux cylindres chauffants, tournant en sens inverse l'un de l'autre, la chaleur des cylindres évapore l'eau du produit et une fine couche se forme sur les cylindres qui, après séchage, peut être récupérée à l'aide d'un outil racleur. La vapeur d'eau est évacuée par aspiration à l'aide d'une hotte située au-dessus des cylindres. La température des cylindres et la vitesse de rotation peuvent être ajustées pour obtenir une qualité de séchage optimale. Cette technique est souvent utilisée pour le séchage du papier, du carton et d'autres matériaux similaires, elle est souvent utilisée pour produire du lait en poudre [64]. Le séchage sur cylindres chauffants présente certains avantages pour le séchage du lait. Il permet d'avoir une poudre de lait de bonne qualité avec une teneur élevée en matières solides, contribue à améliorer la durée de conservation et facilite le transport et le stockage du produit fini. De plus, la méthode de séchage est rapide, ce qui permet de traiter de grandes quantités de lait en peu de temps. C'est un procédé moins cher et plus économe en énergie que l'atomisation pour le séchage de lait. Cependant, le séchage sur cylindres chauffants présente certains inconvénients pour le lait, les températures élevées peuvent altérer la qualité et la saveur du lait, ce qui peut affecter la qualité finale du produit. De plus, la méthode de séchage peut être coûteuse en termes d'investissement initial et de coûts

d'exploitation. Enfin, le nettoyage des cylindres entre les lots de lait peut être fastidieux et prendre du temps [65].

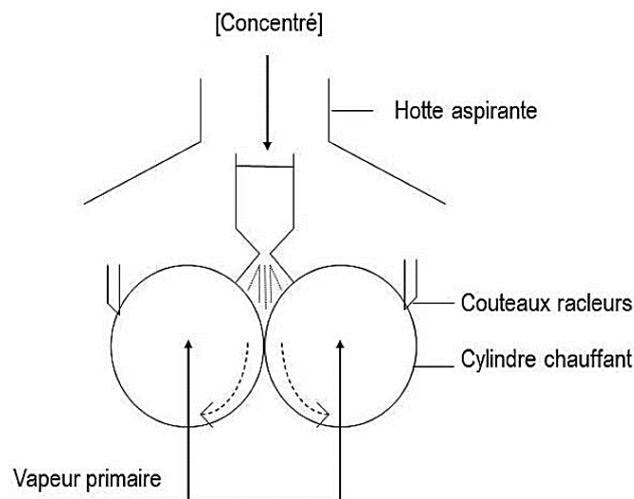


Figure 9 : Schéma de principe du séchage sur cylindres chauffants [64][21]

3 . Séchage en lit fluidisé

Dans le procédé de séchage en lit fluidisé, de l'air chaud est introduit à haute pression à travers une couche perforée de particules solides humides, le gaz chauffé à un débit contrôlé est passé à travers un lit de particules solides, supportées par une grille pour les mettre en suspension. Les particules solides sont généralement des granulés, des poudres ou des cristaux. Le séchage en lit fluidisé permet de transporter des mélanges de gaz solides de la même manière qu'un fluide, d'où le terme de fluidisation. Lorsque l'air chaud passe entre les particules, il entraîne l'excès d'humidité des particules, ce qui les sèche en mouvement. L'humidité contenue dans les particules s'évapore dans l'air chaud et est ensuite évacuée par un système d'extraction d'air. Le séchage en lit fluidisé présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de séchage. Il peut être utilisé pour les produits thermosensibles, car il permet un contrôle avec précision de la température et du débit d'air.

Il est également possible d'ajuster la taille des particules et le débit d'air pour une qualité de séchage optimale. Le lit fluidisé peut fonctionner en mode continu (semi batch ou ouvert) ou discontinu (batch) [66]. Le séchage en continu de grandes quantités de produit en fait une méthode de séchage industriel très efficace. Cependant, le séchage en lit fluidisé peut être coûteux en termes d'investissement initial et de fonctionnement en raison du grand volume d'air chaud nécessaire pour circuler à travers le lit de particules. De plus, la circulation de l'air peut

entraîner une perte de particules fines, ce qui peut être préjudiciable à certains produits. Le séchage en lit fluidisé est un procédé plus long que l'atomisation, il est souvent utilisé comme procédé final de séchage, en aval d'autres procédés plus rapides (atomisation) [64]. Le schéma descriptif du procédé en batch est représenté dans la **figure 10**.

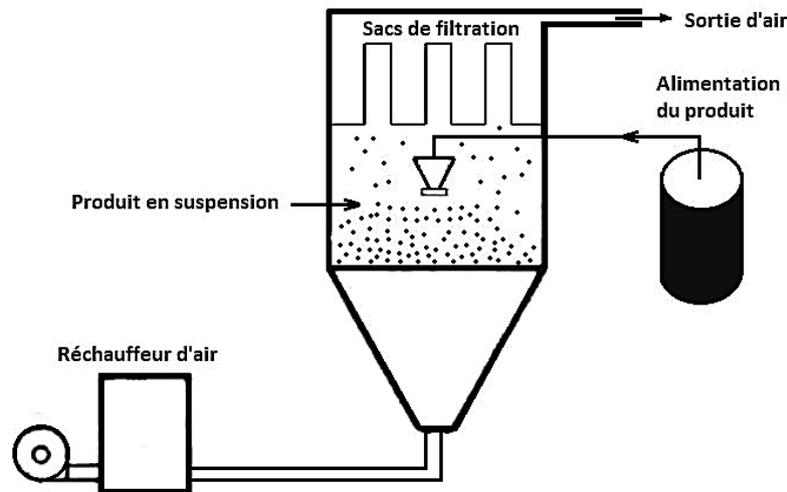


Figure 10 : Schéma de fonctionnement d'un procédé batch de séchage par lit fluidisé [34]

4 . Lyophilisation (dessiccation)

La lyophilisation consiste à éliminer l'eau d'un produit par l'action combinée du froid et du vide. C'est une technique qui ne peut se faire que sous vide, elle est beaucoup plus onéreuse que l'atomisation, elle consiste à retirer l'eau des produits liquides préalablement congelés afin de les rendre stable à la température ambiante [67]. C'est l'unique méthode qui permet de conserver des principes actifs thermosensibles à l'état sec à long terme, elle permet la conservation de la saveur, l'arôme et le contenu nutritionnel du produit. De plus, les produits lyophilisés ont une longue durée de conservation et peuvent être facilement transportés et stockés sans réfrigération. La lyophilisation est de plus en plus utilisée dans l'industrie alimentaire pour la conservation de ferments lactiques, des produits laitiers haut de gamme, des aliments pour bébés et des compléments alimentaires. L'opération se déroule en trois étapes :

- Congélation où les produits sont réfrigérés puis l'eau est transformée en glace,
- Dessiccation primaire ou sublimation qui consiste à sublimer la glace interstitielle sous vide la vapeur libérée est condensé grâce à un condenseur de température comprise entre -60° et -80°C .

- Dessiccation secondaire ou désorption qui débute lorsque toute la glace est sublimée, elle consiste à éliminer l'eau liée à la surface du produit, c'est une opération de chauffage où la température maximum est de $+50^{\circ}\text{C}$ [34]. Cette étape de lyophilisation permet d'obtenir des produits déshydratés avec un taux d'humidité très bas (compris entre 1 et 5 %).

La lyophilisation est un traitement assez long qui peut atteindre jusqu'à 6 heures, voire des jours. La durée de la lyophilisation dépend de la conductivité thermique, de la perméabilité et de l'épaisseur du produit.

La lyophilisation nécessite un équipement spécifique appelé lyophilisateur présenté par la **figure 11**.

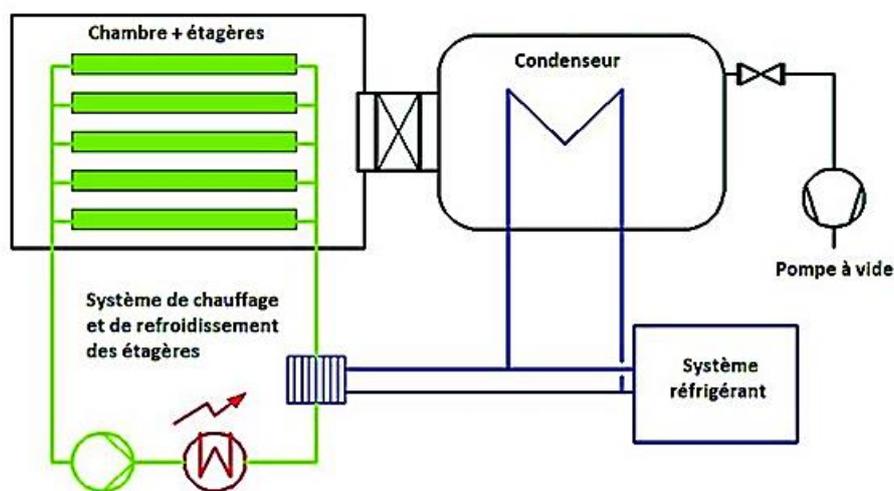


Figure 11: Schéma PID d'un procédé de lyophilisation [34]

5 . Atomisation / congélation (Spray Freeze-Drying)

C'est une combinaison des deux techniques développées antérieurement : l'atomisation à très basse température et la lyophilisation. Le processus se produit en trois étapes principales : la génération de gouttes, la congélation de ces gouttes dans la chambre d'atomisation et la sublimation [63]. Le produit est introduit sous forme liquide puis dispersé sous forme de fines gouttelettes à l'aide d'un dispositif d'atomisation. Une fois atomisé, le liquide est rapidement congelé puis mis en contact avec un fluide froid qui se transforme en fines particules congelées contenant un mélange de glace et de liquide interstitiel amorphe. Le processus de lyophilisation est ensuite mis en œuvre, soit de manière conventionnelle, soit par l'intermédiaire d'un lit fluidisé. En général, les particules congelées sont récupérées à l'aide de tamis et transférées dans

les casiers de lyophilisation pré-refroidis et séchées par sublimation et désorption/diffusion [34]. L'avantage de cette méthode de séchage est qu'elle permet de conserver les propriétés physiques et chimiques du liquide d'origine, tout en prolongeant sa durée de conservation et en facilitant son stockage et son transport [68]. En revanche, c'est une méthode coûteuse en raison de l'utilisation de gaz réfrigérants et de l'équipement spécialisé. Elle peut entraîner une perte de matière première pendant la phase de pulvérisation, la taille minimale de production est assez grande en raison d'équipement spécialisé nécessaire, ce qui peut limiter l'utilisation de cette méthode aux grandes industries alimentaires. La **figure 12** représente le schéma de fonctionnement du procédé d'atomisation/congélation à très basse température.

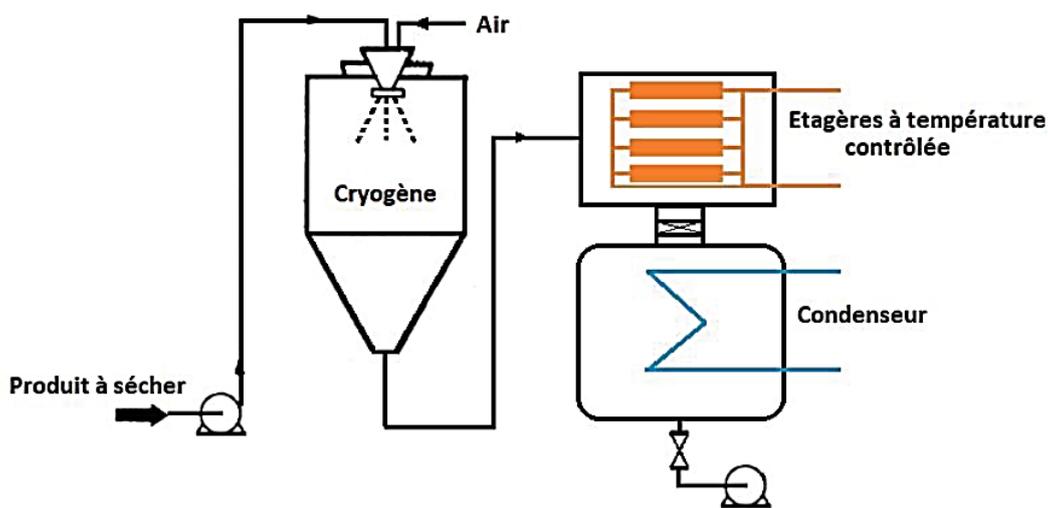


Figure 12 :Schéma de fonctionnement d'un procédé de Spray Freeze-Drying [34]

6 . Choix de la méthode de séchage

Le choix d'une méthode de séchage dépend de plusieurs facteurs, tels que le type de matériau à sécher, la quantité de matériau, la qualité du produit souhaité et les ressources disponibles. La lyophilisation reste la méthode la plus appropriée pour préserver les propriétés nutritionnelles des produits laitiers.

6 . 1. Appareillage (Lyophilisateur)

Un lyophilisateur est un équipement utilisé pour la lyophilisation. Les lyophilisateurs sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la biologie, la pharmacie et l'industrie alimentaire pour conserver les produits. Dans la production de lait en poudre, on utilise généralement des lyophilisateurs en plateau pour lyophiliser le lait (**figure 13**). Les échantillons de lait sont placés sur des plateaux en acier inoxydable et sont congelés avant d'être soumis à un processus de

sublimation sous vide pour éliminer l'eau et obtenir une poudre de lait sèche. De plus, les lyophilisateurs en plateau offrent une excellente reproductibilité des résultats, ce qui est essentiel pour garantir une qualité constante de la poudre de lait produite et peuvent être utilisés pour traiter de grandes quantités de lait.

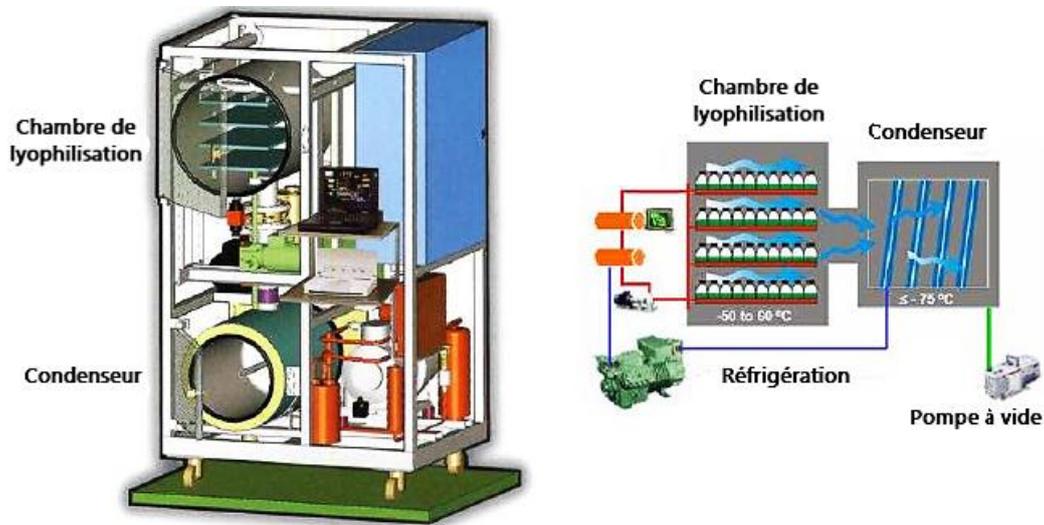


Figure 13 : Description d'un lyophilisateur en plateau [69]

Il convient de noter que certains fabricants de lait en poudre peuvent également utiliser d'autres types de lyophilisateurs, tels que les lyophilisateurs à tambour ou à buse, en fonction des besoins spécifiques de leur processus de production. Cependant, les lyophilisateurs à plateaux sont les plus couramment utilisés dans la production de lait en poudre. En général, un lyophilisateur est composé de deux parties une chambre de lyophilisation avec des étagères à température contrôlée par le fluide caloporteur et un condenseur pour séparer la vapeur d'eau. Les deux chambres sont reliées par un tube de gros diamètre pour assurer le vide dans tout le système. Le produit à lyophiliser peut-être introduit sous forme de solution aqueuse dans des flacons sur différentes étagères munis des bouchons qui permettent le passage de la vapeur d'eau du flacon vers la chambre de lyophilisation, l'eau sublimé est ensuite condensée sur les parois froides du condenseur à des températures varient entre -50 et -80°C . Ces composants fonctionnent ensemble pour créer un environnement de lyophilisation efficace, permettant de préserver les échantillons de manière sûre et à long terme.

6 . 2. Etapes de lyophilisation

Le processus de lyophilisation se décompose en trois grandes étapes : la congélation, le séchage primaire (sublimation) et le séchage secondaire (désorption) . La **figure 14** montre les différents changements de phase intervenant dans la lyophilisation à partir du diagramme d'état de l'eau pure. L'étape de congélation (A) se déroule généralement à pression atmosphérique suivit d'un abaissement de la pression de la vapeur d'eau dans la chambre de lyophilisateur au-dessous de point triple (610 Pa, 0.01°C) (B) puis la sublimation de la glace en maintenant la température de produit au-dessous de sa température de fusion (°C) en permettant une transformation progressive de la glace en vapeur d'eau sans passer à l'état liquide. La désorption (D) (étape finale) consiste à éliminer, la partie non congelable du solvant liée à la matrice en grande partie sèche du produit à une température plus élevée que la sublimation à basse pression.

La **figure 15** illustre une représentation d'un cycle classique du processus de lyophilisation au cours du temps (les courbes verte et rouge représentent respectivement la température de consigne et la température du produit).

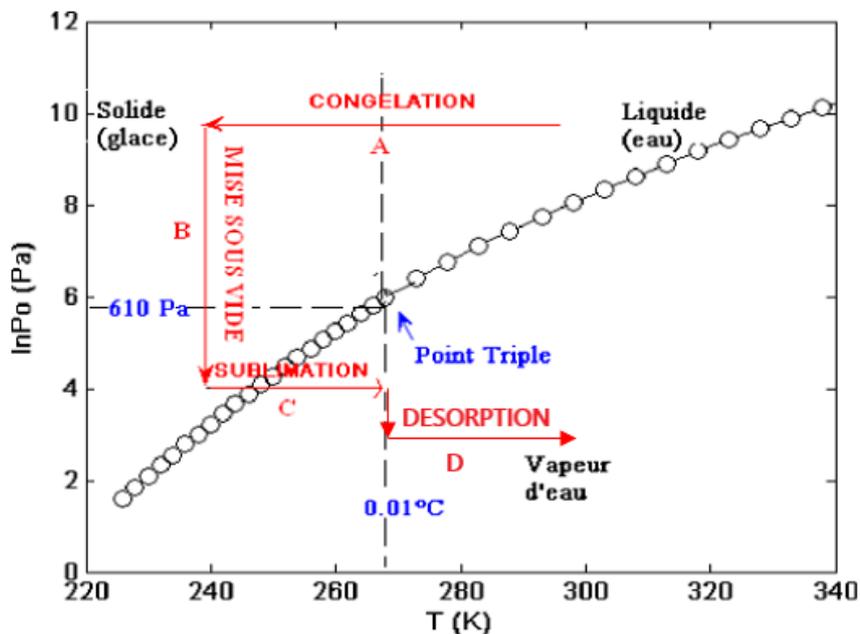


Figure 14: Diagramme d'état de l'eau pure, représentant les changements d'états [69].

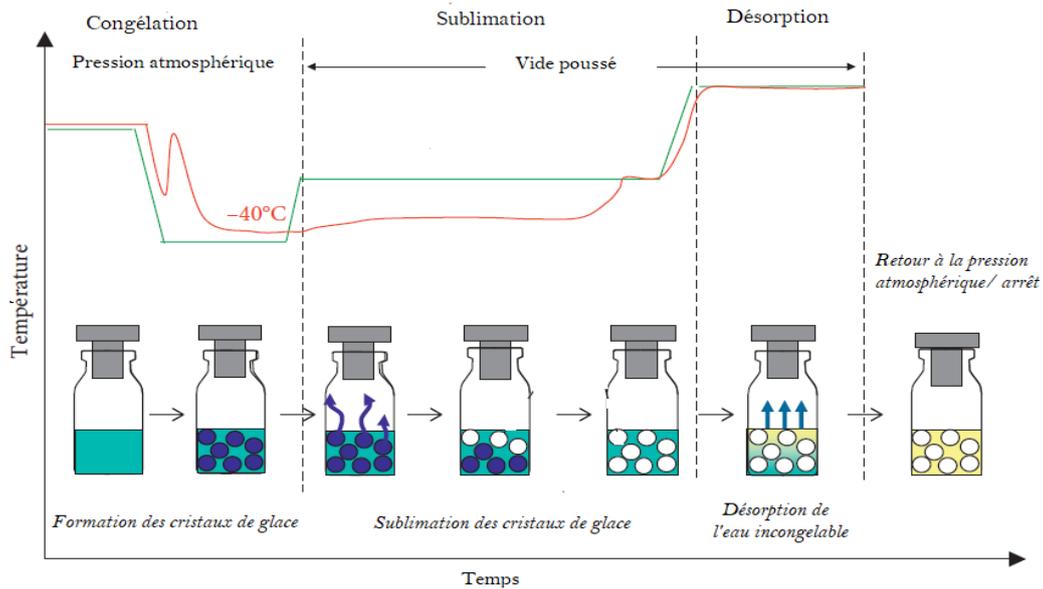


Figure 15: Représentation d'un cycle classique du processus de lyophilisation [70].

6.2.1. Etape de congélation

La congélation est la première étape de la lyophilisation. C'est l'étape la plus importante car elle permet de contrôler la durée de séchage et la morphologie finale du produit lyophilisé. Il est donc essentiel de contrôler les phénomènes très complexes de cristallisation (surfusion ; nucléation ; croissance des cristaux) et de vitrification du produit afin de garantir un produit lyophilisé de haute qualité avec les coûts de fabrication les plus faibles possibles. Pendant le refroidissement, la température du produit diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne la température de congélation de l'eau. Cependant, il est très courant que l'eau reste à l'état liquide en dessous de 0°C et qu'elle cristallise de manière aléatoire dans la plage de température de nucléation, T_n . Les premiers noyaux de cristaux (nucléi) se forment et croissent ensuite jusqu'à former des cristaux de glace. La différence de température entre la température d'équilibre thermodynamique de congélation et la température de nucléation est appelée surfusion ou sous-refroidissement, comme le montre la **figure 16** [71]. La solution interstitielle non congelée se concentre au fil du temps avec la diminution de la température et devient de plus en plus visqueuse (cryo-concentration), jusqu'à se vitrifier. La vitesse de congélation a un impact direct sur la formation des cristaux de glace et leur morphologie (taille, forme). Une vitesse de congélation lente permet la formation de gros cristaux de glace extracellulaires répartis de façon hétérogène dans la matrice car les noyaux ont le temps d'évoluer en endommageant le tissu alimentaire. Dans le cas de la congélation rapide, la croissance des cristaux de glace est limitée, ce qui conduit à la formation d'un grand nombre de petits cristaux de glace intracellulaires

répartis dans la matrice de façon homogène, une vitesse de congélation rapide va en revanche entrainer une surfusion importante, une cristallisation uniforme et une qualité de produit supérieure à celle d'une congélation lente [60] [72]. Les cristaux de plus grande taille formés lors d'une congélation lente réduit le temps de sublimation. L'homogénéité des cristaux de glace formés pendant la congélation est la clé d'une opération de lyophilisation efficace. Le degré de surfusion est défini comme suit la différence entre le point de congélation d'équilibre et la température de nucléation de la glace. La nucléation contrôlée dans la lyophilisation a un impact marqué sur la taille des pores et la vitesse de séchage primaire. Des températures de nucléation plus basses permettent d'obtenir des gâteaux lyophilisés ayant une taille de pore plus élevée avec une surface spécifique plus élevée. L'optimisation de la vitesse de congélation est donc nécessaire [73].

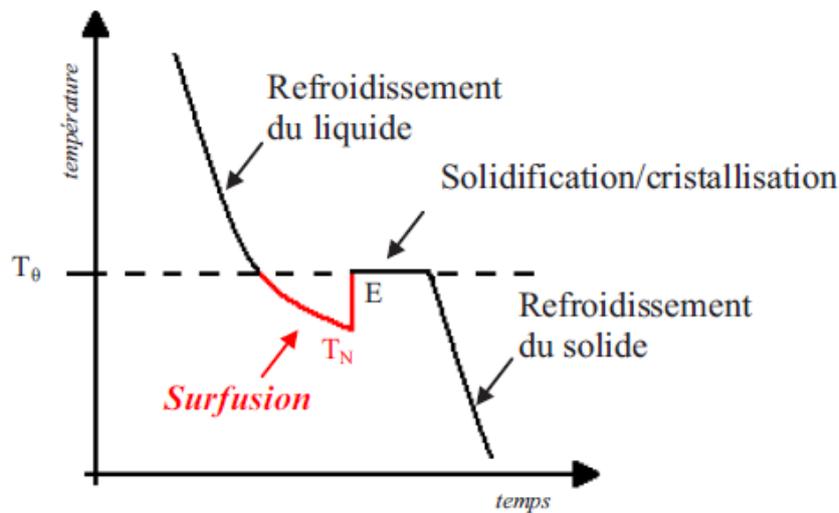


Figure 16 : Phénomène de surfusion [71].

6.2.2. Etape de sublimation

L'étape de sublimation est la plus coûteuse du processus, à la fois en termes de durée totale du cycle et d'énergie consommée. C'est pour cette raison que l'optimisation d'un cycle de lyophilisation consiste généralement à réduire les temps de sublimation. La pression dans la cuve doit être inférieure à la pression de vapeur saturante de la glace. La température des étagères est augmentée afin de fournir l'énergie nécessaire à la sublimation la glace. Les cristaux de glaces ainsi sublimés laissent un réseau poreux qui favorise le transfert de la vapeur d'eau vers le condenseur. Un front de sublimation délimitant une zone sèche et une zone congelée se forme à l'intérieur des flacons contenant le produit, front caractéristique d'un état

stationnaire du changement de phase entre la glace et la vapeur d'eau. Ce front évolue au cours du temps, de haut en bas ; sa vitesse de déplacement est influencée par la vitesse de sublimation i.e. de la température de l'étagère, de la pression totale dans la chambre de sublimation et de la morphologie de la matrice poreuse constituant la zone sèche [74]. Au cours du séchage primaire, la glace commence à se sublimer dans le produit congelé à partir des surfaces en contact avec les sources de chaleur. Dans le cas de la lyophilisation, un front sépare nettement la zone congelée et la zone séchée. Le front de sublimation se retire vers le centre du produit au fur et à mesure que la lyophilisation progresse, laissant le gâteau sec avec une épaisseur croissante et continue [70] [73]. Cette étape, illustrée dans la **figure 17**, est considérée comme achevée lorsque toute l'eau gelée est éliminée.

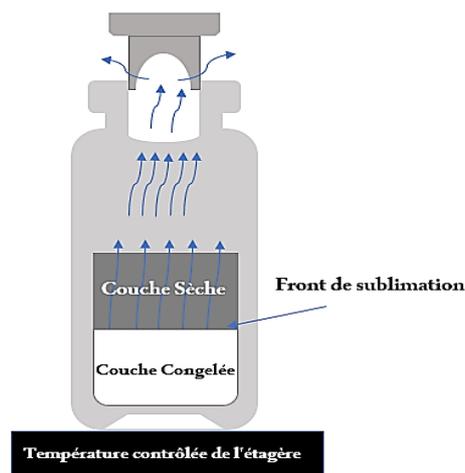


Figure 17 : Schématisation de l'étape de sublimation dans un flacon de lyophilisation [75]

Il est très important de ne pas démarrer la dessiccation secondaire avant la fin de l'étape de sublimation, au risque d'entraîner un effondrement de la structure mécanique de la zone sèche. Pour déterminer la fin de l'étape de sublimation, il est possible d'utiliser plusieurs méthodes plus ou moins faciles à mettre en œuvre. Les méthodes les plus utilisées sont : l'élévation de la température du produit et la mesure comparative de la pression totale et de la pression partielle de vapeur d'eau dans la chambre de lyophilisation. L'élévation de la température du produit est la plus utilisée comme indicateur de la fin de sublimation. Le principe est assez simple, il s'agit de placer des thermocouples dans quelques flacons et de s'assurer que ces flacons sont représentatifs de l'ensemble du lot. Une fois la sublimation terminée, l'énergie fournie par les étagères ne sera plus utilisée pour le changement de phase de l'eau de l'état solide à l'état gazeux, la température du produit va alors commencer à augmenter jusqu'à atteindre la

température de consigne et se stabiliser. Pour la mesure comparative de la pression, il est nécessaire de disposer de deux sondes de mesure de pression différentes, habituellement un manomètre capacitif et une sonde Pirani. La pression dans la chambre est généralement mesurée à l'aide du manomètre capacitif qui permet l'indication de la pression totale absolue. En revanche, la sonde Pirani est sensible à la conductivité thermique du gaz de la chambre de séchage et qui dépend de la nature du gaz, essentiellement de la vapeur d'eau en sublimation [76] [74]. Elle indique une valeur de pression supérieure à celle de la sonde capacitive pendant la sublimation. Ainsi, à l'aide de cette méthode, il est facile de déterminer la fin de la sublimation. La forte diminution de la valeur de la pression fournie par la sonde Pirani indique que la composition du gaz change, comme il est montré sur la **figure 18**.

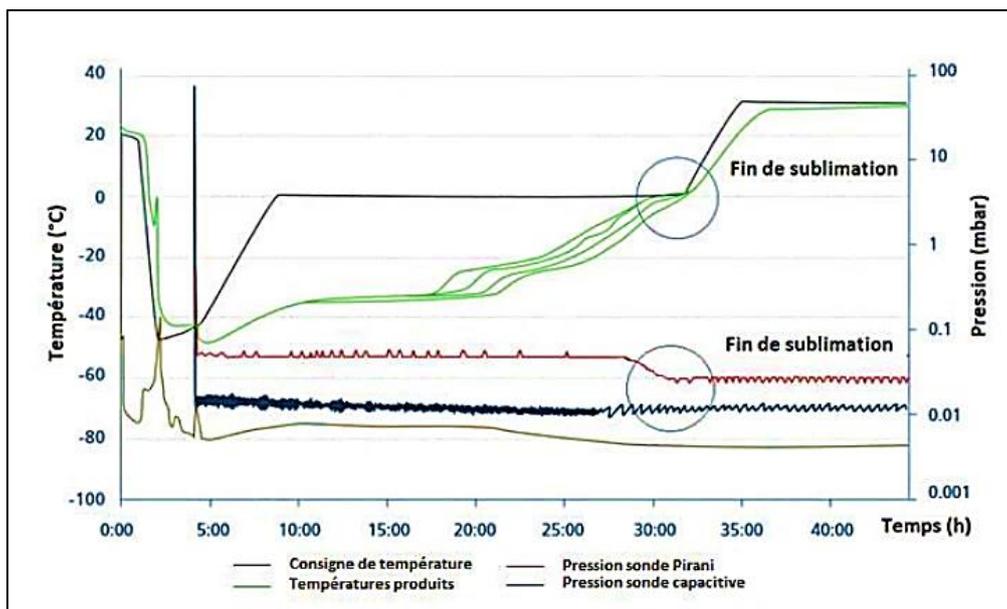


Figure 18 : Fin de sublimation dans un cycle de lyophilisation, mesurée par la température des produits et par mesure comparative des pressions totale et partielle [34]

6 . 2 . 3. Etape de de désorption

La désorption ou le séchage secondaire est l'étape qui consiste à atteindre le taux d'humidité final nécessaire à la préservation à long terme du produit. Au cours de cette étape, la fraction d'eau liée est retirée de la matrice poreuse par diffusion/désorption à une température plus élevée que l'étape de sublimation, de l'ordre de 20 à 35 °C [51]. Bien que le séchage secondaire soit généralement effectué à une pression inférieure à celle du séchage primaire, il ne serait donc influencé principalement que par la température d'étagère et la durée. La température d'étagère pendant la désorption doit donc être la plus élevée possible. L'humidité résiduelle du

produit diminue rapidement pendant les premières heures de désorption et atteint ensuite un plateau dépendant de la température. L'humidité finale du produit sec dépend de la température finale produit, de sa porosité et de la durée de l'étape. Pour un système cristallin, la désorption est courte car il est possible de faire monter les rampes de température à des valeurs plus élevées sans risquer l'effondrement ou la destruction du produit. En revanche, dans le cas de systèmes amorphes, avec une humidité résiduelle beaucoup plus élevée, il faudra appliquer des rampes de température de chauffe plus douces pour éviter les risques d'effondrement (collapse). En général, les produits lyophilisés nécessitent une humidité finale la plus faible possible pour obtenir un produit sec et stable dans le temps. Pour le lait en poudre, il faut environ 3 à 5 % d'humidité pour avoir un produit de bonne qualité [34].

7 . Transferts de matière et de chaleur en lyophilisation

Deux mécanismes principaux interviennent lors de la lyophilisation : le transfert de chaleur ainsi que le transfert de matière (vapeur d'eau).

7 . 1 Transfert de chaleur

Dans tout processus impliquant un transfert de masse d'une phase à une autre, le taux de transfert de chaleur est le facteur limitant de la vitesse à laquelle la masse est transférée. Le transfert de chaleur libère d'abord l'énergie des produits pour les congeler, puis fournit l'énergie nécessaire à la sublimation de la glace en vapeur d'eau. Une fois le produit congelé, la chambre de séchage est mise sous vide et la température des étagères est augmentée.

Le produit peut recevoir de la chaleur soit par l'un des mécanismes suivants ou par une combinaison de ceux-ci: conduction, convection et radiation. Le séchage par conduction est un séchage indirect ou par contact, se produit lorsque la chaleur est transférée au produit par contact avec une surface métallique qui sépare le produit et le support chauffant. Le chauffage par conduction implique le transport de l'énergie dans un milieu par vibration et collision de molécules et d'électrons libres. Les molécules vibrent sous l'effet de l'énergie thermique absorbée par le milieu de séchage. Par conséquent, les molécules à haute température vibrent plus rapidement et transfèrent une partie de leur énergie cinétique à celles qui sont à plus basse température par le biais de la vibration aux molécules à plus basse température par collision. Cependant, seule l'énergie est transférée entre les molécules et il n'y a pas de changement de position. L'équation fondamentale du transfert de chaleur par conduction est donnée par la loi de Fourier (*Eq. 1*).

$$Q_{conduction} = KA \frac{(T_o - T_m)}{x} \quad Eq. 1$$

La formule ci-dessus est importante car le taux de transfert de chaleur a une influence significative sur le taux de séchage. Où Q est le taux de transfert de chaleur (W), k est la conductivité thermique (W/(m·K)), T_m est la température de surface du produit (K), T_o est la température du milieu de séchage (K), A est la zone la surface de transfert de chaleur et x est la dimension caractéristique du produit [77]. La conduction est le principal mécanisme de transfert de chaleur impliqué dans la lyophilisation. Cependant, il peut y avoir d'autres mécanismes de transfert de chaleur mineurs en jeu, tels que la convection naturelle due aux différences de densité à l'intérieur du produit lyophilisé, ou la radiation thermique (à partir des étagères supérieures et des parois de la chambre et même parfois à partir de la porte du lyophilisateur) mais ces mécanismes sont généralement moins importants que la conduction dans ce contexte.

7.2 Transfert de matière

Le transfert de masse pendant la lyophilisation, a un impact direct sur le taux de sublimation. Une fois la vapeur d'eau produite au niveau du front de sublimation, elle est évacuée vers le condenseur. Le transfert de masse est freiné par plusieurs résistances en série : la résistance de la partie sèche formée en aval du front de sublimation, la résistance due au col du flacon et au bouchon partiellement fermé et à la résistance due au parcours entre la chambre de lyophilisateur et le condenseur. La résistance du gâteau sec, également appelée résistance au flux de vapeur d'eau, est un facteur très important pour évaluer la difficulté du transfert de masse pendant la lyophilisation, elle augmente également avec l'épaisseur du produit sec, plus le front de sublimation évolue, plus le transfert est limité. Cependant, il est possible dans le cas de systèmes amorphes de faire face à des formulations qui engendrent une couche relativement imperméable sur la surface externe de la zone sèche, couche qui exercera une très forte résistance au transfert de vapeur d'eau, puis cette résistance diminuera au cours de la phase de désorption/diffusion, en raison des fissures qui se produiront dans la couche sèche. Les résistances du flacon et de la chambre sont négligeables devant la résistance de la couche sec, la formulation et les conditions de congélation prend ici tout l'intérêt. En effet, la morphologie des cristaux de glace produit lors de la congélation permet la détermination directe de la morphologie du réseau poreux sec obtenue à la fin de l'étape de sublimation. De gros cristaux sont recommandés pour minimiser la résistance de la couche sèche afin de réduire le temps de sublimation. Il est donc fréquent de congeler à un faible degré de surfusion, ou d'appliquer un

recuit après une première congélation. Le recuit consiste à chauffer le produit à des températures élevées au-dessus de la valeur de T_g' (sans fondre), puis à le congeler rapidement ce qui provoque une recristallisation des particules d'eau en formant des cristaux uniformes de grande taille. Ce traitement thermique permet de cryo-concentrer au maximum la solution d'une part et d'augmenter la perméabilité de la couche sèche en diminuant la résistance au transfert de matière de la vapeur d'eau d'autre part [70]

8 . Application au lait

La lyophilisation n'est pas couramment utilisée pour le séchage du lait normal, car les coûts de production seraient très élevés en raison de la grande quantité de lait nécessaire pour produire une petite quantité de poudre de lait lyophilisée. La lyophilisation est généralement utilisée pour les produits alimentaires à haute valeur ajoutée, tels que les aliments pour bébés, les compléments alimentaires et les ingrédients alimentaires spécialisés. Pour le séchage du lait, la méthode la plus courante est l'atomisation. La lyophilisation préserve la saveur et l'arôme du lait, ce qui en fait une méthode idéale pour la production de lait en poudre. Toutefois, son coût élevé, son temps de traitement plus long que les autres méthodes de séchage et la nécessité d'un équipement spécialisé peuvent constituer des limites à son utilisation à grande échelle. Il a été constaté qu'une technologie de préconcentration en combinaison avec la lyophilisation peut réduire les coûts énergétiques du processus. La cryo-concentration et la lyophilisation sont souvent considérées comme la meilleure méthode de concentration et de séchage pour les produits sensibles à la chaleur. La combinaison de la cryo-concentration et de la lyophilisation peut être un moyen efficace pour produire de la poudre de lait de haute qualité avec une teneur en matières sèches élevée et une conservation maximale des nutriments et des propriétés organoleptiques. Le fait de fonctionner à basse température évite toute contamination microbienne et préserve les qualités nutritives du lait traité [11]. Les avantages et les inconvénients de chaque technique doivent être pris en compte pour déterminer la meilleure approche. Il est clair que des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la compréhension des processus impliqués dans la production de lait en poudre et pour développer des méthodes plus rentables et durables pour produire du lait en poudre de haute qualité tout en réduisant les coûts et l'impact sur l'environnement.

CONCLUSION

Ce premier chapitre bibliographique a permis de montrer que le marché du lait en poudre était à fort enjeu. Il concerne la production, la distribution et la consommation. Il est influencé par différents facteurs techniques, sociaux ou économiques, tels que la demande des consommateurs, les modes alimentaires, les réglementations, la disponibilité des matières premières et les évolutions technologiques. La sécurité alimentaire et les qualités organoleptiques sont également des préoccupations croissantes. De plus, dans un contexte de problématique énergétique, la production de lait en poudre doit répondre à une solution durable.

Pour tenir compte de ces contraintes, il existe deux grandes familles de procédés : les procédés de concentration (évaporation, osmose inverse, cryo-concentration) qui visent à réduire une partie de l'eau du lait pour en augmentant la concentration de la solution laitière et les procédés de séchage (atomisation, séchage sur cylindres chauffants, séchage en lit fluidisé, lyophilisation, spray freeze-drying) pour transformer le lait liquide en poudre. Les avantages et inconvénients de chaque famille sont résumés dans les **tableaux 5** et **6**.

Tableau 5: Avantages et inconvénients des différents techniques concentration [15]
[49][78]

Techniques	Avantages	Inconvénients
Evaporation sous vide	<ul style="list-style-type: none"> - Couramment utilisé dans la concentration de produits laitiers - Possibilité de récupérer l'énergie thermique - Durée de conservation élevée 	<ul style="list-style-type: none"> - Coûts élevés d'installation et d'exploitation - Dénaturation des protéines du lait - Encrassement induit par la chaleur - Traitement thermique intense - Changements indésirables des propriétés sensorielles des produits laitiers
Osmose inverse	<ul style="list-style-type: none"> - Préservation de la qualité physico-chimique et organoleptique des produits - Efficacité de concentration 	<ul style="list-style-type: none"> - Coûts élevés d'entretien - Encrassement - Énergie élevée en raison de la pression requise

- Préservation de l'intégrité des constituants du lait et n'affecte pas les composés volatils.

Cryo-concentration en suspension

- Concentration finale élevée
- Méthode bien connue
- Préservation de la qualité physico-chimique et organoleptique des produits

- Faible taux de croissance des cristaux
- Complexité du système
- Équipement avec pièces mobiles
- Coûts d'investissement et d'entretien élevés
- Difficulté de séparation des cristaux de glace du concentré
- Faible pureté de la glace
- Méthode la plus coûteuse par rapport aux autres méthodes de cryo-concentration

Cryo-concentration progressive

- Formation d'un cristal de glace unique de grande taille.
- Taux de croissance élevé des cristaux
- Équipement sans pièces mobiles
- Grande pureté de glace
- Grande surface de contact.
- Séparation facile de la glace et du concentré.
- Qualité physico-chimique et organoleptique des produits préservés

- Concentration légèrement inférieure à celle de la suspension.
- Inclusion de poche de solution dans la phase solide

	<ul style="list-style-type: none"> - Facilité d'entretien - Technique conduite avec plus de contrôle. - Propre, écologique (sans solvant organique, sans additif chimique). - Concentration et récupération d'une solution concentrée en matière sèche. - Production d'eau propre pouvant être réutilisée à diverses fins. 	
Cryo-concentration en bloc	<ul style="list-style-type: none"> - Moins cher comparé aux autres techniques de cryo-concentration - Absence de pièces mobiles - Considéré comme une technologie verte - Préserver la qualité physico-chimique et organoleptique des produits 	<ul style="list-style-type: none"> - Opérations en plusieurs étapes pour obtenir un niveau élevé de concentration - Faible rendement rend impossible la production à grande échelle - Perte d'une part importante de solides solubles dans la fraction de glace

Tableau 6: Avantages et inconvénients des différentes techniques de séchage [63][64][65].

Techniques	Avantages	Inconvénients
Atomisation	<ul style="list-style-type: none"> - Couramment utilisé pour sécher le lait - Durée courte de séchage - Utilisé pour différents types de liquides 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé des équipements - Temps de nettoyage important - Énergivore - Émissions de poussière - Risques d'explosion

		- Températures élevées
Cylindres chauffantes	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre de lait de haute qualité - Teneur élevée en MS% - Moins cher par rapport à l'atomisation - Économique en énergie 	<ul style="list-style-type: none"> - Températures élevées, peut altérer la qualité finale du produit - Coût élevé d'investissement initial et d'exploitation. - Nettoyage des cylindres fastidieux et long
Lit fluidise	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisé pour les produits thermosensibles - Possibilité d'ajuster la taille des particules et le débit d'air 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé d'investissement initial et de fonctionnement - Perte de particules fines - Durée plus longue que l'atomisation
Lyophilisation	<ul style="list-style-type: none"> - Conservation des principes actifs thermosensibles à l'état sec à long terme- 	<ul style="list-style-type: none"> - Processus long et coûteux - Requier des équipements spécialisés et un contrôle précis de la température et de la pression
Atomisation/lyophilisation	<ul style="list-style-type: none"> - Séchage rapide et efficace. - Préserve la structure et la texture des produits 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé de la technologie peut être un obstacle à son utilisation à grande échelle

La production laitière est un processus complexe qui nécessite une approche globale pour garantir la qualité, la sécurité alimentaire, la durabilité et la responsabilité environnementale. Les producteurs de lait doivent être conscients de ces aspects pour produire du lait de haute qualité tout en répondant aux besoins des consommateurs et de la société dans son ensemble. Le traitement à basse température est couramment utilisé pour le traitement des produits sensible à la chaleur, comme il est déjà constaté dans notre cas la meilleure méthode qui permet la meilleure conservation des propriétés nutritionnelles du lait est la lyophilisation.

La lyophilisation est une méthode de séchage particulièrement intéressante, dans la mesure où elle préserve les propriétés nutritionnelles et les composants bioactifs du lait, tels que les protéines, les enzymes et les vitamines. Cependant, son utilisation à grande échelle peut être entravée par des coûts élevés, des temps de traitement plus longs par rapport à d'autres méthodes

de séchage et un équipement spécialisé. Pour remédier à ces problèmes et réduire les coûts énergétiques associés, une approche prometteuse consiste à combiner la lyophilisation avec une méthode de préconcentration. Cette approche améliore l'efficacité énergétique du processus tout en préservant la qualité nutritionnelle du produit final. Si de nombreuses études se sont intéressées aux procédés de façon individuelle, dans un contexte de sobriété énergétique le couplage prend aujourd'hui tout son sens.

CHAPITRE II : PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES DES SOLUTIONS LAITIERES

Dans ce chapitre, nous rappellerons les principales notions liées aux équilibres solide/liquide. Puis nous décrirons les matières premières utilisées, ainsi que les matériels et méthodes utilisés lors de cette étude. Ensuite, nous présenterons les résultats et discussions.

L'eau liquide représentant plus de 87 % de la masse totale du lait de vache, le lait en poudre est beaucoup plus stable que le lait humide. L'eau contenue dans les produits laitiers contribue à la croissance des micro-organismes et agit comme un plastifiant pour les solides laitiers non gras (glucides et protéines). Comme nous l'avons montré au chapitre I, la cristallisation est une méthode couramment utilisée dans les procédés de séparation, elle permet d'améliorer la stabilité à long terme du lait en éliminant l'eau. La séparation par cristallisation nécessite la connaissance de la plage de composition/ température la plus favorable à la séparation du produit souhaité. Les diagrammes d'état sont des outils qui permettent d'évaluer la faisabilité de la séparation, aident à analyser, concevoir et optimiser les conditions du processus ; en outre, ils permettent la connaissance des phases en présence et de connaître les limites dans un système. La lyophilisation est un processus de déshydratation à basse température et à basse pression. Elle se compose de trois étapes principales : la congélation, le séchage primaire et le séchage secondaire. Le séchage primaire est l'étape la plus longue et la plus énergivore de tout le processus, doit être effectué à une température inférieure au point d'effondrement T_{eff} . Il est bien connu que l'augmentation de la température augmente considérablement le rendement pendant la sublimation. Ainsi, pour optimiser les cycles de lyophilisation, il est nécessaire de déterminer les paramètres clés, à savoir T_g , T'_g et T_c . T_c est généralement déterminée par cryo-microscopie tandis que la méthode standard pour T'_g est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'objectif de ce chapitre est de construire le diagramme d'état du lait entier en déterminant les températures critiques, telles que les points de congélation, les points de transition vitreuse et la température d'effondrement. Cette étude est nécessaire pour évaluer et comprendre le comportement des solutions laitières à différentes concentrations en fonction de la température. Les diagrammes d'état des systèmes alimentaires peuvent être élaborés en les considérant comme des systèmes binaires. Il faut alors considérer l'ensemble des composants non aqueux comme un soluté unique.

I. Généralité

1. Equilibres thermodynamiques solide/liquide

À l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre, est une fonction d'état qui décrit l'état énergétique d'un système à l'équilibre à température et pression données ; elle est généralement représentée par la lettre G. L'enthalpie libre d'un système à l'équilibre ne doit pas varier au cours du temps, cela signifie que le travail des forces internes est nul $\Delta G (T, P) = 0$. Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, son enthalpie libre est minimale. Cet état ne peut être atteint qu'à des vitesses de refroidissement très faibles ou avec de longs temps de chauffage. L'étude thermodynamique des solutions est importante car elle permet de comprendre et de prévoir les différentes interactions entre les éléments chimiques dissous. L'équilibre entre ces deux phases, la présence d'une espèce à la fois sous forme solide et liquide dans une solution binaire, se traduit thermodynamiquement par l'égalité des potentiels chimiques du solide et du liquide. Si on considère que le solide est pur, cette égalité s'écrit alors comme suit (**Eq. 2**):

$$\mu_i^{solide,*} (T) = \mu_i^{liquide} (T) \text{ Eq. 2}$$

Avec $\mu_i^{solide,*}$ et $\mu_i^{liquide}$ sont respectivement le potentiel chimique du corps pur i solide et celui du liquide.

Les potentiels chimiques de l'eau dans les phases solide et liquide sont égaux. Le potentiel chimique du solide s'écrit donc :

$$\mu_{eau}^{solide,*} = \mu_{eau}^{liquide,*} + RT \ln a_{eau} \text{ Eq. 3}$$

$$\text{Avec : } a_{eau} = \gamma_{eau} x_{eau}$$

L'activité de l'eau (a_{eau}) est un paramètre fondamental pris en compte dans la conservation des produits alimentaires, qui renseigne sur la disponibilité de l'eau contenue dans un produit et caractérise ainsi la déshydratation d'un produit. C'est un facteur majeur dans la prévention ou la limitation de la croissance microbienne elle permet la prédiction de la survie des micro-organismes dans les aliments en raison de son influence directe sur la qualité du produit et stabilité. L'activité de l'eau peut s'exprimer à partir des rapports de la pression partielle de la vapeur d'eau en équilibre avec le produit et de la pression de vapeur saturante de l'eau pure à la même température.

$$a_{eau} = \frac{P_{produit}^{\circ} (T)}{P_{eau pure}^{\circ} (T)}$$

Puisque le solide est considéré comme de la glace pure, son potentiel chimique est celui d'un solide pur $\mu_{eau}^{solide,*}$. Le réarrangement de l'équation (3) donne l'expression du logarithme de l'activité du solvant :

$$\ln a_{eau} = \frac{\mu_{eau}^{solide,*} - \mu_{eau}^{liquide,*}}{RT} = - \frac{(\mu_{eau}^{liquide,*} - \mu_{eau}^{solide,*})}{RT} = - \frac{\Delta_{fus}G_{eau}}{RT} \quad \text{Eq. 4}$$

$\Delta_{fus}G_{eau}$, représente l'enthalpie libre molaire de fusion de l'eau surfondue à la température T.

Selon l'approximation usuelle pour les états condensés à la pression ambiante, les potentiels chimiques de l'eau dans les états solide et liquide sont égaux avec ceux de l'état standard :

$$\Delta_{fus}G_{eau} = \mu_{eau}^{liquide,*} - \mu_{eau}^{solide,*} \quad \text{Eq. 5}$$

La différence de potentiel chimique entre la matière surfondue et la matière solide est donnée par la formule suivante

$$\mu_{eau}^{liquide,*} - \mu_{eau}^{solide,*} = \Delta_{fus}G_{eau} = \Delta_{fus}H_{eau} - T\Delta_{fus}S_{eau} \quad \text{Eq. 6}$$

On déduit l'expression de l'activité de l'eau :

$$\begin{aligned} \ln a_{eau} &= - \frac{\Delta_{fus}G_{eau}}{RT} = - \frac{1}{RT} \left[\Delta_{fus}H_{eau}^0 + \int_{T_f}^T \Delta C_{P,eau} dT \right] + \frac{\Delta_{fus}S_{eau}^0}{R} + \\ &\quad \int_{T_f}^T \frac{\Delta C_{P,eau}}{RT} dT \\ \ln a_{eau} &= \frac{-\Delta_{fus}H_{eau}^0}{RT} - \frac{\Delta C_{P,eau}}{R} \left(\frac{T - T_f}{T} \right) + \frac{\Delta_{fus}H_{eau}^0}{RT_f} + \frac{\Delta C_{P,eau}}{R} \ln \left(\frac{T}{T_f} \right) \quad \text{Eq. 7} \end{aligned}$$

Soit $\Delta C_{P,eau} = C_{P,eau}^{liquide} - C_{P,eau}^{solide}$: la différence entre les capacités calorifiques molaires de l'eau liquide $C_{P,eau}^{liquide}$ et solide

Souvent on considère $\Delta Cp = 0$, dans ce travail cette différence a été prise en compte. A noter que les capacités calorifiques ont été considérées comme indépendantes de la température. Le réarrangement de l'équation (3) donne l'expression du logarithme de l'activité d'eau en fonction des capacité calorifiques :

$$\ln a_{eau} = \frac{-\Delta_{fus}H_{eau}^0}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) - \frac{\Delta C_{P,eau}}{R} \left[\frac{\Delta T}{T_f} - \ln \left(\frac{T}{T_f} \right) \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Les données thermodynamiques pour la glace et l'eau surfondue sont disponibles dans la littérature [79].

$$\Delta_{fus}H_{eau}^0 = 6003 \text{ J mol}^{-1}, R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}, T_f = 273,15 \text{ K}$$

$$C_{P,eau}^{liquide} = 72 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ et } C_{P,eau}^{solide} = 37 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

L'abaissement cryométrique est utilisé pour calculer l'activité (a_{eau}) au voisinage de sa température de fusion. La valeur d'activité d'eau varie entre 0 et 1 (**figure 19**). La valeur de 0,90 convient à la plupart des bactéries pathogènes, la valeur de 0,70 correspond à la plage de croissance des moisissures d'altération et la valeur de 0,60 permet à tous les micro-organismes de se développer ; à une activité inférieure à 0,6, aucune forme de vie n'est possible. Par contre à une valeur inférieure à 0,1, l'oxydation des lipides augmente. Bien que la température, le pH, la disponibilité de l'oxygène et plusieurs autres facteurs puissent influencer la vitesse de croissance d'un organisme dans un produit, l'activité de l'eau est souvent le facteur le plus important [80]. D'une manière générale, la stabilité optimale des aliments en fonction de l'activité de l'eau (a_{eau}) est obtenue entre 0,2 et 0,3.

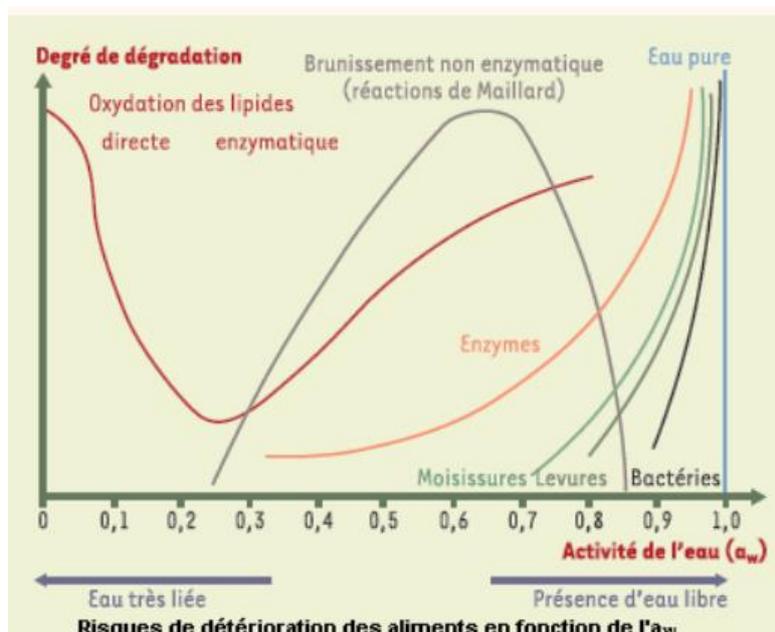


Figure 19 : Réactions d'altération des aliments en fonction de l' a_{eau} [81]

2. Diagramme d'état

Les systèmes alimentaires étant rarement en équilibre, les diagrammes de phase traditionnels sont d'une utilité limitée pour comprendre les comportements de phase des aliments. Les courbes du diagramme de phases déterminent les limites des domaines dans lesquels peuvent exister des phases, la composition et les proportions de ces différentes phases. Les diagrammes d'état sont des représentations graphiques des états physiques des constituants des produits donnés en fonction de la température, de la composition des produits à pression constante. Il est préférable d'utiliser les diagramme d'état, qui fournissent des informations à la fois des états d'équilibre et de non-équilibre, y compris l'équilibre métastable [82]. Le terme état se réfère à

la manifestation hors équilibre de ce qui, à l'équilibre, serait qualifié de phase. Son utilisation est encouragée afin de faire une distinction claire entre les observations à l'équilibre et les observations hors équilibre [83]. Ils représentent les relations entre les phases dans un système, ils peuvent également être utilisés pour étudier et prévoir les changements d'état au cours de la transformation et du stockage des aliments frais, congelés, à humidité intermédiaire ou à faible humidité [84].

2 . 1. Classification des diagrammes binaire solide/liquide

Les diagrammes binaires solide-liquide sont essentiels pour comprendre les propriétés de fusion, de solidification et de composition des systèmes binaires. Ils sont largement utilisés dans des domaines tels que la métallurgie, la chimie des matériaux, la science des polymères et bien d'autres encore. Dans tout diagramme d'équilibre, nous avons les températures de fusion T_A et T_B pour les compositions $x_A=0$ et $x_B=1$ respectivement des corps purs A et B où A désigne le solvant et B le soluté. Un diagramme composition-température, est une représentation classiquement utilisée pour les équilibres solide-liquide. Le classement des diagrammes d'équilibres se fait souvent en considérant les miscibilités des phases.

2. 1 . 1 . Miscibilité totale à l'état solide

On parle de miscibilité totale si les deux composés sont miscibles en toutes proportions dans les deux phases liquide et solide. Pour ce type de mélanges, on observe un fuseau simple pour les cas idéaux, et l'existence d'un point analogue à l'azéotrope pour les solutions réelles. Les diagrammes à miscibilité totale ont la particularité de présenter une allure en forme de fuseau formée par le liquidus et le solidus. Dans ce fuseau, le liquide et la solution solide sont en équilibre. Dans le domaine solide, la composition de la solution solide se lit directement sur l'axe des abscisses comme il est présenté sur la **figure 20**.

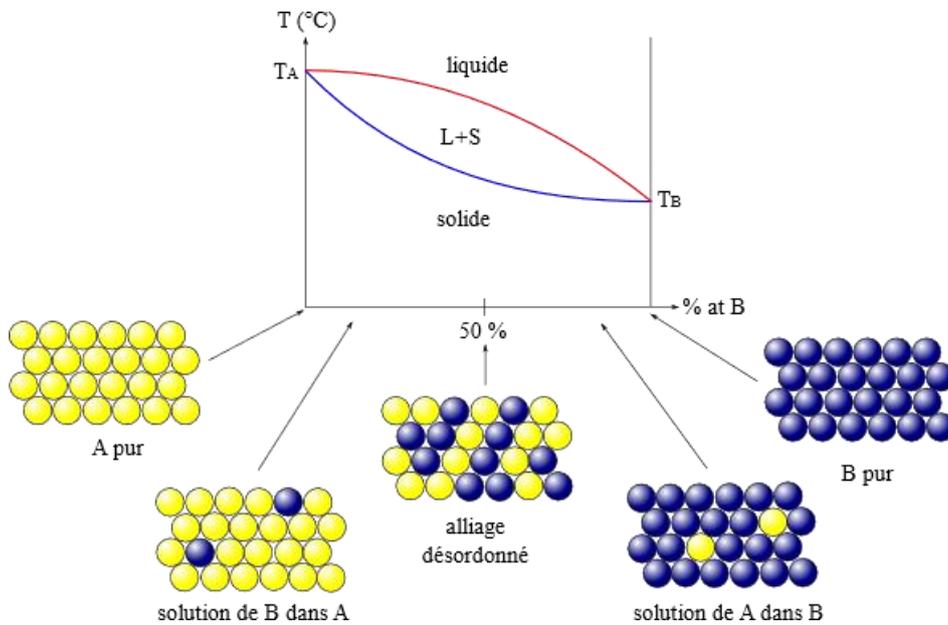


Figure 20 : Structure cristalline selon la composition dans le cas d'éléments à miscibilité totale dans un système binaire [85] [86]

2.1.2. Miscibilité partielle à l'état solide

On fait référence à la miscibilité partielle lorsqu'il existe dans une certaine gamme de composition une zone de démixtion pour la phase liquide ou une solution solide pour la phase solide. Une séparation de phases peut se produire, conduisant à des régions de miscibilité partielle comme l'indique la **figure 21**.

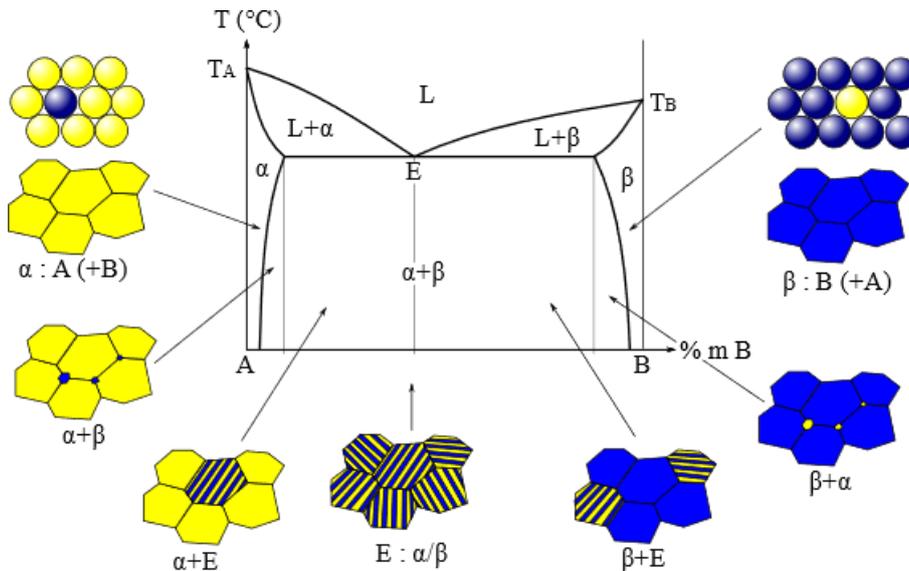


Figure 21 : Diagramme à miscibilité partielle [85]

2. 1 . 3 . Miscibilité nulle à l'état solide

La miscibilité peut être nulle dans la phase solide uniquement, c'est le cas le plus fréquent. Ce domaine se situe en dessous de la température eutectique, on a alors un mélange de deux solides qui coexistent. Deux formes d'immiscibilité, en phase solide et en phase liquide, peuvent être rencontrées dans un seul diagramme cas de composé défini

a. Eutectique

Le diagramme d'équilibre le plus simple est le diagramme à simple eutectique. Le point eutectique est un point particulier dans le diagramme où les phases liquide et solide coexistent à une composition spécifique et à une température minimale. Au point eutectique, la solution se solidifie simultanément en formant une unique phase solide. Plus de 50% des équilibres solide/liquide sont à simple eutectique. L'exemple du diagramme eutectique est présenté par la **figure 22**.

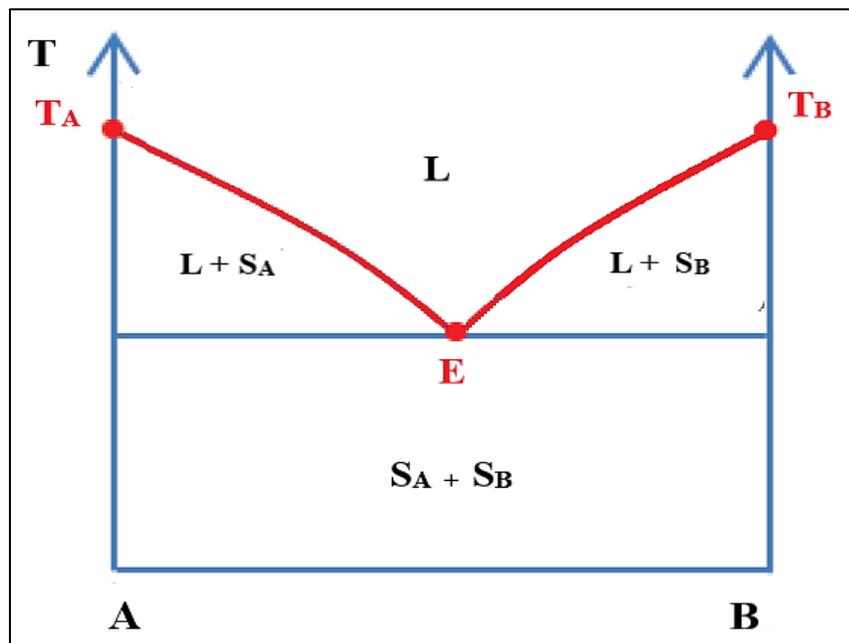


Figure 22 : Diagramme à miscibilité nulle « Eutectique »

b. Composé défini

Ce type de diagramme représente la relation entre deux composés A et B, formant un composé défini de la forme $A_x B_y$, de composition invariante dans son domaine d'existence. La composition du composé défini est toujours représentée par un trait vertical sur le diagramme. Les diagrammes avec composé défini permettent de visualiser les relations entre les composés

formant un composé défini spécifique, en indiquant les compositions invariantes et les équilibres entre différentes phases. Il existe deux types de diagramme avec composé défini :

Composé défini à fusion congruente

Le diagramme d'équilibre avec composé défini à fusion congruente présente au point à la verticale un composé défini de composition $A_x B_y$. Le composé défini à fusion congruente a la particularité en fondant de donner lieu à une phase liquide de même composition, une ligne verticale représente la composition de ce composé comme présenté sur la **figure 23**.

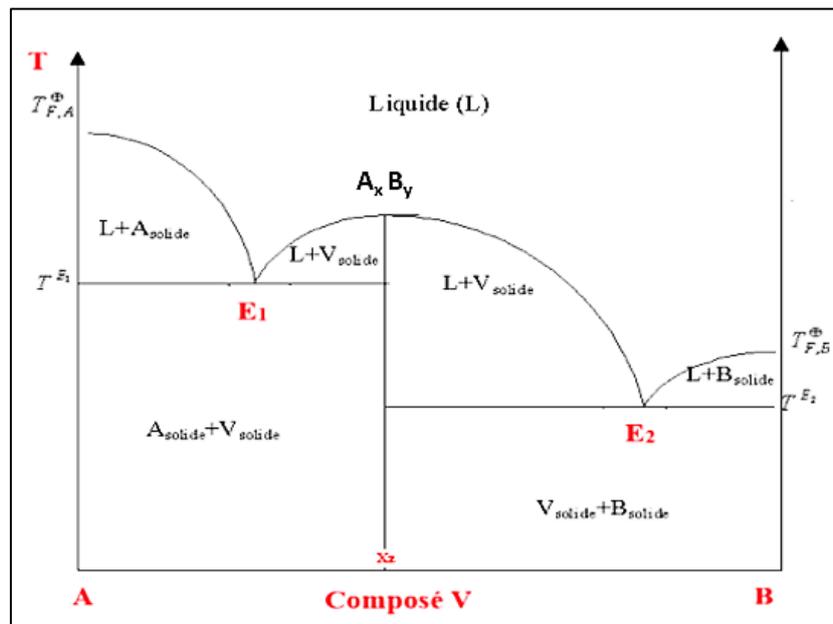


Figure 23 : Cas du diagramme d'un composé défini à fusion congruente

Composé défini à fusion non congruente

On parle de composé défini à fusion non congruente lorsqu'en fondant, le composé défini donne lieu à une autre phase solide plus stable ainsi qu'une phase liquide de composition différente : on parle, également, de point péritectique. Le point de fusion non congruente correspond à l'intersection entre la ligne verticale, symbolisant la composition du composé défini, et la ligne horizontale, représentant l'équilibre triphasique (**figure 24**).

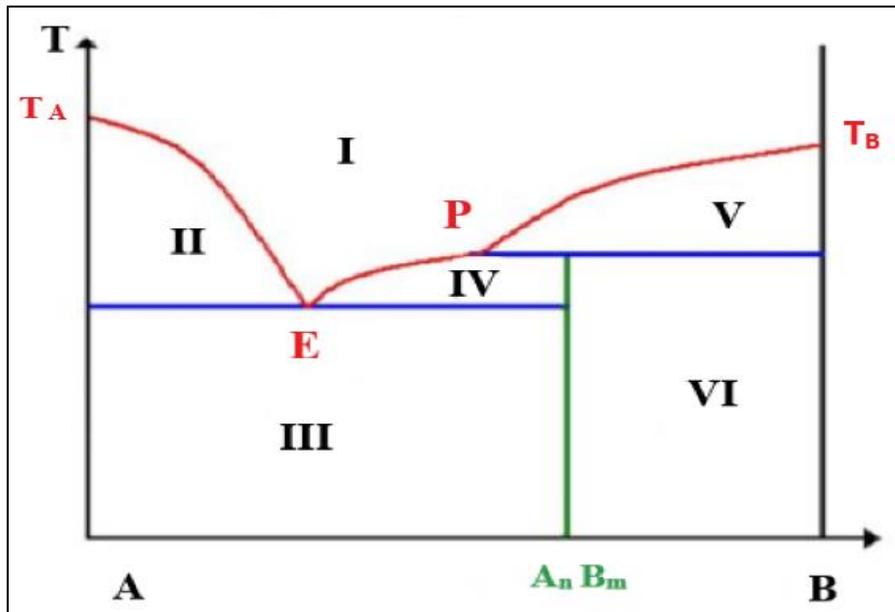


Figure 24 : Cas du diagramme d'un composé défini à fusion non congruente

2. 2. Méthodes d'élaboration des diagrammes d'équilibre

Les méthodes expérimentales sont utilisées pour la mesure directe des propriétés thermodynamiques du système à différentes compositions et températures. La construction des diagrammes d'état est possible en combinant les données expérimentales telles que la solubilité, les températures de cristallisation, de fusion et de transition vitreuse pour les différentes compositions du mélange. Ces derniers permettent de fournir des informations sur les phases présentes et les conditions optimales pour la séparation du produit souhaité. Il convient de noter que l'élaboration précise des diagrammes d'état nécessite souvent des recherches approfondies, des expériences spécifiques adaptées au système étudié. Les résultats obtenus peuvent varier en fonction des propriétés particulières des composants et des conditions expérimentales utilisées. Les méthodes couramment utilisées pour élaborer des diagrammes d'équilibre pour construire un diagramme d'équilibre sont les méthodes directes, indirectes, analytiques, synthétiques, statiques et dynamiques.

1. Méthodes directes : permettent la mesure directe de la donnée d'équilibre à savoir la solubilité, la température etc.
2. Méthodes indirectes : donnent accès à la mesure du produit de solubilité dont on en déduit la valeur de la solubilité.

3. Méthodes analytiques : nécessitent le dosage des espèces en équilibre dans les différentes phases afin de déterminer la donnée d'équilibre.
4. Méthodes synthétiques : on mesure directement la solubilité ou la température en partant d'une solution de composition connue (aucun dosage n'est alors nécessaire).
5. Méthodes dynamiques et statiques correspondent respectivement aux méthodes où la fonction d'équilibre (solubilité ou température) évolue en fonction du temps ou reste constante pendant la durée de la mesure.

2 . 3. Composants d'un diagramme d'état

Les diagrammes d'état présentent les relations température-concentration pour les états d'équilibre et de non-équilibre. Les principaux éléments du diagramme d'état sont la courbe de congélation et la courbe de transition vitreuse. Ils sont utilisés pour déterminer le point de concentration maximale de congélation [87] en fonction de la concentration en solide. Les conditions de concentration maximale de congélation correspondent à la température au début de la fusion de la glace (T'_m), et la température de transition vitreuse dans des conditions de formation maximale de glace (T'_g) [88][89]. La **figure 25** représente un exemple d'un diagramme d'état avec :

AB : courbe de congélation ; BDK : courbe de solubilité ; B : point eutectique (cristallisation des solutés ; EFG : ligne de transition vitreuse ; GF : transition vitreuse par refroidissement lent ou à l'équilibre, $T_{g s}$: température de transition vitreuse des solides, $T_{g w}$: transition vitreuse de l'eau, T'_m : point final de congélation pour la condition de congélation maximale, T'_g : transition vitreuse pour la condition de congélation maximale, X'_s : fraction massique des solides à la condition de congélation maximale, LD : ou ligne de température de décomposition. Ces paramètres présentent des outils précieux pour le contrôle de la qualité et de la stabilité des aliments frais, congelés et séchés et lors de la mise au point des processus technologiques.

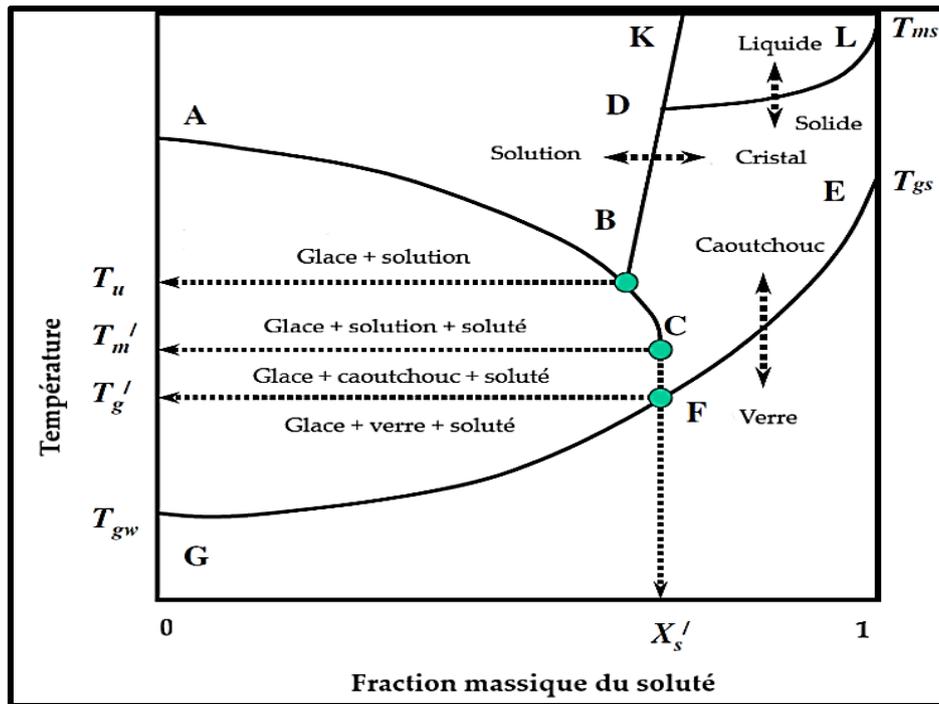


Figure 25 : Exemple de diagramme d'état d'une solution représentant les différentes répartitions [88]

Les diagrammes d'état ne peuvent expliquer que partiellement les changements physicochimiques dans les systèmes alimentaires. Les modifications des propriétés des aliments au cours de la transformation et du stockage dépendent également d'autres facteurs, notamment l'activité de l'eau, le pH, la présence ou l'absence d'oxygène, les conservateurs, les antioxydants et la présence ou l'absence de catalyseurs [89][90].

II. Matériel et méthodes

1. Matières premières

Des poudres commerciales de laits entiers de bonne qualité (Nom commercial Nestlé NIDO) d'humidité initiale de 3% de matière sèche (mesurée en utilisant l'appareil Karl Fisher), ont été achetées dans des supermarchés locaux (El Jadida, Maroc et Lyon, France). Elles ont été utilisées comme produit modèle dans cette étude. Pour tracer le diagramme d'état du mélange eau/poudre de lait, des solutions à différentes fractions en matières sèches ont été préparés, en diluant du lait concentré avec de l'eau distillée.

Tableau 7 : Principaux composants de la matière sèche du lait entier en poudre NIDO

Nutrition	Lait en poudre pour 100 g
Protéines	25,7 g
Glucides	36,5 g
Lipides	28,2 g
Sels	0,9 g

Le **tableau 7** présente les principales informations sur ce produit. Les fractions des solutions ont été calculées en utilisant l'équation suivante.

$$W_{s.eau} = \frac{m_s}{m_s + m_{eau}} \quad \text{Eq. 10}$$

Où $W_{s.eau}$ est la fraction massique de la solution, m_s est la masse de poudre de lait et m_{eau} est la masse de l'eau distillée. Afin d'établir la température d'équilibre solide-liquide d'un mélange, les méthodes couramment utilisées sont la cryoscopie et la DSC. L'AOAC (Association of Official Analytical Chemists) utilise généralement la cryoscopie pour quantifier l'adultération du lait avec de l'eau. La cryoscopie et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été utilisées pour déterminer les températures critiques du lait entier en fonction de la concentration massique. Selon la littérature [91], les points de congélation peuvent être dérivés d'un long plateau de température lorsque la cryoscopie est utilisée, ils peuvent également être déterminés à partir du pic de fusion sur la courbe endothermique en utilisant la DSC [88]. La description détaillée de ces méthodes est abordée par la suite.

2 . Méthodes

2 . 1. Cryoscopie

La cryoscopie est une méthode basée sur la diminution du point de congélation qui est l'une des propriétés thermo-physiques les plus importantes d'une solution aqueuse pour les processus de congélation. C'est l'une des méthodes les plus précises et les plus utilisées pour mesurer le point de congélation des aliments. La large application de cette méthode est due à sa simplicité de mise en œuvre et sa rapidité dans la mesure des données d'équilibre puisqu'elle ne nécessite pas de dosage ni d'attente de l'équilibre. La solution est refroidie jusqu'à solidification. La

température est mesurée à l'aide d'un capteur de température et le point de congélation initial ou d'équilibre est utilisé comme la température maximale après la nucléation de la glace [88].

Le montage expérimental (**figure 26**) utilisé pour déterminer l'équilibre solide/liquide des solutions de lait est de la marque PHYWE. Il se compose de deux récipients cylindriques en verre DURAN (1-3). L'un s'emboîte dans l'autre, les deux sont fixés par un bouchon à vis GL 45. Le récipient cylindrique intérieur en verre a une capacité de 60 mL avec un fond plat et une entrée latérale pour l'introduction du produit. Le verre de l'enveloppe extérieure est rempli de 35-40 mL d'éthanol pour assurer un transport de chaleur uniforme du récipient intérieur au mélange congelé. L'ensemble des deux tubes cylindriques est immergé dans un bécher en verre de 1000 mL rempli d'un mélange congelé approprié de glace pilée et de chlorure de sodium pour atteindre une température proche de -22°C . L'ensemble est placé sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique introduit dans le récipient intérieur. Les températures dans le récipient en verre cylindrique intérieur et dans le bain de refroidissement sont mesurées par deux sondes de température à immersion Pt100 (5) reliées au système d'acquisition de données (6).

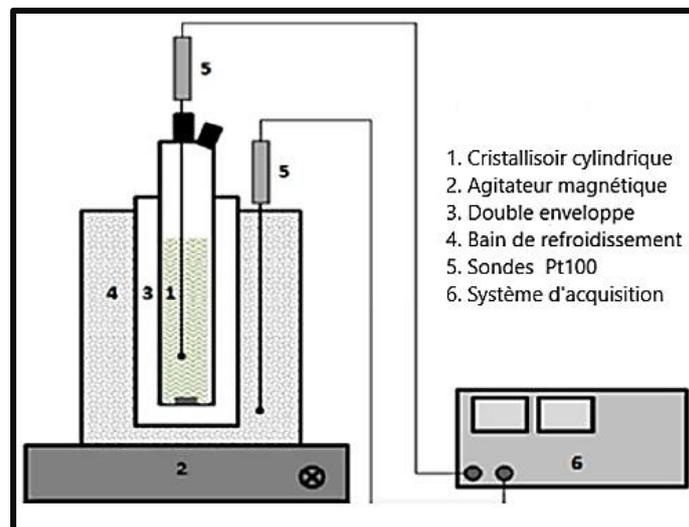


Figure 26 : Montage expérimental cryoscopie [51]

La méthode de cryoscopie (**figure 27**) a été utilisée pour obtenir la courbe de congélation du lait. L'étude expérimentale de l'équilibre solide-liquide a été réalisée pour des solutions de lait de concentrations massiques en soluté allant de 0 % à 50 %. Les solutions aqueuses ont été préparées en utilisant du lait en poudre NIDO. Le refroidissement a été effectué à une vitesse de refroidissement d'environ $1,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le refroidissement en dessous du point de congélation initial de l'échantillon sans formation de glace est défini comme une surfusion. L'eau pure peut

être sous-refroidie de plusieurs degrés avant que le phénomène de nucléation ne commence. Lorsque les embryons de cristaux dépassent le rayon critique pour la nucléation, la cristallisation débute, et la chaleur latente est libérée plus rapidement que la chaleur n'est évacuée du système. La température augmente alors instantanément jusqu'à la température de congélation initiale au point (T_c).



Figure 27 : Dispositif expérimental de cryoscopie utilisé.

2 . 2. Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique puissante. Elle mesure les différences d'échange thermique entre un échantillon à analyser et un échantillon de référence. Elle permet de repérer les transitions thermiques et les comportements des matériaux en fonction de la température, en mesurant les différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence lors d'un balayage de température contrôlé. Cette technique repose sur le fait que lors d'une transformation physique, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon afin de maintenir sa température identique à celle de la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Les courbes DSC obtenues donnent des informations précieuses sur les propriétés thermiques des matériaux, telles que les températures de cristallisation, de fusion et de transition, l'enthalpie de transition etc. La DSC est utilisée dans de nombreuses industries, notamment pour caractériser des produits pharmaceutiques, des polymères, des produits alimentaires....

L'appareillage de la calorimétrie différentielle à balayage utilisé dans le cadre de cette étude est un TA Instruments DSC Q200 avec un logiciel d'analyse universel (**figure 28**).



Figure 28 : Dispositif de DSC utilisé [92]

Les échantillons ont été pipetés dans des creusets DSC et pesés à l'aide d'une balance Mettler avec une précision de 0,01 mg. Les creusets en aluminium hermétiquement scellés ont été utilisés pour toutes les mesures, avec un creuset en aluminium vide comme référence comme il est illustré par la **figure 29**. Toutes les mesures ont été effectuées sous une atmosphère d'azote avec un débit de 50 mL min^{-1} utilisé pour purger la tête de l'échantillon lors des mesures afin d'éviter la condensation dans le four. Le choix du cycle de DSC sera décrit dans la partie **III - 1.2** car une étude des paramètres opératoires (vitesse de chauffe, masse échantillon, ...) a été effectuée sur l'influence de la température de fusion de l'eau et des solutions de lait en poudre.

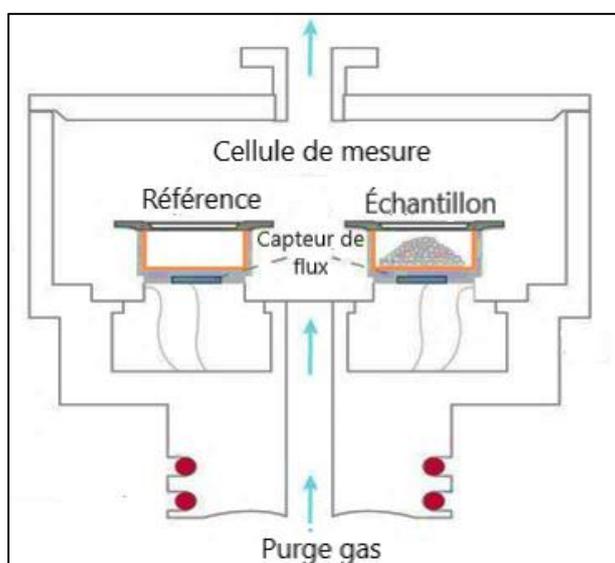


Figure 29 : Schéma d'une DSC à flux de chaleur [93]

L'application de la DSC à l'étude des mélanges organiques a permis de développer plusieurs méthodes pour la détermination de la température du liquidus (T_{liquidus}) à partir du thermogramme observé pendant la fusion de la phase solide [94]. Le point de congélation est généralement caractérisé à partir du pic endothermique pendant le processus de fusion [88].

Le point de congélation peut être considéré comme le pic de température ou le point d'apparition du pic endothermique [88], bien que le point de fusion des mélanges soit qualitativement différent de celui des substances pures. L'utilisation d'une faible vitesse de chauffage est importante pour garantir un état stable pendant le chauffage. Il est important de noter que le point de congélation de l'eau et d'autres liquides peut se situer à la même température que le point de fusion. Il ne sera pas plus élevé, mais il pourrait facilement être plus bas.

2.3. Cryo-microscopie

La cryo-microscopie est une sorte de mini lyophilisateur, qui permet de visualiser le comportement des échantillons à des températures très basses, généralement proches ou inférieures au point de congélation. Elle utilise un dispositif de refroidissement pour maintenir l'échantillon à des températures cryogéniques, souvent à l'aide d'azote liquide ou d'hélium liquide. Cette technique est couramment utilisée en biologie, en chimie et dans d'autres domaines scientifiques pour étudier les propriétés des échantillons à très basse température, ce qui peut fournir des informations précieuses sur leur structure et leur comportement durant l'étude. Le cryostat Linkam Scientific FDCS196 et le microscope optique LEICA (DM) ont été utilisés pour observer le comportement des solutions pendant les périodes de refroidissement et de réchauffement. Pour assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et la plaque à température contrôlée, une lame de microscope en quartz de 16 mm a été employée. Une goutte d'échantillon de 2-3 μl , comprenant des concentrations massiques de soluté de 10%, 12,4%, et 20% (poudre NIDO) et de lait entier UHT commercial (Lactel), a été préparés. Une deuxième lame a ensuite été délicatement pressée au-dessus pour créer un joint hermétique, empêchant ainsi l'évaporation de l'eau de l'échantillon. L'échantillon est ensuite transféré dans la chambre du microscope et refroidi à une vitesse contrôlée. Une fois l'échantillon congelé à la température requise, un vide est créé dans la chambre de microscopie et une rampe de chauffage est imposée à l'échantillon afin de détecter l'effondrement de la structure mécanique de la région de la matière sèche de l'échantillon. Cette rampe de chauffage doit être aussi lente que possible afin de détecter avec précision la température à laquelle l'effondrement se déclenche. Les images ont été enregistrées à l'aide d'une caméra CCD Sony de 1600 x 1200 pixels (**figure 30**).

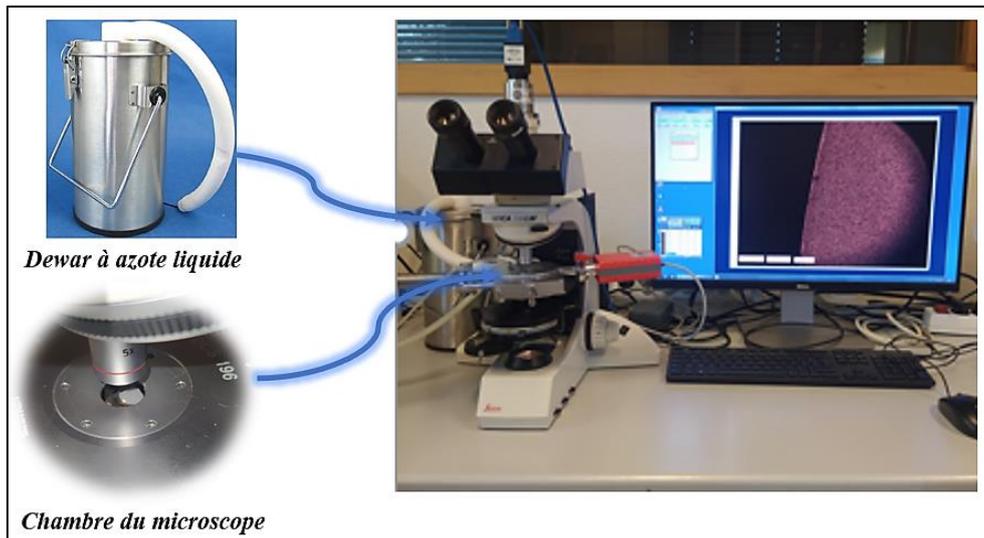


Figure 30 : Cryo-microscope Linkam

III. Résultats et discussion

Le diagramme d'état du lait entier a été étudié afin d'identifier les transitions de phase qui peuvent se produire à une température et une concentration massique données. Afin d'établir la température d'équilibre solide-liquide d'un mélange, les méthodes couramment utilisées sont la cryoscopie et la DSC.

1. Détermination du point de congélation T_f

1. 1. Cryoscopie « courbe de refroidissement »

Afin de déterminer les températures de congélation par cryoscopie, chaque solution a été refroidie jusqu'à la solidification, la température est observée à l'aide d'un indicateur de température et le point de congélation T_f ou d'équilibre est dérivé comme la température maximale après la nucléation de la glace [12] comme il est indiqué dans la **figure 31**. Les températures de congélation varient de 273,2 à 268,3 K lorsque la concentration massique en soluté varie de 0 à 50 %.

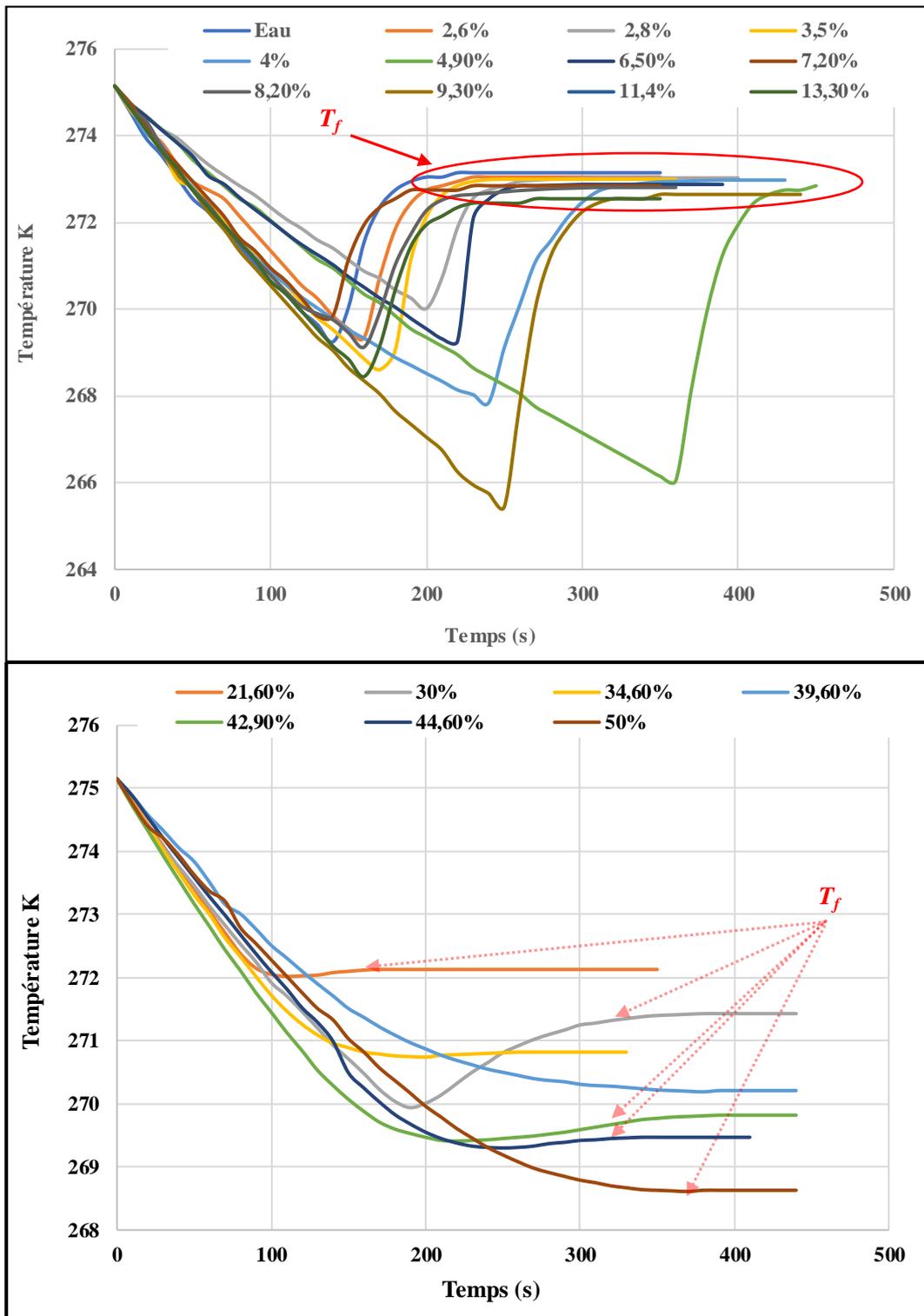


Figure 31 : Température de congélation des solutions de lait entier de 0 à 50% en masse de matière sèche, déterminée à partir du plateau de température après surfusion.

La **figure 31** montre l'apparition du phénomène de la surfusion pour les solutions lactières de concentrations inférieures à 30 % en extrait sec. La surfusion est un refroidissement transitoire en dessous de la température de l'équilibre de solidification qui apparaît avant toute

crystallisation. Elle est due au retard de la vitesse de démarrage de formation des cristaux par rapport à la vitesse de refroidissement. Le liquide surfondu (ou sous-refroidi) est un état thermodynamique instable. La chaleur latente libérée brusquement se traduit par une augmentation brusque de la température et un retour à l'état d'équilibre. Pour les solutions laitières de concentrations supérieures à 30% en matière sèche, la surfusion disparaît en présence de noyaux de nucléation qui enclenchent une cristallisation très rapide. La disparition du phénomène de surfusion pour ces solutions pourrait s'expliquer par l'effet de l'augmentation de la viscosité.

Les résultats des températures de cristallisation des solutions laitières (lait entier), de concentration massique en soluté allant de 9 à 40% , obtenues grâce à la méthode cryoscopie, disponibles dans la littérature (Chen et al 1996) [91], permettent la comparaison de nos résultats, et mettent en évidence l'avantage de cette procédure de mesure dans les concentrations élevées. La **figure 32** représente l'effet de la concentration massique de soluté sur la température de cristallisation de l'eau. La concentration massique de soluté induit un abaissement cryoscopique et donc une diminution de la température de congélation.

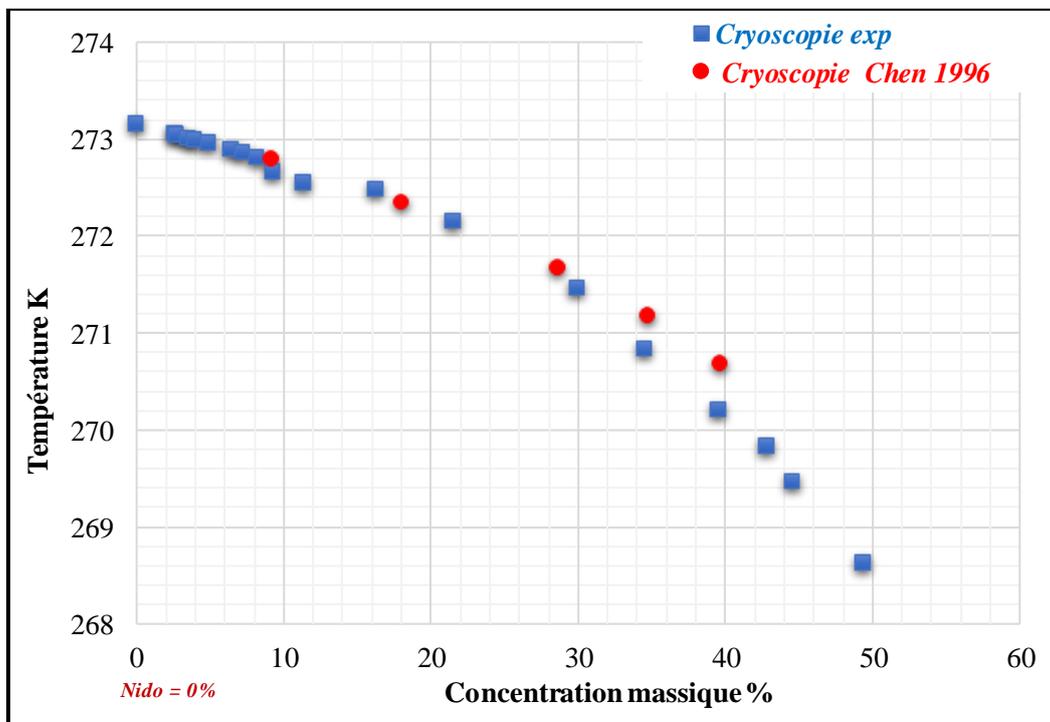


Figure 32 : Courbe de cristallisation T_c obtenues par Cryoscopie comparée aux résultats de la littérature [91]

Bien que la cryoscopie se soit révélée efficace, elle nécessite une observation manuelle et ne fournit souvent pas d'informations sur d'autres propriétés thermodynamiques intéressantes. La quantité de soluté doit être négligeable par rapport à la quantité de solvant dans une solution liquide [13]. En outre, de graves complications peuvent survenir lors de l'utilisation de cryo-dispositifs à basse température.

1. 2. Calorimétrie différentielle à balayage DSC

Comparés aux résultats obtenus par cryoscopie, nous avons trouvé qu'il y'a une différence d'au moins un degré en température. Pour approfondir cette observation, nous avons étudié les paramètres qui peuvent influencer les mesures de température comme la vitesse de chauffe, la pureté de l'eau, la masse de l'échantillon ou les traitements thermiques.

Le cycle de référence suivi est :

- Équilibre à 20°C,
- Diminution de la température à -40°C à une vitesse donnée avec une isotherme de 3 min à la fin du cycle
- Augmentation de la température de -40°C à 40°C à une vitesse donnée avec une isotherme de 3 min à la fin du cycle

1. 2 . 1 Effet de la pureté de l'eau

L'effet du degré de pureté de l'eau sur les températures de fusion pour une vitesse de 10°C/min est représenté par la **figure 33**. Les eaux utilisées sont l'eau distillée, l'eau ultra pure et l'eau d'analyse, se distinguent par leur degré de pureté. La masse préparée est comprise entre 20 et 25 mg. Les résultats montrent clairement qu'il n'y a pas une grande différence entre les trois cas. Ces résultats nous ont permis de conclure qu'on peut utiliser n'importe quelle eau pour la préparation de nos échantillons. Nous avons opté pour l'utilisation de l'eau distillée.

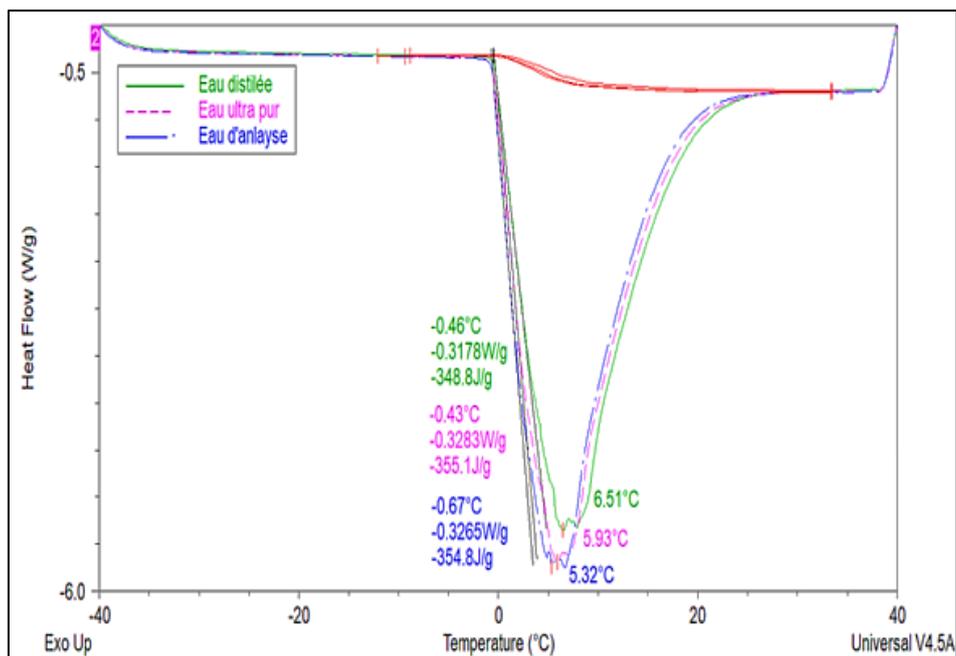


Figure 33 : Effet de la pureté d'eau sur T_f à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

1. 2 . 2 Effet de vitesse de chauffe

Dans un premier temps, l'effet de la vitesse de chauffe sur la température de fusion de l'eau distillée a été étudié en utilisant des rampes de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, $1^\circ\text{C}/\text{min}$, $3^\circ\text{C}/\text{min}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats obtenus et présentés dans la **figure 34** montrent que le comportement thermique des différentes solutions dépend étroitement de la vitesse de chauffe ce qui accentue la différence entre le point de fusion mesuré et la température de fusion réelle. Plus la vitesse de chauffe augmente, plus la température de fusion observée est élevée. En effet, la température du point de fusion n'est pas mesurée directement dans la substance, mais à l'extérieur du capillaire au niveau du bloc chauffant. La température de l'échantillon est donc inférieure à la température du four. Le même effet a été observé sur la température de fusion d'une solution laitière à 12% de lait en poudre. Les rampes utilisées sont respectivement $1^\circ\text{C}/\text{min}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les courbes DSC présentés sur la **figure 35** confirment les résultats obtenus dans le cas de l'eau. Ces résultats sont cohérents et logiques. En effet la mesure réalisée par DSC est une mesure cinétique, dépendant de la vitesse de chauffe appliquée, tandis que la température de fusion correspond à un équilibre thermodynamique. Pour obtenir une efficacité maximale tout en garantissant que tous nos échantillons soient analysés dans des délais acceptables, nous avons choisi d'utiliser une rampe de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

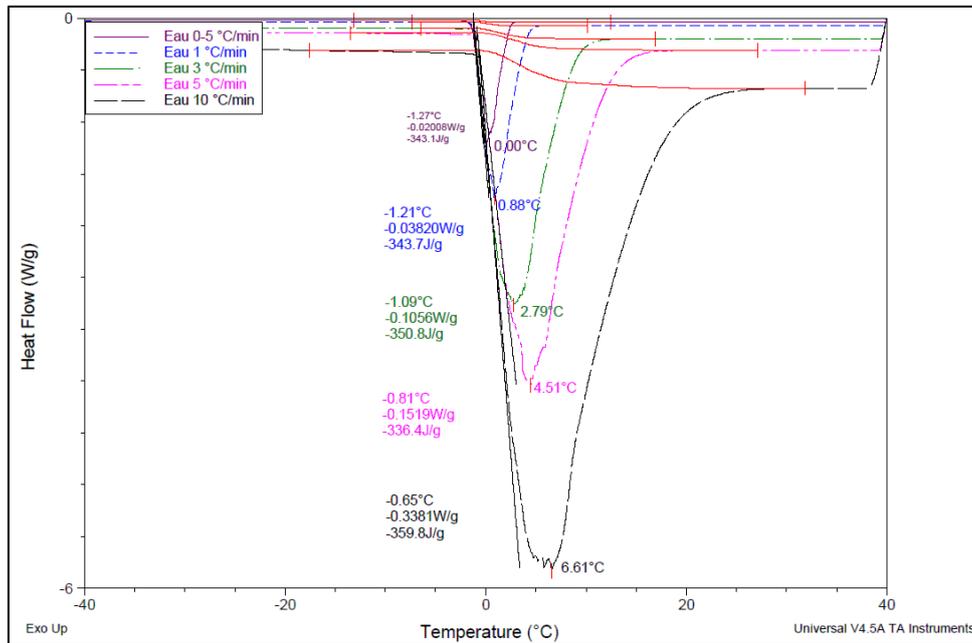


Figure 34 : Effet de la vitesse de chauffe sur T_f de l'eau

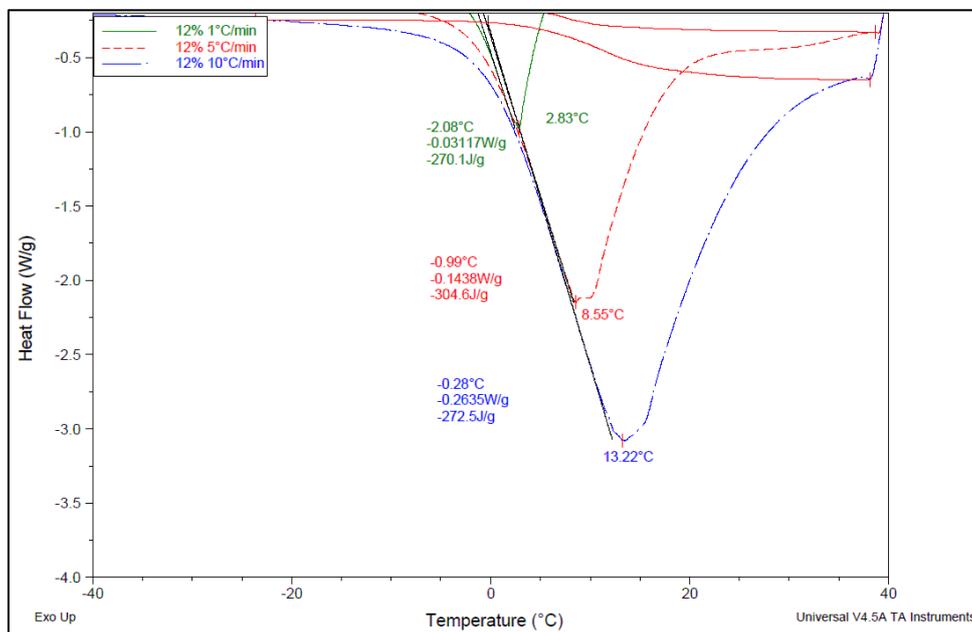


Figure 35 : Effet de la vitesse de chauffe sur T_f de la solution lactière à 12%

1. 2. 3 Effet de la masse d'échantillon

Le troisième effet étudié est l'effet de la masse de l'échantillon présent dans le creuset (**figure 36**). Les masses choisies pour cette étude sont respectivement 5, 10 et 20 mg pour une vitesse de chauffe de 10°C/ min. Les résultats montrent que plus la masse est petite, plus la température

de fusion est élevée. Par la suite, nous avons donc choisi de travailler avec des masses d'échantillon d'environ 20 mg. Ceci est conforme aux travaux reportés dans la littérature [95].

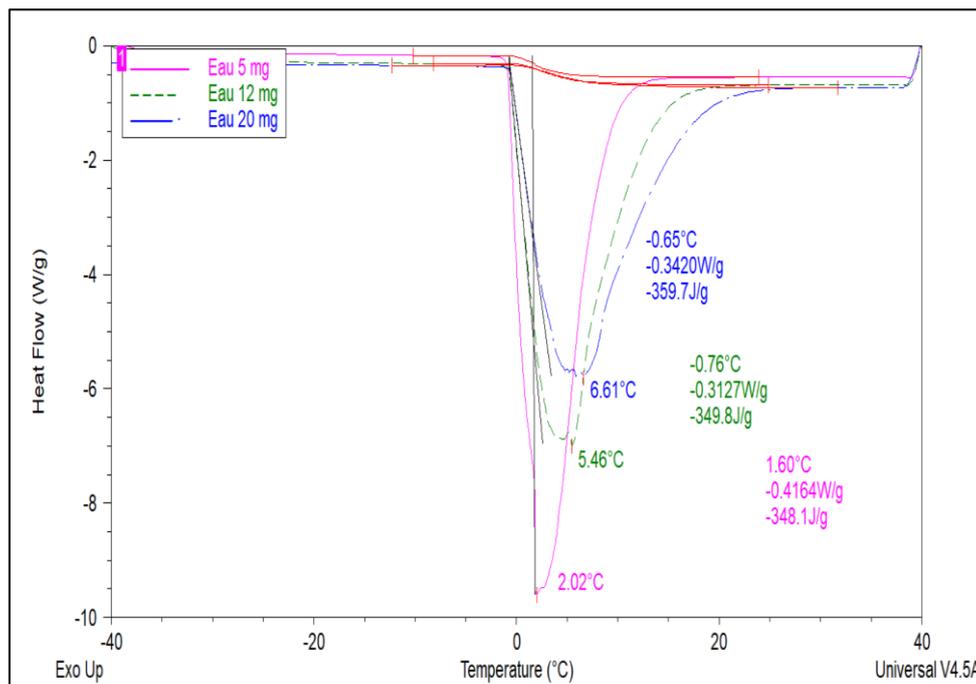


Figure 36 : Effet de la masse d'échantillon sur T_f de l'eau (rampe de chauffe 10°C/min).

1.2.4 Effet du nombre de cycles

Le dernier effet étudié est l'effet du nombre de cycle de chauffe sur la température de fusion des échantillons. Pour cela, nous avons préparé des échantillons d'eau et de solutions de 7% et 12% de lait en poudre avec une masse d'environ 20 mg. Les résultats obtenus, sont présentés sur la **figure 37** montrent clairement que l'effet du nombre de cycles sur les températures de nos échantillons n'est pas visible (courbes superposées). On peut conclure que le nombre de cycles n'influence pas la répétabilité de nos résultats de température de fusion dans ces conditions.

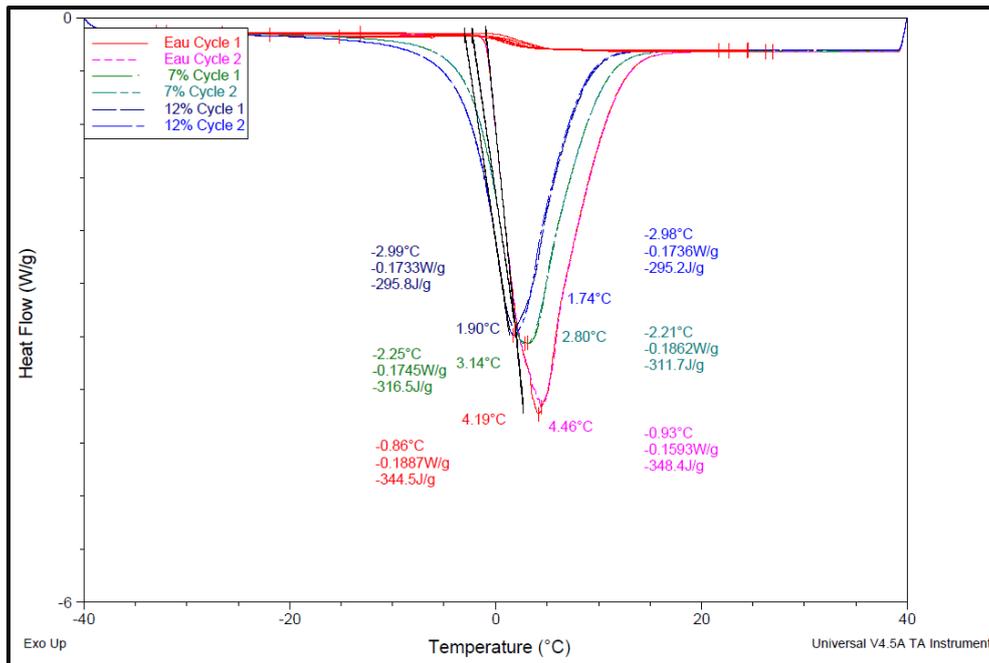


Figure 37 : Effet du nombre de cycle sur la température de fusion de l'eau et des solutions à 7% et 12%

D'après cette étude préliminaire sur les paramètres opératoires de DSC, on peut conclure que :

- ✓ Plus la vitesse de chauffe est élevée, plus la température de fusion est faible.
- ✓ La pureté d'eau n'a pas d'effet significatif sur la T_f d'échantillon.
- ✓ La masse optimale d'échantillon est de l'ordre de 20 mg.
- ✓ Le nombre de cycles thermiques subit par l'échantillon n'a pas d'effet significatif sur la valeur de T_f .

Ces informations sont utiles pour la préparation des échantillons et pour obtenir des résultats cohérents. Le paramètre le plus important est la vitesse de chauffe, qui doit être faible afin d'assurer un état proche de l'équilibre pendant le chauffage. Lorsque la vitesse de chauffage diminue et s'approche de zéro, le gradient de température à l'intérieur de l'échantillon diminue [16]. Une rampe de 1°C/min a ainsi été sélectionnée.

Ainsi, pour la détermination du diagramme d'état, nous avons choisi de travailler dans les conditions optimales suivantes :

- Des solutions laitières de masses comprises entre 20 et 25 mg de 0 % à 75 % en masse de matière sèche de lait en poudre,

- Équilibrée à 20°C,
- Diminution à -40°C à une vitesse de 1 °C min⁻¹
- Augmentation de la température de -40°C à 40°C à une vitesse de 1 °C min⁻¹,
- Deux cycles ont été effectués pour chaque échantillon, seul la rampe de chauffage du 2^{ème} cycle a été exploitée pour la détermination de T_f .

La **figure 38** présente un exemple de thermo-gramme DSC d'un échantillon de lait entier contenant 20% de matière sèche. D'après la littérature et notre étude préliminaire, il est plus raisonnable de considérer le maximum du pic endothermique comme le point de congélation pour développer le diagramme d'état à l'aide de la DSC dans le cas des produits alimentaires [88][96][97][84]. Les résultats du point de congélation sont présentés par la **figure 39**. Comme attendu, l'augmentation de la quantité de la matière sèche a pour effet de diminuer la température de fusion de la solution.

En intégrant le pic de fusion de chaque thermo-gramme, il est possible de déterminer l'enthalpie de changement d'état liquide/solide (enthalpie de fusion) de chaque solution. La **figure 40** représente l'évolution de l'enthalpie massique de changement d'état en fonction du pourcentage de matière sèche. Sur la plage 0-50% en extrait sec, on note que l'enthalpie de changement d'état est inversement proportionnelle à la quantité de matière sèche (donc proportionnelle à la quantité d'eau). Au-delà, de 50%, la linéarité n'est plus respectée pouvant traduire d'autres phénomènes tels que : (i) des problèmes dans la préparation des échantillons car à ces concentrations, la poudre de lait est difficile à dissoudre, (ii) une augmentation significative de l'eau liée due à des fortes viscosités de la solution.

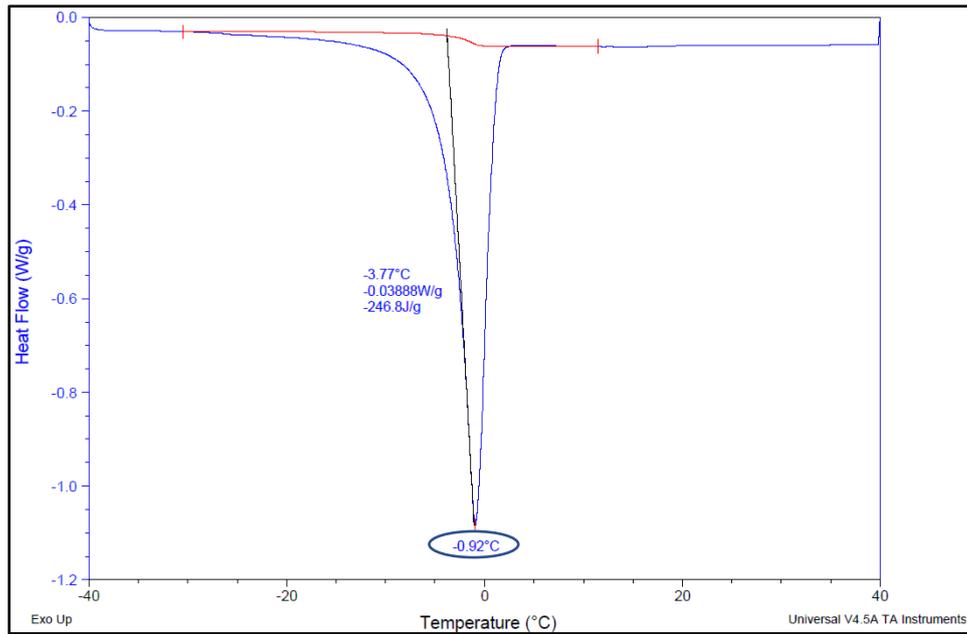


Figure 38 : Thermogramme DSC de l'échantillon de lait entier contenant 20% en masse de matière sèche

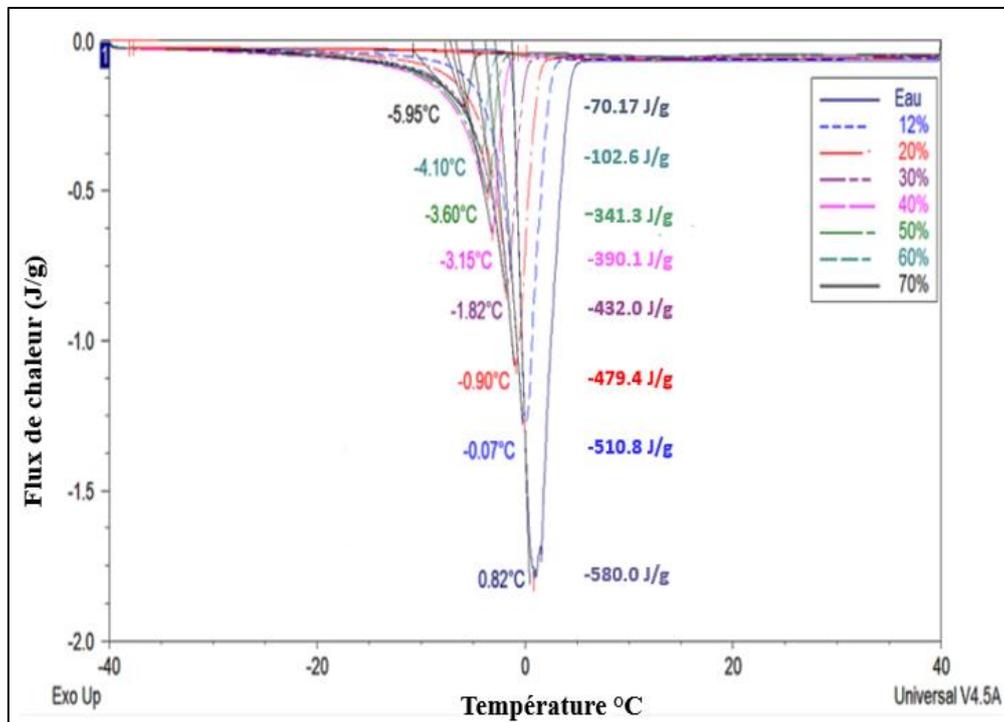


Figure 39 : Thermogramme DSC des solutions de lait entier contenant de 0 à 70 % massique en matière sèche

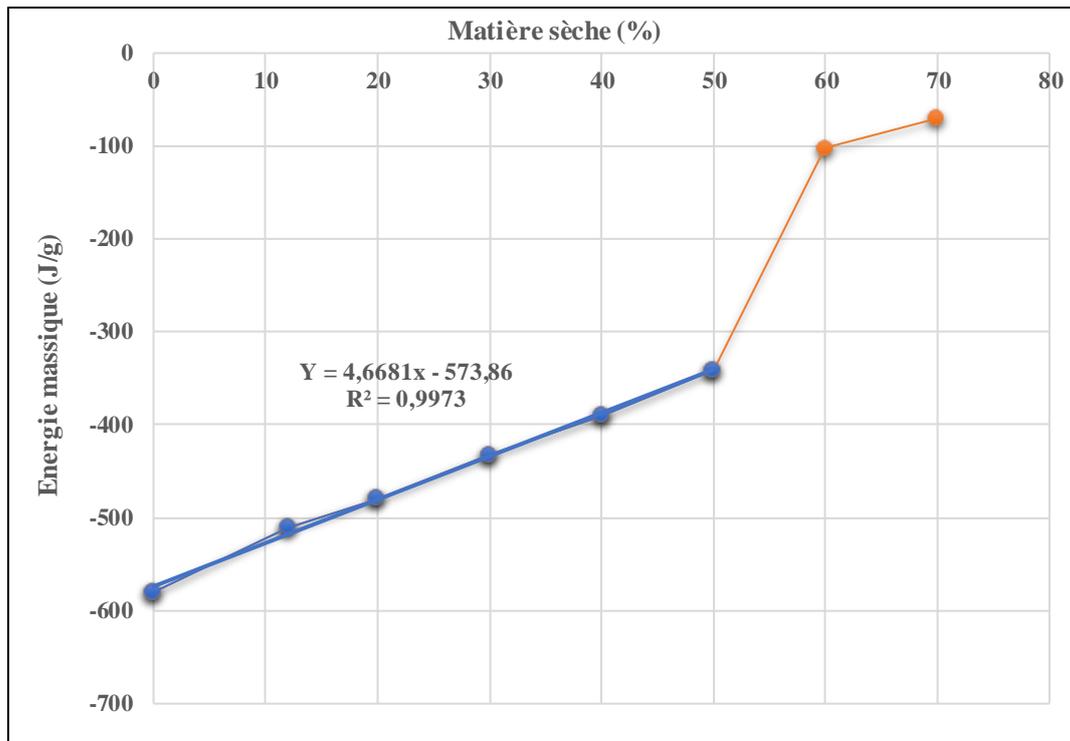


Figure 40 : Evolution de l'enthalpie massique de changement d'état en fonction du pourcentage de matière sèche.

Les résultats de Chen et al [91] ont été utilisés pour comparer les températures de liquidus mesurées par la cryoscopie et par la méthode DSC, comme le montre la **figure 41**. Les deux méthodes ont montré une bonne cohérence. L'augmentation de la quantité de lait en poudre entraîne une diminution du point de congélation. Cependant, les températures d'équilibre données par la méthode cryoscopique ont tendance à être plus basses à certains points que les températures obtenues par DSC. En effet, le point de congélation d'une substance dépend largement de la surfusion, alors que la surfusion n'a aucun effet sur le point de fusion d'une substance. La courbe de refroidissement perd sa sensibilité à une teneur élevée en matière sèche, en raison de la faible quantité d'eau congelable présente dans l'échantillon. De cela on peut conclure que la fiabilité des résultats de la cryoscopie réside dans l'étude de solutions à faible concentration massique de soluté [91], la courbe de refroidissement perd sa sensibilité à une teneur élevée en matière sèche, en raison de la faible quantité d'eau congelable présente dans l'échantillon. Nous constatons que l'utilisation de la DSC pour la construction de diagrammes d'état d'équilibre est de plus en plus courante. Les avantages de la DSC résident dans sa rapidité de mesure et sa facilité d'utilisation. Elle a été largement utilisée dans l'étude de la dénaturation des protéines, de la stabilité des hydrates de carbone et de la détermination des transitions de

premier et de second ordre dans les lipides [98] [99] [100]. Sur la base de tous ces éléments, les résultats de la DSC semblent être plus précis que ceux de la cryoscopie dans notre cas.

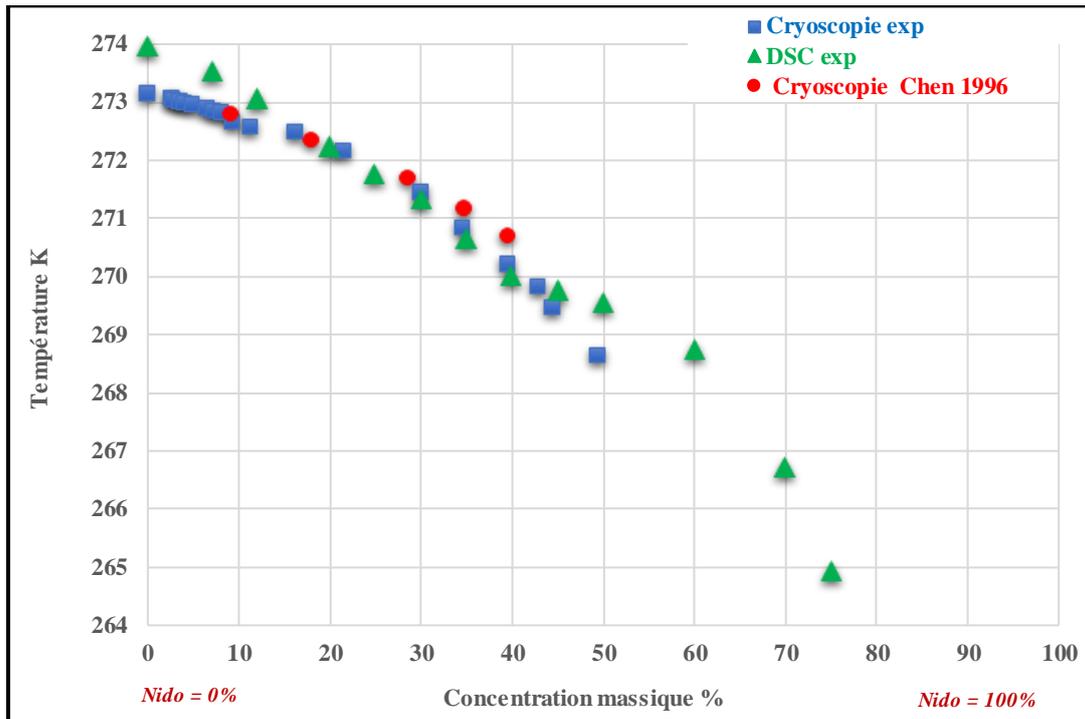


Figure 41: Diagramme d'état solide-liquide du lait entier en poudre (NIDO) à partir des résultats de la DSC (triangle vert), des données de la cryoscopie (carré bleu) et des résultats de Chen et al (cercle rouge) [12]

2. Activité de l'eau (a_{eau})

Les données de température de fusion obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été utilisées pour calculer les activités de l'eau correspondantes. Les résultats obtenus à l'aide de l'équation (partie I-1 Equilibres thermodynamiques solide/liquide) sont présentés à la **figure 42**, ainsi que les températures de fusion correspondantes en fonction de la concentration massique de lait en poudre NIDO. Les résultats indiquent que l'activité de l'eau diminue au fur et à mesure que la concentration massique des solutions augmente, ce qui montre une dépendance entre l'activité de l'eau et la concentration massique des solutions utilisées.

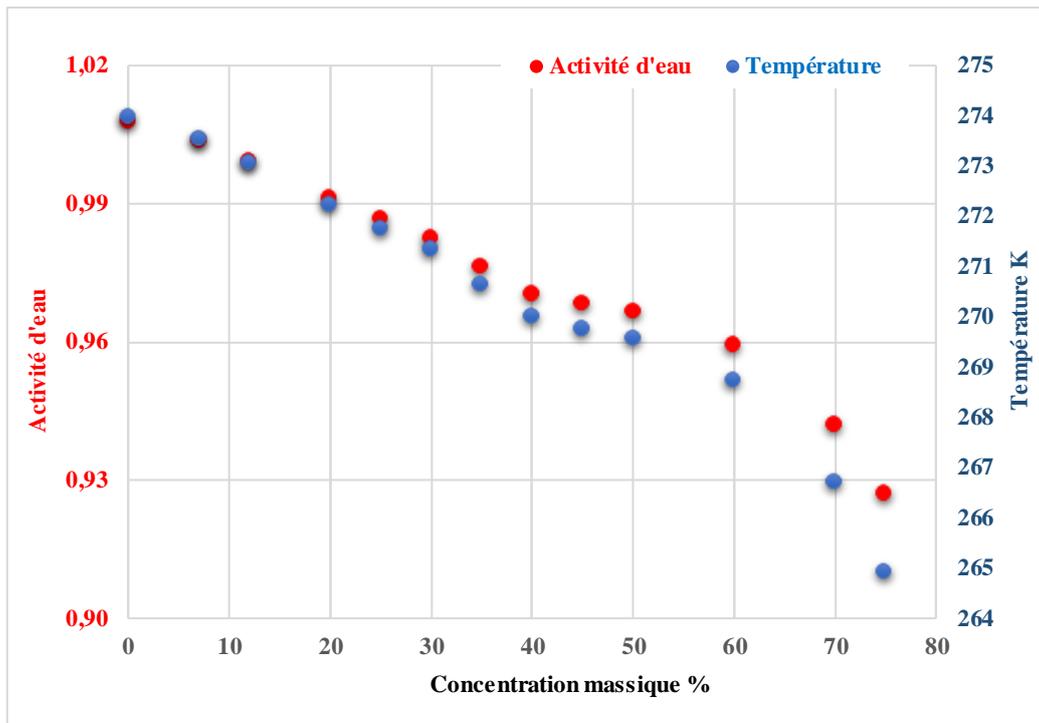


Figure 42 : Evolution de l'activité de l'eau en fonction de la concentration massique en soluté

3. Transition vitreuse

La transition vitreuse est un paramètre important pour les opérations de séchage, notamment en lyophilisation. Elle peut être mesurée par DSC si les valeurs ne sont pas trop faibles et elle peut être prédite par des relations empiriques, couramment utilisées dans la littérature.

Par DSC, l'étude de l'effet des vitesses de chauffe sur la transition vitreuse T_g a été réalisée en utilisant la poudre de lait entier commerciale Nido. La **figure 43** montre les résultats graphiques de T_g à différentes vitesses de chauffe (1 ; 5 ; 10 et 20 °C/min). La vitesse de chauffe s'est avérée avoir un effet sur la valeur de T_g , avec une diminution significative de la température de transition vitreuse de 65°C à 54°C lorsque la vitesse de balayage a été réduite de 20 à 1°C/min. L'utilisation d'une faible vitesse de chauffe est importante pour assurer un état stable pendant le chauffage. Par conséquent, la vitesse de chauffe la plus faible a été adoptée pour les mesures de T_g .

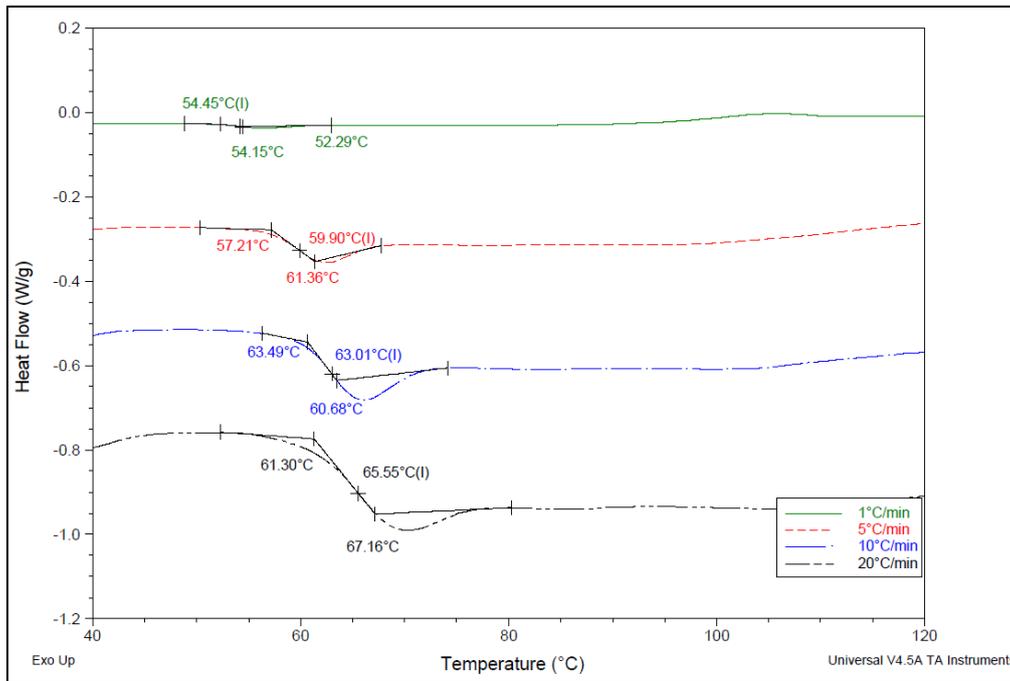


Figure 43 : Thermogrammes DSC du lait entier en poudre (3% de teneur en eau) à différentes vitesses de chauffage (1, 5, 10 et 20°C/min)

La transition vitreuse a été difficile à détecter pour les solutions de teneur entre 4 et 8,5 % en eau, comme indiqué dans la littérature [101]. En outre, il n'a pas été possible de déterminer la T_g à partir des courbes DSC des solutions laitières ayant une teneur en eau comprise entre 23,9 et 44,4 %, car l'effet endothermique dû à la fusion des matières grasses se trouve dans la même plage de température que la T_g [102]. Le **tableau 8** montre les résultats des T_g pour des concentrations massiques de soluté (93,3 et 97 %) pour les poudres de lait entier à une vitesse de chauffage de 1 °C/min.

Tableau 8 : Résultats d'analyse du lait entier en poudre

Concentration massique %	Transition vitreuse K
93,3	304,53
97	327,59

Les transitions vitreuses sont indiquées en tant que températures moyennes : la valeur moyenne de la température de transition vitreuse a été obtenue en faisant la moyenne des valeurs initiales et finales [103]. La température de transition vitreuse augmente avec la teneur en matières solides. Avec ces résultats on ne peut pas tracer une courbe de transition. La transition vitreuse

des mélanges peut être prédite à l'aide de diverses équations empiriques. La fiabilité de la T_g dépend de la précision de la détermination des solides totaux dans le lait. Dans ce travail, les équations de Gordon-Taylor et de Fox ont été établies pour prédire la courbe T_g du lait entier amorphe. Nous avons considéré que tous les composants solides contribuant à la transition vitreuse observée étaient miscibles et formaient une seule phase. L'équation de Gordon-Taylor semble être la plus couramment appliquée aux aliments amorphes pour décrire la plasticité des solides par l'eau [101][104].

$$T_{g,m} = \frac{W_1 T_{g,1} + K(1 - W_1) T_{g,2}}{W_1 + K(1 - W_1)} \quad \text{Eq. 11}$$

Où W_1 et W_2 sont les fractions massiques du soluté et de l'eau, respectivement. Le modèle nécessite la connaissance de trois constantes : le coefficient K , qui représente la non-linéarité de l'effet plastifiant de l'eau. $T_{g,1}$ est la T_g du soluté anhydre et $T_{g,2}$ est la T_g de l'eau. Cependant, il est difficile de déshydrater totalement des poudres alimentaires amorphes par chauffage sans changements chimiques significatifs, recristallisation ou changements structuraux. C'est pourquoi nous avons utilisé des résultats de la littérature comme paramètres de définition pour nos ensembles de données : $T_{g,1} = 373,75$ K, $K = 8,57$ [101] $T_{g,1}$ est proche de la T_g du lactose pur [102][105][106], et $T_{g,2} = 138$ K (température de transition vitreuse de l'eau pure) [88][107]. La courbe T_g avec l'équation de Gordon-Taylor pour le lait entier est présentée sur la **figure 44** (courbe orange). Une courbe de transition vitreuse prédite est également obtenue en utilisant l'équation de Fox pour une estimation approximative de la T_g d'un système binaire [108].

$$\frac{1}{T_{g,m}} = \frac{W_1}{T_{g,1}} + \frac{W_2}{T_{g,2}} \quad \text{Eq. 12}$$

Les définitions de W_1 , W_2 , $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$ sont les mêmes que celles données précédemment pour l'équation Gordon-Taylor. Il est difficile de mesurer la T_g du lait anhydre. Dans cette section, nous avons prédit la $T_{g,1}$ en utilisant la $T_{g,m}$ de 97 % de matière sèche de la poudre commerciale. La courbe T_g de l'équation de Fox est présentée à la **figure 44** (courbe bleue). Le modèle le plus précis pour construire la courbe de transition vitreuse pour notre diagramme d'état semble être celui obtenu par l'équation de Gordon-Taylor.

T'_g est définie comme l'intersection de la courbe de congélation avec la ligne vitreuse. La T'_g correspond à la transition vitreuse de la matrice (mélange de matière sèche et d'eau non congelée) dans l'échantillon congelé. Il s'agit d'un paramètre important du processus lors de la lyophilisation. La T'_g est approximativement lue entre 225 et à 250 K, ce qui correspond à une

solution maximale concentrée par la congélation lue entre 83 et environ 88 % du NIDO en utilisant la courbe de Gordon-Taylor, **figure.44**, un résultat proche de ce qui a déjà été trouvé par [102]. Les T'_g du lactose dans les aliments sont respectivement de 232 et 245 K pour 0,813 et 0,592g de matière sèche/g d'aliment [109][84]. T_g peut être défini comme la température à laquelle un système amorphe passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Elle a été utilisée comme indicateur de la stabilité des aliments et pour prédire leur comportement, alors que pour une solution concentrée au maximum de congélation, la notation est T'_g [110]. Comme le suggère la littérature, la température de transition vitreuse T'_g peut être utilisée comme première approximation de la température d'effondrement.

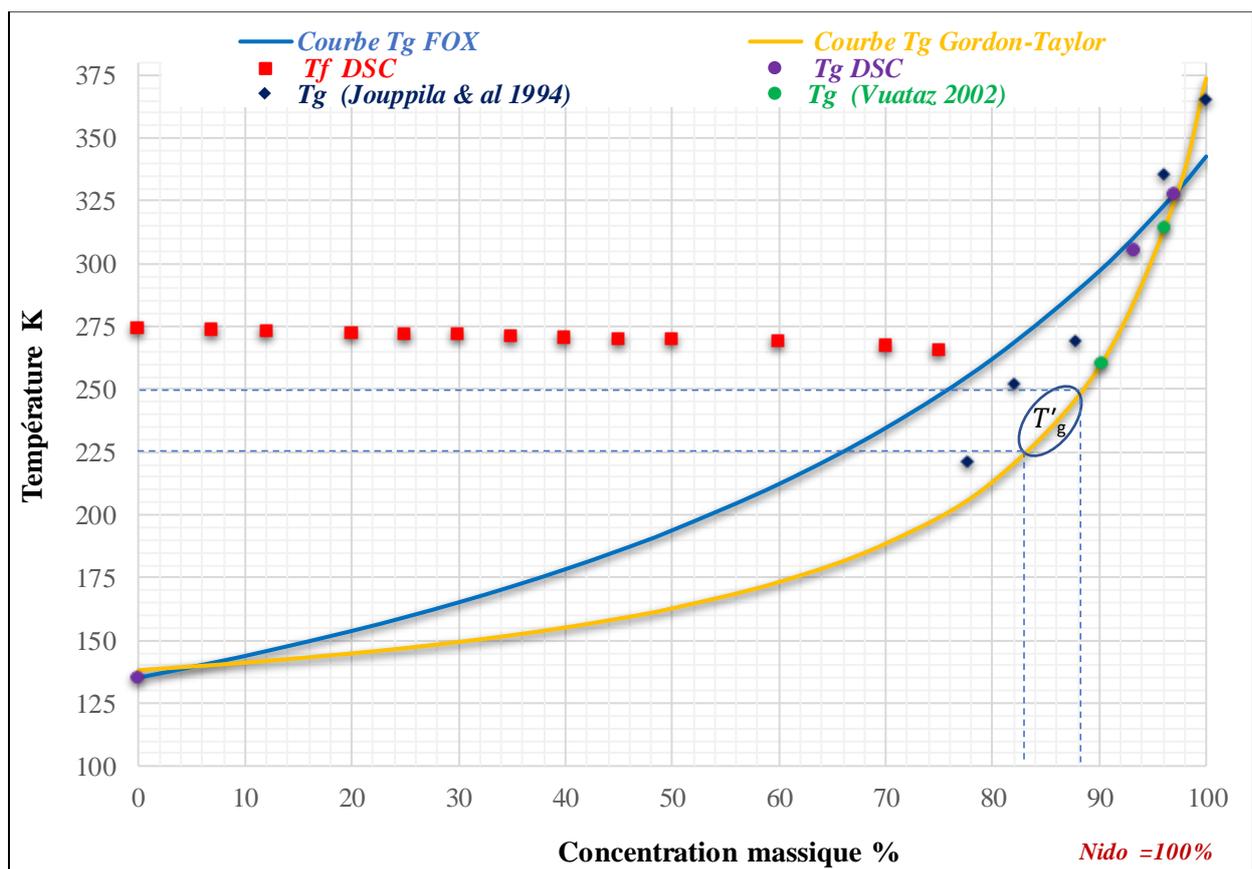


Figure 44 : Diagramme d'état du lait entier en poudre (NIDO) ; Températures de congélation mesurées par DSC (carré rouge) ; Températures de transition vitreuse mesurées par DSC (cercle violet) ; Températures de transition vitreuse tirées de la bibliographie [101](cercle vert)[102] (losange bleu) ; Températures de transition vitreuse tirées de l'équation de Fox (ligne bleue) et de l'équation de Gordon-Taylor (ligne orange)

4 . Température d'effondrement

La température d'effondrement T_{eff} est liée à la température de transition vitreuse T'_g mais n'est pas la même, cette dernière étant légèrement inférieure même lorsqu'elle est mesurée à faible vitesse [8]. La température d'effondrement (T_{eff}) du lait entier est mesurée par observation microscopique directe dans des conditions simulées de lyophilisation à basse température et à basse pression. Des échantillons contenant en poids 10%, 12,4%, 20% de Nido et un UHT commercial avec 12,4% (Lactel) ont été sélectionnés pour l'observation microscopique de l'état physique du système lors de la lyophilisation. L'échantillon a été congelé à une température inférieure à T'_g (environ -50°C). Ensuite, l'échantillon a été maintenu à cette température pendant une minute, puis le système a été placé sous vide à environ 10 Pa (limite de fonctionnement de notre lyophilisateur pendant la sublimation). La température a été augmentée de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à -40°C . A -40°C , nous avons constaté que les échantillons n'étaient pas collapsés **figure 45**. Ensuite la température est augmentée progressivement à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à ce qu'un effondrement soit observé jusqu'à -36°C , -37°C , -38°C et -35°C respectivement pour les solutions 10%, 12,4%, 20% de Nido et UHT avec 12,4% les résultats sont présentés sur la **figure 46**, la température d'effondrement (T_{eff}) est observée par la formation de microfissures lors du déplacement du front de sublimation qui sépare les deux zones, une zone congelée et une zone sèche. Nous pouvons conclure que la T_{eff} est légèrement dépendant de la teneur en quantité en matière sèche de la solution initiale de lait entier. Cette valeur de température d'effondrement est en adéquation avec la T'_g , la T_{eff} est souvent signalé comme étant plus élevé (1-22°C) que la T'_g correspondant. Au cours des dernières décennies, la T'_g a été principalement utilisée comme température approximative au T_{eff} mais la température d'effondrement étant désormais connue pour mieux refléter les conditions de séchage [104] [111][107][9].

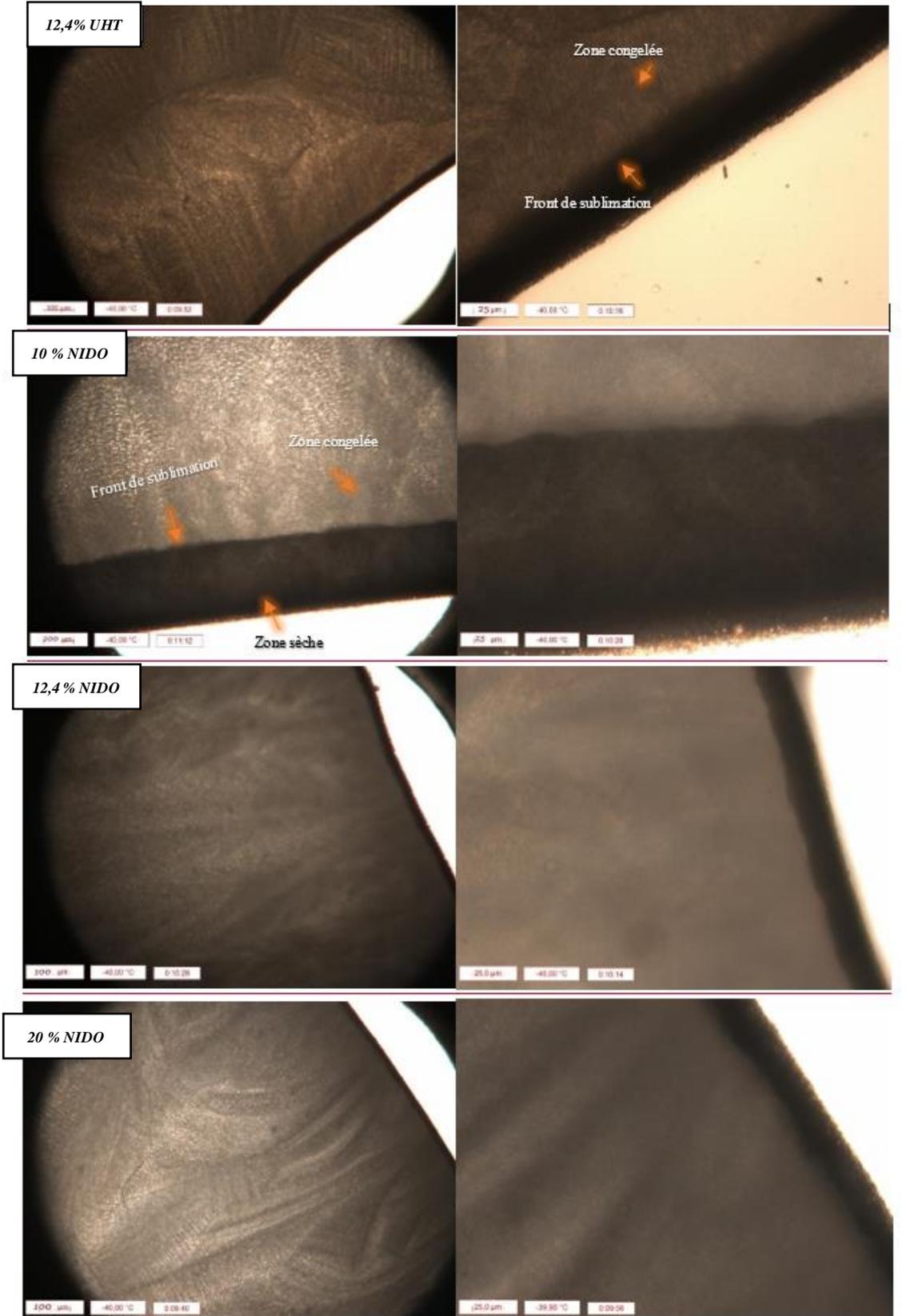


Figure 45 : Observations microscopiques du lait entier (10wt, 12,36wt, 20wt % NIDO et 12,36% UHT) à -40°C

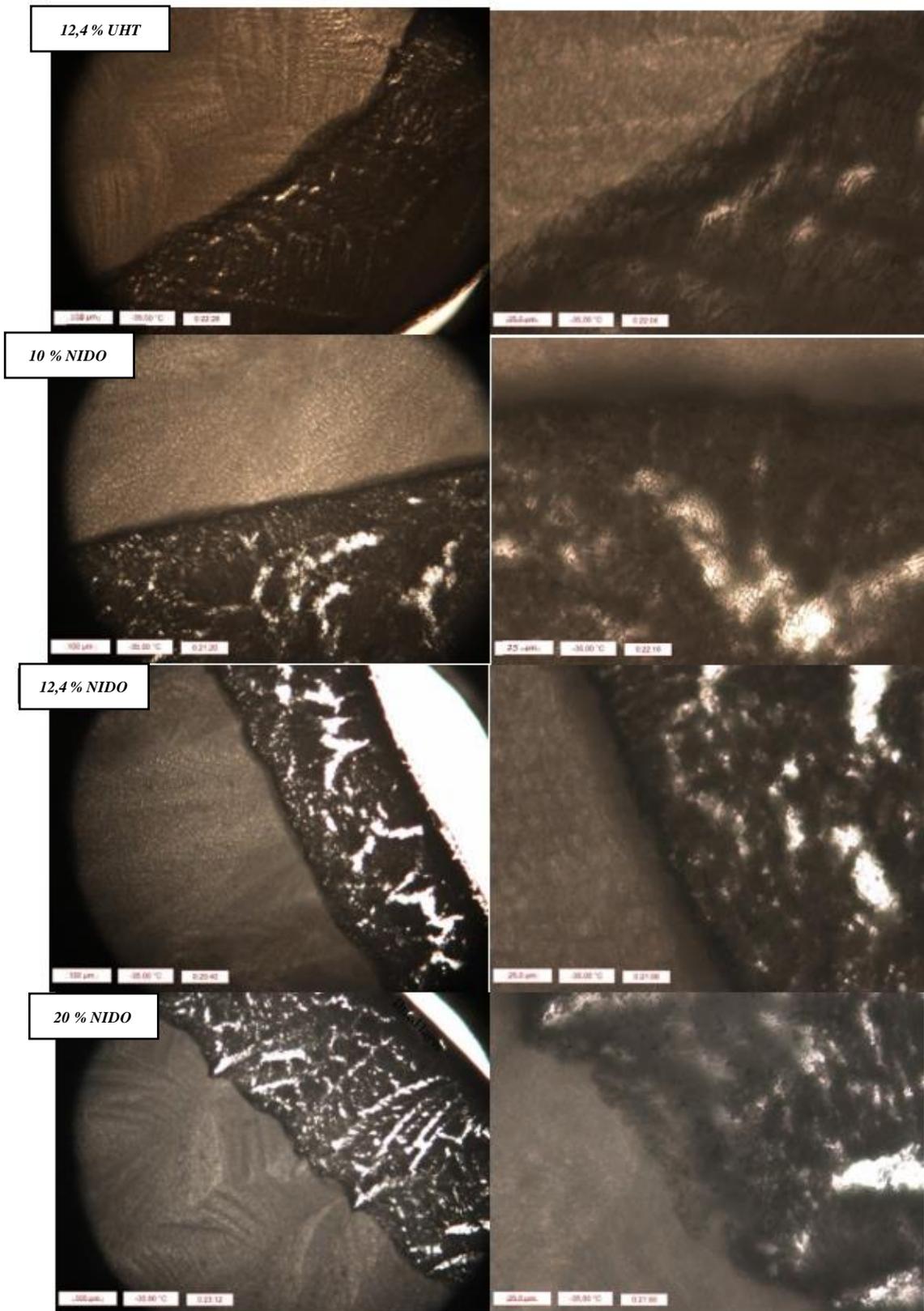


Figure 46: Observations microscopiques du lait entier (10wt, 12,36wt, 20wt % Nido et 12,36% UHT) à -35°C

CONCLUSION

En résumé, notre étude a abouti à une analyse réussie du diagramme d'état liquide/solide du mélange eau-lait en poudre en utilisant deux méthodes, à savoir la méthode cryoscopique et l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces approches de mesure se sont révélées faciles à mettre en œuvre tout en fournissant des données d'équilibre d'une précision satisfaisante. De plus, nous avons comparé nos résultats à des données bibliographiques existantes, renforçant ainsi la crédibilité de notre approche. Notamment, nous avons observé une bonne concordance pour des faibles concentrations massiques, autour de 30% de matière sèche.

Cependant, en raison des limites de précision associées à la méthode cryoscopique aux concentrations élevées en soluté, nous avons privilégié la calorimétrie comme méthode de choix pour construire le diagramme d'état. De plus, notre recherche a permis d'enrichir ce diagramme en intégrant la courbe de transition vitreuse, mesurée avec précision par la DSC. Cette courbe a été extrapolée à l'aide de corrélations empiriques, en utilisant l'équation Gordon-Taylor, qui s'est avérée être le modèle le plus précis pour représenter la transition vitreuse dans notre cas. Nous avons également obtenu la température T_g' par intersection des courbes de congélation et de transition. Ce paramètre est une donnée importante en lyophilisation, et a pu être comparé à la température d'effondrement. Cette dernière a été mesurée avec précision grâce à la cryo-microscopie, fournissant ainsi des informations cruciales pour des applications pratiques en lyophilisation prochainement étudiées dans le Chapitre IV.

De plus, à partir des résultats de la température de fusion obtenue par la DSC, nous avons pu calculer l'activité de l'eau des différentes solutions étudiées, enrichissant davantage notre compréhension des propriétés et des comportements du mélange eau-lait en poudre. Dans l'ensemble, cette étude a fourni des données précieuses qui contribueront à atteindre nos objectifs en matière de compréhension et d'application de ce système complexe.

Les résultats de cette étude sur la construction du diagramme eau/lait en poudre ont fait l'objet d'une publication d'un article scientifique dans la revue internationale « *Journal of Crystal Growth* » [Alla 2023].

**CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CONCENTRATION
DE SOLUTIONS LAITIERES PAR CONGELATION EN MILIEU FONDU**

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude expérimentale portant sur la faisabilité de la concentration du lait entier par congélation. Trois procédés de congélation ont été étudiés : (i) la congélation en bloc, (ii) la congélation en cascade et (iii) la congélation sur paroi froide. Les essais sont menés à partir de solutions laitières commerciales (lait entier UHT), la composition pouvant légèrement varier en fonction de l'origine de l'achat (France ou Maroc). Pour chaque procédé, le lait cryo-concentré est analysé en termes de concentration massique en soluté. Des bilans matières sont également effectués afin d'estimer le rendement du procédé de congélation. Une analyse paramétrique des procédés a été menée et discutée afin de comprendre les paramètres clés influant sur la cryo-concentration du lait.

I. Matériels et méthodes

1. Matière première

Des échantillons de lait entier UHT (produits commerciaux) des marques Jaouda et Lactel ont été achetés à El Jadida (Maroc) et Lyon (France) respectivement. Ils ont été utilisés comme matière première pour l'étude des paramètres de la cryo-concentration. Les composants de chaque produit sont présentés dans le **tableau 9**.

Tableau 9 : Principaux composants en matière sèche du lait entier utilisé dans ce travail

Nutrition	Jaouda 100 mL	Lactel 100 mL	Nido 100 g
Protéines	3	3,3	25,7
Glucides	4,8	4,8	36,5
Lipides	3	3,6	28,2
Sels	-	0,11	0,9

2. Procédés de concentration du lait

2.1. Congélation en bloc

L'étude menée au Maroc sur la congélation en bloc avait deux objectifs principaux : premièrement, évaluer la faisabilité de la concentration du lait par congélation dans une étude préliminaire, et deuxièmement, produire des solutions de lait entier de différentes concentrations en cascade supérieures à 12% en extrait sec. Les deux protocoles opératoires ont été mis en place et sont présentés par la suite. Les concentrations massiques des solutions obtenues dans cette partie ont été déterminées par étuvage (voir section **I - 3.1 Etuvage**).

Etude de faisabilité

Le principe de concentration par congélation en bloc pour l'étude de faisabilité est présenté sur la **figure 47**. Quatre bouteilles de 500 mL de solutions laitières (**Jaouda**) de concentration d'environ 11,5% en matière sèche sont préparées. Elles sont appelées solutions mères et sont notées S_1 , S_2 , S_3 et S_4 . Ces solutions mères sont placées verticalement dans un congélateur à -24°C pendant 20 h, générant 4 blocs de glace.

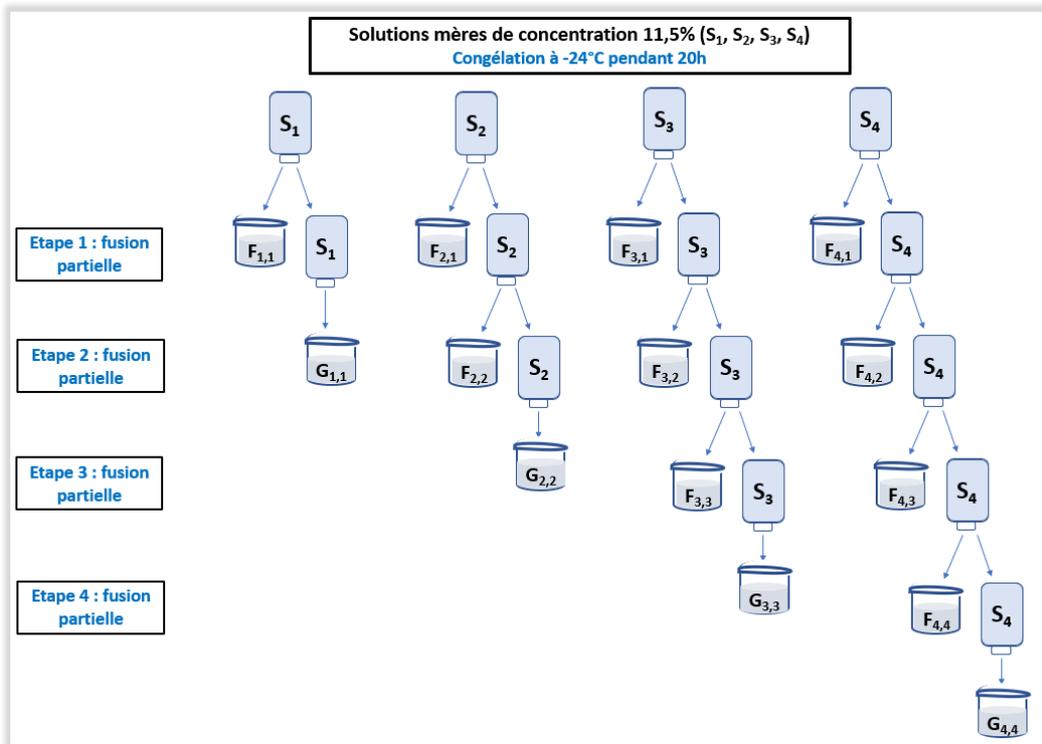


Figure 47 : Principe de concentration par congélation en bloc pour l'étude de faisabilité



Figure 48 : Blocs de glaces durant l'étape de ressuage (Fusion partielle)

Cette étape consiste à purifier en profondeur le bloc de glace par la fusion des zones impures, et doit permettre d'obtenir des solutions filles plus concentrées. Ainsi, à chaque étape, une nouvelle solution fille est obtenue, dont la concentration est mesurée par la méthode par étuvage (décrite ultérieurement dans la partie I - 3.1 Etuvage). Les blocs de glace récupérés dans chaque étape sont soit soumis à une fusion partielle pour l'étape suivante, soit fondu totalement afin de déterminer leur concentration en soluté, mesurée également par étuvage.

2. 2. Cryo-concentration en cascade

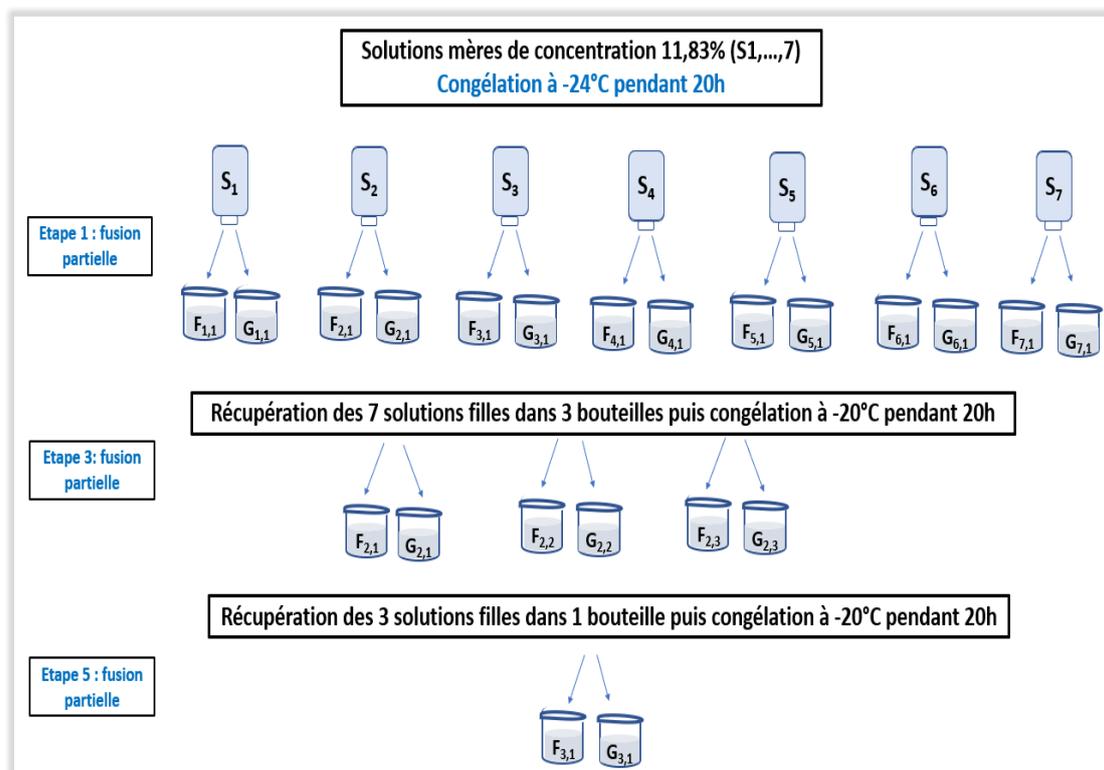


Figure 49 : Protocole de cryo-concentration en cascade.

Le principe de concentration en cascade, développé par Aider [1] et [2], est présenté sur la **figure 49**. Le protocole comprend trois cycles de cryo-concentration. Un volume de 2,5 L de solutions laitières (**Jaouda**) de concentration de 11,83% en extrait sec est préparé, puis divisé dans sept bouteilles identiques de volume 330 mL chacune, appelées solutions mères et notées S₁,...,S₇. Les bouteilles sont ensuite placées verticalement dans un congélateur à -24°C pendant 20h, générant un bloc de glace dans chacune des bouteilles. Les sept blocs de glace sont ensuite soumis à une fusion partielle ou l'étape de ressuage à température ambiante (*étape 1*). Cette étape consiste à purifier en profondeur le bloc de glace en faisant fondre partiellement la glace afin d'extraire le soluté piégé dans la glace sous la forme de poches de solutions concentrées. Il

en résulte sept solutions filles et sept blocs de glace. Les sept solutions filles sont rassemblées et introduites dans trois nouvelles bouteilles, puis congelées à nouveau (*étape 2*). Une nouvelle étape de fusion partielle à température ambiante est appliquée (*étape 3*) et les trois solutions filles générées sont à nouveau rassemblées dans une seule bouteille (*étape 4*). Après congélation de cette solution, une dernière étape de fusion partielle à température ambiante est appliquée (*étape 5*). A la fin de chacun des cycles de cryo-concentration, les concentrations massique en soluté des solutions filles et des blocs de glace sont mesurées par étuvage.

2 . 3. Congélation sur paroi froide

2.3.1 Dispositif

Le montage expérimental (**figure 50**) employé pour la concentration par congélation sur paroi froide, est constitué des éléments suivants : un tube cylindrique vertical en acier inoxydable d'un diamètre de 2 cm appelé doigt de gant et qui constitue la paroi froide sur laquelle la couche de glace se forme en cours d'expérience (1). Une cuve double enveloppée en verre, d'un diamètre de 4 cm (2) est utilisée pour contenir la solution initiale. L'espace annulaire entre ces deux composants a une épaisseur de 1 cm. Pour contrôler les températures, deux bains thermostatés sont mis en œuvre, le premier (5) sert à régler la température du tube cylindrique et le deuxième (6) assure le contrôle de la température de la double enveloppe. Un mélange d'eau et d'éthanol (à 50 %) est employé comme liquide de refroidissement dans les deux bains thermostatés. Les températures de la solution à l'entrée et à la sortie de la double enveloppe, ainsi qu'au niveau du doigt de gant, sont mesurées au moyen de sondes Pt100. Les sondes ont été régulièrement étalonnées dans une solution d'eau glacée à 0°C, puis réétalonnées à l'aide d'un bain thermostatique programmé pour démarrer à une température de 5°C puis descendre à -10°C sur une période de 5 heures. Ces mesures sont enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition (de type National Instrument) et sont stockées sur un ordinateur. L'incertitude associée à la mesure de la température par les sondes est de $\pm 0,15$ K pour les sondes T₂, T₃, T₄ et T₆, et de $\pm 0,05$ K pour la sonde T₅. La zone du tube couverte par la glace s'étend sur une hauteur de 26 cm. Pour empêcher une cristallisation prématurée dans la partie inférieure du tube, un ruban en téflon recouvre son extrémité.

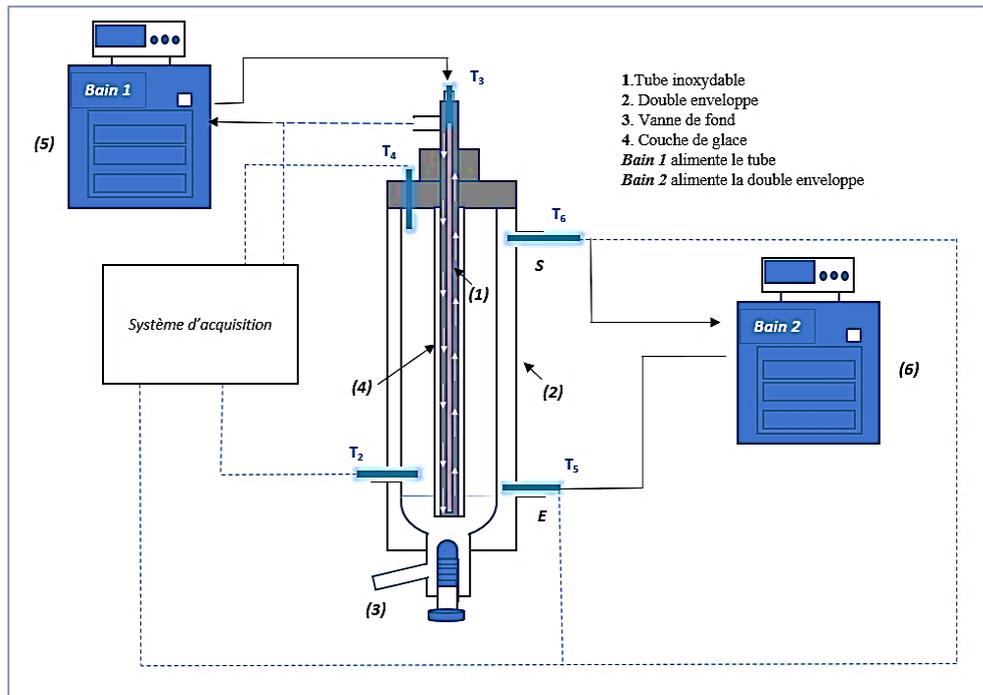


Figure 50 : Dispositif de Cryo-concentration sur paroi froide

2.3.2 Protocole

Les expériences de cryo-concentration ont été réalisées en suivant le même protocole expérimental à chaque essai. La 1^{ère} étape est l'ensemencement, comme montré dans l'état de l'art au chapitre I, il s'agit d'une étape primordiale et nécessaire, qui permet de faciliter la reproductibilité de l'essai et d'assurer une meilleure efficacité de la séparation.

Le doigt de gant est exposé à l'air et est refroidi à -6°C jusqu'à ce que sa surface soit recouverte de givre. Ensuite, il est plongé pendant quelques minutes dans une éprouvette contenant de l'eau distillée (**figure 51. a**). Cette opération permet de former une couche de semence d'une masse inférieure à 10 g. Pendant cette période, une solution laitière (UHT Lactel) d'environ 12,5% en extrait sec est introduite dans la cuve puis refroidie grâce à la double enveloppe jusqu'à une température légèrement supérieure à la température d'équilibre liquide-solide de la solution laitière (**figure 51. b**). Le doigt de gant est ensuite introduit dans la cuve à sa température initiale, puis une rampe de refroidissement est lancée (**figure 51. c**). La température de la double enveloppe est maintenue constante tout au long de la manipulation.

Durant tous les essais, la solution est en mode statique (pas de bullage, pas de recirculation de la solution), il a été montré que ce mode était économiquement rentable [112] et facile à mettre en œuvre. Lorsque la congélation est achevée, la solution concentrée est évacuée par la vanne

de fond (**figure 51. d**). Pendant la vidange, la température du doigt de gant est maintenue à la température finale de la rampe de congélation. Une étape de ressuage sur la phase solide est alors effectuée. Elle consiste à augmenter la température du doigt de gant à 0°C afin de faire fondre partiellement la surface de la glace et permettre l'évacuation de poches de solutions laitières emprisonnées dans la glace (**figure 51. e**). Le temps de ressuage (entre 30 min et 1 heure) sera discuté dans la partie résultats. Après ressuage, la couche de glace est complètement fondue en augmentant la température du doigt de gant (**figure 51.f**). La solution cryo-concentrée, les solutions obtenues par ressuage et par la fonte de la glace sont pesées avec une balance de précision (à 0,0001 g) puis la concentration en soluté est mesurée dans chacune des solutions. Les étapes et les conditions opératoires du procédé sont schématisées par les **figures 51 et 52**.

Les paramètres de conduite du procédé qui feront l'objet d'une étude approfondie dans la partie résultats sont la température du bain alimentant la double enveloppe (T_{DE}), la température initiale (T_I) et finale (T_F) du bain alimentant le doigt ainsi que la durée du refroidissement (t), qui représente l'intervalle de temps entre l'immersion et le retrait du doigt du gant. Le temps de ressuage est également un paramètre important.



Figure 51 : Etapes du procédé expérimental (a, b : ensemencement du doigt de gant ; c : croissance de la glace ; d : vidange de la solution cryo-concentrée ; e : ressuage ; f : fusion de la couche de glace)

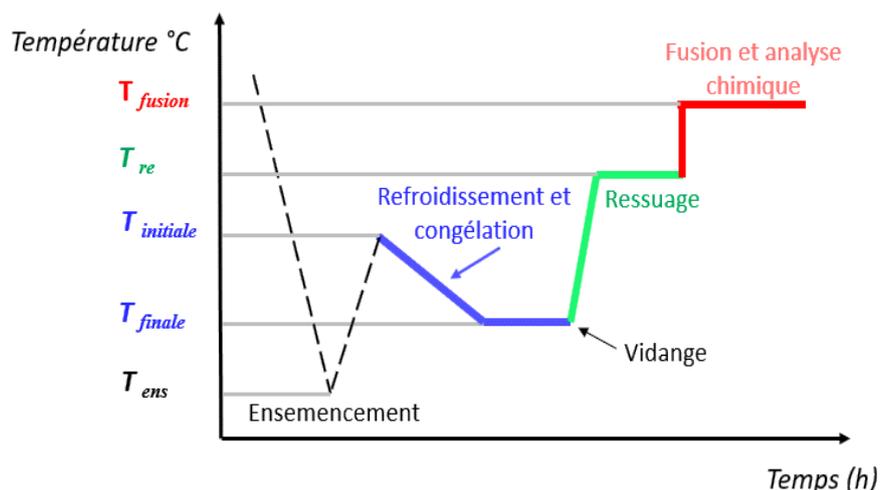


Figure 52 : Evolution de la température du doigt de gant d'une expérience de concentration par congélation sur paroi froide

Il est à noter qu'il n'a pas été possible de suivre la croissance cristalline de la glace par caméra car la solution laitière n'est pas transparente.

3 . Mesure de la concentration en soluté

La concentration laitière des solutions doit être déterminée après chaque essai. Pour ce faire, nous avons tout d'abord réalisé une étude comparant trois méthodes d'analyse : l'étuvage, l'analyse thermique et la densimétrie, afin de choisir la méthode la mieux adaptée à nos besoins. Le choix de la méthode s'est basé sur des critères tels que la simplicité et la rapidité d'analyse.

3. 1. Etuvage

La méthode la plus couramment employée est basé sur le principe de la mesure d'extrait sec des produits alimentaires : la méthode de l'étuvage, réalisée au moyen d'une étuve et d'un dessiccateur. Dans cette méthode, l'échantillon est soumis à un processus de séchage à des températures élevées pendant des périodes définies, jusqu'à ce qu'il soit complètement dépourvu d'humidité. Cette méthode offre une mesure précise de la teneur en humidité et de l'extrait sec pour divers échantillons. La teneur en soluté, en supposant que seul l'eau s'est évaporée de la matière sèche « résidu sec », est donnée par la relation suivante :

$$W \% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \text{Eq. 13}$$

Avec m_0 : masse du récipient vide, m_1 : masse du récipient + masse de la solution humide, m_2 : masse du récipient + masse de l'extrait sec.

Dans des béchers de 250 mL, une masse de 2 g a été pesée en trois exemplaires pour trois types de lait « entier, demi écrémé et écrémé ». Les échantillons ont ensuite été placés dans une étuve à une température de 105°C pendant 14h, puis dans un dessiccateur pendant 30 min et enfin pesés. Les résultats de l'analyse seront présentés dans la partie II (résultats). Cette méthode de séchage (avec pesée avant et après séchage) bien que facile à mettre en œuvre nécessite plusieurs heures pour déterminer l'extrait sec. Cela peut constituer un handicap majeur dans le cas où il est utile de connaître rapidement l'extrait sec soit de la matière première utilisée, soit du produit fini ou en cours de production.

D'autres alternatives ont donc été recherchées, dont le couplage ATG-ATD.

3. 2. Analyse thermique ATG-ATD

En combinant les données obtenues à partir des analyses ATG et ATD, on peut obtenir une estimation précise de la quantité de matière sèche dans un échantillon. L'analyse Thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps lorsqu'il est soumis à un programme de chauffage contrôlé. L'analyse Thermique Différentiel (ATD) mesure la différence de température entre un échantillon et un matériau de référence lorsqu'ils sont soumis à un programme de chauffage contrôlé. L'analyse du comportement thermique est réalisée à l'aide d'un appareil de mesure couplée de thermogravimétrie et à l'analyses thermique différentielle (TG/DTA) Shimadzu modèle DTG 60 H (**figure 53**). Cet équipement permet la conduite d'expériences sur une plage de température allant de la température ambiante à 1500°C, sous une atmosphère d'air ou de gaz inerte. La précision des mesures de la thermo-balance est de 0,001 mg.

Une masse d'environ 30 mg des échantillons a été pesée puis soumise à une vitesse de chauffage de 5°C/min dans une gamme de température allant de 0°C à 200°C pendant une durée de 40 min.



Figure 53 : Analyseur ATG/ATD

3. 3. Densimétrie

Un densimètre de paillasse permet de mesurer la masse volumique et la densité des échantillons liquides. Il permet également la création de tableaux et de fonctions programmables par l'utilisateur avec la possibilité de conversion automatique en d'autres unités pour des applications spécifiques telles que le degré Brix. (Le degré Brix est une échelle utilisée pour mesurer la teneur en matière sèche dans un liquide). Le densimètre utilisé dans cette étude est le densimètre Excellence D4 de Mettler Toledo (**figure 54**). Il s'agit d'un densimètre de paillasse qui opère en utilisant le principe d'un tube en U en oscillation. Il offre des mesures rapides et bénéficie d'un contrôle automatique de la température dans une plage allant de 0 à 95 °C. Sa précision peut atteindre jusqu'à 0,0001 g/cm³.



Figure 54 : Densimètre

4 . Analyse des données

Afin de comparer les essais de cryo-concentration et de déterminer les paramètres opératoires les plus influents du procédé, il existe dans la littérature deux grandeurs classiquement utilisées [14] : la constante de partage K et l'indice de concentration. Par rapport à l'objectif de cette étude qui consiste à produire une solution concentrée de lait, deux autres facteurs quantitatifs seront calculés : le rendement de la congélation, traduisant la quantité d'eau éliminée de la solution initiale, et le taux de récupération de la solution laitière après cryo-concentration.

4. 1 . Constante de partage effective K

On utilise le coefficient de partage K pour caractériser l'efficacité de la séparation. Ce coefficient est défini comme le rapport de la concentration en soluté de la couche cristalline en fin de l'opération C_{gl} , sur la concentration en soluté de la solution cryo-concentrée C_L . Une valeur K proche de 0 indique que le processus de séparation s'est totalement effectué. En revanche, si la valeur K est proche de 1, cela signifie que le processus de séparation n'a pas été efficace [32]. En d'autres termes, une valeur K plus faible est préférable car elle indique une grande efficacité du système. La valeur K peut être calculée à l'aide de l'équation suivante : [14]

$$K = \frac{C_{gl}}{C_L} \quad \text{Eq. 14}$$

Où C_{gl} et C_L sont respectivement la concentration massique en soluté dans la glace et dans la solution cryo-concentrée finale.

4. 2 . Indice de concentration

La relation entre la concentration en soluté dans la solution concentrée et dans la solution initiale peut également représenter l'efficacité d'un processus de cryo-concentration. La relation est représentée par l'indice de concentration IC qui peut être calculé à partir de l'équation ci-dessous :

$$IC = \frac{C_L}{C_0} \quad \text{Eq. 15}$$

Où IC est l'indice de concentration, C_L est la concentration massique en soluté dans la solution concentrée, et C_0 est la concentration massique en soluté dans la solution initiale [113].

4.3 . Rendement de la congélation

Afin d'estimer le rendement du procédé de cryo-concentration, la quantité de glace produite en fin d'expérience sera comparée à la quantité d'eau initiale contenue dans la solution laitière :

$$Rdt (\%) = 100 \frac{m_{gl}(1-C_{gl})}{m_0 (1-C_0)} \quad \text{Eq. 16}$$

m_{gl} représentant la masse de glace produite de concentration C_{gl} , m_0 la masse de solution laitière à concentrer de concentration massique C_0 . Un rendement proche de 100% (jamais obtenu expérimentalement) signifierait que toute l'eau initialement contenue dans la solution a été retirée par congélation.

4.4 . Taux de récupération

Le calcul du taux de récupération de solution laitière après congélation traduit l'efficacité du procédé. Il s'exprime par :

$$T_{ms} (\%) = 100 \frac{m_L C_L}{m_0 C_0} \quad \text{Eq. 17}$$

Où m_L et C_L représentent respectivement la masse et la concentration massique en soluté de la solution concentrée, m_0 et C_0 respectivement la masse et la concentration massique de la solution initiale. Un taux de récupération de 100% signifie que toute la solution laitière se retrouve bien dans la solution cryo-concentrée, il n'y a donc pas de perte de matière dans la glace.

II. Résultats et discussions

1 . Mesure de la matière sèche du lait liquide

1.1. Comparaison des résultats obtenus par étuvage et couplage ATG-ATD

Les analyses ATD/ATG sur des échantillons de lait entier (**Jaouda**) ont été effectuées sous air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les courbes obtenues sont présentées sur la **figure 55**. L'analyse thermique différentielle permet de montrer qu'il se produit un évènement thermique aux alentours de 100°C (courbe rouge), correspondant à l'évaporation de l'eau. La courbe bleue traduit le résultat de l'analyse thermogravimétrique et permet de déterminer la masse perdue par l'échantillon au cours de son évaporation. Au-delà de 140°C, nous obtenons ainsi la matière

sèche de l'échantillon. La courbe rouge représente l'effet enthalpique correspondant à cette perte de masse.

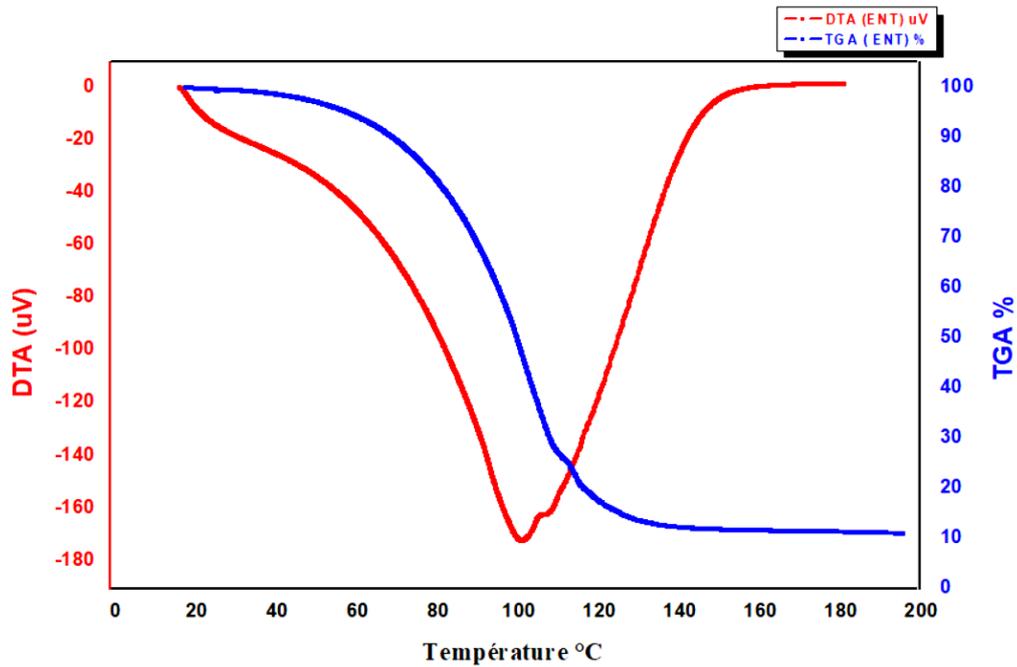


Figure 55 : Courbe ATG-ATD du lait entier

Les résultats récapitulatifs sont présentés dans le **tableau 10**. Ils montrent clairement que la méthode ATG/ATD est une méthode efficace pour déterminer la concentration en soluté d'un échantillon donné à temps réduit par rapport à l'étuvage, passant de 14 h à 40 min.

A titre informatif, les résultats du lait demi-écrémé et écrémé sont également donnés dans le **tableau 10** (les thermogrammes sont présentés en **Annexe 1**)

Tableau 10 : Comparaison des résultats des matières sèches obtenues par étuvage et ATG-ATD

	Etuvage	ATD-ATG
Lait entier	11,7%	11,8%
Lait demi écrémé	10,0%	10,1%
Lait écrémé	8,6%	8,4%

1. 2. Comparaison des résultats obtenus par étuvage et densimétrie

La densimétrie permet de déterminer la concentration en soluté à partir des résultats de la densité ou de la masse volumique. Une comparaison des résultats obtenus par étuvage et par densimétrie a été effectuée, afin de choisir la méthode la plus efficace et la plus rapide dans le cadre de notre étude. Comme nous le savons, un densimètre permet de déterminer la densité et la masse volumique d'une solution directement en injectant l'échantillon, mais pour déterminer la concentration de ce dernier, il faut créer une courbe d'étalonnage. Des solutions de lait entier (**Lactel**) ont alors été préparées par congélation en bloc (cf. Congélation en bloc), les concentrations des solutions liquides obtenues ont été déterminées par étuvage en triplicata pour chaque échantillon. La moyenne a été présentée comme le résultat de la concentration finale. Les résultats obtenus ont été utilisés pour créer la droite d'étalonnage (**figure 56**). On note une bonne corrélation des résultats obtenus par densimétrie et par étuvage sur une plage de concentration de 12,37% à 23,33% en soluté. Il est à noter qu'une seule mesure a été effectuée dans la plage de concentration en soluté comprise entre 0% et 12% précisément celle associée à la solution de glace obtenue à la fin, ce qui risque d'engendrer des incertitudes plus grandes sur les concentrations mesurées dans les glaces analysées.

Une fois la méthode mise au point et l'équation de la droite d'étalonnage déterminée, de nouveaux échantillons de lait entier (**Lactel**) ont été concentrés, non plus par le procédé de congélation en bloc, mais avec le pilote de congélation sur paroi froide (cf. protocole Congélation sur paroi froide). De la même façon, les solutions concentrées ont été analysées par la méthode de l'étuvage. En parallèle, les échantillons ont été analysés par densimétrie à 20°C, le résultat a été converti en pourcentage massique grâce à l'équation de la droite d'étalonnage présentée sur la **figure 56**. Chaque échantillon a été analysé trois fois, pour une durée maximale de cinq minutes. Les résultats de ces deux approches analytiques sont présentés dans le **tableau 11**.

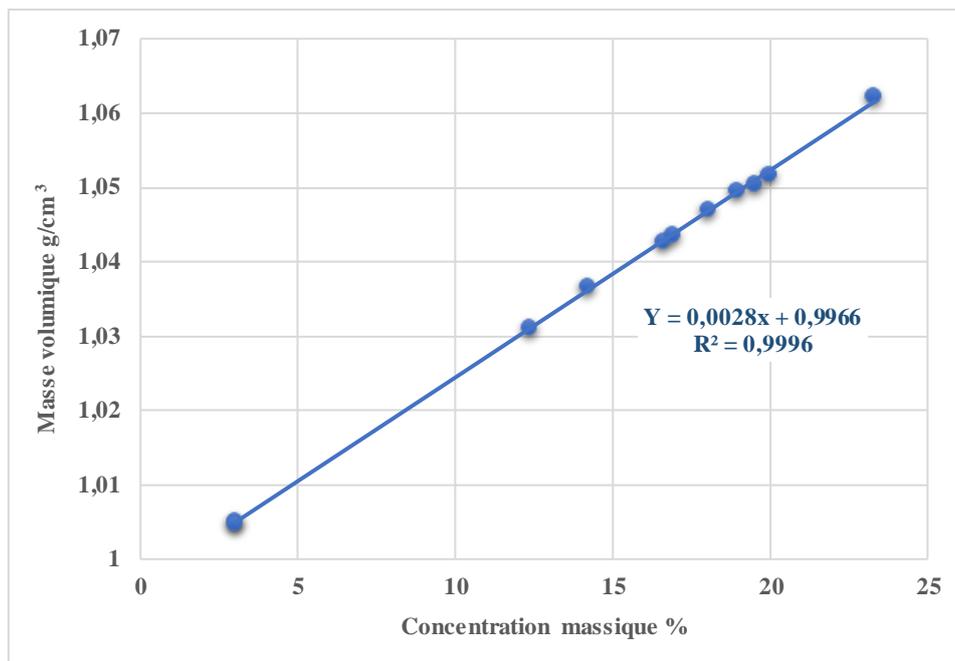


Figure 56 : Evolution de la masse volumique en fonction de la concentration massique en soluté

Tableau 11 : Comparaison des résultats des matières sèches obtenues par étuvage et densimétrie

	Wi % Densimètre	Wi% Extrait sec
S 1	12,47	12,63
S 2	21,51	21,24
S 3	26,67	27,05
S 4	19,21	19,88
S 5	13,47	12,78
S 6	3,14	2,98

On note un bon accord des résultats obtenus par étuvage et densimétrie, nous permettant de conclure que les résultats d'analyse ne sont pas dépendants du procédé de concentration choisi.

La densimétrie a été choisie en raison de son efficacité, de sa simplicité d'utilisation, et de sa rapidité, avec une durée de seulement 5 minutes par échantillon.

2. Concentration des solutions laitières par congélation en bloc

Etude de faisabilité

Dans un premier temps, les solutions laitières (**Jaouda**) de concentration initiale 11,5% ont été concentrées par congélation en bloc en suivant le protocole présenté au paragraphe **I-2.1** Congélation en bloc. La **figure 57** illustre le protocole de ressuage par fusion partielle des blocs de glace des solutions étudiées.

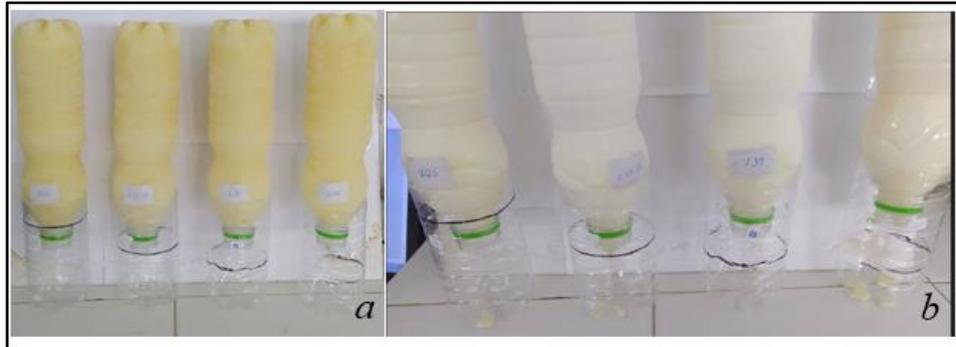


Figure 57 : Ressuage par fusion partielle des blocs de glace des solutions laitières étudiées solutions à t=0 (a) et premières gouttes de solutions ressues (b).

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le **tableau 12**. Les concentrations massiques de solution laitière dans la solution concentrée et dans la glace ont été mesurées par étuvage (cf partie Etuvage) notées C. La durée de chaque étape de fusion réalisée est également indiquée. On remarque que pour la première étape de fusion réalisée (1^{ère} ligne du tableau), une réduction de la durée de cette étape conduit à une solution plus concentrée, mais la masse récupérée est de plus en plus faible. Le taux de récupération a également été calculé à l'issue de la première étape de ressuage (**figure 58**). Il atteint des valeurs élevées pour la solution mère S₁ (73%) puis diminue progressivement pour atteindre une valeur de 33% pour la solution S₄. Ainsi, la réduction de la durée de la 1^{ère} étape conduit à une solution plus concentrée mais à une augmentation de la quantité de matière sèche emprisonnée dans la glace. A noter que les différentes masses ont été relevées à chaque étape afin de vérifier le bilan matière (présenté en annexe 2).

Tableau 12 : Résultats expérimentaux de l'étude de la congélation en bloc des solutions de lait de concentration initiale 11,5%

		S₁		S₂		S₃		S₄	
		<i>F_{1,1}</i>	<i>G_{1,1}</i>	<i>F_{2,1}</i>	<i>G_{2,1}</i>	<i>F_{3,1}</i>	<i>G_{3,1}</i>	<i>F_{4,1}</i>	<i>G_{4,1}</i>
Etape 1	m(g)	259,6	251,6	182	-	138,8	-	105,2	-
	C (%)	17,33	5,27	18,34	-	19,18	-	19,33	-
	t(min)	132		85		75		64	
Etape 2				<i>F_{2,2}</i>	<i>G_{2,2}</i>	<i>F_{3,2}</i>	<i>G_{3,2}</i>	<i>F_{4,2}</i>	<i>G_{4,2}</i>
	m(g)	-	-	173,2	155,9	123	-	115,8	-
	C (%)	-	-	12,39	0,65	16,87	-	18,05	-
	t(min)	-		133		82		68	
Etape 3						<i>F_{3,3}</i>	<i>G_{3,3}</i>	<i>F_{4,3}</i>	<i>G_{4,3}</i>
	m(g)	-	-	-	-	123,1	129,3	102,7	-
	C (%)	-	-	-	-	1,51	0,01	1,16	-
	t(min)	-		-		85		72	
Etape 4								<i>F_{4,4}</i>	<i>G_{4,4}</i>
	m(g)	-	-	-	-	-	-	90,6	94,9
	C (%)	-	-	-	-	-	-	0,27	0,04
	t (min)	-		-		-		100	

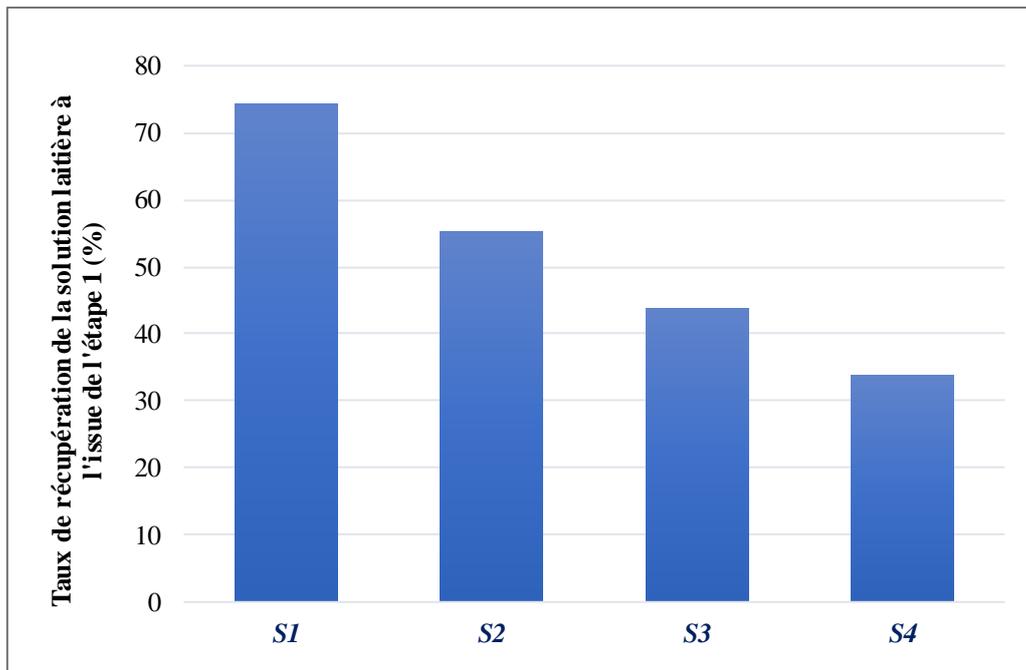


Figure 58 : Evolution du taux de récupération de la solution laitière à la fin de la 1^{ère} étape de fusion

L'indice de concentration (IC) a été déterminé pour les différentes solutions filles générées ainsi que pour les glaces récupérées. Les résultats sont présentés sur la **figure 59**.

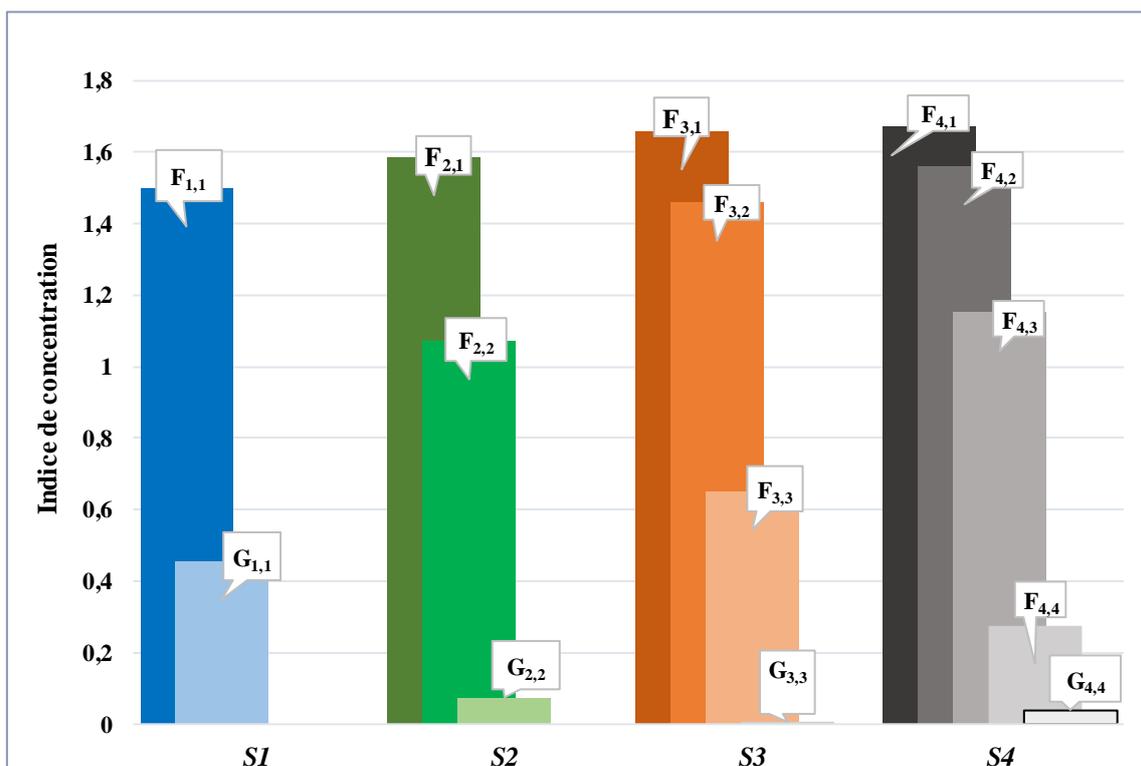


Figure 59 : Evolution de l'indice de concentration en fonction du nombre de fusion réalisée (Solution laitière de concentration massique initiale de 11,5 %)

L'indice de concentration obtenu pour les solutions filles issues de la première étape de fusion ($F_{i,1}$) varie entre 1,5 et 1,67, les solutions filles sont d'autant plus concentrées que la durée de cette étape est faible. A l'issue des étapes de fusion successives, les glaces générées présentent des IC compris entre 0,46 et 0,04 ; plus le nombre d'étapes augmente, plus les glaces récupérées sont pures.

Ces résultats montrent le rôle essentiel de l'étape de ressuage, ainsi que du nombre de ressuaux effectués, sur la concentration des solutions générées mais aussi sur la pureté des glaces récupérées. Cette première étude a également montré qu'il était possible de concentrer une solution laitière jusqu'à des valeurs avoisinant les 20% en partant d'une solution à 11,5%. Afin d'augmenter encore plus la concentration de la solution laitière cryo-concentrée, un procédé en cascade a été mis au point.

3 . Etude de la cryo-concentration en cascade.

Afin d'étudier l'effet des cycles de cryo-concentration sur la concentration de la solution récupérée, la méthode de cryo-concentration par blocs en cascade a été étudiée. Trois cycles de cryo-concentration suivis d'une fusion partielle ont été réalisés. A la fin de chaque cycle, les différentes solutions collectées (solution concentrée et glace fondue) ont été pesées et leur teneur en soluté a été déterminée. La **figure 60** présente les sept solutions récupérées à l'issue du 1^{er} cycle et à différents temps de ressuage, la moitié du volume de la solution a été décongelée en 3h30 min de ressuage. La **figure 61** montre les trois solutions issues du 2^{ème} cycle et à différents temps de ressuage ; la moitié du volume de la solution a été décongelée en 2h30 min de ressuage. Enfin, la **figure 62** présente la solution récupérée à la fin du dernier cycle où la moitié de la solution a été décongelée au bout de 1h30mn de ressuage.

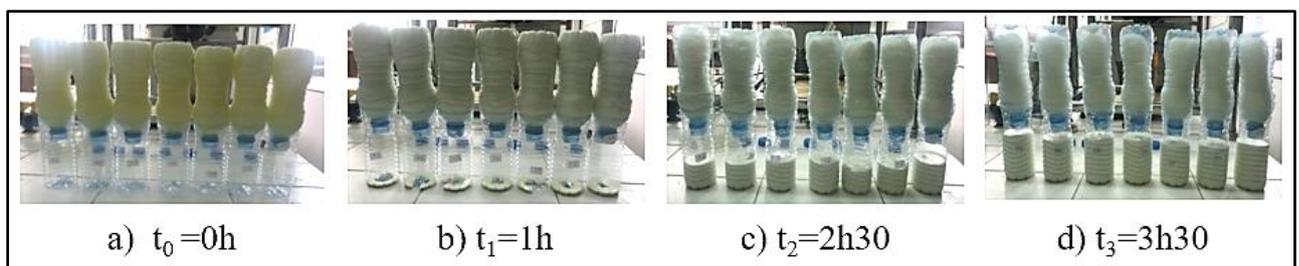


Figure 60 : Solutions laitières obtenues lors du 1^{er} cycle à différents temps de ressuage

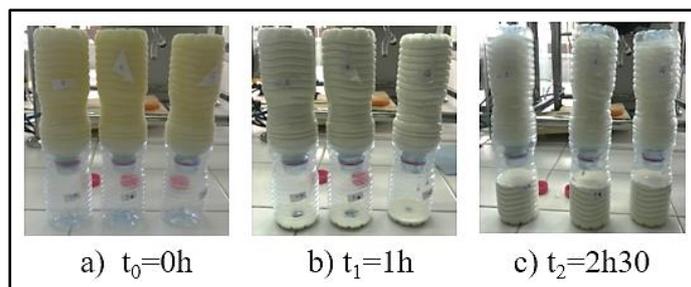


Figure 61 : Solutions laitières obtenues lors du 2^{ème} cycle à différents temps de ressuage

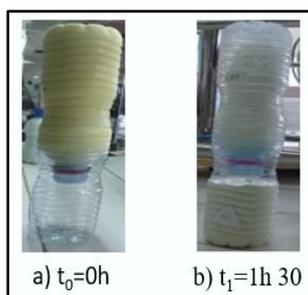


Figure 62 : Solution laitières obtenues lors du 3^{ème} cycle à différents temps de ressuage

La **figure 63** présente les concentrations massiques des solutions laitières cryo-concentrées ainsi que celles des glaces récupérées pour les différents cycles appliqués. Les résultats montrent que la technique de cryo-concentration en cascade a permis de concentrer la solution laitière jusqu'à 25,64% en trois cycles de cryo-concentration, en partant d'une solution initiale à 11,83%. Ainsi, la concentration massique du lait initial a été multipliée par 1,33 au cours du cycle **1**, par 1,8 au cours du cycle **2** et par 2,17 au cours du cycle **3**. Ces résultats sont par ailleurs visibles sur la **figure 64** qui montre l'évolution des indices de concentration des solutions concentrées ainsi que des glaces récupérées au cours des 3 cycles.

Ces résultats démontrent la faisabilité ainsi que l'efficacité du procédé de cryo-concentration en cascade vis-à-vis de la solution concentrée récupérée.

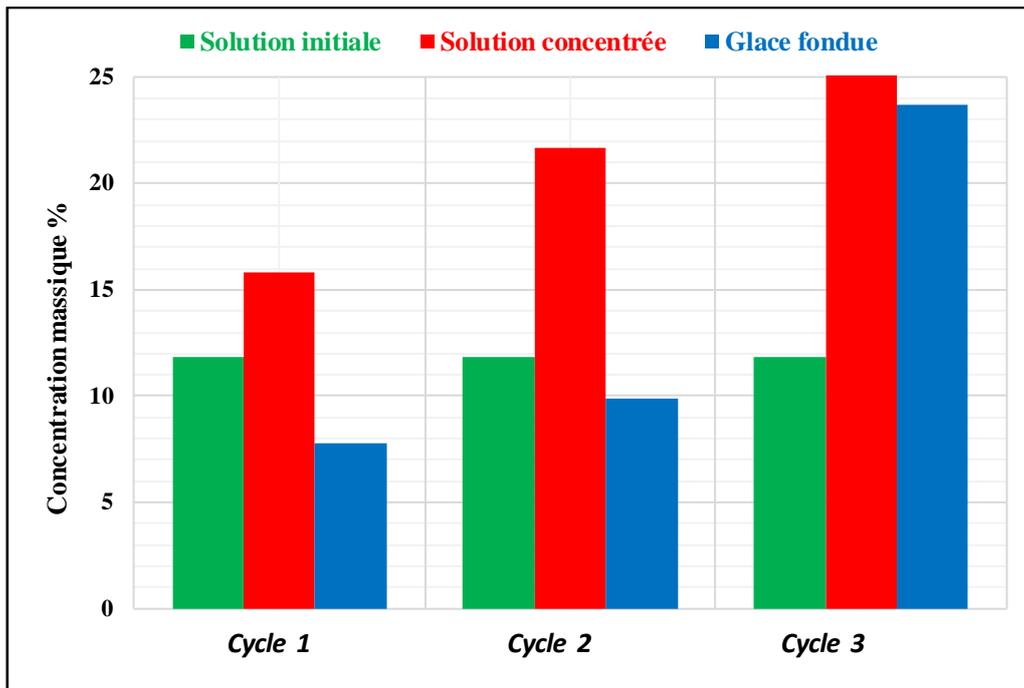


Figure 63 : Evolution de la concentration massique des solutions laitières cryo-concentrées ainsi que des glaces récupérées pour les 3 cycles

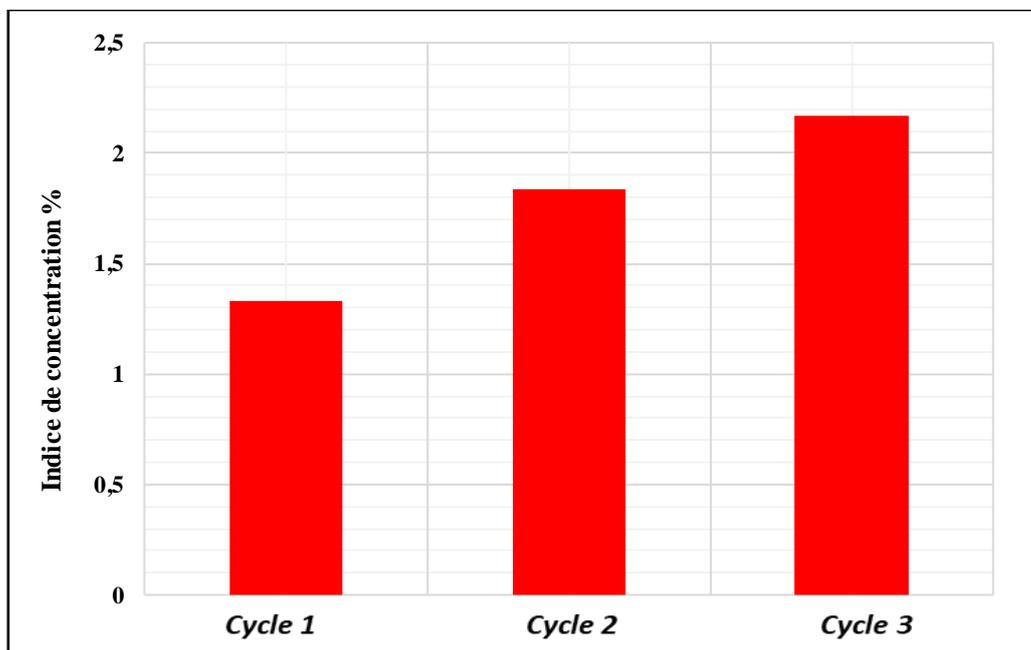


Figure 64 : Evolution des IC des solutions laitières cryo-concentrées pour les 3 cycles

Les résultats montrent également que plus les solutions sont concentrées, plus les glaces récupérées sont impures ; en effet, au bout du 3^{ème} cycle, la glace présente une concentration massique en soluté de 23,67% (**figure 63**), ce qui est très proche de la concentration massique de la solution cryo-concentrée. Cela s'explique par le fait que la couche cristalline piège la

solution sous forme de poches de solution concentrées ou de joints de grains au cours de la congélation. Ce piégeage peut être minimisé en contrôlant l'étape de congélation, ce qui n'est pas faisable avec ce procédé ; en revanche, la congélation sur paroi froide pourra permettre un contrôle fin des paramètres de cristallisation.

Enfin, la durée de l'étape de fusion partielle (ou ressuage) est également un paramètre important. Le temps de fusion partielle nécessaire pour obtenir la moitié de la quantité de la solution initiale diminue lorsque la concentration de la solution initiale augmente. En effet, ce temps est d'environ 3h30, 2h30 et 1h30 respectivement pour des solutions ayant des concentrations massiques initiales de 11,8% (cycle 1), 15,53% (cycle 2) et 21,70% (cycle 3).

En conclusion, le procédé de cryo-concentration en cascade a montré qu'il était possible de produire un liquide 2 fois plus concentré que la solution laitière initiale, au bout de 3 cycles. Le ressuage ou la fusion partielle de la glace semble nécessaire afin d'améliorer la pureté de la glace produite, et permet dans le même temps d'augmenter la masse de solution concentrée récupérée.

4 . Interprétation les résultats obtenus avec cryo-concentration en bloc et en cascade

La cryo-concentration en bloc ou en cascade comporte en général quatre étapes essentielles : le refroidissement, la congélation, le ressuage ou la fusion partielle du bloc de glace et la fusion totale du bloc de glace. Lors de la première étape de refroidissement les différents échantillons de solutions laitières, sont placés dans une enceinte où l'air est refroidi à une température (d'environ -20°C). La différence de température entre la surface extérieure du flacon et l'air environnant est la force motrice du transfert de chaleur convectif. La solution libère de l'énergie vers le milieu extérieur au niveau de sa surface, ce qui diminue sa température de surface.

Un gradient de température apparaît au sein même de la solution entre son cœur et sa surface engendrant un transfert thermique conductif [114] . Ces transferts sont illustrés par la **figure 65**, sur celle-ci, la solution possède un plan de symétrie et un flux d'air froid circule autour, le transfert thermique est considéré comme unidimensionnel direction x. Le produit laitier refroidit en cours de congélation de l'eau est divisé en trois zones schématisées. Une zone partant de la surface contient de l'eau totalement congelée. En dessous, nous trouvons une zone où l'eau est partiellement congelée. Enfin, au centre du produit, l'eau n'a pas encore commencé à cristalliser.

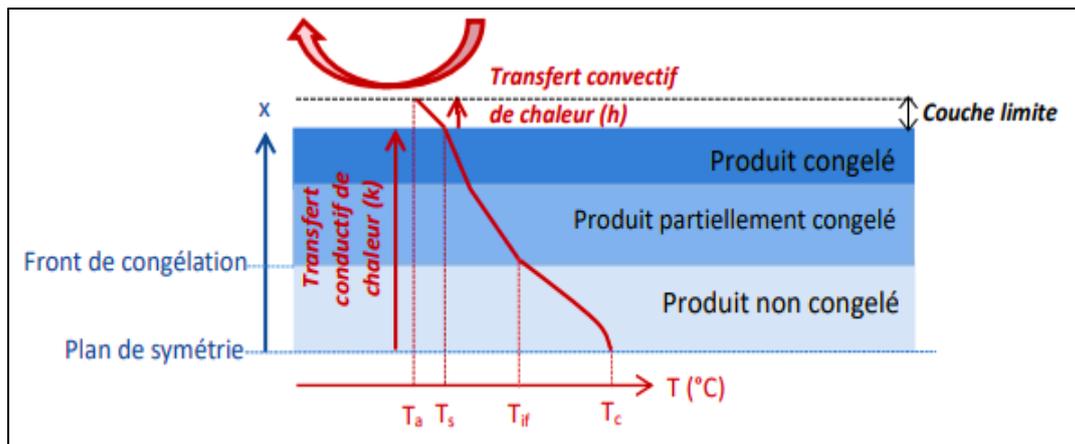


Figure 65 : Schéma du transfert de chaleur lors de la congélation d'un produit alimentaire [114]

Dans les essais en cryo-concentration en bloc, la congélation est réalisée en mode statique, la congélation est conduite en appliquant une température constante d'environ -20°C dans la chambre froide de réfrigérateur. Un gradient thermique plus ou moins important est imposé entre la surface extérieure du flacon de la solution et celle à l'intérieure du flacon. Le gradient de température produit un gradient de concentration au sein de la solution laitière. Le gradient de concentration dans la solution est généré par le rejet du soluté lors de la croissance de la glace. La température à l'interface glace/solution diminue suite au dégagement de chaleur produit par la congélation, suite à l'augmentation de la concentration qui se traduit par une baisse de la température d'équilibre et, enfin, à cause de la forte résistance thermique du solide. Pendant l'étape de congélation, la glace en croissance rejette les solutés vers la solution laitière et des gradients de concentration apparaissent pareillement dans la solution, notamment si la croissance est rapide. La solution plus concentrée à l'interface glace/solution est ensuite plus dense que la solution à l'interface du flacon. D'autre part, les solutés contenus dans le bloc de glace formée durant l'étape de cristallisation sont sous forme de poches de solution concentrées. La concentration des poches de solution est nettement supérieure à la concentration de la solution initiale, puisque l'étude thermodynamique a montré que la solution se concentre progressivement lors de l'étape de congélation à température supérieure à -20°C . De plus, la concentration locale de la solution à l'interface glace/solution peut être plus élevée que la concentration moyenne de la solution.

Lors de l'étape de ressuage ou la fusion partielle du bloc de glace, le bloc de glace subit des fissures, ainsi des ponts entre ces poches peuvent être formés, ce qui permet l'évacuation de la solution vers l'extérieur. La solution laitière concentrée est principalement piégée dans les

interstices entre les cristaux de glace. Le réseau formé par les joints de grain offre des conditions privilégiées pour le drainage de la solution laitière concentrée sous l'influence de la gravité.

L'aspect visuel de la glace obtenue dans la dernière fraction liquide montre une glace bien fragile pour la solution la plus concentrée et une glace très dure pour la solution la moins concentrée. Le suivi de l'aspect visuel de ces blocs de glace pendant la fusion partielle, a montré une glace fortement fissurée pour la solution la plus concentrées. Ces fissures expliquent pourquoi on réussit à purifier la couche en profondeur. Les glaces de forte concentration sont poreuses et dendritiques, tandis que les glaces de concentration faible sont plus compactes.

5 . Production de lait concentré par cryo-concentration sur paroi froide

Le mode opératoire a été décrit au paragraphe I- 2.3. Congélation sur paroi froide. Pour rappel, les paramètres opératoires sont la température de la double enveloppe (T_{DE}) maintenue constante tout au long de la manipulation, la température initiale (T_i) et finale (T_f) du doigt de gant et la durée du refroidissement (t). Le temps de ressuage, paramètre qui a été mis en évidence lors de la congélation en bloc, sera également étudié.

Les grandeurs mesurées sont définies par : m_0 , masse initiale de la solution utilisée pour chaque essai ; m_L et C_L représentent respectivement la masse et la concentration en soluté de la solution liquide concentrée évacuée immédiatement après la congélation ; m_{gl} et C_{gl} représentent respectivement la masse de la glace récupérée après ressuage et sa concentration en soluté ; m_{re} et C_{re} représentent respectivement la masse et la concentration de la solution ressuee qui seront étudiées plus en détail par la suite.

Les solutions vidangées, de ressuage et de glace fondue ont été pesées pour vérifier le bilan de matière après chaque essai.

5. 1 Essais préliminaires

Les expériences ont été réalisées avec des solutions reconstituées à partir de lait en poudre NIDO et d'eau pour former une solution de 360 g à 12 % massique en soluté (proche de la concentration de lait entier commerciale). Cette série d'essais a été réalisée afin d'étudier la faisabilité du procédé et à rechercher les paramètres opératoires les plus influents. Le temps de ressuage a été fixé à une heure pour tous les essais. Dans cette partie, les mesures de concentration ont été réalisées par étuvage (la méthode par densité a été développée

ultérieurement au cours de la thèse). Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette série d'essais sont présentés dans le **tableau 13**.

Tableau 13 : Essais préliminaires : conditions opératoires et résultats expérimentaux

<i>Essai</i>	m_0 (g)	T_{DE} (°C)	T_I (°C)	T_F (°C)	t (h)	m_L (g)	C_L (%)	m_{re} (g)	C_{re} (%)	m_{gl} (g)	C_{gl} (%)
1	360	0,5	-1	-5	5	128,1	13,97	107,4	18,44	124,4	1,57
2	361	0,5	-1	-5	7	112,4	19,15	81,1	21,75	168	3,70
3	360	0,5	-1	-6,5	7	90,0	19,51	48,6	23,65	221,2	6,52
4	360	0	-1	-6,5	5	58,2	21,95	12,9	22,16	273,9	9,68
5	360,3	0	-1	-8	5	61,9	20,51	121,3	19,5	176,2	4,30
6	360,4	0	-2	-6,5	5	85,5	19,65	116	19,82	168,7	2,80
7	360,2	-1	-2	-6,5	5	96,9	25,49	128,2	14,12	137,7	2,29
8	360	-0,5	-2	-6,5	5	41,2	27,41	145,8	15,02	134,9	0,70

Les paramètres modifiés entre ces essais sont la durée de la congélation, les températures initiale et finale du doigt de gant et la température de la double enveloppe. Un problème est survenu au cours du test 8 où le morceau de glace s'est bloqué lors de la récupération, pouvant faussé les résultats.

L'analyse des résultats de ce tableau permet de retrouver un certain nombre de tendances connues dans la littérature [115] [116][51][117][118]:

- ✓ Augmenter le temps de congélation (ou diminuer la rampe de refroidissement, essai 1 à 0, 8°C.h⁻¹ et essai 2 à 0, 6°C.h⁻¹) implique une augmentation de la concentration en soluté dans la solution cryo-concentrée. Inversement, augmenter la rampe de refroidissement en diminuant le temps implique une congélation plus rapide, on peut alors supposer que des inclusions de solution laitière se forment en surface de glace rendant la glace impure ;
- ✓ La température finale du doigt de gant à une influence significative sur la quantité de glace produite et sur sa pureté (essais 4 et 5) ;

- ✓ Une diminution de la température de la double enveloppe permet d'obtenir une concentration en soluté plus élevée dans la solution mais la quantité de solution concentrée récupérée est beaucoup plus faible (essai 6 à 8).

Comme défini au paragraphe I- 4. Analyse des données, deux facteurs de production ont été comparés. Le rendement de la congélation a été calculé en divisant la masse de glace pure produite par 315g, correspondant à la quantité d'eau initiale dans 360g de solution à 12,5%.

Le taux de récupération de la matière sèche a été calculé à partir de la masse cryo-concentrée en fin de congélation ($\frac{m_L C_L}{m_0 0,125}$), puis en fin de ressuage ($\frac{m_{re} C_{re}}{m_0 0,125}$).

L'ensemble des résultats est présenté sur la **figure 66**. Concernant le taux de récupération de la matière sèche, on peut noter qu'il ne dépasse pas 55% (essai 7) en fin de congélation. Ce taux est faible, traduisant une grande quantité de matière sèche emprisonnée dans la glace. Après ressuage, le taux de récupération s'élève à plus de 80% pour la majorité des essais (excepté essai 3 et 4), montrant tout l'intérêt de la fonte partielle de la glace en surface pour limiter les pertes. Concernant le rendement de la séparation par congélation, il varie entre 39% (essai 1) et 79% (essai 4).

L'étude de répétabilité n'ayant pas été effectuée sur cette partie, les tendances resteront qualitatives. Néanmoins, on note que tous les paramètres opératoires ont une influence significative sur le procédé et que le ressuage est une étape clé.

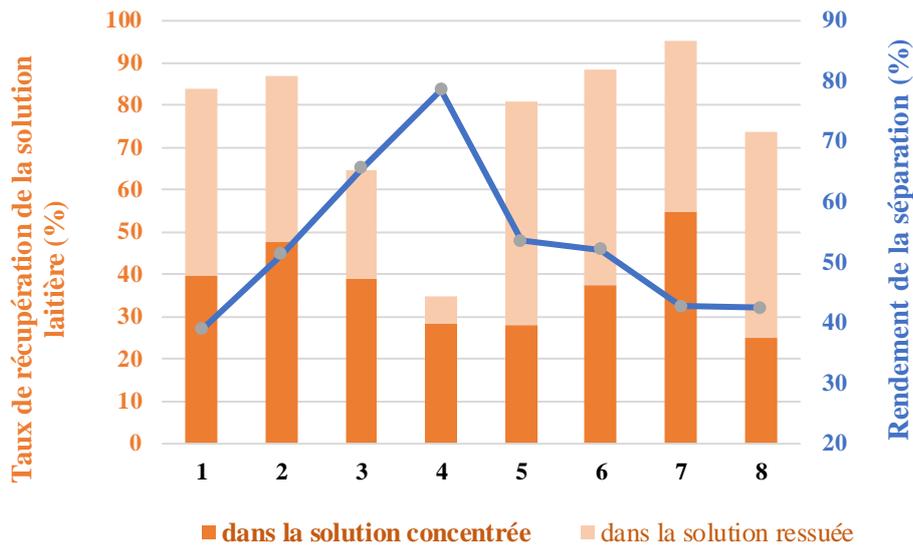


Figure 66 : Comparaison des rendements et des taux de récupération de matières sèches pour les 8 essais de congélation sur paroi froide.

5.1.1. Etude paramétrique de l'étape de congélation

Dans cette partie, des solutions de lait entier **Lactel UHT** d'une concentration d'environ 12% ont été utilisées pour étudier l'évolution des 4 indices (constante de partage K, indice de concentration IC, rendement de la glace et le taux de récupération de la solution laitière) en fonction des principaux paramètres opératoires :

- La température de la double enveloppe (essais 1 à 7)
- La température initiale du doigt de gant (essais 6, 11 et 12)
- La température finale du doigt de gant (essais 9, 10 et 12)
- La durée de congélation (essais 12 à 15)

Pour chaque expérience, nous avons considéré un temps de ressuage de 30 minutes. En vue d'étudier plus spécifiquement cette partie, le ressuage a été divisé en trois étapes de 10 minutes. Chaque solution ressuée obtenue pendant 10 minutes est pesée (notée respectivement m_{RE1} pour la solution obtenue les 10^{èmes} minutes, puis m_{RE2} et m_{RE3}) et analysée en composition (notée respectivement C_{RE1} , C_{RE2} , C_{RE3}).

Afin de limiter la problématique de glace bloquée rencontrée dans les essais préliminaires, le réacteur est initialement rempli avec une masse de 330g de lait entier. Les résultats sont présentés dans le **tableau 14**.

Tableau 14 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux obtenus par cryo-concentration sur paroi froide

Essai	Conditions opératoires				Solution concentrée		Glace		Solution ressuée 1		Solution ressuée 2		Solution ressuée 3	
	T _{DE}	T _I	T _F	t	m _L	C _L	m _{gl}	C _{gl}	m _{re1}	C _{re1}	m _{re2}	C _{re2}	m _{re3}	C _{re3}
Unité	(°C)	(°C)	(°C)	(h)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	0,5	-2	-6,5	5	49,1	23,44	182,2	4,89	20,6	24,47	39,7	21,32	36,5	17,5
2	0	-2	-6,5	5	43,2	24,25	172,2	4	29,3	24,38	47,3	18,9	40,9	14,61
3	-0,2	-2	-6,5	5	26	26,06	177,7	3,93	29	25,52	50,7	19,92	42,6	15,8
4	-0,3	-2	-6,5	5	53,7	21,5	180,2	3,14	21,5	26,67	54,5	19,21	37,9	13,47
5	-0,4	-2	-6,5	5	31,4	26,66	199,3	4,23	24,8	27,44	35,9	20,51	45,2	16,8
6	-0,5	-2	-6,5	5	52	21,11	190,3	3,1	15,6	27,24	54,1	20,86	41,7	14,69
7	-0,8	-2	-6,5	5	27,9	24,51	197,1	4,85	44,5	22,63	30,7	19,99	38,6	16,83
8	-0,5	-2	-4	5	62,9	22,98	161	2,8	41,2	23,26	40,4	17,59	29,3	13,35
9	-0,5	-3	-4	5	52,5	24,28	175,2	3,94	44,6	23,61	37,5	18,49	17,6	11,8
10	-0,5	-3	-5	5	46,3	25,65	178,5	3,34	38,5	24,22	43	17,31	35,8	14,35
11	-0,5	-2,5	-6,5	5	31,7	26,19	170,1	3,53	32,5	25,52	50,6	19,11	42,4	14,03
12	-0,5	-3	-6,5	5	30,3	27,18	200,5	4,64	21,5	27,81	43,1	21,23	41,5	16,41
13	-0,5	-3	-6,5	4	31,2	25,84	164,5	2,81	36,9	25,55	54,9	18,64	49,5	13,32
14	-0,5	-3	-6,5	3	28,2	24,06	174,3	3,65	34,5	25,97	51	19,57	47,7	14,73
14'	-0,5	-3	-6,5	3	29,4	23,45	172,1	3,51	28,6	26,13	55,3	20,31	47,9	15,33
15	-0,5	-3	-6,5	2	38,7	18,94	176,6	4,21	34,3	24,95	48,1	19,3	44,1	15,1

5.1.2. Répétabilité des essais

Les essais 14 et 14' ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires mais à 2 mois d'intervalle en vue de tester la répétabilité des mesures. L'écart le plus important concerne les masses des solutions 1 et 2. En termes de calcul de paramètres de suivi, l'analyse des résultats conduit aux résultats suivants (**tableau 15**) :

Tableau 15 : Analyse de la répétabilité des essais

Essai	K	IC	Rendement (%)	Taux de récupération de la solution laitière (%)			
				Dans la solution concentrée	Dans la solution ressuée 1	Dans la solution ressuée 2	Dans la solution ressuée 3
14	0,15	1,92	58,16	16,44	21,72	24,20	17,03
14'	0,15	1,87	57,51	16,71	18,11	27,22	17,80

On note une bonne répétabilité des paramètres, hormis le taux de récupération qui est donné avec une précision de 3%. Néanmoins, si on cumule les taux de récupération des solutions ressuées 1 et 2 ($21,72 + 24,20 = 45,92\%$ pour l'essai 14 contre $45,33\%$ pour l'essai 14'), les taux de récupération sont identiques. Ceci peut en partie s'expliquer par une mauvaise initialisation du chronomètre lors de la récupération des 2 solutions.

5.2 Effet de la température de la double enveloppe

Afin d'étudier l'effet de la température de la double enveloppe, nous avons fixé pour tous les essais la température initiale ($T_i = -2^\circ\text{C}$) et finale ($T_f = -6,5^\circ\text{C}$) du doigt de gant, ainsi que la durée de congélation ($t = 5$ h), la rampe étant ainsi de $0,9^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. La température de la double enveloppe a varié de $0,5^\circ\text{C}$ à $-0,8^\circ\text{C}$ correspondant respectivement aux essais 1 à 7.

Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure 67**. Ces résultats confirment qu'une température de double enveloppe d'environ $-0,5^\circ\text{C}$ conduit de manière cohérente à des performances optimales en termes de coefficient de partage K. En termes d'indice de concentration, on peut réussir à doubler la concentration initiale en lait pour les meilleurs essais, de façon générale, aux températures de double enveloppe les plus froides.

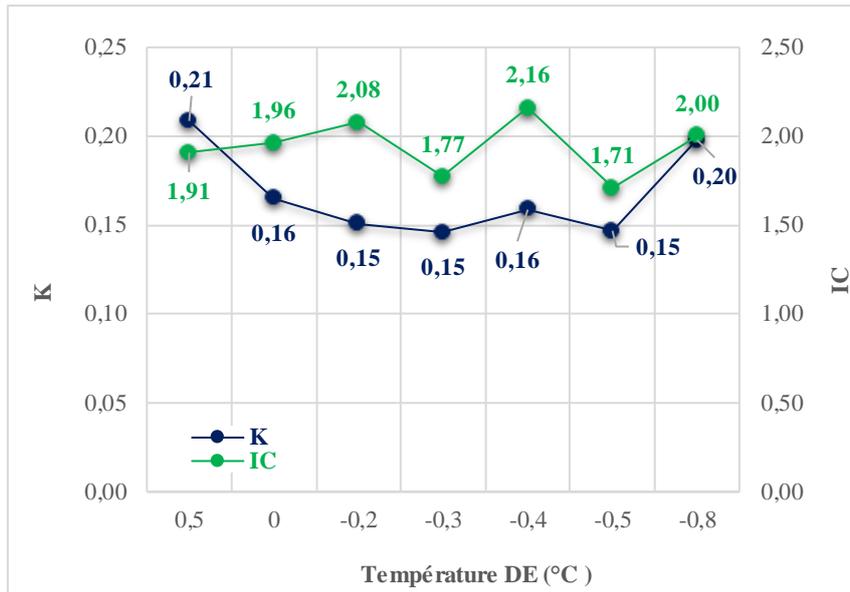


Figure 67 : Effet de la température de la double enveloppe sur le coefficient K et l'IC.

Les résultats sur la **figure 68** présentent, sur la courbe bleue le rendement de séparation et en histogramme cumulé le taux de récupération de solution laitière. Le taux de récupération a été calculé pour les quatre solutions récupérées (la solution cryo-concentrée obtenue directement après congélation, la solution ressuée 1 obtenue lors des 10^{èmes} minutes, la solution ressuée 2 obtenue entre 10 et 20 minutes de ressuage, puis la solution ressuée 3 obtenue entre 20 et 30 minutes de ressuage).

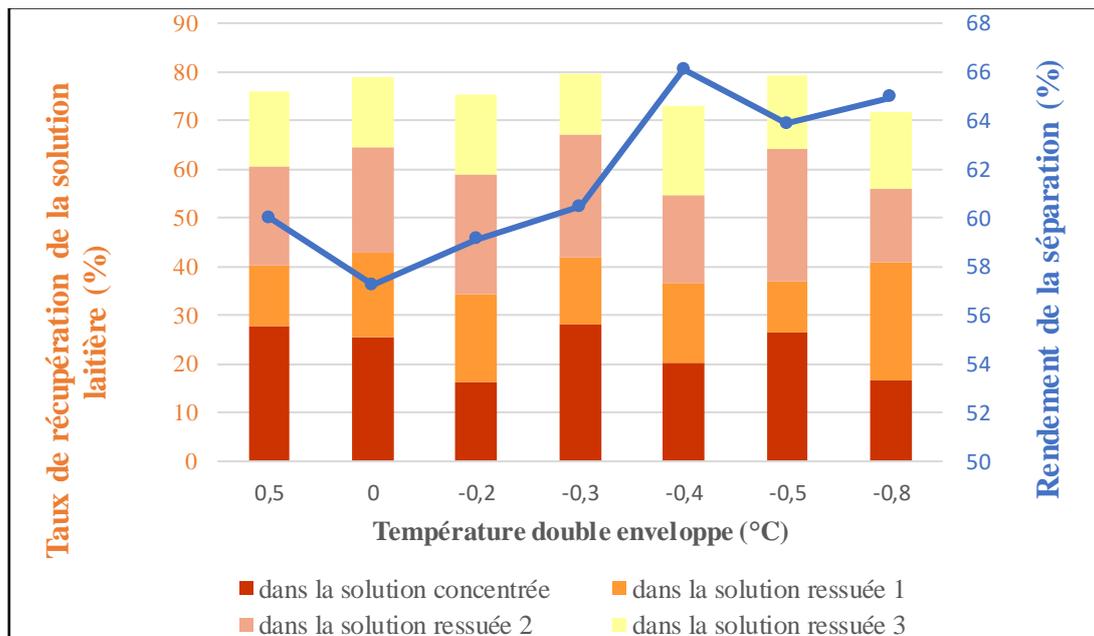


Figure 68 : Taux de récupération et rendement en fonction de la température de la double enveloppe

De façon générale, nous pouvons conclure que :

- La température de la double enveloppe a un effet significatif sur le rendement ; plus elle diminue, plus la quantité de glace pure produite est importante mais un palier semble atteint aux alentours de $-0,4^{\circ}\text{C}$, conduisant à un pourcentage d'environ 65% de glace pure produite par rapport à la quantité d'eau initiale.
- La température de la double enveloppe n'a pas d'effet très concluant sur le taux de récupération de la solution laitière.
- Il est nécessaire de ressuer au moins 20 minutes pour récupérer au minimum la moitié de la solution laitière initialement présente dans la cuve.

5.3 Effet de la température initiale du doigt de gant

Dans ce paragraphe, nous avons fait varier la température initiale du doigt de gant (-2°C , $-2,5^{\circ}\text{C}$, -3°C) tout en maintenant les autres paramètres constants : température finale du doigt de gant à $-6,5^{\circ}\text{C}$, temps de congélation de 5 heures, température de la double enveloppe de $-0,5^{\circ}\text{C}$ (essai 6, 11, et 12). La **figure 69** permet de conclure que l'indice de concentration augmente lorsque la température initiale du doigt de gant diminue et conduit à des valeurs de concentration supérieure au double de la concentration initiale pour des températures de doigt de gant suffisamment faibles. Concernant le coefficient de partage K, il est à peu près constant, permettant de dire que la solution laitière est 6 à 7 fois plus concentrée que la glace.

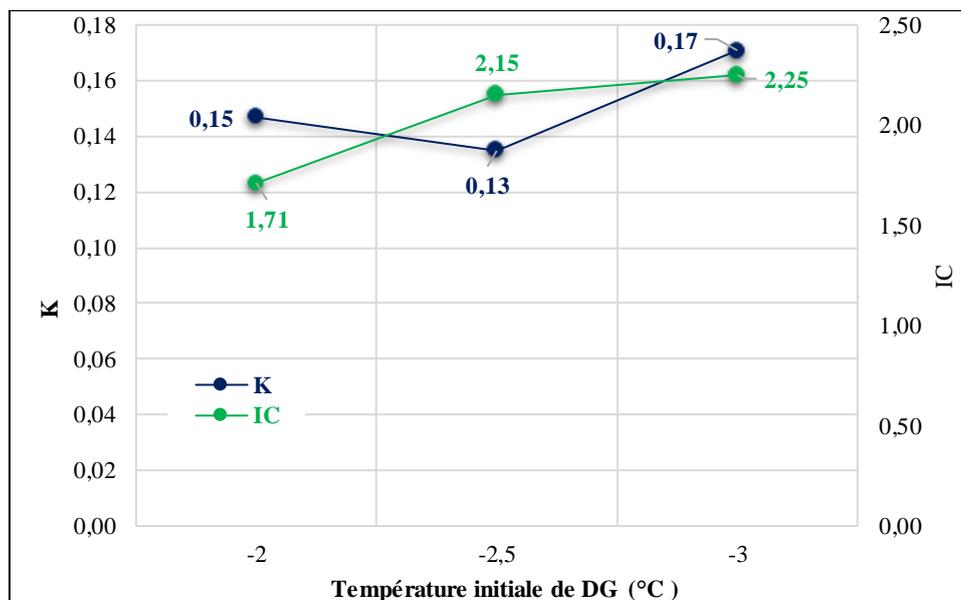


Figure 69 : Effet de la température initiale du doigt de gant sur le coefficient K et l'IC

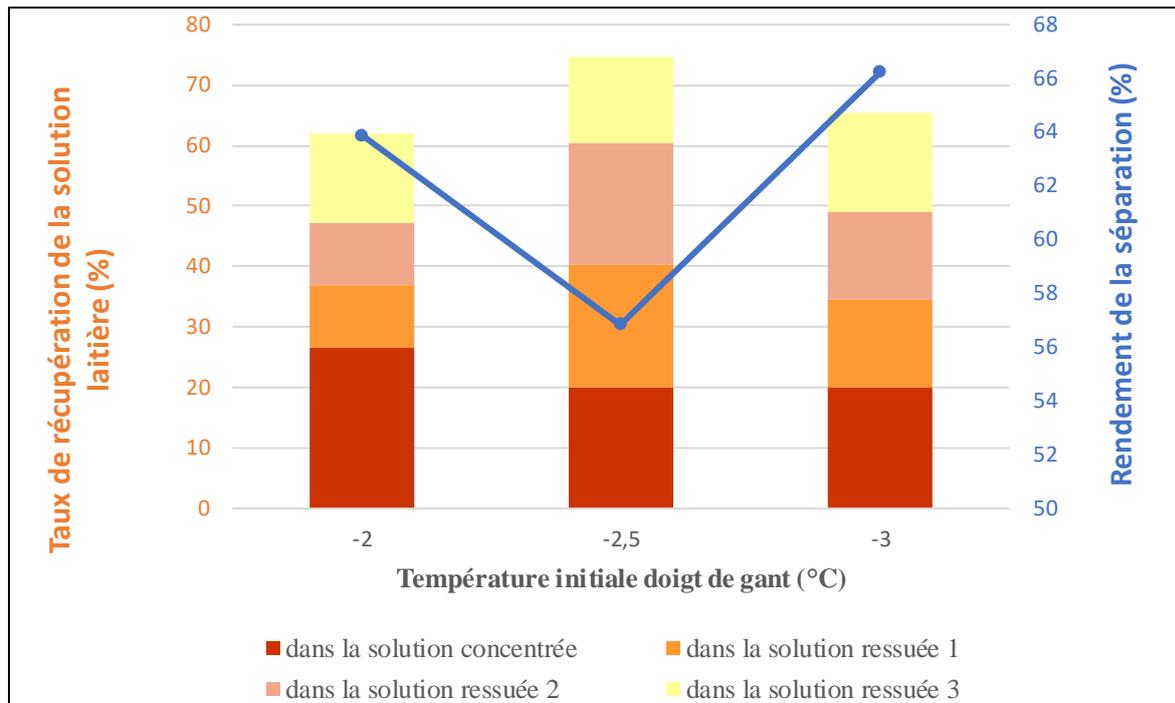


Figure 70 : Taux de récupération et rendement en fonction de la température initiale du doigt de gant

En termes de rendement et de taux de récupération présentés sur la **figure 70**, on peut voir que l'essai 11 (température initiale de doigt de gant à $-2,5^{\circ}\text{C}$) conduit au taux de récupération optimal, mais au rendement minimal, donc un compromis reste à trouver. On note que si la température initiale du doigt de gant est basse (-3°C), la croissance initiale est rapide favorisant une grande quantité de glace, mais pouvant engendrer la formation de dendrites et l'incorporation de solution laitière : le ressuage, particulièrement nécessaire dans ce cas, permet de tripler le taux de récupération (de 20 à plus de 60%). À l'inverse, si la température est trop élevée (-2°C), la solution directement concentrée permet d'obtenir de meilleur taux de récupération mais le ressuage est moins performant.

5.4 Effet de la température finale du doigt de gant

Pour étudier l'effet de la température finale du doigt de gant, nous avons comparé les essais 9, 10 et 12 où la température initiale du doigt de gant était de -3°C , la température de la double enveloppe de $-0,5^{\circ}\text{C}$ et le temps de congélation de 5 heures.

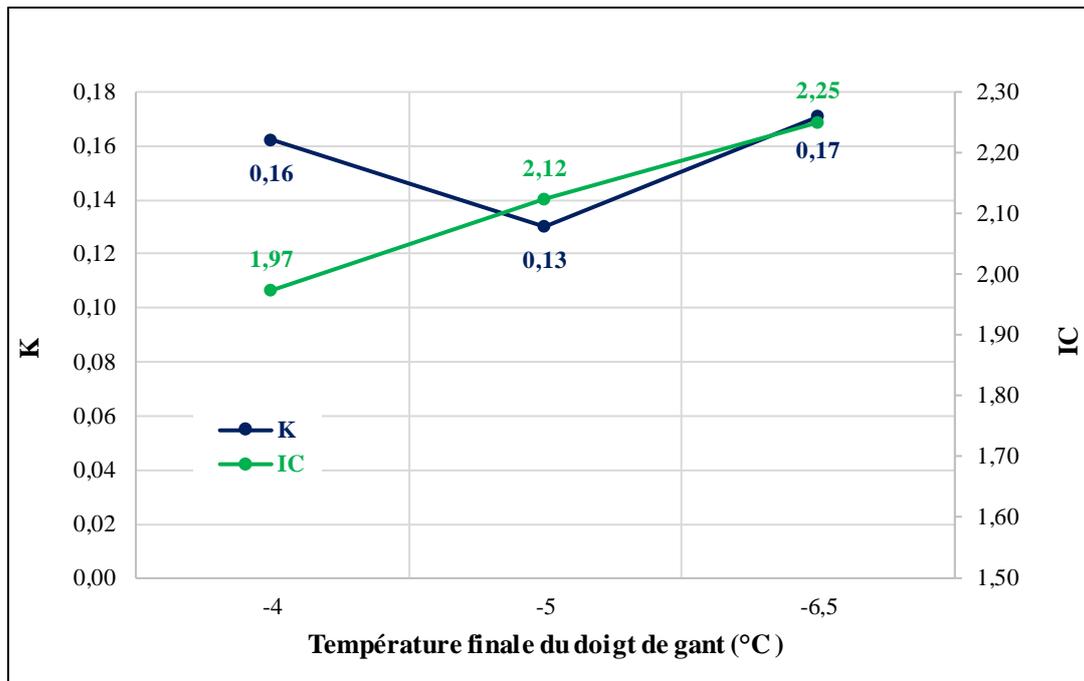


Figure 71 : Effet de la température finale du doigt de gant sur le coefficient K et l'IC

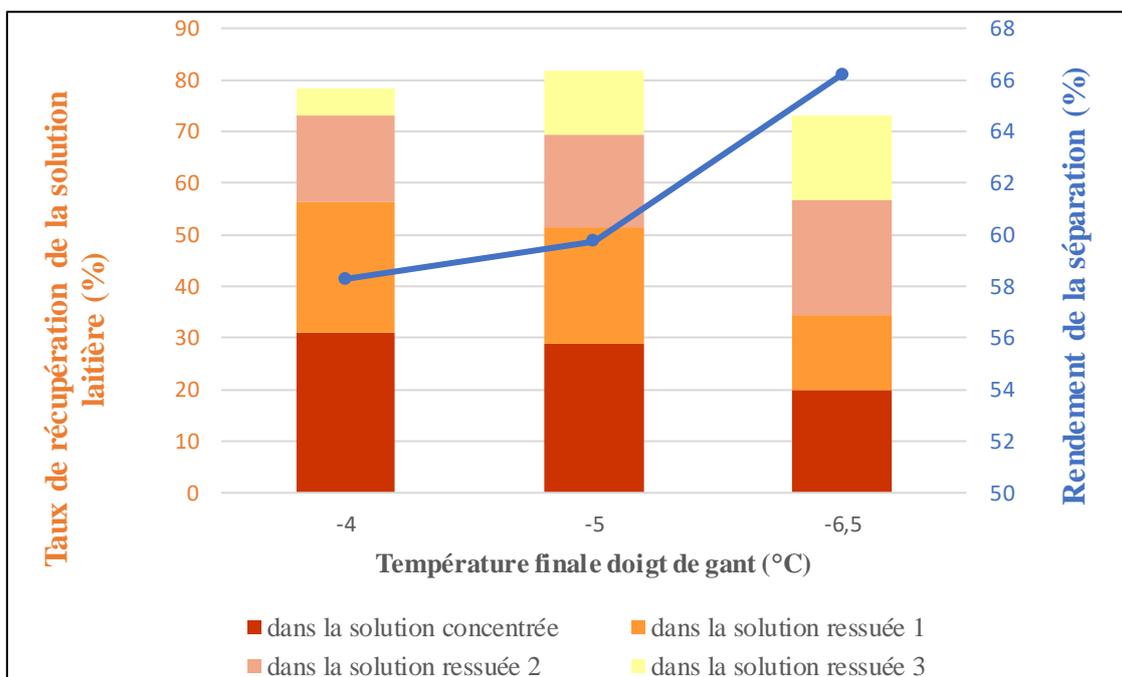


Figure 72: Taux de récupération et rendement en fonction de la température finale du doigt de gant

L'analyse des **figure 71** et **figure 72** conduits aux mêmes conclusions que pour l'influence de la température initiale du doigt de gant : plus le doigt de gant est froid, plus les quantités de

glace produites sont importantes montrant l'intérêt du gradient thermique important entre la double enveloppe et le doigt de gant sur le rendement de production de la glace. En revanche, le taux d'incorporation de la solution laitière dans la glace diminue lorsque la température diminue, nécessitant alors un temps de ressuage important : ainsi, à $-6,5^{\circ}\text{C}$, il est nécessaire de ressuer 30 minutes pour obtenir le même taux de récupération (environ 70%) qu'à -4°C pour 20 minutes de ressuage. Dans son étude Moharranzadeh et al [119] a confirmé qu'une température basse du liquide de refroidissement était favorable à l'amélioration du transfert de chaleur de la paroi du cristalliseur vers le liquide de refroidissement, afin d'augmenter la production de glace, les résultats ont montré que des températures plus basses du liquide de refroidissement (c'est-à-dire une plus grande différence entre la température de la solution d'alimentation et celle du liquide de refroidissement) entraînaient un pourcentage de récupération de glace plus élevé mais un pourcentage d'élimination de soluté plus faible, ce qui signifie qu'une masse plus importante de soluté est piégée dans la structure de la glace.

5.5 Effet du temps de congélation

Les résultats présentés sur la **figure 73** et **figure 74** concernent les essais 12, 13, 14 et 15. La température de la double enveloppe est fixée à $-0,5^{\circ}\text{C}$, la température initiale du doigt de gant à -3°C et sa température finale à $-6,5^{\circ}\text{C}$. Le temps de congélation varie de 2 à 5 heures.

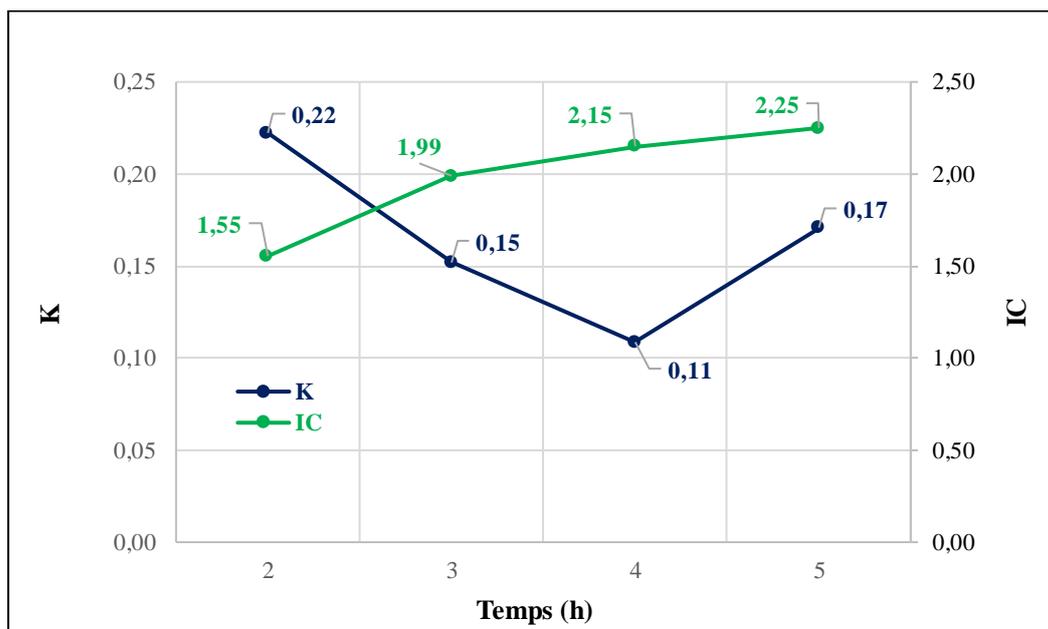


Figure 73: Effet du temps de congélation sur le coefficient K et l'IC

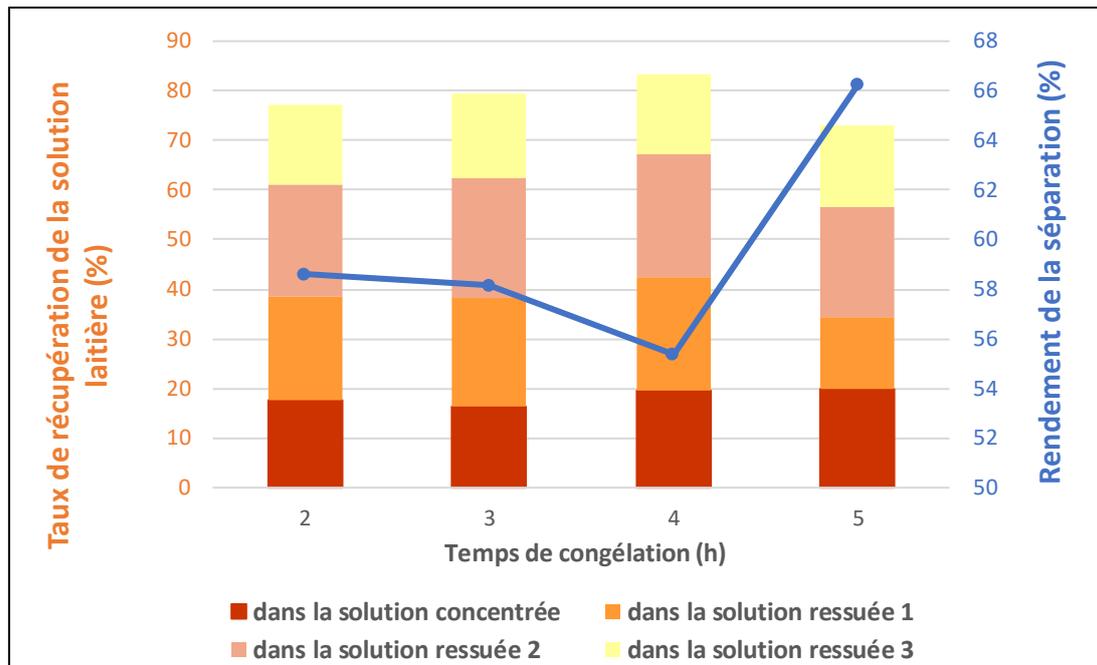


Figure 74 : Taux de récupération et rendement en fonction du temps de congélation

Sur la **figure 73**, on peut noter que pour des temps de congélation important, l'indice de concentration augmente de façon importante mais il est nécessaire de congeler au minimum pendant une durée de 3 heures pour doubler la concentration initiale. Concernant la constante de partage, la meilleure valeur est obtenue pour un temps de 4 heures, comme montré dans la littérature : dans son étude, Glen [120][121] a proposé une explication de la dépendance de la croissance des cristaux à la vitesse de congélation ainsi qu'à la quantité de soluté dans la solution. Il a constaté qu'à une vitesse de congélation plus faible, les cristaux de glace se développent dans une couche avec une interface solide-liquide plate. Au contraire, une vitesse de congélation plus élevée conduit à la formation d'une structure dendritique de la glace qui entraînerait le piégeage du soluté dans la phase de glace [122]. Un temps de congélation trop long peut également modifier l'évolution de la concentration en soluté dans la glace en raison de la saturation du soluté dans le liquide restant (essai 12). En outre, l'accumulation de soluté à l'interface solide-liquide abaisse le point de congélation de la solution, ce qui rend le processus de congélation plus difficile.

La **figure 74** montre que le temps de refroidissement est un autre paramètre susceptible d'affecter les performances du système par congélation progressive. Le rendement de la séparation augmente significativement avec le temps de refroidissement, mais le taux de récupération reste globalement constant. Une durée de trois heures semble être un bon

compromis, permettant d'avoir un temps de procédé raisonnable, et des performances de procédés très corrects.

5.6 Effet du ressuage

L'incorporation de poches de solutions concentrées dans la glace est l'un des problèmes majeurs de la cryo-concentration sur paroi froide. Dans ce travail, l'objectif n'est pas d'obtenir une pureté de glace élevée, mais de minimiser la perte de la solution laitière. Pour mettre en évidence l'influence du temps de ressuage, nous avons donc reporté sur la **figure 75** les taux de récupération de la solution laitière pour chaque essai réalisé, en séparant la solution obtenue directement après congélation, la solution ressuee 1 obtenue après 10 minutes, puis la solution 2 obtenue entre 10 et 20 minutes, et la solution 3 obtenue entre 20 et 30 minutes.

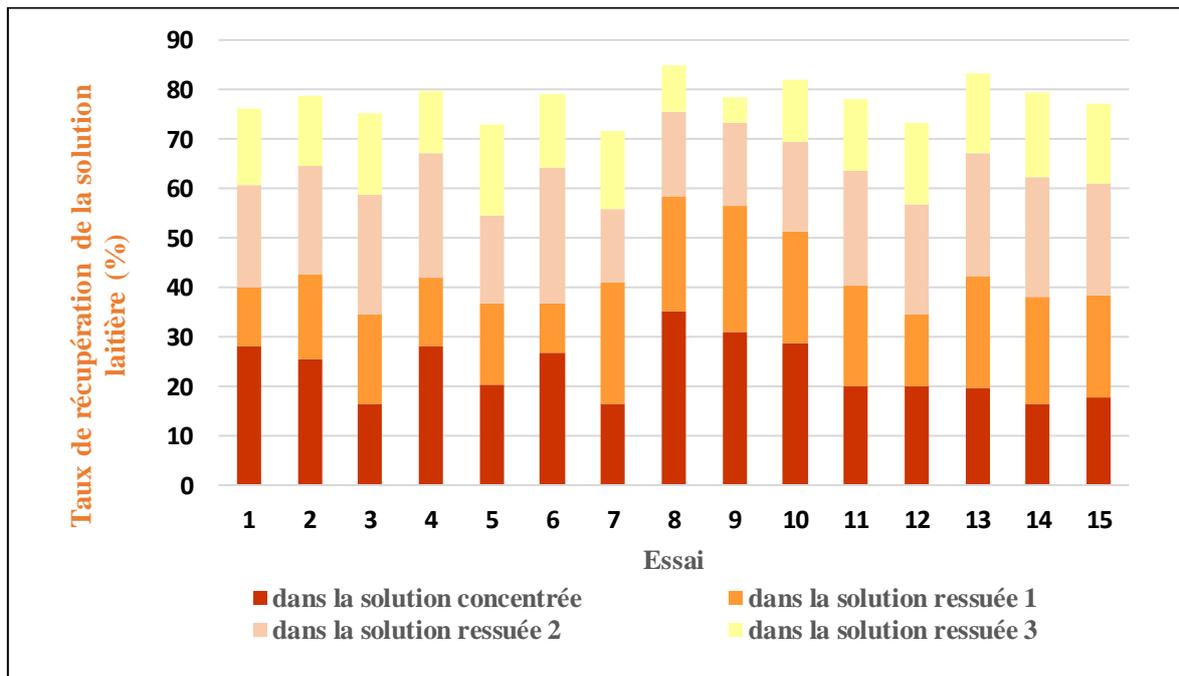


Figure 75 : Taux de récupération des solutions laitières pour les différents essais.

Nous pouvons conclure que le ressuage s'avère être une étape importante : en effet, l'analyse des solutions cryo-concentrées directement après congélation conduit à des taux de récupération maximum de 35%, et pour la grande majorité le taux est inférieur à 25%, conduisant à des taux de pertes de solution laitière trop élevées.

Il est donc nécessaire de ressuer au moins 20 minutes pour permettre de récupérer aux alentours de 60% de la solution laitière. A contrario, les 10 dernières minutes de ressuage (entre 20 et 30 minutes) ne permettent pas de toujours gagner un gain important et peuvent ne pas être nécessaires pour certains essais (essai 8 et 9).

L'analyse bibliographique a montré que d'autres solutions que le ressuage permettaient de limiter l'incorporation de solutés dans la glace, tel qu'un fonctionnement en mode dynamique avec une circulation en boucle de la solution [14][8]. Cela permet un renouvellement de la solution à l'interface solide/liquide et minimise la présence de zones saturées en soluté. Cela n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse.

5.7 Interprétation des résultats obtenus avec cryo-concentration sur paroi froide

La différence de température imposée entre la double enveloppe et le tube entraîne l'existence d'un gradient thermique à travers la solution : la solution est froide à l'interface glace/solution (à l'équilibre thermodynamique) et chaude au voisinage de la paroi de la cuve.

L'effet du gradient thermique appliqué à travers la solution peut être expliqué par le phénomène d'instabilité morphologique à l'interface glace/solution. Mais, il peut aussi être expliqué par l'incorporation des poches de solutions concentrées en soluté dans le bloc de glace. Si on se réfère aux études de la littérature [116][48] conduites avec des solutions aqueuses de l'eau de mer, la solution froide à l'équilibre à l'interface sera toujours plus dense que la solution chaude près de la double enveloppe. Avec la solution aqueuse légèrement concentrée, il doit se former des courants de convection, avec un mouvement descendant au voisinage de l'interface et un mouvement ascendant au voisinage de la paroi de la cuve. Cette circulation sera d'autant plus intense que le gradient thermique est plus important. Les courants permettent en effet un meilleur renouvellement de la concentration en sels à l'interface et les poches de solution incorporées dans la glace doivent donc être moins concentrées. L'effet de la concentration initiale de la solution sur la concentration de la glace serait ensuite plus probablement lié à un effet des solutés sur le mécanisme de croissance, comme cela a été présenté dans les travaux de la littérature [123]. Il est nécessaire d'imposer un certain gradient thermique à travers la solution pour avoir une croissance harmonieuse de la couche de glace. La **figure 76** compare le profil de température réel dans la solution (T_{ap}) avec la température d'équilibre T_{eq} pour deux gradients de température imposés différents. La température T_{eq} varie selon la direction x car il existe autant un gradient de concentration au sein de la solution : la couche en croissance rejette les sels et la concentration à l'interface est plus élevée. A gauche, le gradient thermique imposé est plutôt élevé pour que la solution ne soit pas en état de surfusion. La couche de glace s'accroît en adoptant une structure plane.

A droite, le gradient thermique est trop faible et il existe une surfusion dite « de constitution » entraînant une croissance dendritique de la couche. On parlera donc d'instabilité morphologique. La couche sera normalement beaucoup très concentrée car elle incorporera beaucoup plus de poches de solution. Cette structure dendritique peut être évitée en augmentant la valeur du gradient thermique, mais aussi en réduisant la concentration des solutés, ou la vitesse de croissance [123]. Des études plus approfondies de ces phénomènes complexes liées aux transferts thermiques et de matières sont essentiels. La prise en compte précise de tous ces phénomènes simultanés nécessiterait de recourir à la modélisation combinant les transferts de matière et de chaleur avec les écoulements.

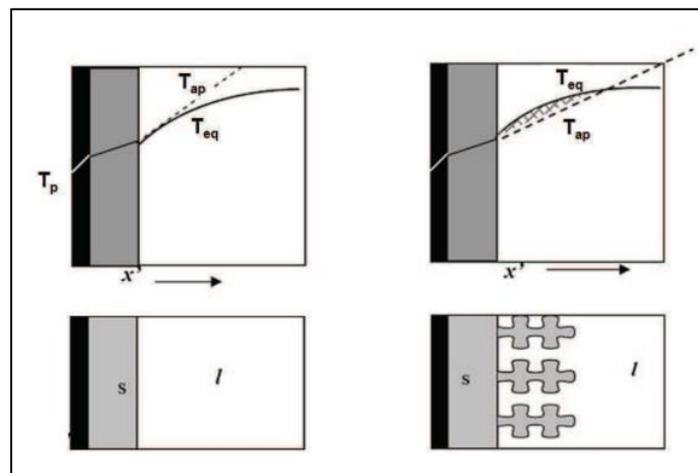


Figure 76 : Représentation de la surfusion de constitution, à gauche : surface plane, à droite : croissance dendritique [123]

CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons prouvé que la concentration du lait était envisageable par des procédés de congélation. Une première étude a été réalisée au Maroc, elle a permis de développer un procédé de congélation en bloc, facile à mettre en œuvre et peu onéreux. En effectuant plusieurs cycles de congélation, il a été montré qu'on pouvait produire des liquides deux fois plus concentrés que la solution initiale. Le rôle essentiel de l'étape de ressuage a également été mis en évidence. Les limites de ce procédé concernent la pureté peu élevée de la glace produite, conduisant à des pertes importantes de solutions laitières dans la phase solide. Une conduite plus fine du procédé et le contrôle de l'ensemble des paramètres de congélation se sont donc avérés être nécessaire pour optimiser les résultats de la cryo-concentration.

Un deuxième procédé de cryo-concentration a donc été étudié. Le principe repose sur la congélation sur paroi froide. Une étude paramétrique a été menée pour quantifier l'effet des paramètres sur les performances du procédé en termes de quantité de glace pure produite et de taux de récupération de la solution laitière. Il a été montré que la diminution de la température de la double enveloppe et de la température du doigt de gant agissait favorablement sur le rendement de la séparation, tout comme l'augmentation de la durée de congélation. Quel que soit les conditions de travail, a minima 50% de l'eau initiale a pu être congelée. Il a également été montré que des vitesses de congélation trop rapides entraînent l'incorporation de solution laitière dans la couche de glace, mais un ressuage (c'est-à-dire une fusion partielle de la glace produite) d'au moins 20 minutes permettent de récupérer environ 60% de la solution laitière initiale.

Afin de limiter encore plus le piégeage de solutés dans la glace et de s'affranchir de l'étape de ressuage, il serait intéressant d'envisager d'autres modes de fonctionnement comme le passage en dynamique. Parmi tous les essais réalisés, l'essai 14 du **tableau 15**, qui a fait l'objet d'une répétabilité, permet d'obtenir des performances de procédés très corrects pour un temps de congélation très raisonnable. En effet, il permet en 3 heures de congélation de réduire la quantité d'eau de 58%, de récupérer 79% de la solution laitière initiale après 30 minutes de ressuage et d'obtenir une solution cryo-concentrée à 24% en soluté.

CHAPITRE IV : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA LYOPHILISATION

Dans le secteur agroalimentaire, de nombreuses matières premières subissent un ou plusieurs processus de séchage. Le séchage est une technique ancienne, voire préhistorique. Les premiers moyens de déshydratation des aliments consistaient à ajouter du sel ou du sucre (déshydratation osmotique) et à les exposer au soleil (séchage par rayonnement), l'objectif ultime étant d'augmenter la durée de conservation. Suite aux avancées scientifiques et technologiques, plusieurs autres méthodes de déshydratation sont proposées, ces méthodes proposent des avantages tels que la rapidité et la préservation de la qualité de la matière première à long terme. La lyophilisation se distingue par ses avantages en termes de qualité et de durée de conservation. Cette technique consiste à éliminer l'eau à basse température sous vide, ce qui permet de produire une poudre stable pendant de longues périodes, mais cela dépendra surtout du stockage ultérieur. Cependant, cette technique présente des limites d'un point de vue scientifique et technologique à cause de son coût élevé en raison de la nécessité d'utiliser un équipement spécialisé, ainsi que du temps considérable nécessaire pour effectuer le processus, ce qui entraîne une augmentation de la consommation d'énergie. Pour améliorer l'efficacité de la déshydratation du produit, il est courant de coupler la lyophilisation à d'autres méthodes de concentration. Cette approche permet de réduire davantage la teneur en eau des produits tout en minimisant les inconvénients associés. Le processus de lyophilisation se divise en trois étapes principales : la congélation, le séchage primaire (sublimation), qui constitue la phase la plus longue du processus, et enfin le séchage secondaire (désorption). Les objectifs de l'étude menée dans ce chapitre sont :

- Evaluer les paramètres essentiels qui ont un impact sur la production de lait en poudre par lyophilisation
- Comparer deux échelles de production de poudre de lait (échelle laboratoire et échelle pilote)
- Déterminer les conditions optimales de fonctionnement à l'échelle pilote
- Etudier le processus de couplage entre la cryo-concentration et la lyophilisation en tant que solution visant à réduire la durée du processus.

Dans un premier temps, nous présenterons une description en détail des matériels et des méthodes utilisés dans cette section. Nous présenterons ensuite les résultats et les discussions, et nous finirons par une conclusion.

I. Matériels et méthodes

1 . Matière première

Les produits utilisés en lyophilisation sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie cryo-concentration. Pour rappel, la composition est rappelée dans le **tableau 16**.

Tableau 16 : Principaux composants en matière sèche du lait entier

Nutrition	Jaouda 100 mL	Lactel 100 mL	Nido 100 g
<i>Protéines</i>	3	3,3	25,7
<i>Glucides</i>	4,8	4,8	36,5
<i>Lipides</i>	3	3,6	28,2
<i>Sels</i>	-	0,11	0,9

2 . Matériel

L'étude de l'effet de la lyophilisation sur le lait entier a été réalisée à l'aide de deux types de lyophilisateurs : le lyophilisateur de paille ALPHA 1-2 LD plus et le lyophilisateur pilote Cryonext.

2 . 1. Lyophilisateur paille

L'Alpha 1-2 LD Plus (**figure 77**) est un lyophilisateur de paille, conçu pour la lyophilisation de produits solides humides ou liquides. Ses caractéristiques techniques comprennent une chambre de lyophilisation (1) avec trois étagères non chauffées chacune ayant un diamètre de 200 mm et 8 robinets sur cuve (collecteur), un condenseur (2) d'une capacité maximale de 2,5 kg qui peut atteindre une performance de lyophilisation de 2 kg /24 heures, tout en maintenant une température d'environ -55°C. Une pompe à vide (3) est associée à l'appareil pour évacuer la vapeur d'eau générée dans la chambre de lyophilisation vers le condenseur. La sublimation a lieu dès que la pression est inférieure à la pression de vapeur de la glace à la température de l'enceinte.



Figure 77 : Lyophilisateur paillasse Alpha 1-2 LD plus Martin Christ

Protocole

Dans un premier temps, les solutions sont congelées à -24°C pendant 14 heures dans un congélateur externe. Elles sont ensuite transférées dans la chambre de lyophilisation, où elles sont préchauffées pendant 20 minutes. Cette étape est suivie d'une sublimation à une pression de 1,030 mbar (correspondant à une température d'équilibre de -20°C , cf **figure 78**) pendant une période de 24h. Au cours de cette phase, l'eau libre contenue dans le produit passe de l'état solide à l'état gazeux. Enfin, une étape de désorption est réalisée en réchauffant l'échantillon à une température de 0°C (correspondant à une pression de sublimation de 6,11mbar, cf **figure 78**) pendant 24 heures, au cours de laquelle les molécules d'eau piégées dans le produit sont éliminées. Le schéma de fonctionnement est décrit dans la **figure 79**. Les masses avant et après lyophilisation sont mesurées pour calculer le taux d'eau éliminée après chaque cycle de lyophilisation.

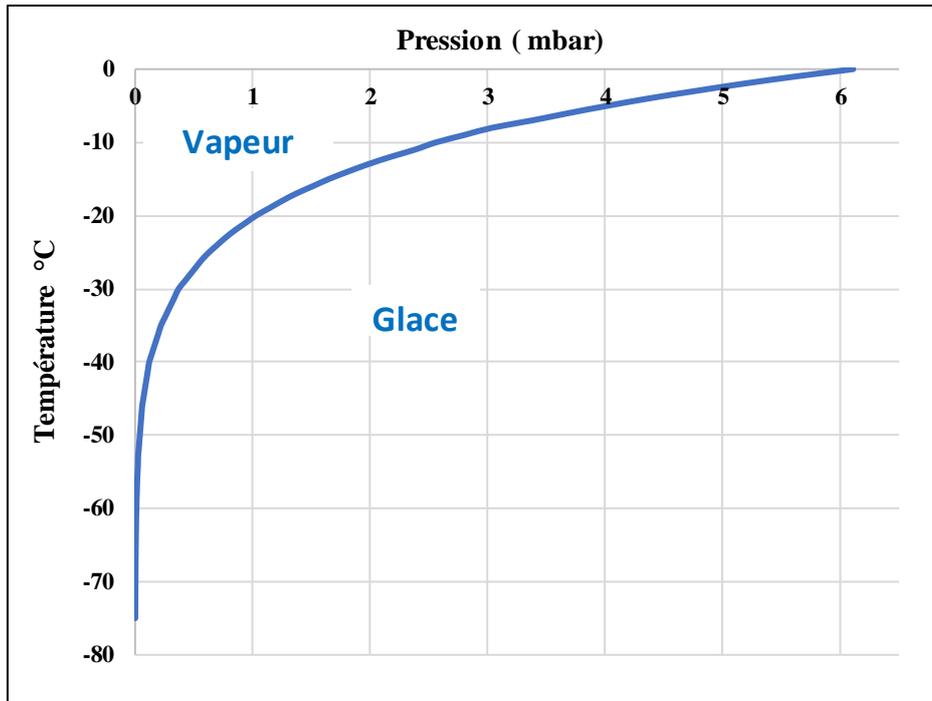


Figure 78 : Pressions de lyophilisation à partir de la tension de vapeur de la glace.

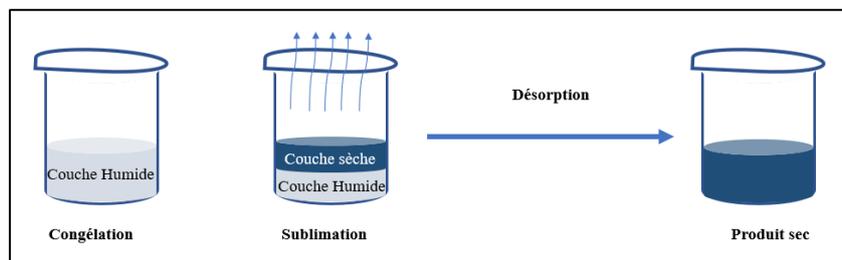


Figure 79 : Schéma des étapes de lyophilisation

2 . 2. Lyophilisateur pilote

Le lyophilisateur pilote Cryonext (**figure 80**) offre toutes les caractéristiques et services d'un lyophilisateur pilote standard. Il est composé d'une chambre de lyophilisation équipée de trois étagères reliées à des unités de chauffage chacune ayant une surface d'un mètre carré. La température des étagères est contrôlée par un fluide caloporteur dans une plage allant de -70 à +50°C. Une pompe à vide permet de réduire la pression de la chambre. Le dispositif comprend également un piège frigorifique d'une capacité de 3kg qui permet de condenser les vapeurs émises lors de la lyophilisation. La température des échantillons est suivie à l'aide de sondes de type thermocouple type T. Le processus de lyophilisation est contrôlé par un système d'acquisition informatique, et la mesure du vide est réalisée au moyen d'une sonde capacitive MKS BARATRON et d'une sonde PIRANI. La sonde MKS BARATRON mesure la pression

en détectant les variations de capacité électrique entre deux électrodes, ce qui la rend moins sensible aux changements de la composition des gaz. En revanche, la sonde PIRANI mesure la pression en observant les variations de résistance électrique d'un fil chauffé exposé à l'environnement sous vide, ce qui la rend plus sensible aux variations de composition des gaz. L'association des deux types de sondes permet de donner une indication de la fin de l'étape de sublimation.

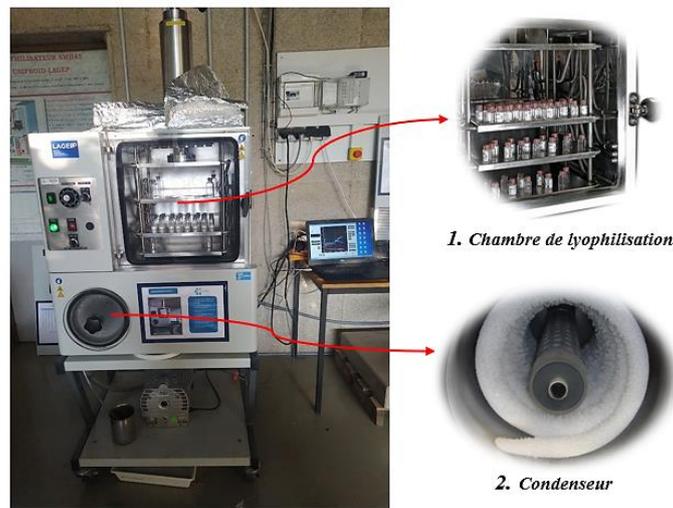


Figure 80: Lyophilisateur pilote Cryonext

Protocole

Les échantillons liquides sont placés directement sur les étagères, la température et la durée sont programmés pour chacune des trois étapes du processus (congélation, sublimation et désorption). En revanche, la pression n'est contrôlée que pour les phases de sublimation et de désorption, car la congélation se déroule à la pression atmosphérique. Après congélation, la lyophilisation primaire peut démarrer. La pression dans l'enceinte diminue et un apport de chaleur est effectué par les étagères : à une température donnée, la pression doit être inférieure à la pression de vapeur saturante de l'eau pour permettre la sublimation. Plus la température des étagères est élevée, plus l'étape de sublimation est rapide. Mais il ne faut pas atteindre la température de fusion du produit qui conduirait à l'effondrement (collapse) du produit. Ensuite, la désorption est lancée, elle est destinée à éliminer les dernières traces d'eau à une pression plus poussée. La **figure 81** présente l'évolution des températures (produit, étagère et condenseur) et de la pression au cours d'un cycle de lyophilisation. Les flacons sont pesés avant et après lyophilisation afin de déterminer la perte de masse due au séchage, cette perte de masse étant essentiellement assimilée à une perte d'eau pure.

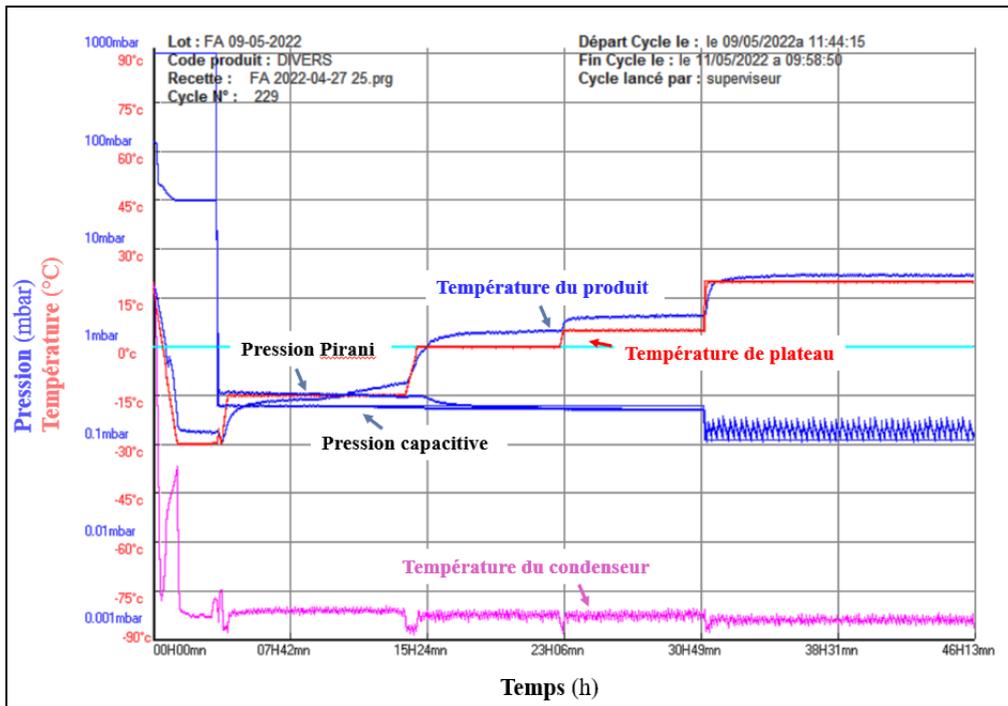


Figure 81 : Exemple de l'évolution de la température du produit (en bleu), la température d'étagère (en rouge), de la température du condenseur (en rose) et de la pression (en bleu) au cours d'un cycle de lyophilisation.

2.3. Méthodes d'analyses

L'eau agit directement sur la vitesse des réactions d'altération physique et biochimique, y compris sur la cristallisation du lactose dans le lait. L'humidité relative et la température sont des facteurs clés qui peuvent modifier le taux de cristallisation en altérant la concentration de lactose en poudre. Une humidité relative élevée et une température basse favorisent généralement la cristallisation, tandis qu'une humidité relative basse et une température élevée peuvent la retarder. Ces facteurs sont en effet importants dans le contexte du stockage des produits laitiers et peuvent avoir un impact significatif sur leur qualité et leur durée de conservation. Au début de nos expériences, nous avons utilisé une méthode conventionnelle de calcul pour estimer la quantité d'eau éliminée lors d'un cycle de lyophilisation. Par la suite, nous avons mis en place une approche combinée utilisant deux méthodes analytiques : le titrage Karl Fischer et la spectroscopie proche infrarouge, afin de déterminer avec précision le taux d'humidité des produits finaux.

2.3.1 Taux d'eau éliminée

Le taux d'eau éliminée lors de la lyophilisation peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$EE\% = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100 \quad \text{Eq. 18}$$

Où **EE %** : Représente le taux d'eau éliminée, **m_h** « masse humide » représente la quantité d'eau dans l'échantillon avant la lyophilisation, **m_s** « masse sèche » représente la quantité d'eau restante après la lyophilisation.

2.3.2 Karl-Fischer

Le titrage Karl Fischer (KFT) est une méthode sélective permettant de déterminer la teneur en eau dans une réaction chimique directe. Elle est particulièrement adaptée pour mesurer la teneur en eau d'un liquide ou pour détecter des traces d'eau, de l'ordre du ppm dans un échantillon, et est particulièrement utilisée dans les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires. La procédure est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode en présence d'eau. Le Metrohm Karl Fischer (899 coulometer) équipé d'un four (860 KF Thermoprep) (**figure 82**), a été utilisé pour la détermination le taux d'humidité des échantillons du lait lyophilisé. La préparation de l'échantillon est basée sur le taux d'humidité estimé dans l'échantillon. Dans le cas de notre étude, le taux d'humidité maximale attendue est d'environ 5%, pour cela une masse de 30 mg de chaque échantillon a été utilisé. Les résultats obtenus lors de cette analyse permettent ensuite de calculer le taux d'humidité en appliquant l'équation ci-dessous.

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{EP}{m} \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

EP abréviation de « end point » point d'équivalence en (g) : représente la quantité d'eau qui a réagi avec le réactif de titrage en fin de réaction d'oxydation, **m** : est la masse de l'échantillon à titrer (en g).



Figure 82 : Titreur coulométrique, Karl Fischer

Bien que très utilisée, cette méthode présente certains inconvénients, tels que l'utilisation de réactifs chimiques dangereux et coûteux ainsi qu'une durée d'analyse relativement longue. Le temps nécessaire est généralement de 5 à 15 minutes par échantillon, cela peut varier en fonction de la concentration d'eau dans l'échantillon. Le dosage Karl Fisher nécessite également un échantillonnage des lots à analyser, ce qui dans le domaine de la lyophilisation requiert l'ouverture des flacons de lyophilisat.

2.3.3 Spectroscopie Proche Infra Rouge (PIR)

La spectroscopie proche infrarouge (PIR) est le premier choix pour l'analyse des matières organiques dans les industries chimiques et pharmaceutiques, ainsi que dans les industries alimentaires et agricoles. C'est une méthode d'analyse spectroscopique qui utilise la région du proche infrarouge du spectre électromagnétique (800 à 2 500 nm en longueur d'onde (λ) ou 12500 à 4000 cm^{-1} en nombre d'onde (σ)– **figure 83**). L'échantillon qui absorbe cette lumière fait apparaître un spectre contenant des bandes d'absorption dans la région du PIR comprenant des harmoniques, des fréquences fondamentales des vibrations des molécules ou des combinaisons des vibrations fondamentales (bandes de combinaison) de la région du moyen infrarouge du spectre électromagnétique.

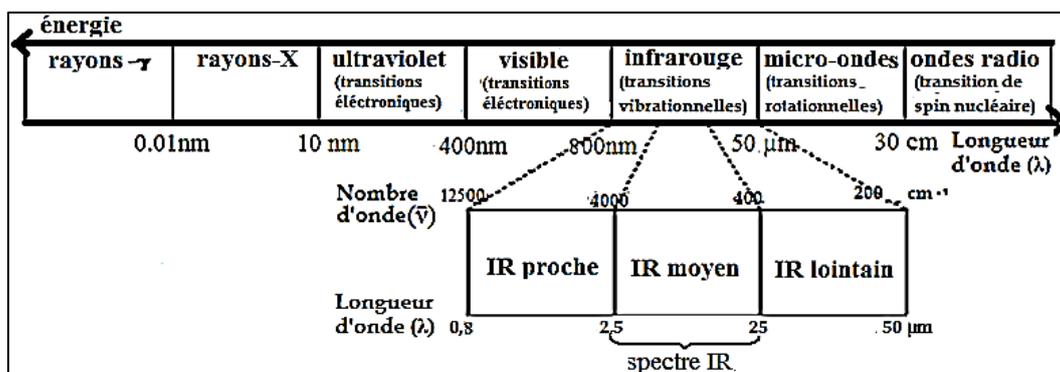


Figure 83 : Spectre électromagnétique [124]

Cette technique d'analyse ne nécessite pas de préparation d'échantillon ce qui permet une rapidité de la mesure (temps de mesure entre 15 et 60 secondes) et la possibilité de travailler à travers le flacon de lyophilisat, le verre étant transparent dans la gamme spectrale du PIR. L'analyse PIR apparait donc comme une méthode de prédilection pour l'analyse du taux d'humidité dans les lyophilisats [Li et al., 2011]. Le mode de mesure utilisé est la mesure en réflexion diffuse grâce à une sphère d'intégration dont le principe de fonctionnement est décrit par la figure 84.

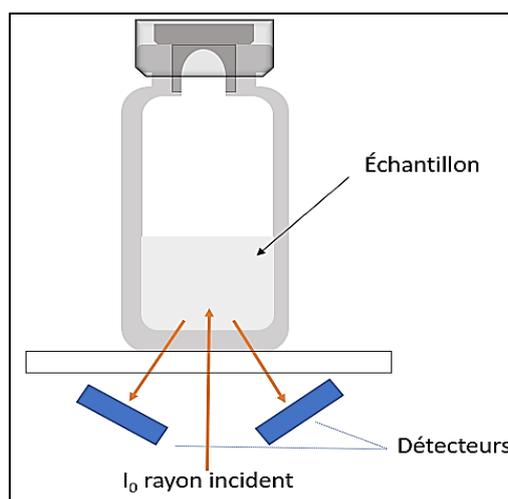


Figure 84 : Interface de mesure en réflexion diffuse

Dans cette étude, l'appareil IS 50- NIR thermo scientifique (figure 85) a été utilisée. La bande spectrale associée à la fonction hydroxyle de l'eau contenue dans la poudre a été quantifiée. Les spectres obtenus sont calibrés à l'aide d'étalons contenant de l'eau, dont la quantité est déterminée par la méthode Karl Fischer. Cela permet de convertir le signal de réflectance en une mesure précise de la teneur en eau. Cette méthode non invasive et non destructive présente

l'avantage d'être rapide, facile à utiliser. Cette méthode a été développée au cours de cette étude pour mesurer l'humidité des poudres en fin de cycle de lyophilisation. L'élaboration du modèle prédictif du taux d'humidité par couplage Karl Fischer/PIR est présenté dans la partie **II - 1**



Figure 85 : IS 50- NIR thermo scientific

2.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'acquérir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en exploitant les interactions entre les électrons et la matière. Dans cette méthode, un faisceau d'électrons est dirigé vers la surface de l'échantillon à analyser, ce qui entraîne l'émission de particules spécifiques. Ces particules sont ensuite détectées par différents capteurs (voir **Figure 86**), ce qui permet de reconstruire une image tridimensionnelle de la surface. Afin d'obtenir des informations sur la structure solide présente dans la matrice poreuse, les lyophilisats des différentes expériences ont été soumis à une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette procédure a été réalisée au Centre Technologique des Microstructures (CT μ) de l'Université de Lyon 1, situé à Villeurbanne, en France. L'appareil utilisé est un FEI Quanta 250 FEG (**Figure 87**). Une petite quantité de l'échantillon a été déposée sur un film adhésif double face en carbone, fixé sur un support plat en acier. L'échantillon a été recouvert sous vide par pulvérisation cathodique de cuivre, à une tension d'accélération de 10 kV.

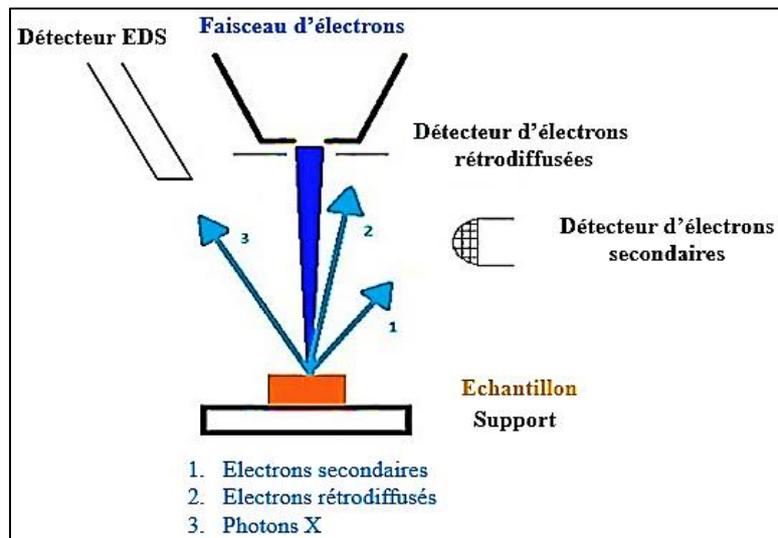


Figure 86: Schéma de principe de la microscopie à balayage



Figure 87 : Appareil de microscopie électronique à balayage

II. Résultats et discussions

L'objectif principal des expériences réalisées est d'examiner l'efficacité de la production de poudre de lait par lyophilisation en utilisant à la fois un lyophilisateur de laboratoire et un lyophilisateur pilote, et de comparer les résultats obtenus avec ces deux méthodes. Au cours de cette série de tests, des solutions à base de lait ont été utilisées. Les masses avant et après lyophilisation ont été mesurées pour déterminer le taux d'eau éliminée après chaque cycle de lyophilisation. Dans le cas du lyophilisateur pilote, le taux d'humidité des échantillons laitiers après lyophilisation a été déterminés grâce à un modèle prédictif élaboré par couplage Karl Fischer / PIR.

Une première étude préliminaire a été réalisée et a permis de vérifier la conservation de la composition des produits lyophilisés. Cette étude est présentée en annexe 3.

Une seconde étude sur l'influence de la composition du lait (lait entier, lait écrémé, lait demi écrémé) est présentée en annexe 1. Elle a montré de légères différences sur le taux d'eau évaporée, qui peut s'expliquer par les différences de taux de la matière grasse dans la solution.

Pour la suite du travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude de lait entier UHT dont la composition a été rappelée dans la partie **I-1**. Seule la partie sur l'influence de la concentration initiale en soluté a été réalisée avec du lait NIDO en poudre reconstitué.

1 . Modèle prédictif d'eau résiduel par couplage KF/PIR

La spectroscopie PIR est une méthode d'analyse moléculaire qui permet par une mesure indirecte d'accéder à la teneur de différents constituants et paramètres fonctionnels. Afin d'extraire toute l'information d'intérêt dans les spectres PIR obtenus, il est nécessaire de faire du traitement de données à l'aide d'outils chimiométriques. La chimiométrie regroupe un ensemble d'outils statistiques avec des méthodes non supervisées, comme l'analyse en composante principale (ACP) ou des méthodes supervisées comme la méthode de régression aux moindres carrés partiels (PLS) [125][126]. Dans notre cas, souhaitant prédire la quantité d'eau résiduelle dans le lyophilisat, c'est cette dernière méthode qui a été utilisée. En effet, la PLS est la méthode linéaire la plus répandue dans le domaine de la spectroscopie. Dans un premier temps, en matière de données spectrales, il est indispensable de prétraiter les spectres afin de corriger tout effet indésirable susceptible de compliquer l'analyse des données et de faciliter l'interprétation des spectres. Les principales méthodes de prétraitement utilisées pour l'analyse des spectres NIR sont résumées par Y.Jio et al [127]. Dans notre cas, nous avons utilisé la dérivée de Savitzky-Golay qui permet d'amplifier les différences entre les spectres de différents échantillons et la normalisation par l'aire (SNV) [128] [129] qui permet de réduire l'effet des phénomènes de diffusion des photons.

La méthodologie d'élaboration de ce modèle à partir de données spectrales est décrite par la **figure 88**.

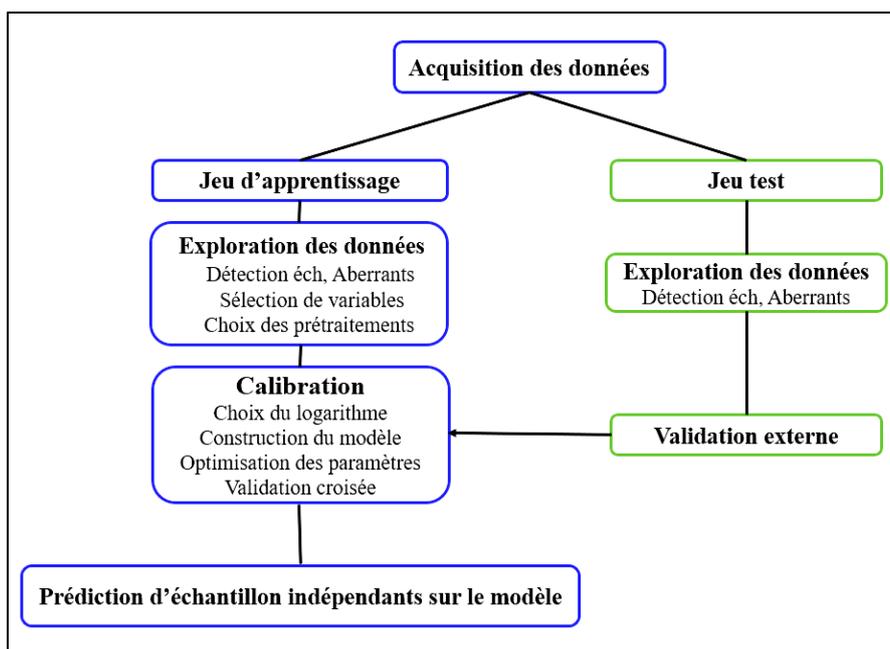


Figure 88 : Méthodologie d'élaboration du modèle chimiométrique quantitatif

Soixante et une solution de lait entier de concentrations massiques initiales allant de 10 à 50% en matière sèche "Nido" ont été préparées séparément puis lyophilisées à différentes conditions en faisant varier la durée et la température de chacune des 3 étapes. A noter que pour certains cycles, il n'y a pas eu d'étape de dessiccation. Les conditions sont présentées dans le **tableau 17**.

Tableau 17 : Conditions de lyophilisation

	Etape de congélation	Etape de sublimation	Etape de dessiccation
Température [min ; max]	-30 °C	[-10°C ;5°C]	Oui : 20°C Non
Durée [min ; max]	[2h ; 13h]	[6h ;16h]	Oui : 12°C Non
Pression	-	0,200 mbar	Oui : 0,110 mbar Non

L'analyse des 61 échantillons lyophilisés a été faite par spectroscopie PIR (voir **figure 89**), les conditions de mesure sont les suivantes :

- Nombre de scans : 32 balayages
- Résolution : 4 cm⁻¹

L'eau résiduelle a ensuite été analysée par KF en triplicat. Les conditions de mesure sont les suivantes :

- Masse échantillon : entre 20-30 mg de poudre broyée
- Réactif : Hydranal® frais
- Temps de mesure / drift : 310 s, 10 µg/min

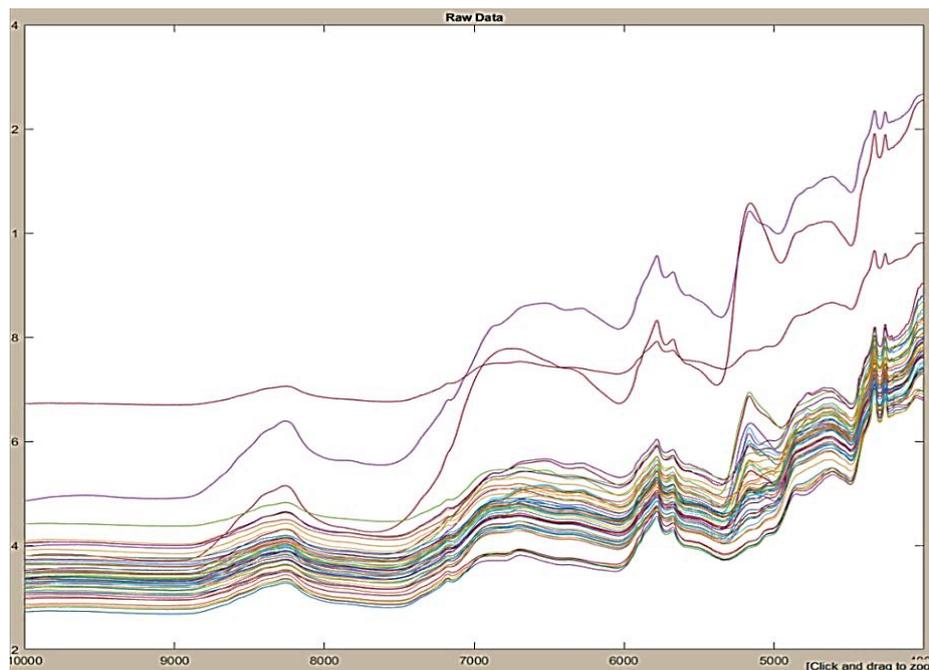


Figure 89 : Spectres bruts PIR des échantillons du lait lyophilisé

Après avoir créé le modèle, une évaluation de la performance a été réalisée en utilisant des échantillons indépendants non utilisés lors de la calibration. Plusieurs indicateurs sont ensuite utilisés pour évaluer la performance du modèle. Les indicateurs les plus couramment utilisés sont le facteur de détermination (R^2), l'erreur quadratique moyenne d'étalonnage (RMSEC) et l'erreur quadratique moyenne de validation croisée (RMSECV). Les valeurs obtenues de RMSEC (0.2184) et RMSECV (0.25395) ainsi que le R^2 (0.988) permettent de valider le modèle de prédiction du taux d'humidité. La courbe de calibration est présentée sur la **figure 90**.

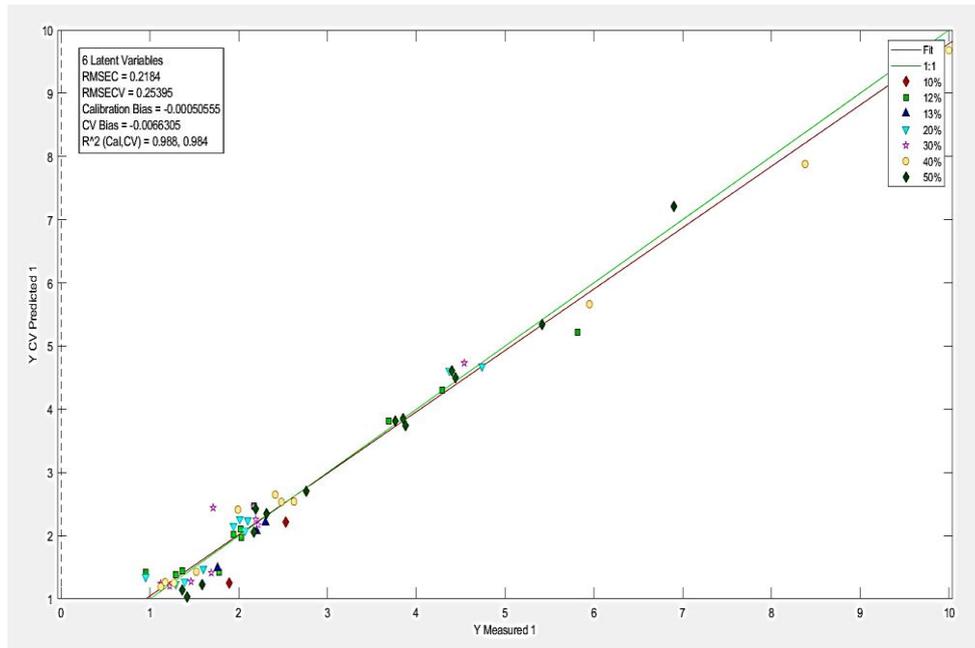


Figure 90 : Modèle de prédiction du taux d'humidité des échantillons lyophilisés par régression PLS

En conclusion, le couplage de la spectroscopie PIR avec la méthode KF pour la détermination du taux d'humidité résiduelle dans des échantillons laitiers après lyophilisation offre une solution rapide, fiable et non destructive qui répond aux besoins de l'industrie laitière en matière de contrôle de la qualité et de la production.

2 . Etude paramétrique d'un lyophilisateur de paillasse

La principale raison de commencer avec le lyophilisateur de paillasse était d'acquérir une compréhension préliminaire du procédé de lyophilisation avant de passer à un équipement plus grand et plus complexe. Cela nous a permis d'explorer en détail le déroulement d'un cycle de lyophilisation et de tester l'influence de différents facteurs tels que : la composition du lait (entier, demi-écrémé, écrémé), la concentration initiale en soluté (à partir du lait en poudre reconstitué), les paramètres opératoires (volume d'échantillon, pression dans l'enceinte, étape de dessiccation et temps de sublimation), ainsi que l'homogénéité du lyophilisateur.

Pour rappel (cf. partie Lyophilisateur paillasse), les solutions de lait **UHT Jaouda** ainsi que les solutions préparées à partir de la poudre **NIDO** ont été préalablement congelées, puis lyophilisées à une pression de 1,030 mbar pendant 24 h, suivie d'une dessiccation secondaire à une pression de 6,11 mbar pendant 24 h.

2 . 1. Effet de la hauteur d'étagère (UHT)

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'effet du niveau de l'étagère, les paramètres de lyophilisation sont résumés dans le **tableau** 18 ci-dessous :

Tableau 18 : Conditions de cycle de lyophilisation

Etagère	Concentration massique	Hauteur flacon	Pression de sublimation	Temps de sublimation	Pression de dessiccation	Temps de dessiccation
Haut Milieu Bas	12%	1 cm	1,030 mbar	24h	6,11 mbar	24h

Pour chaque échantillon le taux d'humidité est calculé. Un exemple de calcul est présenté pour le niveau haut de l'étagère :

- La masse initiale d'eau contenue dans l'échantillon m_h est calculé à partir de la masse totale de la solution avant lyophilisation m_0 et de la concentration massique de lait C_0 . Ainsi, $m_h = m_0(1 - C_0)$. Dans cet essai, $m_0=10,06g$ et $C_0=12\%$. Cela conduit à une valeur de masse humide avant lyophilisation $m_h=8,86g$.
- La masse de matière sèche initiale $m_{s,0}$ est la différence de m_h et m_0 d'où $m_{s,0} = 1,20g$.
- Après lyophilisation, la masse de l'échantillon est récupérée (m_1).
- Dans cet exemple, $m_1=1,35g$. Cela permet de déduire m_s , la masse d'eau restante après lyophilisation, avec $m_s=0,15g$.
- Le taux d'eau éliminée est alors calculé en utilisant l'équation suivante présentée dans la partie **I - 2.3** Méthodes d'analyses : $EE\% = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100$. Pour cet essai, on obtient $EE\%=98,30\%$.

Le **tableau** 19 présente le taux d'élimination de l'eau en fonction du niveau de l'étagère dans la chambre de lyophilisation, c'est-à-dire de sa distance par rapport au condenseur. Les résultats montrent que pour augmenter le pourcentage d'eau éliminée, il est préférable de placer les échantillons soit sur l'étagère du milieu, soit sur celle du haut. Les étagères n'étant pas chauffées et les vapeurs d'eau allant vers le bas de l'enceinte en direction du condenseur, l'humidité est probablement plus importante autour de l'étagère du bas par rapport aux 2 autres. Ainsi, nous pouvons en conclure que l'enceinte du lyophilisateur n'est pas homogène et qu'un effet

« positionnement de l'échantillon » est à prendre en compte. Si à l'échelle laboratoire, ce phénomène est souvent observé, il ne sera pas admissible à l'échelle industrielle.

Tableau 19 : Effet du niveau d'étagère sur le taux d'eau éliminée

Niveau d'étagère	EE %
Haut	98,30
Milieu	98,14
Bas	94,93

2 . 2. Effet de la concentration massique laitier initiale (NIDO)

Nous avons étudié l'impact de différentes concentrations massiques en soluté à partir de lait en poudre Nido. Pour ce faire, une quantité de lait en poudre a été dissoute dans de l'eau distillée pour obtenir 5 solutions de lait reconstitué dont la concentration en soluté varie de 5% à 30% et de masse totale 5g. Les conditions de lyophilisation sont résumées dans le **tableau 20**.

Tableau 20 : Conditions du cycle de lyophilisation

Etagère	Concentration en soluté	Hauteur flacon	Pression de sublimation	Temps de sublimation	Pression de dessiccation	Temps de dessiccation
Haut	5%, 10%, 15%, 20% et 30 %	0,7 cm	1,030 mbar	24h	6,11 mbar	24h

Le **tableau 21** regroupe les concentrations initiales et les taux d'élimination d'eau pour des échantillons traités.

Tableau 21 : Concentrations massiques, masses des solutions initiales et de poudres obtenues après lyophilisation des échantillons étudiés et taux d'eau éliminée

Échantillons	Concentration massique initiale (%)	EE %
1	5,02	99,83
2	10,02	99,87
3	15,01	99,58
4	20,00	99,34
5	30,00	98,89

Les résultats indiquent un pourcentage d'eau évaporée important permettant de conclure que le séchage est efficace. En revanche, nous pouvons noter qu'à partir d'une solution initiale à 30% en soluté, le taux d'eau évaporée commence à chuter, même avec de faible quantité de produit. Cela signifie que la concentration de matière sèche initiale du lait joue un rôle important dans le processus de lyophilisation en augmentant la résistance aux transferts dans le milieu, ce qui est défavorable à l'élimination de la vapeur d'eau.

2 . 3. Effet de la hauteur de la solution initiale (UHT)

Le paramètre qui varie dans cette section est la hauteur de la solution initiale. Les conditions de lyophilisation sont présentées dans le **tableau 22**.

Tableau 22 : Conditions de lyophilisation

Etagère	Concentration massique	Hauteur flacon	Pression de sublimation	Temps de sublimation	Pression de dessiccation	Temps de dessiccation
Haut	12%	1 cm, 1,5 cm 2 cm 2,8 cm	1,030 mbar	24h	6,11 mbar	24h

La **figure 91** montre l'effet de la hauteur de la solution (variant de 1cm à 2,5 cm) sur le taux d'eau évaporée



Figure 91: Effet de la hauteur de la solution sur le taux d'eau éliminée

Les résultats montrent clairement qu'une hauteur importante de solution ne permet pas de sublimer toute l'eau de l'échantillon, il faudrait alors augmenter le temps de cycle. La vapeur d'eau doit s'évacuer à travers un milieu poreux correspondant à la zone sèche de l'échantillon, ce qui rend d'autant plus difficile l'écoulement que l'épaisseur est importante.

2 . 4. Effet de l'étape de dessiccation secondaire (UHT)

Dans cette partie, l'importance de la dessiccation a été démontrée. La première série d'échantillons a été traitée sans dessiccation secondaire, tandis que la deuxième série a été soumise à une dessiccation secondaire à une pression de 6,11 mbar pendant 24 heures. Les conditions de lyophilisation sont présentées dans le **tableau 23**. A noter que pour ces expériences, les échantillons ont été placés sur l'étagère du bas (cet effet a été étudié avant l'étude de l'effet du niveau de l'étagère).

Tableau 23 : Conditions de lyophilisation

Etagère	Concentration massique	Hauteur flacon	Pression de sublimation	Temps de sublimation	Etape de dessiccation
Bas	12%	1 cm	1,030 mbar	24h	Oui (6,11 mbar, 24h) Non

Les résultats (**tableau 24**) mettent en évidence l'importance de l'étape de dessiccation secondaire. Cela souligne le rôle crucial de cette étape dans le processus de lyophilisation.

Tableau 24 : Effet de l'étape de dessiccation secondaire sur le taux d'eau éliminée

Dessiccation secondaire	EE %
Avec	97,37
Sans	80,60

2 . 5. Effet de la pression de sublimation (UHT)

L'effet de la pression dans la chambre de lyophilisation a été étudié pour des pressions de 1,03, 0,12 et 0,011 mbar, correspondant à des températures de sublimation de -20°C, -40°C et -60°C (**tableau 25**) dans la chambre de lyophilisation respectivement. Les échantillons ont été placés sur l'étagère du bas et sur celle du haut.

Tableau 25 : Conditions de lyophilisation

Etagère	Concentration massique	Hauteur flacon	Pression de sublimation	Temps de sublimation	Pression de dessiccation	Temps de dessiccation
Bas Haut	12%	1 cm	1,030 mbar	24h	6,11 mbar	24h
			0,120 mbar			
			0,011 mbar			

Le **tableau 26** montre l'effet de la pression de sublimation appliquée. Concernant les résultats sur l'étagère du bas, la quantité d'eau éliminée augmente à mesure que la pression dans la chambre de lyophilisation diminue pendant la sublimation. En effet, la force motrice de la sublimation est proportionnelle à la différence de pression de la glace (correspondant à la pression de vapeur saturante de la glace au front de sublimation à la température du produit) et la pression dans l'enceinte. Ainsi, au vue de ces résultats, il semblerait qu'une pression faible dans l'enceinte favorise la sublimation pour l'étagère du bas.

En revanche, on remarque que la pression de sublimation n'a pas d'effet sur le taux d'eau évaporée pour les échantillons placés sur l'étagère du haut ; comme cela a déjà été précisé dans

la partie **II - 2.1**, la non homogénéité de l'enceinte est observée. Les échantillons présentent des taux d'eau éliminée très importants et ce quel que soit la pression de sublimation appliquée.

Ainsi, pour des échantillons placés sur l'étagère du haut, une pression de sublimation de 1,030 mbar est suffisante.

Tableau 26 : Effet de la pression de sublimation

Pression (mbar)	EE % (niveau bas)	EE % (niveau haut)
1,030	85,91	97,59
0,120	94,93	98,28
0,011	97,02	98,19

2 . 6. Effet du temps de sublimation (UHT)

Le dernier effet étudié est l'impact de la durée de sublimation à 1,030 mbar, tout en maintenant les mêmes conditions que dans les cycles précédents (**tableau 27**).

Tableau 27 : Conditions de lyophilisation

Etagère	Concentration massique	Hauteur flacon	Pression de sublimation	Temps de sublimation	Pression de dessiccation	Temps de dessiccation
Haut	12%	1 cm	1,030 mbar	24h 48h 72h	6,11 mbar	24h

Le temps de sublimation est un paramètre important, car un passage en dessiccation trop prématuré (c'est-à-dire avec une teneur en eau résiduelle trop importante) pourrait conduire à l'effondrement de la structure lors du réchauffage du produit au cours de la dessiccation. A contrario, un temps de séchage trop long peut s'avérer inutile, et être une dépense énergétique importante (**tableau 28**).

Au vu des résultats, on constate que 24h semblent suffisants pour éliminer la grande majorité de l'eau initiale, et qu'une augmentation du temps n'améliore pas significativement le taux d'eau éliminée.

Tableau 28 : Effet du temps de sublimation sur le EE%

Temps (h)	EE %
24	97,59
48	98,34
72	98,50

Les résultats de cette étude mettent en évidence plusieurs facteurs influençant la lyophilisation du lait en poudre. Tout d'abord, à l'échelle laboratoire, la concentration initiale ne semble pas avoir un impact significatif sur les cinétiques de séchage. D'autre part, l'emplacement de l'étagère dans la chambre de lyophilisation est un facteur crucial, une distance accrue par rapport au condenseur favorise une meilleure élimination de l'eau. En outre, le maintien d'une épaisseur de solution d'environ 1 cm est essentiel pour obtenir des résultats optimaux. Enfin, l'utilisation d'une faible pression et d'un temps de sublimation plus long s'est avérée efficace pour améliorer de manière significative le taux d'élimination de l'eau. Ces observations, qui offrent des pistes précieuses pour optimiser le processus de lyophilisation des produits laitiers, sont néanmoins à utiliser avec précaution pour différentes raisons :

- L'échelle laboratoire du lyophilisateur n'a pas permis de lyophiliser des masses importantes de produits.
- L'apport de chaleur au produit lors de la sublimation est non contrôlé, il est réalisé par rayonnement avec le milieu ambiant.
- La non homogénéité de l'enceinte a été démontrée, les résultats sont dépendants du positionnement de l'échantillon dans l'enceinte

Ainsi, une étude similaire à l'échelle pilote a été menée pour conforter ces tendances.

3 . Etude paramétrique d'un lyophilisateur pilote

Cette étude a été réalisée sur le lyophilisateur pilote du LAGEPP (France) comme décrit dans la partie **I-2.2**.

Il est à noter qu'en raison de la pandémie de COVID, l'alternance de la cotutelle entre la France et le Maroc, ainsi que la disponibilité du matériel, la caractérisation physico-thermique (température de fusion, température de transition vitreuse et température de collapse) présentée au chapitre II a été réalisée en partie après les premiers essais de lyophilisation pilote.

Une étude paramétrique a été réalisée lors des trois étapes de lyophilisation.

- Pour la congélation, l'influence de la température a été étudiée. Le temps de congélation n'a pas été optimisé pour des raisons organisationnelles (la congélation a parfois été lancée la veille pour permettre un suivi de la sublimation en journée), mais un minimum de 5 heures de congélation a été respecté. La présence d'annealing (recuit), qui consiste à augmenter et diminuer la température d'un produit congelé est connu pour favoriser la cristallisation, a été testée.
- Pour la sublimation, l'ensemble des essais a été réalisé à une pression de 200µbar. Différentes stratégies de chauffe ont été étudiées (températures élevées, paliers pendant des temps différents) et seront expliquées par la suite.
- Pour la dessiccation secondaire, la présence ou non de cette étape a été testée. La température a été fixée à 20°C et la pression à 105µbar. Seul le temps de dessiccation a varié.

Lors de chaque lyophilisation, différents flacons remplis à une hauteur de 1 cm, ont été introduits afin de tester la répétabilité, l'effet de la concentration laitière, et l'effet du volume de solution. A la fin de chaque lyophilisation, l'humidité de l'échantillon est mesurée au minimum 2 fois.

3. 1. Sublimation à -10°C (NIDO)

Dans cette partie, la sublimation a été réalisée à -10°C, avec des durées variables. L'effet de la concentration laitière a été étudiée. Les conditions de lyophilisation sont présentées dans le **tableau 29**.

Tableau 29 : Conditions de lyophilisation des essais 1, 2 et 3.

	Congélation à P_{atm}		Sublimation à 0,20 mbar				Dessiccation à 0,10 mbar		Durée du séchage (hors congélation)
	5h	-30°C	7h	-10°C	-	-	-	-	
Essai 1	5h	-30°C	7h	-10°C	-	-	-	-	7h
Essai 2	5h	-30°C	7h	-10°C	2h	5°C	-	-	9h
Essai 3	5h	-30°C	7h	-10°C	10h	5°C	-	-	17h

Répétabilité

Pour chaque lyophilisation, 2 flacons identiques (même concentration et même masse) sont séchés. Les humidités sont mesurées en duplicat, la moyenne est calculée. L'exemple sur l'essai 3 est donné pour différentes concentrations massique initiales (cf. **tableau 30**)

Tableau 30 : Moyennes et écart type pour un essai de répétabilité (essai 3)

Concentration massique	N° Flacon	Humidité (%)	Moyenne (%)	Ecart type
12%	Flacon 1	2,17	2,06	0,16
	Flacon 2	1,94		
20%	Flacon 1	2,01	1,98	0,05
	Flacon 2	1,94		
30%	Flacon 1	2,17	1,94	0,32
	Flacon 2	1,71		
40%	Flacon 1	2,41	2,20	0,17
	Flacon 2	1,99		
50%	Flacon 1	2,31	2,24	0,21
	Flacon 2	2,17		

La **figure 92** permet de conclure que les mesures sont répétables. De façon générale, les écarts type sont faibles, et ont tendance à augmenter avec la concentration massique initiale. Cela peut s'expliquer par la difficulté à préparer les solutions à fortes concentrations massiques.

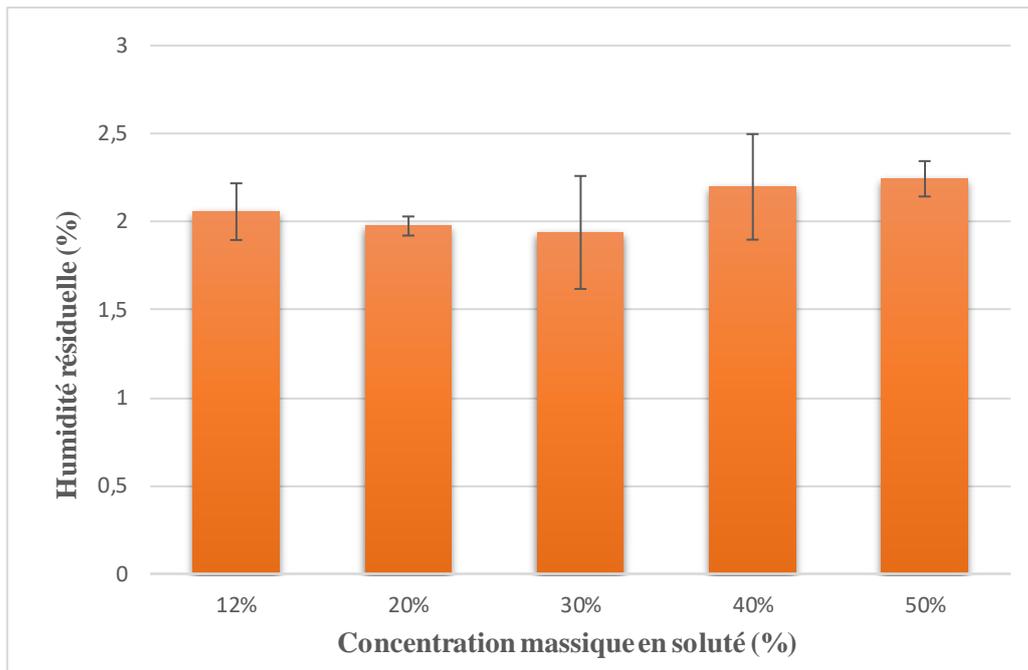


Figure 92 : Moyennes et écart type en fonction de la concentration massique en soluté pour un essai de répétabilité (essai 3)

La **figure 93** présente les résultats d'humidité résiduelle des lyophilisats (en échelle log pour plus de clarté) en fonction des concentrations massiques initiales pour les essais 1, 2 et 3.

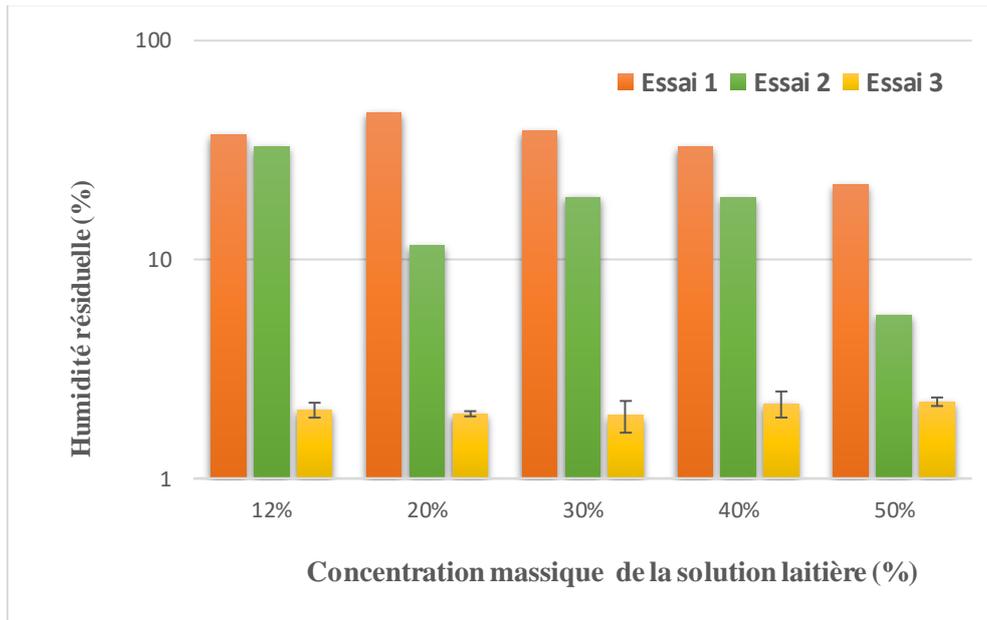


Figure 93 : Evolution des humidités résiduelles en fonction des concentrations massiques initiales en soluté pour les essais 1, 2 et 3.

Les résultats de l'essai 1 montrent clairement que les échantillons ne sont pas secs. Quelle que soit la concentration massique initiale, l'humidité résiduelle du lyophilisat est supérieure à 20%.

L'aspect visuel des échantillons confirme ce résultat (voir **figure 94**). Le temps de séchage est donc trop court et les conditions opératoires sont mal adaptées à la formulation.



Figure 94 : Photo des lyophilisats de l'essai 1. De gauche à droite : concentrations massique initiale de 50%, 40%, 30%, 20% et 12%.

Le temps de sublimation a été rallongé par un palier à 5°C de 2 heures (essai 2) et 10h pour l'essai 3.

Le graphe permet de conclure l'influence de la concentration massique initiale sur les humidités résiduelles pour l'essai 2 : en effet, pour les concentrations massiques initiales les plus importantes, la quantité d'eau étant plus faible, un temps de séchage de 9h permet d'atteindre une humidité de 5%. En revanche, l'essai 3 qui dure 17h, permet de sécher tous les échantillons quelle que soit la concentration massique initiale.

3. 2. Sublimation à -20°C (NIDO)

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du volume d'échantillon. La sublimation a été réalisée par palier de température entre -20°C et 5°C. Le temps de la dessiccation (14h) n'est pas optimisé, il correspond à une opération réalisée la nuit avec un déchargement de lyophilisateur en début de matinée. Les conditions de lyophilisation sont résumées dans le **tableau 31**. Lors de l'essai 4, l'effet de la surface du flacon en contact avec l'étagère refroidie/chauffée a été observé. Lors de l'essai 5, l'effet de la hauteur de l'échantillon à surface constante a été étudié.

Tableau 31 : Conditions de lyophilisation des essais 4 et 5.

	Congélation à P _{atm}		Sublimation à 0,20 mbar						Dessiccation à 0,10 mbar		Durée du séchage*
	5h	-30°C	10h	-20°C	6h	0°C	12h	5°C	14h	20°C	
Essai 4											
Essai 5											

*(hors congélation)

3.2.1 Effet de la surface de flacon

La **figure 95** représente l'évolution des humidités résiduelles en fonction de 3 surfaces de flacon pour des échantillons lyophilisés selon les conditions résumées dans le **tableau 30**. On peut conclure qu'il n'y a pas d'effet de la surface du flacon utilisé, et ce quelle que soit la concentration massique initiale de la solution. Ainsi, différents contenants en verre peuvent être utilisés, à condition d'être à fond plat pour faciliter le transfert thermique entre l'étagère et l'échantillon.

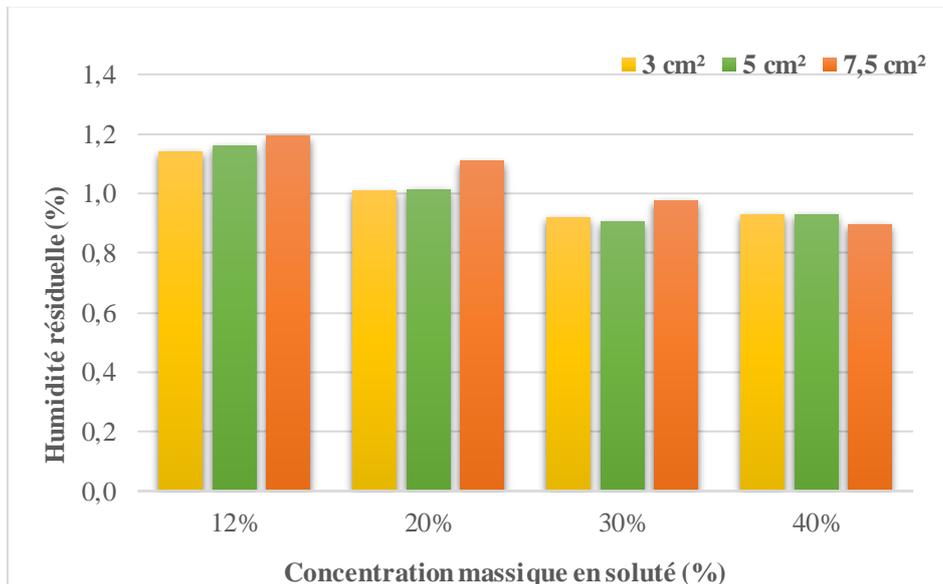


Figure 95 : Influence des surfaces de flacon sur les humidités résiduelles pour différentes concentrations massiques (essai 4)

3.2.2 Effet de la hauteur de solution (NIDO)

La **figure 96** représente l'évolution des humidités résiduelles pour différentes hauteurs d'échantillons à une concentration initiale de 28% (essai 5). On peut noter que pour des hauteurs de solution au-delà de 3cm, les humidités sont élevées. Ainsi, dans les conditions de lyophilisation de l'essai 5, une hauteur de 3 cm de solution ne doit pas être dépassée pour permettre d'obtenir une poudre sèche en fin de procédé.

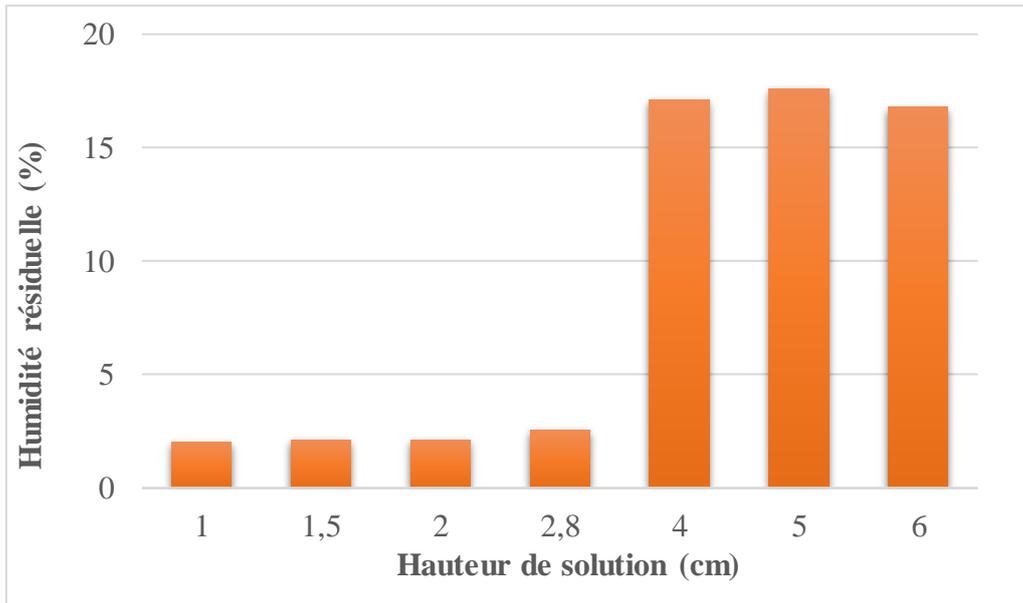


Figure 96 : Influence de la hauteur initiale de la solution sur les humidités Résiduelles (essai 5).

3.2.3 Problèmes rencontrés

Malgré des essais conduisant à des lyophilisats d'humidité résiduelle convenable, l'analyse des thermogrammes enregistrés au cours d'un cycle montre des problèmes majeurs qui traduisent un mauvais contrôle du procédé (**figure 97**) :

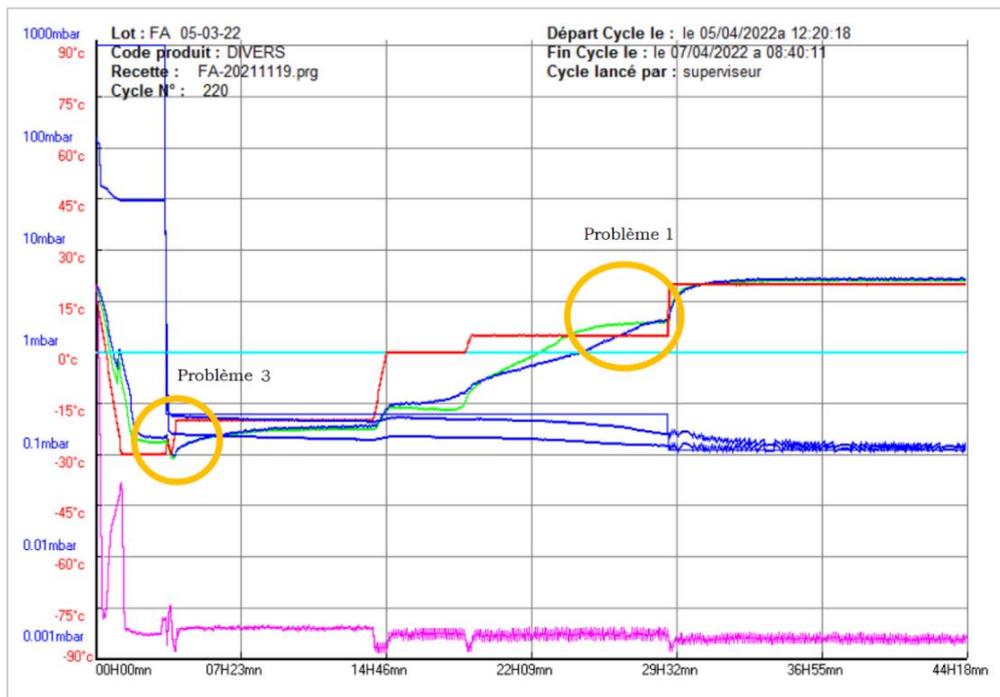


Figure 97 : Mise en évidence des problèmes rencontrés lors de la lyophilisation (rouge : température étagère, vert : température produit, rose : température piège, bleu : pression + température produit)

Le premier problème illustré sur la **figure 97** se traduit par une température de produit (courbe verte et bleue) supérieure à la température de l'étagère (courbe rouge). Ce phénomène, récurrent à la grande majorité des cycles, peut venir soit d'un problème de métrologie, ou plus probablement d'un problème d'échange avec le milieu ambiant. Malgré une isolation du hublot de contrôle par des feuilles d'aluminium, il est possible qu'un échange par rayonnement et par convection se fasse avec l'extérieur.

Le deuxième problème parfois rencontré **figure 98** est un problème de régulation de la pression. Sur certains cycles, la régulation de pression a du mal à suivre la consigne fixée en séchage primaire.

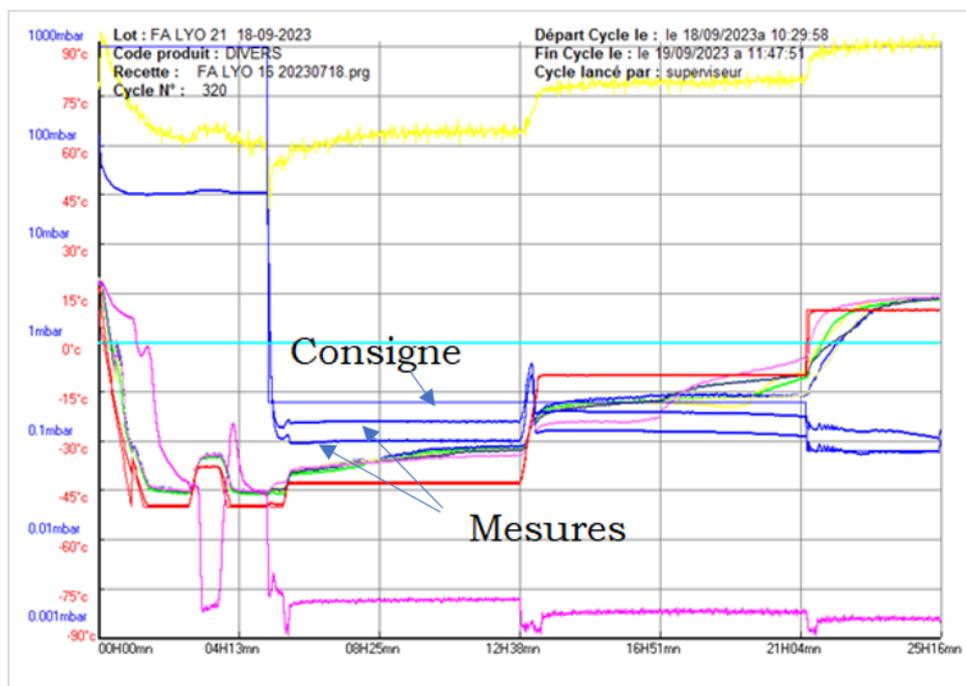


Figure 98 : Mise en évidence du problème de régulation de pression

Le troisième problème, illustré comme problème 3 sur la **figure 97**, concerne le passage de la congélation à la sublimation. En regardant l'évolution des températures produit (courbes verte et bleue), on observe une chute brutale de la température de -20°C à -30°C . Ceci traduit probablement une évaporation partielle de l'eau non congelée contenue dans l'échantillon lors de la détente. Les mesures de T_g' et de température de collapse estimées aux environs de -38°C dans le chapitre II confortent cette hypothèse que toute l'eau n'a pas pu être congelée au cours des essais 1 à 4. Ainsi, pour la suite de l'étude, la température de congélation sera diminuée.

3. 3. Sublimation à -43°C (NIDO)

Ainsi, afin de congeler toute l'eau congelable et d'éviter une évaporation partielle de l'eau lors de la transition entre la congélation et la sublimation, deux améliorations de conditions ont été effectuées :

- (i) La congélation est réalisée à une température d'étagère de -50°C avec un recuit à -38°C d'une heure. Le recuit a pour objectif de favoriser la cristallisation au voisinage de la température de transition vitreuse, en formant des cristaux uniformes de grande taille.
- (ii) Le 1^{er} palier de température en sublimation est fixé à -50°C et dure moins d'une heure. Il permet de stabiliser la température lors de la diminution de la pression jusqu'à 200µbar. Ensuite, un palier est effectué à -43°C (température étagère). Cette température, bien qu'inférieure à la température d'équilibre glace/vapeur à la pression de 200µbar estimée à -36°C, permet tout de même une sublimation lente de la glace puisque la température du produit est voisine de -35°C. Ensuite, différents paliers ont été testés.

Ainsi, comme le montre la **figure 99**, le passage de la congélation à la sublimation semble mieux contrôlé sans chute brutale de la température des échantillons.

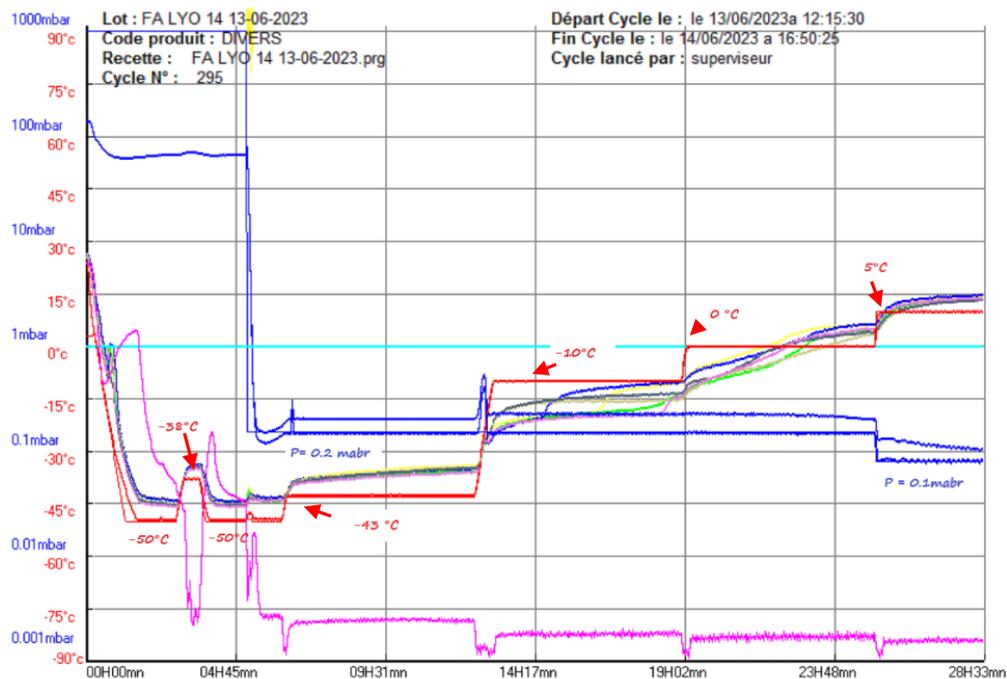


Figure 99 : Cycle de lyophilisation avec congélation à -50°C et recuit, et paliers progressifs de température lors de la sublimation.

Les essais ont été menés à partir des conditions de congélation à -50°C avec un recuit à -38°C pendant une heure. L'influence des conditions opératoires lors de la sublimation ont été testées, les paramètres sont résumés dans le **tableau 32**. Lors de l'essai 8, il n'y a pas eu d'étape de dessiccation secondaire. Au cours des essais 6 et 7, l'influence de la concentration massique initiale en soluté (12%, 20%, 30%, 40% et 50%) a été testée dans des flacons contenant 1 cm de solution. Au cours de l'essai 8, l'influence de la concentration massique (12%, 20%, 30%), ainsi que de la hauteur de la solution (1 cm, 2,5 cm et 4 cm) ont été étudiées.

Tableau 32 : Conditions de lyophilisation des essais 6 à 8.

	Congélation à P_{atm}		Sublimation à 0,20 mbar							Dessiccation à 0,10 mbar		Durée du séchage*	
	5h	-50°C avec recuit	1h	-50°C	8h	-43°C	8h	-10°C	6h	0°C	4h		10°C
Essai 6	5h	-50°C avec recuit	1h	-50°C	8h	-43°C	8h	-10°C	6h	0°C	4h	10°C	27h
Essai 7	5h	50°C avec recuit	1h	-50°C	5h	-43°C	6h	-10°C	6h	0°C	4h	10°C	22h
Essai 8	5h	-50°C avec recuit	1h	-50°C	2h	-43°C	6h	-10°C	5h	0°C	-	-	14h

* (Hors congélation)

L'analyse de l'humidité résiduelle par PIR n'a pas montré de différence significative entre les échantillons issus des lyophilisation 6 et 7, et ce quelle que soit la concentration massique initiale de soluté. Les résultats des 44 échantillons testés montrent une valeur d'humidité comprise entre 1,96% au minimum et 2,75% au maximum, permettant de conclure que tous les échantillons sont secs.

Concernant l'essai 8, nous avons noté que :

- Les échantillons dont la hauteur de solution initiale étaient de 2,5 cm et 4 cm présentaient des humidités supérieures à 10% (hors du domaine de validité du modèle établie en PIR), donc la hauteur importante de solution n'a pas permis de sécher correctement ces échantillons après 5h de congélation et 14h de sublimation
- Les échantillons dont la hauteur de solution initiale étaient de 1 cm présentaient des humidités en moyenne de 4,81% pour une concentration massique initiale de 12%, 4,71% pour une concentration massique de 20% et 5,45% pour une concentration massique initiale de 30%, conduisant ainsi à des résultats acceptables d'après l'analyse bibliographique [130].

Ainsi, l'étude du séchage sur un lyophilisateur pilote a été menée. Nous pouvons conclure que l'ensemble des paramètres opératoires peuvent être contrôlés, contrairement au lyophilisateur paillasse. Mais nous avons été confrontés à un certain nombre de problèmes de métrologie qu'il a été difficile de résoudre dans le temps imparti. Néanmoins, un certain nombre de tendances ont été observées :

- L'étape de congélation est primordiale, et doit être menée à basse température, en privilégiant une étape de recuit pour éviter une évaporation non contrôlée de l'eau non congelée lors de la sublimation.
- La surface de l'échantillon n'affecte pas le séchage, contrairement à sa hauteur. Ainsi pour un volume donné, il est préférable de privilégier des rapports surface/hauteur élevés.
- Pour des hauteurs de 1 cm, un séchage de 14h sans dessiccation peut permettre d'atteindre les spécifications requises (humidités entre 4 et 5%) quelle que soit la concentration massique de la poudre obtenue.

III. Etude du couplage cryo-concentration/lyophilisation

Les solutions laitières étant constituées à plus de 87% d'eau, il semble intéressant de concentrer la solution préalablement au séchage pour limiter la consommation énergétique. Pour rappel, à l'issue de l'étude de cryo-concentration (chapitre 3), la concentration massique de soluté maximale obtenue est de 26% à partir d'une solution initiale à 12%, permettant de retirer environ 40% d'eau résiduelle par rapport à l'eau initialement présente. Dans un premier temps, nous présenterons deux résultats de la bibliographie, puis dans un second temps nous allons montrer l'intérêt énergétique du couplage. Enfin dans la dernière partie, nous exposerons nos conclusions suite à l'étude expérimentale du couplage.

1 . Analyse bibliographique

Deux différentes études ont publié des courbes de suivi de l'évolution de la teneur en eau au cours de la lyophilisation d'un échantillon de lait. Les conditions de lyophilisation sont les suivantes : température de plaque chauffante de 25°C, échantillons de 4,5 mm d'épaisseur, pressions étudiées 100 Pa et 300 Pa. La **figure 100** (issue de [131]) montre que le temps gagné en diminuant l'eau résiduelle de l'échantillon de 100% à 50% serait d'environ 80 minutes à 100 Pa pour un temps total de séchage aux alentours de 240 minutes et 120 minutes à 300 Pa pour un temps total de 400 minutes, soit un gain de 30% ou plus en fonction des conditions opératoires.

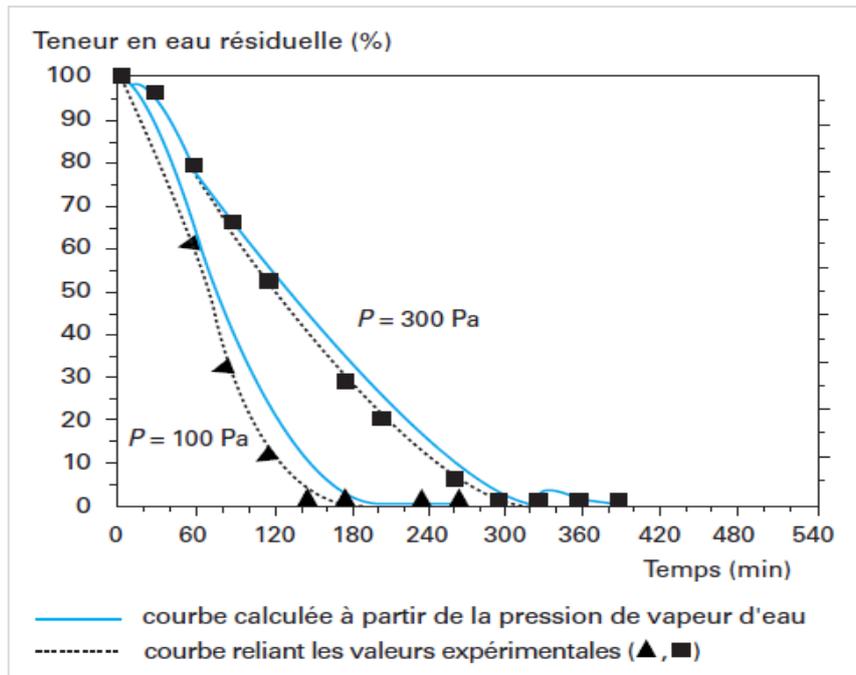


Figure 100 : Courbes de suivi de l'évolution de la teneur en eau au cours de la lyophilisation sous vide d'un échantillon de lait (température de plaque chauffante de 25°C, échantillons de 4,5 mm d'épaisseur) [131]

La deuxième étude, issue de travaux de Liapis et al. [132] s'intéresse à la lyophilisation de lait écrémé. Les conditions de lyophilisation sont les suivantes : température de chauffe 40°C, échantillon d'épaisseur 2 cm, pression 50 Pa. La **figure 101** montre l'évolution de la masse d'eau par kg de solution laitière séchée. Ainsi, cette étude nous conduit à penser que sécher une solution cryo-concentrée à 26% permettrait de gagner environ 6 heures de séchage sur un temps total de 24 h.

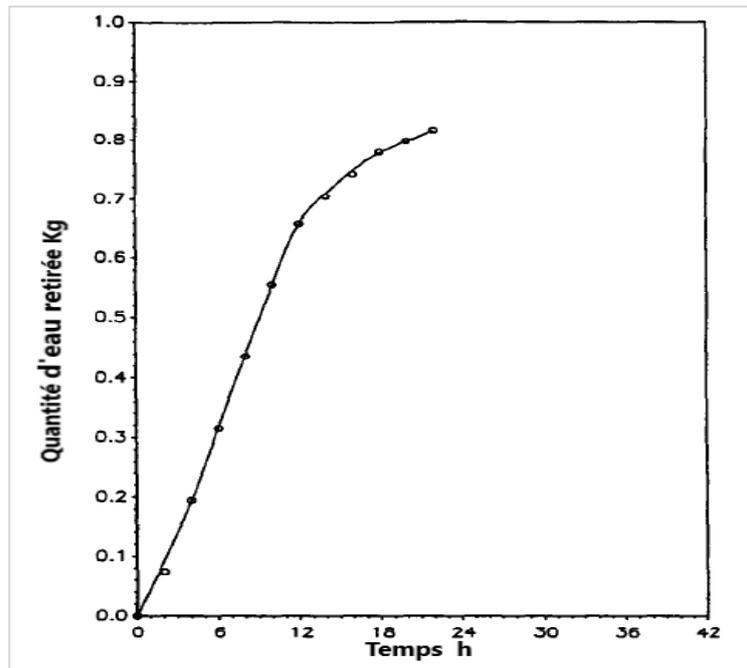


Figure 101 : Courbes de suivi de l'évolution de la teneur en eau au cours de la lyophilisation sous vide d'un échantillon de lait écrémé (température de chauffe 40°C, échantillons de 2 cm d'épaisseur, pression de 50 Pa) [132]

2 . Intérêt énergétique

Dans ce paragraphe, nous cherchons à établir deux bilans énergétiques, afin de les comparer :

- (a) D'une lyophilisation d'une solution laitière initiale Lactel UHT à 12% d'environ.
- (b) D'une cryo-concentration d'une solution laitière initiale Lactel UHT à 12% jusqu'à 26% puis d'une lyophilisation d'une solution à 26%

Les propriétés thermophysiques utilisées sont les suivantes :

Capacité thermique de l'eau ($J K^{-1} kg^{-1}$), C_{Pe} : 4185

Capacité thermique de la glace ($J K^{-1} kg^{-1}$) C_{Pg} 2062

Capacité thermique de la matière sèche ($J K^{-1} kg^{-1}$), C_{Pms} : 1254

Enthalpie de congélation ($J kg^{-1}$), L_C : 334 000

Enthalpie de sublimation ($J kg^{-1}$), L_S : 2 598 000

2 . 1. Bilan énergétique de la lyophilisation de la solution à 12%

Le bilan se découpe en trois étapes : refroidissement de la solution, congélation de l'eau et sublimation de la glace. Il faut également intégrer l'énergie nécessaire pour condenser les vapeurs sur le piège à vide et pour le dégivrer. Les dépenses mécaniques pour maintenir le vide

ne seront pas prises en compte. Nous décomposerons le bilan en étapes frigorifiques et calorifiques.

Etapas frigorifiques :

Refroidissement de 120g de matière sèche de 20°C à - 50°C :

$$\frac{120}{1000} \times 1254(-50 - 20) = -10533,6 J$$

Refroidissement de 880g d'eau de 20°C à 0°C :

$$\frac{880}{1000} \times 4185(0 - 20) = -73656 J$$

Refroidissement de la glace de 0°C à - 50°C :

$$\frac{880}{1000} \times 2062(-50 - 0) = -90728 J$$

Congélation de la glace :

$$-\frac{880}{1000} \times 334000 = -293920 J$$

Condensation des vapeurs sur le piège à vide :

$$-\frac{880}{1000} \times 2\,598\,000 = -2286240 J$$

Le total des étapes frigorifiques est estimé à 2755 kJ/kg de solution séchée.

Etapas calorifiques :

Réchauffement de 120g de matière sèche de - 50°C à 20°C :

$$\frac{120}{1000} \times 1254 \times (20 + 50) = 10533,6 J$$

Sublimation de la glace :

$$\frac{880}{1000} \times 2\,598\,000 = 2286240 J$$

Dégivrage du piège :

$$\frac{880}{1000} \times 334\,000 = 293920 J$$

Le total des étapes calorifiques est estimé à 2590 kJ/kg de solution séchée.

Ainsi le total des dépenses énergétiques est estimé à 5345 kJ/kg, soit environ 1,5 kwh/kg.

2 . 2. Bilan énergétique du couplage

Le bilan de la cryo-concentration se décompose en 3 étapes : le refroidissement de la solution de 20°C à environ -3°C. A l'issue de la cryo-concentration, on considère que, pour un kg de solution initiale, la solution finale est constituée de 120 g de matière sèche et de 340 g d'eau pour un total de solution de 460 g et une masse de glace produite de 540 g (soit une solution à 26 % avec un rendement de glace de 60 %). Le bilan de la lyophilisation sera basé sur le principe du bilan précédent à partir d'une solution initiale contenant 120 g de matière sèche et de 340 g de l'eau.

Etapas frigorifiques :

Refroidissement de la solution de 20°C à -3°C en cryo-concentration :

$$\frac{120}{1000} \times 1254 \times (-3 - 20) + \frac{880}{1000} \times 4185 \times (-3 - 20) = -88165J$$

Congélation de 540g d'eau en cryo-concentration :

$$-\frac{540}{1000} \times 334000 = -180360 J$$

Refroidissement de 120g de matière sèche de 20°C à -50°C en lyophilisation :

$$\frac{120}{1000} \times 1254 \times (-50 - 20) = -10533,6 J$$

Refroidissement de 340g d'eau de 20°C à 0°C en lyophilisation :

$$\frac{340}{1000} \times 4185 \times (0 - 20) = -28458 J$$

Refroidissement de 340g de glace de 0°C à -50°C en lyophilisation :

$$\frac{340}{1000} \times 2062 \times (-50 - 0) = -35054 J$$

Congélation de la glace en lyophilisation :

$$-\frac{340}{1000} \times 334000 = -180360 J$$

Condensation des vapeurs sur le piège à vide en lyophilisation :

$$-\frac{340}{1000} \times 2\,598\,000 = -2286240 \text{ J}$$

Le total des étapes frigorifique est estimé à 2809 kJ/kg de solution séchée, dont 10% pour la cryo-concentration et 90% pour la lyophilisation.

Etapas calorifiques :

Fusion de 540g d'eau en cryo-concentration :

$$\frac{540}{1000} \times 334\,000 = 180360 \text{ J}$$

Réchauffement de 120g de matière sèche et 340g d'eau de -3°C à 20°C :

$$\left(\frac{120}{1000} \times 1254 + \frac{340}{1000} \times 4185 \right) \times (20 + 3) = 36187 \text{ J}$$

Réchauffement de 120g de matière sèche de -50°C à 20°C en lyophilisation :

$$\frac{120}{1000} \times 1254 \times (20 + 50) = 10533,6 \text{ J}$$

Sublimation de 340g de glace en lyophilisation :

$$\frac{340}{1000} \times 2\,598\,000 = 883320 \text{ J}$$

Dégivrage du piège en lyophilisation :

$$\frac{340}{1000} \times 334\,000 = 113560 \text{ J}$$

Le total des étapes calorifiques est estimé à 1224 kJ/kg de solution séchée, dont 18% pour la cryo-concentration et 82% pour la lyophilisation.

Ainsi le total énergétique du couplage est estimé à 4033 kJ/kg dont 70% de dépense frigorifique et 30% de dépense calorifique.

En conclusion, le procédé de lyophilisation conduit à une consommation de plus de 5300 kJ/kg de solution séchée, alors que le couplage cryo-concentration/lyophilisation à une consommation d'environ 4000 kJ/kg (1,1 kwh/kg environ) permettant un gain de 25%, ce qui prouve l'intérêt de la démarche.

3 . Intérêt expérimental du couplage

Suite aux différents essais de lyophilisation réalisés, l'essai 8 (**tableau 32**) a permis de montrer que pour un séchage de 14h (hors congélation) et pour des hauteurs de 1cm, les spécifications requises en termes d'humidité ont été atteintes, et ce quelle que soit la concentration massique de soluté (12, 20 et 30%). Pour rappel, la concentration massique initiale de soluté est de 12%, alors que la concentration massique des solutions cryo-concentrées peut atteindre 24% en extrait sec. Ainsi, la concentration massique de soluté n'a pas d'impact sur l'humidité des lyophilisats récupérés.

Par manque de temps, les lyophilisats récupérés n'ont pas pu être observés par imagerie. Cependant, un essai similaire à l'essai 7 mais non représenté dans le tableau 32, a fait l'objet d'une étude par observation sous microscope électronique à balayage. Cet essai comporte une étape de dessiccation, contrairement à l'essai 8. Deux solutions cryo-concentrées ont été lyophilisées, la première avec une concentration massique de soluté de 12%, et la 2^{ème} avec une solution cryo-concentrée de 24% en soluté.

Les images réalisées sur les produits secs (**figure 102**) semblent indiquer qu'une augmentation de la concentration massique de soluté conduit à une porosité plus importante, conduisant ainsi à des surfaces spécifiques développées plus grandes. Il est à noter que cette tendance a également été observée sur des images réalisées à l'issue d'un cycle de lyophilisation avec une sublimation à -10°C.

Dans la littérature, il est montré que la porosité des produits lyophilisés est un facteur important dans le processus de réhydratation [133]. Une porosité élevée facilite la réhydratation avec de l'eau ou d'autres solvants[134]. D'autre part, une plus grande porosité est directement liée à une capacité de réhydratation plus importante et est un indicateur de la qualité du produit [135].

Cette première tendance est prometteuse et semble confirmer l'intérêt du couplage cryo-concentration / lyophilisation. Afin de confirmer ces résultats, il serait intéressant de réaliser des mesures de surface spécifique, de volume poreux, et de distribution de taille des pores. Cependant, la porosité n'est pas le seul facteur pouvant influencer les propriétés de reconstitution du produit sec. En effet, la réhydratation dépend également du réseau de capillaires, des cavités proches de la surface, du degré de collapse du gâteau pouvant apparaître au cours du séchage, de la présence de couches hydrophobes et de l'homogénéité de la matrice

sèche [69]. D'autre part, il serait intéressant de vérifier l'impact de la concentration massique de soluté sur la texture, sur le goût ainsi que sur la conservation des qualités nutritionnelles.

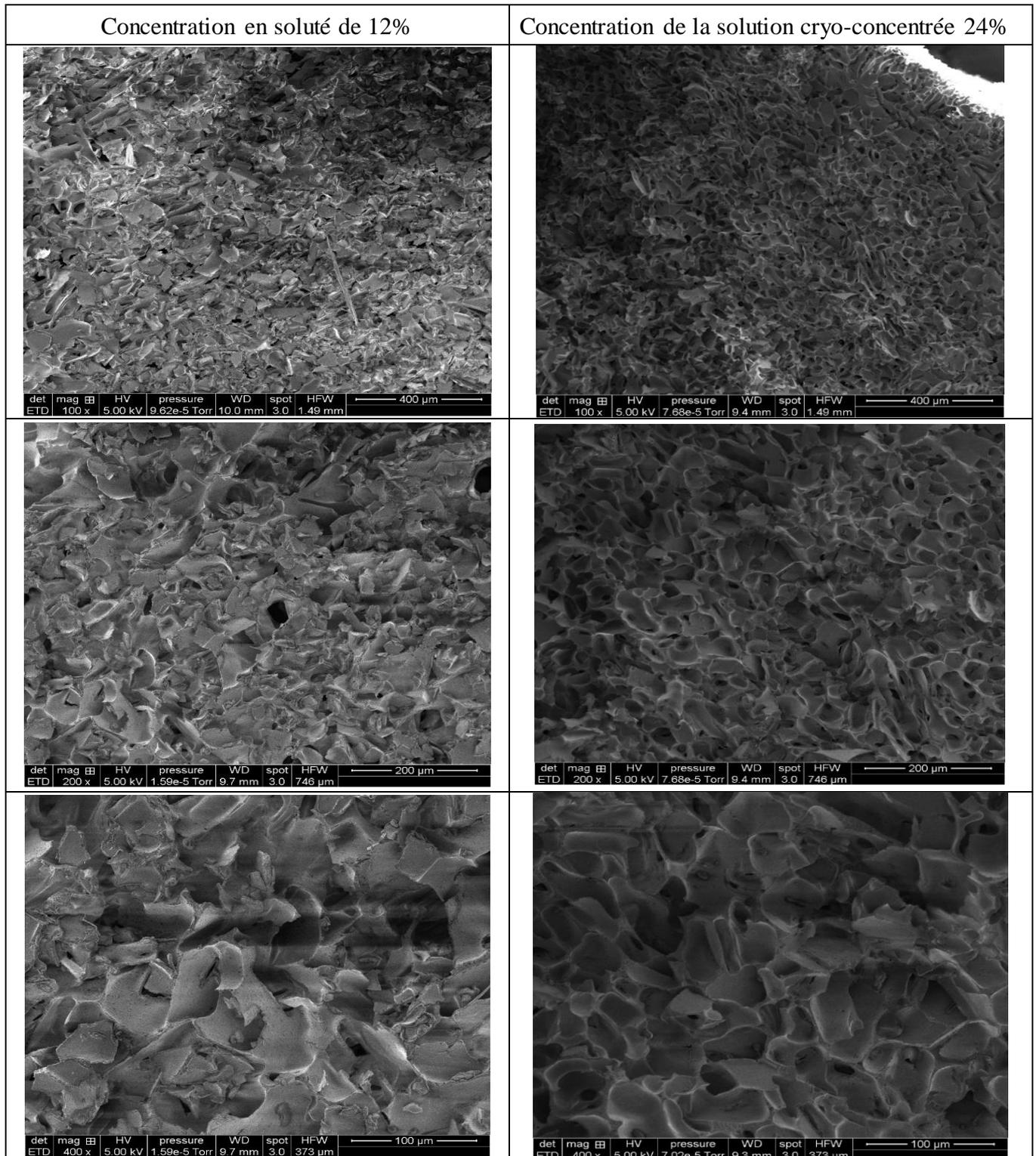


Figure 102 : Observation par microscopie électronique à balayage de lyophilisats issus de solutions lactières à différentes concentrations

CONCLUSION

L'étude des facteurs influençant la lyophilisation du lait a mis en évidence un certain nombre de résultats importants, offrant des pistes précieuses pour optimiser le processus de lyophilisation des produits laitiers, qui doivent être utilisés avec précaution.

Lors de l'utilisation de lyophilisateurs à petite échelle, un certain nombre de limitations sont apparues :

- La capacité du lyophilisateur de laboratoire était insuffisante pour lyophiliser de grandes quantités de produits.
- Le chauffage du produit pendant la sublimation n'était pas contrôlé, il dépendait du rayonnement ambiant.
- Une non-uniformité de l'enceinte a été mise en évidence, les résultats étant sensibles à la position de l'échantillon dans l'enceinte.

Les tendances observées dans le cas de l'utilisation de lyophilisateurs pilotes :

- L'échelle pilote du lyophilisateur a permis de lyophiliser des masses importantes de produits
- L'étape de congélation est primordiale, et doit être menée à basse température, en privilégiant une étape de recuit pour éviter une évaporation non contrôlée de l'eau non congelée lors de la sublimation.
- La surface de l'échantillon n'affecte pas le séchage, contrairement à sa hauteur. Ainsi pour un volume donné, il est préférable de privilégier des rapports surface/hauteur élevés.
- Pour des hauteurs de 1 cm, un séchage de 14h sans dessiccation peut permettre d'atteindre les spécifications requises (humidités entre 4 et 5%) quelle que soit la concentration massique.

Suite à cette étude, nous avons conclu l'intérêt du couplage cryo-concentration avec la lyophilisation. La comparaison des bilans énergétiques conduit à un gain énergétique de 25% pour le procédé couplé. D'un point de vue expérimental, sur des cycles de 14h, les solutions séchées par lyophilisation ou par cryo-concentration/lyophilisation après séchage avec des cycles de 14h conduisent au même taux d'humidité.

CONCLUSION GENERALE

La production laitière est un processus complexe qui nécessite une approche globale pour garantir la qualité, la sécurité alimentaire, la durabilité et la responsabilité environnementale. Dans ce travail, un traitement à basse température a été utilisé pour la production de poudre de lait. La meilleure méthode permettant de préserver au mieux les propriétés nutritionnelles du lait est la lyophilisation, bien qu'elle soit énergivore. En tenant compte de cette contrainte, une étude des paramètres de température critique pendant la lyophilisation et un couplage de procédé se sont avérés utiles pour optimiser la durée du cycle de lyophilisation. Le procédé de cryo-concentration en paroi froide vise à réduire une partie de l'eau du lait en augmentant la concentration de la solution de lait avant d'être séché par lyophilisation.

Dans le cadre de notre recherche, nous avons commencé par établir le diagramme d'état binaire eau-poudre de lait, en analysant la courbe de refroidissement en fonction de la concentration de la solution. Nous avons comparé deux méthodes d'analyse, la cryoscopie et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La DSC s'est révélée plus précise, notamment à des concentrations élevées. Nous avons également étudié l'impact de la concentration de la solution sur la température de transition vitreuse (T_g). La tâche s'est avérée difficile, car seules deux températures ont pu être déterminées, et celles-ci n'étaient pas suffisantes pour tracer la courbe de transition vitreuse. Pour cela, des équations empiriques telles que les modèles de Fox et de Gordon-Taylor ont été utilisées pour construire la courbe de transition vitreuse. La température de transition vitreuse de la phase cryo-concentrée maximale T_g' , a été déterminée. Pour compléter cette étude de caractérisation des solutions binaires, nous avons étudié l'influence de la concentration massique sur les températures d'effondrement (T_{eff}) du lait entier en utilisant la cryo-microscopie optique. La concentration massique en soluté a un effet négligeable sur la légère augmentation de la température d'effondrement T_{eff} .

Le diagramme d'état Liquide/Solide ainsi que les différentes températures critiques sont des données importantes pour la suite : elles permettent de borner le domaine d'étude de la cryo-concentration et aussi de définir de façon optimale les cycles de lyophilisation.

La deuxième partie de nos recherches a porté sur la préconcentration du lait à l'aide de différents procédés de congélation. Nous avons développé un procédé de congélation en bloc en cascade, efficace et économique, produisant des liquides deux fois plus concentrés que la solution de départ après trois cycles. Cependant, ce procédé présente des limites en termes de pureté de la

glace produite. En parallèle, une étude paramétrique du procédé de cryo-concentration sur paroi froide a révélé l'impact de différents paramètres sur les performances, notamment la quantité de glace pure produite et le taux de récupération de la solution laitière. Les résultats ont montré qu'une réduction de la température de la double enveloppe et du doigt de gant, ainsi qu'une augmentation du temps de congélation, amélioreraient le rendement de la séparation. Une vitesse de congélation excessive conduisait à l'incorporation de solution laitière dans la glace. Le ressuage ou la fusion partielle de la glace semble nécessaire afin d'améliorer la pureté de la glace produite, et permet dans le même temps d'augmenter la masse de solution concentrée récupérée, un ressuage d'au moins 20 minutes permettaient de récupérer environ 60 % de la solution initiale.

L'étude des facteurs influençant la lyophilisation du lait a mis en évidence plusieurs résultats importants. Deux échelles de lyophilisation ont été étudiées. Dans un premier temps, à l'échelle du laboratoire, la concentration massique initiale du produit n'a pas d'impact significatif sur la cinétique de séchage. D'autre part, l'emplacement de l'étagère dans la chambre de lyophilisation est un facteur crucial, une distance importante par rapport au condenseur favorisant une meilleure élimination de l'eau. Le maintien d'une épaisseur de solution d'environ 1 cm est essentiel pour obtenir des résultats optimaux. En outre, l'utilisation d'une faible pression et d'un temps de sublimation plus long a considérablement amélioré le taux d'élimination de l'eau. La petite taille du lyophilisateur utilisé n'a pas permis de lyophiliser de grandes quantités de produit. De plus, l'apport de chaleur au produit lors de la sublimation est non contrôlé, il est réalisé par rayonnement avec le milieu ambiant. Enfin, des problèmes liés à l'inhomogénéité de la chambre de lyophilisation ont été identifiés dû au positionnement dans la chambre de lyophilisation. Pour renforcer ces conclusions, une étude similaire a été réalisée à l'échelle pilote, où tous les paramètres de fonctionnement étaient contrôlables. Plusieurs tendances ont été observées : l'étape de congélation doit être réalisée à basse température (à -50°C), avec une étape de recuit (à -38°C) à pression atmosphérique pour éviter l'évaporation incontrôlée de l'eau non congelée en début de la sublimation. La surface de l'échantillon n'affecte pas le processus de séchage si le contact entre l'étagère et le flacon est bien effectué. En revanche, la hauteur de solution est un paramètre important, nous avons constaté qu'une hauteur de 3 cm de solution ne doit pas être dépassée pour permettre d'obtenir une poudre sèche après lyophilisation. Le temps de sublimation est important mais cette phase peut être énergivore, il convient donc de la minimiser. Différents paliers de température ont été testés permettant une remontée

progressive de la température. Un temps de sublimation de 14h avec 3 paliers de températures (-43°C, -10°C et 0°C) a conduit à des lyophilisats secs. L'intérêt de la dessiccation n'est pas démontré puisque nous ne cherchons pas des taux d'humidités très faibles. Par ailleurs, il n'y a pas d'effet significatifs de la concentration massique initiale de la solution sur l'humidité finale du produit.

En parallèle des essais de lyophilisation, afin de déterminer les valeurs d'humidité, nous avons développé un modèle de corrélation basé sur la spectroscopie proche infrarouge (PIR) couplée à la méthode de Karl Fischer en utilisant 61 échantillons de différents teneurs en humidité. Cela nous a permis d'effectuer des mesures plus simples et plus rapides en utilisant uniquement le PIR, évitant ainsi l'utilisation de Karl Fischer.

Concernant le couplage cryo-concentration/lyophilisation, l'analyse bibliographique et les bilans énergétiques montrent un intérêt certain. L'approche expérimentale a permis de comparer les résultats d'échantillons séchés par lyophilisation entre une solution laitière à 12% et d'une solution cryo-concentrée à 24%. A l'issue du cycle, les 2 échantillons avaient des taux d'humidités acceptables (< 5%). Ainsi, à ce jour, il n'a pas été possible de conclure que les échantillons les plus concentrés séchaient plus vite, il faudrait encore approfondir l'étude de la lyophilisation en se focalisant sur l'étape de sublimation. Néanmoins, une analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a permis de montrer des différences de structure entre les lyophilisats issus de solutions initiales ou de solutions cryo-concentrées.

En termes de perspectives, il conviendra :

- De poursuivre l'étude de la lyophilisation pour trouver le cycle optimum. Il conviendrait notamment de vérifier : (i) si le temps de séchage primaire de 14h peut encore être réduit, (ii) si les solutions cryo-concentrées sèchent plus vite que les solutions initiales.
- De caractériser de façon plus approfondie les lyophilisats : existe-t-il des différences de propriétés (structurelles, texturales, organoleptiques, ...) entre les échantillons cryo-concentrées et les initiaux ? une étude de stabilité pourra également être envisagée.
- De développer un modèle couplant transfert de masse/transfert de chaleur au cours de la lyophilisation qui permettra de définir les temps de séchage en fonction des conditions opératoires et de la concentration massique initiale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Rosa E; Prudencio E.S., “A comprehensive approach about comparison between drying technologies and powdered dairy products,” *Food Research International*, vol. 173, no. P1, p. 113326, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.foodres.2023.113326.
- [2] Mordor Intelligence, “Marché du lait en poudre – Croissance, tendances, impact du COVID-19 et prévisions (2023-2028),” 2023. <https://www.mordorintelligence.com/> (accessed Aug. 28, 2023).
- [3] Roos Y.H, “Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing,” *Annual Review of Food Science and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 469–496, Apr. 2010, doi: 10.1146/annurev.food.102308.124139.
- [4] Tang X; Pikal MJ, “Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice,” *Pharmaceutical Research*, vol. 21, no. 2, 2004, doi: 0.1023/B:PHAM.0000016234.73023.75B.
- [5] Nowak D; Jakubczyk E, “The Freeze-Drying of Foods—The Characteristic of the Process Course and the Effect of Its Parameters on the Physical Properties of Food Materials,” *Foods*, vol. 9, no. 10, p. 1488, Oct. 2020, doi: 10.3390/foods9101488.
- [6] Assegehegn G; Brito-de la Fuente E; Franco JM and Gallegos C, “The Importance of Understanding the Freezing Step and Its Impact on Freeze-Drying Process Performance,” *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 108, no. 4, pp. 1378–1395, 2019, doi: 10.1016/j.xphs.2018.11.039.
- [7] Stratta L; Capozzi L.C; Franzino S; Pisano R, “Economic Analysis of a Freeze-Drying Cycle,” *Processes*, vol. 8, no. 11, p. 1399, Nov. 2020, doi: 10.3390/pr8111399.
- [8] Pikal M J; Shah S, “The collapse temperature in freeze drying: Dependence on measurement methodology and rate of water removal from the glassy phase,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 62, no. 2–3, pp. 165–186, Jul. 1990, doi: 10.1016/0378-5173(90)90231-R.
- [9] Bano G et al, “Primary Drying Optimization in Pharmaceutical Freeze-Drying: A Multivial Stochastic Modeling Framework,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, no. 11, pp. 5056–5071, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b06402.

- [10] Horn J ; Friess W, “Detection of Collapse and Crystallization of Saccharide, Protein, and Mannitol Formulations by Optical Fibers in Lyophilization,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, pp. 1–9, Jan. 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00004.
- [11] Barresi A ; Ghio S ; Fissore D ; Pisano R, “Freeze drying of pharmaceutical excipients close to collapse temperature: Influence of the process conditions on process time and product quality,” *Drying Technology*, vol. 27, no. 6, pp. 805–816, 2009, doi: 10.1080/07373930902901646.
- [12] Muñoz IB et al, “Progressive freeze concentration of skimmed milk in an agitated vessel: Effect of the coolant temperature and stirring rate on process performance,” *Food Science and Technology International*, vol. 25, no. 2, pp. 150–159, Mar. 2019, doi: 10.1177/1082013218803263.
- [13] Miyawaki O; Inakuma T, “Development of Progressive Freeze Concentration and Its Application: a Review,” *Food and Bioprocess Technology*, vol. 14, no. 1, pp. 39–51, Jan. 2021, doi: 10.1007/s11947-020-02517-7.
- [14] Ab Hamid FH; Jami S N, “Progressive Freeze Concentration for Wastewater Treatment from Food Industry,” *Key Engineering Materials*, vol. 797, pp. 55–64, Mar. 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.797.55.
- [15] Samsuri S ; Nurul Aini A ; Norshafika Y ; Mazura J, “Review on Progressive Freeze Concentration Designs,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 203, no. 3, pp. 345–363, Mar. 2016, doi: 10.1080/00986445.2014.999050.
- [16] Williams P. M ; Ahmad M ; Connolly B. S & Oatley-Radcliffe D.L, “Technology for freeze concentration in the desalination industry,” *Desalination*, vol. 356, pp. 314–327, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.desal.2014.10.023.
- [17] Wang L et al, “Comparative studies on the nutritional and physicochemical properties of yoghurts from cows’, goats’, and camels’ milk powder,” *International Dairy Journal*, vol. 138, p. 105542, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.idairyj.2022.105542.
- [18] Gaëlle T-S, “Concentration de produits laitiers dans les évaporateurs à flot tombant : facteurs limitants et alternatives technologiques,” Thèse de doctorat, Université Bretagne Loire, 2018.
- [19] Dumont M-L, “Le lait : des qualités nutritionnelles à la polémique,” Thèse de doctorat,

Université de Caen Normandie, 2017.

- [20] Bougnoux P & Menanteau J, “Dietary fatty acids and experimental carcinogenesis,” *Bulletin du Cancer*, vol. 92, no. 7, pp. 685–696, 2005.
- [21] Jeantet R; Croguennec T; Schuck P; Brulé G, *Sciences des Aliments I- Stabilisation biologique et physico-chimique*. 2008.
- [22] Vilain A-C, “Qu’est-ce que le lait? What’s milk?,” *Revue Française d’Allergologie*, vol. 50, no. 3, pp. 124–127, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.reval.2010.01.032.
- [23] Balde A, “Contribution à l’étude des propriétés physico- chimiques du lait cryoconcentré et évaluation de son potentiel d’application technologique,” Thèse de doctorat, Université Laval, 2017.
- [24] Gaiani C, “Étude des mécanismes de réhydratation des poudres laitières : influence de la structure et de la composition des poudres,” Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [25] Tsioulpas A; Lewis MJ and Grandison A S, “A study of the pH of individual milk samples,” *International Journal of Dairy Technology*, vol. 60, no. 2, pp. 96–97, May 2007, doi: 10.1111/j.1471-0307.2007.00308.x.
- [26] Alais.C, *Science du lait : principes des techniques laitières.*, 4e éd. Paris: Société d’édition et de promotion agro-alimentaires, industrielles et commerciales, 1984.
- [27] Veisseyre R, *Technologie du lait constitution, récolte, traitement et transformation de lait.*, 3eme édit. Paris: Maison Rustique, 1979.
- [28] Pereira P. C, “Milk nutritional composition and its role in human health,” *Nutrition*, vol. 30, no. 6, pp. 619–627, 2014, doi: 10.1016/j.nut.2013.10.011.
- [29] AgriMaroc, “Produits laitiers au Maroc : la hausse des prix expliquée par la hausse des prix des matières premières importées,” 2023. <https://www.agrimaroc.ma/produits-laitiers-maroc-hausse-prix-hausse-des-prix-des-matieres-premieres-importees/>
- [30] Businesscoot, “Le marché du lait en poudre - France,” 2020. <https://www.businesscoot.com/fr/etude/le-marche-du-lait-en-poudre-france> (accessed Apr. 28, 2023).
- [31] Research and markets, “Global Dry Whole Milk Powder Market,” 2023. Accessed: May

- 28,. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5141045/dry-whole-milk-powder-global-strategic-business>, 2023.
- [32] Miyawaki O et al, “Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration,” *Journal of Food Engineering*, vol. 69, no. 1, pp. 107–113, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.07.016.
- [33] Hartel R W; Espinel L A, “Freeze concentration of skim milk,” *Journal of Food Engineering*, vol. 20, no. 2, pp. 101–120, Jan. 1993, doi: 10.1016/0260-8774(93)90009-9.
- [34] Verlhac P, “Étude et optimisation des cycles de lyophilisation d’une souche probiotique modèle,” Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2019.
- [35] Fang Q et al, “Experimental and modelling study of the denaturation of milk protein by heat treatment,” *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, vol. 37, no. 1, pp. 44–51, 2017, doi: 10.5851/kosfa.2017.37.1.44.
- [36] Deshwal G. K et al, “Applications of reverse osmosis in dairy processing: an Indian perspective,” *Journal of Food Science and Technology*, vol. 58, no. 10, pp. 3676–3688, Oct. 2021, doi: 10.1007/s13197-020-04958-6.
- [37] Balde A et Aïder M, “Effect of cryoconcentration, reverse osmosis and vacuum evaporation as concentration step of skim milk prior to drying on the powder properties,” *Powder Technology*, vol. 319, pp. 463–471, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.016.
- [38] Jeon J; Kim D; Kim N; Kim S, “Applicability and limitation of the industrial reverse osmosis system simulators,” *Desalination*, vol. 549, no. December 2022, p. 116358, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.desal.2022.116358.
- [39] Beldie A.A; Moraru C.I, “Forward osmosis concentration of milk: Product quality and processing considerations,” *Journal of Dairy Science*, vol. 104, no. 7, pp. 7522–7533, Jul. 2021, doi: 10.3168/jds.2020-20019.
- [40] Gulfo R; Auleda J M; Raventós M; Hernández E, “Calculation process for the recovery of solutes retained in the ice in a multi-plate freeze concentrator: Time and concentration,” *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 26, pp. 347–359, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.ifset.2014.06.014.

- [41] Mountadar S et al, “Desalination of spent ion-exchange resin regeneration solutions by suspension freeze crystallization,” *Desalination*, vol. 468, no. May, p. 114059, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.06.025.
- [42] Baayyad I; Semlali Aouragh Hassani N, “Ice suspension crystallization pretreatment for a new hybrid seawater desalination process: Modeling, simulation, and parametric sensitivity study,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 95, pp. 34–44, 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.21452.
- [43] Banzouzi S F, “Production de jus secondaire riche en polyphénols par la valorisation des résidus de canneberge combinée avec la cryoconcentration,” Mémoire, Université LAVAL, 2018.
- [44] Mazura J; Yunus R M; Abu Hassan M A, “Development of a New Crystallisation Chamber for a Progressive Freeze Concentration System,” in *Recent Advances in Technologies*, no. March 2015, InTech, 2009. doi: 10.5772/7399.
- [45] Jayawardena J. A. E C ; Vanniarachchy M. P .G and Wansapala M. A. J, “Progressive Freeze Concentration of Coconut Water and Use of Partial Ice Melting Method for Yield Improvement,” *International Journal of Food Science*, vol. 2020, pp. 1–10, Feb. 2020, doi: 10.1155/2020/4292013.
- [46] Htira T ; Cogné C ; Gagnière E ; Mangin D, “Experimental study of industrial wastewater treatment by freezing,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 23, pp. 292–298, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jwpe.2018.04.013.
- [47] Rich A et al, “Freezing desalination of sea water in a static layer crystallizer,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 13, no. 1–3, pp. 120–127, Jan. 2010, doi: 10.5004/dwt.2010.983.
- [48] Mandri Y, “Étude paramétrique du procédé de dessalement de l ’ eau de mer par congélation sur paroi froide,” Thèse de doctorat, Université Claude bernard Lyon 1, 2013.
- [49] Prestes AA et al, “Freeze concentration techniques as alternative methods to thermal processing in dairy manufacturing: A review,” *Journal of Food Science*, vol. 87, no. 2, pp. 488–502, Feb. 2022, doi: 10.1111/1750-3841.16027.
- [50] Aider M; De Halleux D, “Cryoconcentration technology in the bio-food industry:

- Principles and applications,” *Lwt*, vol. 42, no. 3, pp. 679–685, 2009, doi: 10.1016/j.lwt.2008.08.013.
- [51] Guessous M et al, “Experimental study of wastewater treatment containing sulfuric acid solutions using freezing and thawing method,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 211, no. March, pp. 141–152, 2021, doi: 10.5004/dwt.2021.26606.
- [52] Guessous M et al, “Treatment of an industrial wastewater for phosphorus and fluoride recovery by a process coupling block freeze concentration and precipitation,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 619, no. June, p. 127335, 2023, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2023.127335.
- [53] Hernández E et al, “Two strategies for freeze desalination of seawater by progressive and block techniques,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 215, pp. 1–9, 2021, doi: 10.5004/dwt.2021.26798.
- [54] Aider M; De Halleux D et Melnikova I, “Skim Milk Whey Cryoconcentration and Impact on the Composition of the Concentrated and Ice Fractions,” *Food and Bioprocess Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 80–88, Mar. 2009, doi: 10.1007/s11947-007-0023-0.
- [55] Genot C, *Congélation et qualité de la viande*, 1ère édit. Techniques et pratiques, 2000.
- [56] Balde A, “Contribution à l’étude des propriétés physico- chimiques du lait cryoconcentré et évaluation de son potentiel d’application technologique.” Thèse de doctorat, Université Laval, 2017.
- [57] Lin Y ; Kelly A.L ; O’Mahony J.A ; Guinee T.P, “Effect of heat treatment, evaporation and spray drying during skim milk powder manufacture on the compositional and processing characteristics of reconstituted skim milk and concentrate,” *International Dairy Journal*, vol. 78, pp. 53–64, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.idairyj.2017.10.007.
- [58] Balde A et Aider M, “Impact of cryoconcentration on casein micelle size distribution, micelles inter-distance, and flow behavior of skim milk during refrigerated storage,” *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 34, pp. 68–76, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.ifset.2015.12.032.
- [59] Khalil A, “Étude expérimentale d’un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d’ éthylène glycol,” Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon1, 2011.

- [60] Petzold G et Aguilera J.M, “Ice Morphology: Fundamentals and Technological Applications in Foods,” *Food Biophysics*, vol. 4, no. 4, pp. 378–396, Dec. 2009, doi: 10.1007/s11483-009-9136-5.
- [61] Violette M, “Caractérisation expérimentale et modélisation multi-échelles des transferts thermiques et d’eau lors de la congélation des produits alimentaires,” Thèse de doctorat, AgroParisTech, 2019.
- [62] Gharsallaoui A et al, “Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview,” *Food Research International*, vol. 40, no. 9, pp. 1107–1121, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.foodres.2007.07.004.
- [63] Barbosa J et al, “Comparison of spray drying, freeze drying and convective hot air drying for the production of a probiotic orange powder,” *Journal of Functional Foods*, vol. 17, pp. 340–351, Aug. , doi: 10.1016/j.jff.2015.06.001.
- [64] Schuck P, “Modifications des propriétés fonctionnelles des poudres de protéines laitières: Impact de la concentration et du séchage,” *Innovations Agronomiques*, vol. 13, pp. 71–99, 2011.
- [65] Nguyen D.Q, “Etude comparative expérimentale des opérations d’atomisation et d’autovaporisation: application à la gomme arabique et au soja,” Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2014.
- [66] Shakourzadeh Kh, “Techniques de fluidisation,” *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, Mar. 2002, doi: 10.51257/a-v1-j3390.
- [67] Özdemir E.E ;Görgüç A ;Gençdağ E ;Yılmaz F.M, “Physicochemical, functional and emulsifying properties of plant protein powder from industrial sesame processing waste as affected by spray and freeze drying,” *LWT- Food science and technology*, vol. 154, p. 112646, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.lwt.2021.112646.
- [68] Baldelli A et al, “Spray freeze drying of dairy products: Effect of formulation on dispersibility,” *Journal of Food Engineering*, vol. 335, no. February, p. 111191, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2022.111191.
- [69] Bogdani E, “Étude expérimentale et optimisation du procédé De Lyophilisation de l’ibuprofène En milieu organique,” Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011.

- [70] Kawasaki H;Shimanouchi T; Kimura Y, “Recent Development of Optimization of Lyophilization Process,” *Journal of Chemistry*, vol. 2019, pp. 1–14, May 2019, doi: 10.1155/2019/9502856.
- [71] Poirier M, “Etude écophysiological de l’endurcissement au gel des arbres,” Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université d’Auvergne - Clermont-Ferrand I, 2008.
- [72] Zennoune A, “Etude de l’impact couplé du procédé de congélation et des conditions d’entreposage sur la qualité des produits surgelés : Application aux matrices poreuses,” Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2022.
- [73] Ratti C, “Freeze drying for food powder production,” in *Handbook of Food Powders*, Elsevier, 2013, pp. 57–84. doi: 10.1533/9780857098672.1.57.
- [74] Patel S.M; Doen T; Pikal M.J, “Determination of End Point of Primary Drying in Freeze-Drying Process Control,” *AAPS PharmSciTech*, vol. 11, no. 1, pp. 73–84, Mar. 2010, doi: 10.1208/s12249-009-9362-7.
- [75] Mortier S et al, “A dynamic Design Space for primary drying during batch freeze-drying,” *Chimica Oggi/Chemistry Today*, vol. 34, no. 3, pp. 59–61, 2016.
- [76] Daoussi R ;Vessot S ;Andrieu J and Monnier O, “Sublimation kinetics and sublimation end-point times during freeze-drying of pharmaceutical active principle with organic co-solvent formulations,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, no. 7, pp. 899–907, 2009, doi: 10.1016/j.cherd.2008.09.007.
- [77] Anandharamakrishnan C, *Introduction to Drying, 2017, Handbook of Drying for Dairy Products*, 1st ed. John Wiley & Sons Ltd. doi: 10.1002/9781118930526.
- [78] Zscherpe C ;Weissgerber C et Schwermann S, “Development of a reverse osmosis and nanofiltration membrane cascade to produce skim milk concentrate,” *Journal of Food Engineering*, vol. 343, no. December 2022, p. 111376, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2022.111376.
- [79] Htira T et al, “Determination of the Solid–Liquid Phase Diagram of the Binary System Propionic Acid/Water,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 61, no. 2, pp. 806–812, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.jced.5b00632.
- [80] Mermelstein NH, “Measuring Moisture Content & Water Activity,” *Food Technology*,

vol. 63, pp. 64–68, 2009.

- [81] Hmid I, “Contribution a la valorisation alimentaire de la grenade marocaine (*punica granatum* L.) : caracterisation physicochimique, biochimique et stabilite de leur jus frais,” Thèse de doctorat, Université d’Angers et Université de Béni Mellal, 2015.
- [82] Icoz D.Z et Kokini J.L, “State diagrams of food materials,” in *Food Materials Science: Principles and Practice*, 2008, pp. 95–121. doi: 10.1007/978-0-387-71947-4_7.
- [83] Sidebottom D. L, “Introduction to phase transitions,” in *Fundamentals of Condensed Matter and Crystalline Physics*, Cambridge University Press, 2012, pp. 267–288. doi: 10.1017/CBO9781139062077.020.
- [84] Sablani S.S; Syamaladevi R.M; Swanson B.G, “A Review of Methods, Data and Applications of State Diagrams of Food Systems,” *Food Engineering Reviews*, vol. 2, no. 3, pp. 168–203, Sep. 2010, doi: 10.1007/s12393-010-9020-6.
- [85] M. Souissi, “Chapitre 2 matériaux,” 2015. <https://fr.slideshare.net/souissi2013/chapitre-2-materiaux-18051830>, Accessed: Oct. 01, 2023.
- [86] Baroura L, “Matériaux 1- chapitre 3: Diagrammes d’équilibre,” 2021, pp. 13–18.
- [87] Stępień A ; Witczak M and Witczak T, “The Thermal Characteristics, Sorption Isotherms and State Diagrams of the Freeze-Dried Pumpkin-Inulin Powders,” *Molecules*, vol. 27, p. 2225, Mar. 2022, doi: 10.3390/molecules27072225.
- [88] Rahman M.S, “State Diagram of Date Flesh Using Differential Scanning Calorimetry (DSC),” *International Journal of Food Properties*, vol. 7, no. 3, pp. 407–428, Dec. 2004, doi: 10.1081/JFP-200032930.
- [89] Rahman M.S, “State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability,” *Trends in Food Science & Technology*, vol. 17, no. 3, pp. 129–141, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.tifs.2005.09.009.
- [90] Rahman M.S, “Food Stability Beyond Water Activity and Glass Transition: Macro-Micro Region Concept in the State Diagram,” *International Journal of Food Properties*, vol. 12, no. 4, pp. 726–740, Jul. 2009, doi: 10.1080/10942910802628107.
- [91] Chen P ; Chen X.D and Free K. W, “Measurement and data interpretation of the freezing point depression of milks,” *Journal of Food Engineering*, vol. 30, no. 1–2, pp. 239–253, 1996, doi: 10.1016/s0260-8774(96)00047-7.

- [92] B. Technologies, “Services d’analyse spécialisés,” 2023. <https://www.biopharmatech.fr/services-danalyse-specialises/> (accessed Oct. 01, 2023).
- [93] Faraj J, “Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d’un composite à base d’une résine thermoplastique (Polyamide 66),” Thèse de doctorat, Université Nantes, 2016.
- [94] Gibout S ; Franquet E ; Haillet D ; Bédécarrats J.P ; Dumas J.P, “Challenges of the Usual Graphical Methods Used to Characterize Phase Change Materials by Differential Scanning Calorimetry,” *Applied Sciences*, vol. 8, no. 1, p. 66, Jan. 2018, doi: 10.3390/app8010066.
- [95] Rahman M.S et al, “Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing,” *Food Hydrocolloids*, vol. 16, no. 6, pp. 653–659, Nov. 2002, doi: 10.1016/S0268-005X(02)00031-0.
- [96] Chen Y & Pan B.S, “Freezing tilapia by airblast and liquid nitrogen – freezing point and freezing rate,” *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 30, no. 2, pp. 167–173, 1995, doi: 10.1111/j.1365-2621.1995.tb01368.x.
- [97] Wang D & Kolbe E.R, “Thermal Properties of Surimi Analyzed using DSC,” *Journal of Food Science*, vol. 56, no. 2, pp. 302–308, 1991, doi: 10.1111/j.1365-2621.1991.tb05267.x.
- [98] Pugliese A ; Paciulli M; Chiavaro E ; Mucchetti G, “Application of differential scanning calorimetry to freeze-dried milk and milk fractions,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 137, no. 2, pp. 703–709, Jul. 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7971-7.
- [99] Siniti M; Jabrane S & Létoffé J, “Study of the respective binary phase diagrams of sorbitol with mannitol, maltitol and water,” *Thermochimica Acta*, vol. 325, no. 2, pp. 171–180, 1999, doi: 10.1016/S0040-6031(98)00576-0.
- [100] Tomaszewska-Gras J, “Melting and crystallization DSC profiles of milk fat depending on selected factors,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 113, no. 1, pp. 199–208, Jul. 2013, doi: 10.1007/s10973-013-3087-2.
- [101] Vuataz G, “Article,” *Le Lait*, vol. 82, no. 4, pp. 485–500, Jul. 2002, doi: 10.1051/lait:2002026.
- [102] Jouppila K ; Roos Y. H, “Glass Transitions and Crystallization in Milk Powders,”

- Journal of Dairy Science*, vol. 77, no. 10, pp. 2907–2915, 1994, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(94)77231-3.
- [103] Braga M.B ; Rocha S.C & Hubinger M.D, “Spray-Drying of Milk–Blackberry Pulp Mixture: Effect of Carrier Agent on the Physical Properties of Powder, Water Sorption, and Glass Transition Temperature,” *Journal of Food Science*, vol. 83, no. 6, pp. 1650–1659, Jun. 2018, doi: 10.1111/1750-3841.14187.
- [104] Ozmen L & Langrish T. A.G, “Comparison of glass transition temperature and sticky point temperature for skim milk powder,” *Drying Technology*, vol. 20, no. 6, pp. 1177–1192, Jun. 2002, doi: 10.1081/DRT-120004046.
- [105] Jouppila K & Roos Y, “Water Sorption and Time-Dependent Phenomena of Milk Powders,” *Journal of Dairy Science*, vol. 77, no. 7, pp. 1798–1808, Jul. 1994, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(94)77121-6.
- [106] Thomas M.E ;Scher J ; Desobry-Banon S & Desobry S, “Milk powders ageing: Effect on physical and functional properties,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 44, no. 5, pp. 297–322, 2004, doi: 10.1080/10408690490464041.
- [107] Roos Y. H, “Water in Milk Products,” in *Advanced Dairy Chemistry Volume 3*, vol. 3: Lactose, Boston, MA: Springer US, 1997, pp. 303–346. doi: 10.1007/978-1-4757-4409-5_8.
- [108] Brostow W et al, “Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers,” *Materials Letters*, vol. 62, no. 17–18, pp. 3152–3155, 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.02.008.
- [109] Roos Y, “Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates,” *Carbohydrate Research*, vol. 238, pp. 39–48, 1993.
- [110] Pansare S. K & Patel S. M, “Practical Considerations for Determination of Glass Transition Temperature of a Maximally Freeze Concentrated Solution,” *AAPS PharmSciTech*, vol. 17, no. 4, pp. 805–819, 2016, doi: 10.1208/s12249-016-0551-x.
- [111] Champion D ; Le Meste M & Simatos D, “Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: Molecular mobility in the glass transition range,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 11, no. 2, pp. 41–55, 2000, doi: 10.1016/S0924-2244(00)00047-9.

- [112] Shirai Y; Wakisaka M; Miyawaki O; Sakashita S, “Conditions of producing an ice layer with high purity for freeze wastewater treatment,” *Journal of Food Engineering*, vol. 38, no. 3, pp. 297–308, 1998, doi: 10.1016/S0260-8774(98)00115-0.
- [113] Ojeda A et al, “Effect of Process Parameters on the Progressive Freeze Concentration of Sucrose Solutions,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 204, no. 8, pp. 951–956, Aug. 2017, doi: 10.1080/00986445.2017.1328413.
- [114] Violette M, “Caractérisation expérimentale et modélisation multi-échelles des transferts thermiques et d’eau lors de la congélation des produits alimentaires,” Thèse de doctorat d’ AgroParisTech, 2019.
- [115] Htira T, “Traitement d’eaux usées industrielles par congélation sur paroi froide,” Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, 2016.
- [116] Rich A, “Dessalement de l’eau de mer par congélation sur parois froides: aspect thermodynamique et influence des conditions opératoires,” Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011.
- [117] Guardani R; Neuro S. M; Bülau H & Ulrich J, “Experimental comparison and simulation of static and dynamic solid layer melt crystallization,” *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 7, pp. 2371–2379, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00445-0.
- [118] Xu C; Kolliopoulos G & Papangelakis V G, “Industrial water recovery via layer freeze concentration,” *Separation and Purification Technology*, vol. 292, no. January, p. 121029, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121029.
- [119] Moharramzadeh S; Ong S.K; Alleman J & Cetin K.S, “Parametric study of the progressive freeze concentration for desalination,” *Desalination*, vol. 510, p. 115077, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.desal.2021.115077.
- [120] Nurul Aini A et al, “Review: Parametric Study on the Performance of Progressive Cryoconcentration System,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 203, no. 7, pp. 957–975, Jul. 2016, doi: 10.1080/00986445.2015.1075982.
- [121] Glen J. W, “The Physics of Ice. Cold Regions Science and Engineering Monograph IIC2A. CRREL and Hanover, New Hampshire.,” 1974.
- [122] Martel C, “Influence of dissolved solids on the mechanism of freeze–thaw conditioning,” *Water Research*, vol. 34, no. 2, pp. 657–662, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0043-

1354(99)00163-3.

- [123] Drini B, *Aluminium scrap refining with fractional layer crystallization*. Kosovo: DCE - DriniConsulting & Engineering., 2006. doi: 10.13140/RG.2.1.4527.8560.
- [124] Chimieanalytique, “Spectroscopie moléculaire infra-rouge,” 2019.
<https://chimieanalytique.com/spectroscopie-moleculaire-infra-rouge/> (accessed Sep. 27, 2023).
- [125] Geladi P & Kowalski B. R, “Partial least-squares regression: a tutorial,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 185, pp. 1–17, 1986, doi: 10.1016/0003-2670(86)80028-9.
- [126] Massei A ; Falco N & Fissore D, “Use of machine learning tools and NIR spectra to estimate residual moisture in freeze-dried products,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 293, p. 122485, May 2023, doi: 10.1016/j.saa.2023.122485.
- [127] Jiao Y ; Li Z ; Chen X & Fei S, “Preprocessing methods for near-infrared spectrum calibration,” *Journal of Chemometrics*, vol. 34, no. 11, pp. 1–19, Nov. 2020, doi: 10.1002/cem.3306.
- [128] Rinnan Å ; Berg F. V. D & Engelsen S. B, “Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 10, pp. 1201–1222, 2009, doi: 10.1016/j.trac.2009.07.007.
- [129] Basile T; Marsico A.D; Perniola R, “NIR Analysis of Intact Grape Berries: Chemical and Physical Properties Prediction Using Multivariate Analysis,” *Foods*, vol. 10, no. 1, p. 113, Jan. 2021, doi: 10.3390/foods10010113.
- [130] Roos Y. H, “Advanced Dairy Chemistry,” in *Advanced Dairy Chemistry Volume 3*, P. F. Fox, Ed. Boston, MA: Springer US, 1997, pp. 303–346. doi: 10.1007/978-1-4757-4409-5_8.
- [131] MARIN M; RENÉ F, “Lyophilisation,” *Techniques de l’ingénieur*, Saint-Denis, 2000. doi: 10.51257/a-v1-f3240.
- [132] Liapis A & Bruttini R, “A theory for the primary and secondary drying stages of the freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes: comparison between experimental data and theory,” *Separations Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 144–155, Jul. 1994, doi: 10.1016/0956-9618(94)80017-0.

- [133] Rahman M.S, “Handbook of food preservation: Part 3: Preservation by Controlling Water, Structure, and Atmosphere,” 2nd edition, vol. 46, no. 4, M.Shafiur Rahman, Ed. CRC press, 2007, pp. 421–450.
- [134] Marabi A ; Saguy I.S, “Effect of porosity on rehydration of dry food particulates,” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 84, no. 10, pp. 1105–1110, Aug. 2004, doi: 10.1002/jsfa.1793.
- [135] Serna-Cock L ; Vargas-Muñoz D. P & Aponte A. A, “Structural, physical, functional and nutraceutical changes of freeze-dried fruit,” *African Journal of Biotechnology*, vol. 14, no. 6, pp. 442–450, Feb. 2015, doi: 10.5897/AJB2014.14189.

ANNEXE 1 : THERMOGRAMMES ATG-ATD DES ÉCHANTILLONS DE LAIT DEMI-ÉCRÉMÉ ET ÉCRÉMÉ

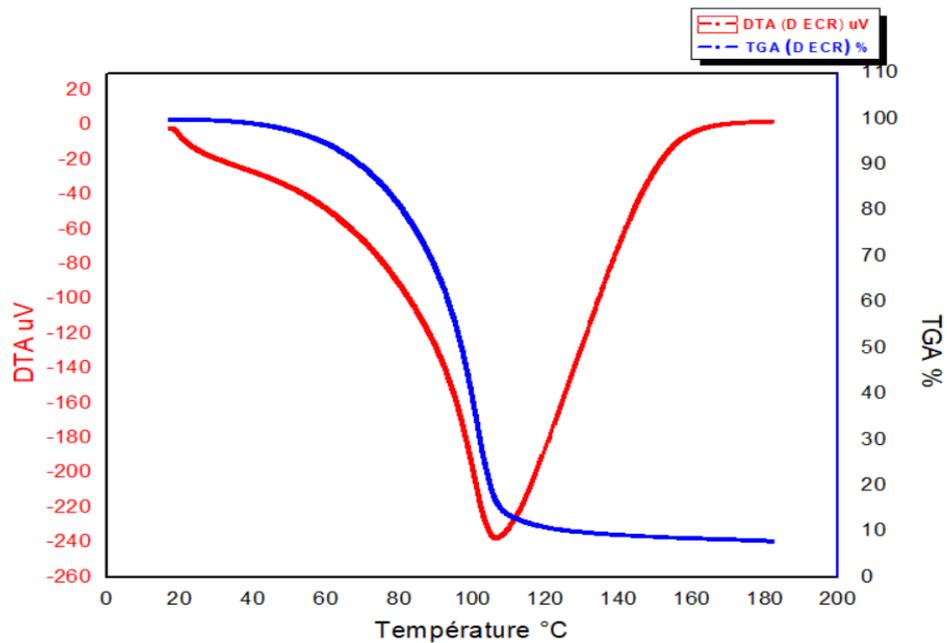


Figure 1 : Courbe ATG-ATD du lait Demi-écrémé

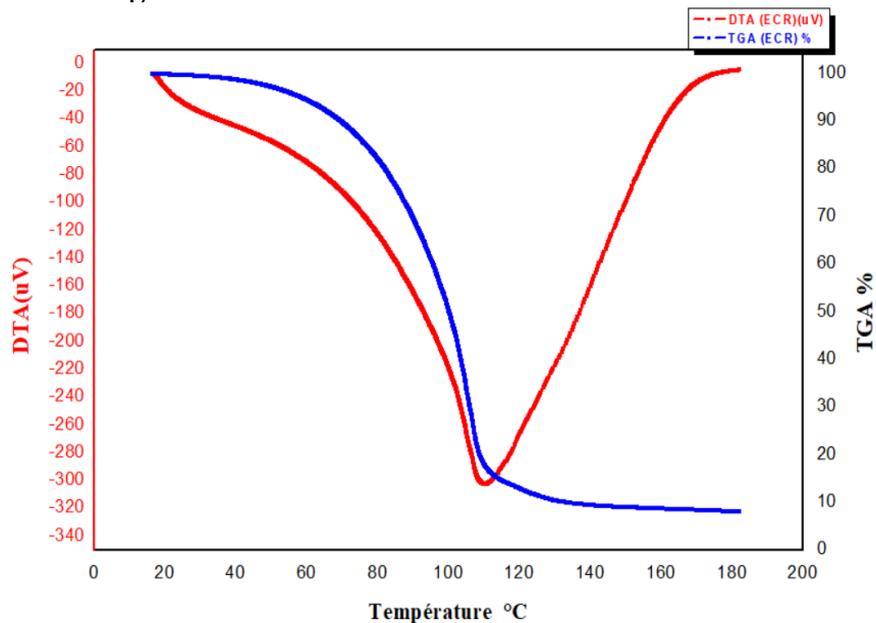


Figure 2 : Courbe ATG-ATD du lait écrémé

ANNEXE 2 : MASSES DES SOLUTIONS LAITIÈRES RÉCUPÉRÉES LORS DE LA CONCENTRATION PAR CONGÉLATION EN BLOC

Tableau 1 : Masses récupérées lors de la fonte partielle du bloc de la glace à température ambiante

	<i>S 1 = 500ml</i>	<i>S2 = 500ml</i>	<i>S3 = 500ml</i>	<i>S4 = 500ml</i>
<i>m₁</i>	259,65	181,98	138,78	105,2
<i>m₂</i>	251,63	173,16	122,98	115,82
<i>m₃</i>		155,91	123,11	102,07
<i>m₄</i>			129,28	90,64
<i>m₅</i>				94,86
Total	511,28	511,05	514,15	508,59

Les excédents de masse sont dus aux gouttelettes d'eau qui se condensent à la surface des bouteilles lors de la fonte partielle.

ANNEXE 3 : COMPARAISON SPECTROSCOPIE IR

Dans le but de vérifier la fiabilité de la lyophilisation pour la conservation de la composition du produit lyophilisé, une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée pour identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans les échantillons après lyophilisation. Cette étude a été réalisée au Maroc, à l'aide du spectromètre FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10. Les spectres ont été enregistrés entre 4 000 et 550 cm^{-1} . La région 3000-900 cm^{-1} du domaine infrarouge est essentiellement utilisée pour l'analyse des différents constituants des produits laitiers tels que la matière grasse, les protéines et le lactose. L'eau étant une molécule très abondante dans le lait, elle présente des pics d'absorption qui se situe généralement dans la région des 3300-3500 cm^{-1} associée aux vibrations des liaisons hydrogène-O-H de l'eau. La matière grasse des produits laitiers est généralement analysée dans la région des 2800-3000 cm^{-1} . Dans notre cas, les pics caractéristiques d'absorption se trouve autour de 2919 cm^{-1} dans le cas des liaisons C-H aliphatique et de 2849 cm^{-1} pour les liaisons C-H des groupes méthyle. Les pics d'absorption des protéines dans les produits laitiers apparaissent dans la région de 1500-1700 cm^{-1} , principalement dus aux vibrations des liaisons peptidiques. Le lactose, qui est le sucre principal du lait, présente des pics d'absorption dans la région des 1000-1200 cm^{-1} . Le pic est observé autour de 3279 cm^{-1} . Quant à la région spectrale 1200-700 cm^{-1} , elle est plus connue sous le nom d'empreinte digitale. D'après les spectres de la **figure 1**, tous les constituants du lait sont retrouvés dans les spectres des produits lyophilisés. Il apparait donc que la lyophilisation permet la conservation des constituants du lait et qu'une augmentation de la concentration massique initiale des solutions laitières a un impact sur la largeur du pic dans la région d'absorption de l'eau.

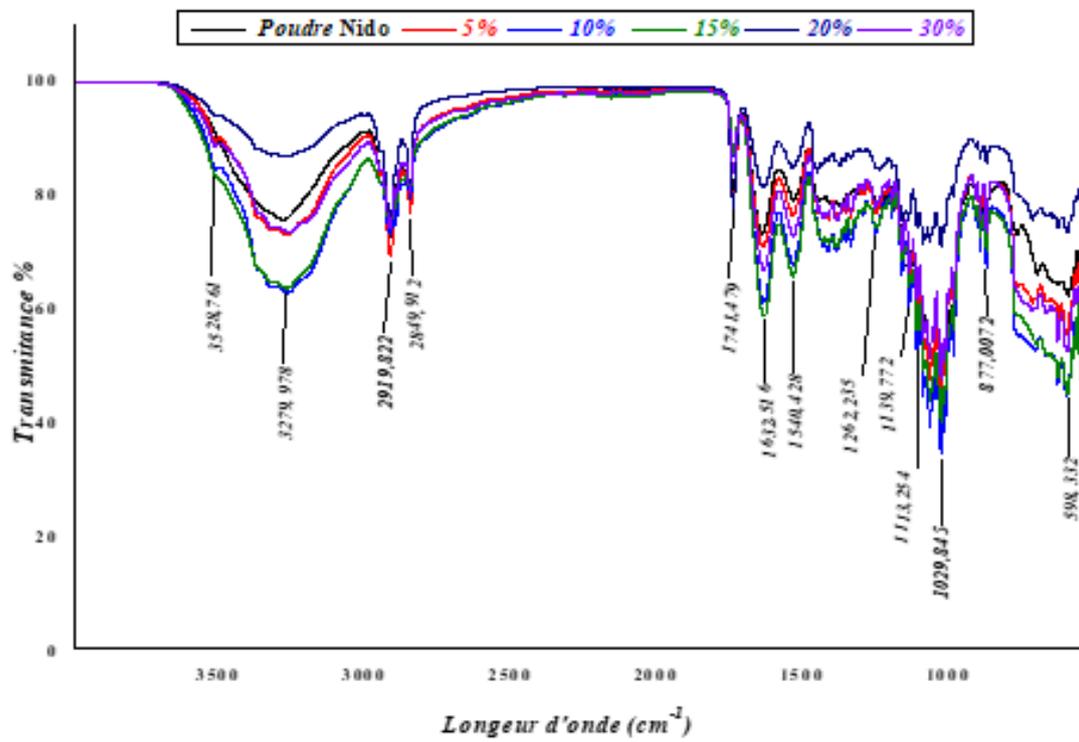


Figure 1 : Comparaison des spectres IR des échantillons après lyophilisation avec celui de la poudre initiale NIDO