



**HAL**  
open science

# Amélioration des propriétés d'hydratation d'un gel cellulosique après séchage couplé à un traitement thermomécanique

Zoulikha Maache-Rezzoug, Sid-Ahmed Rezzoug

► **To cite this version:**

Zoulikha Maache-Rezzoug, Sid-Ahmed Rezzoug. Amélioration des propriétés d'hydratation d'un gel cellulosique après séchage couplé à un traitement thermomécanique. 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés - SFGP 2007, Oct 2007, Saint-Etienne, France. pp.Rezzoug. hal-00414537

**HAL Id: hal-00414537**

**<https://hal.science/hal-00414537>**

Submitted on 9 Sep 2009

**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.

## **Amélioration des propriétés d'hydratation d'un gel cellulosique après séchage couplé à un traitement thermomécanique**

MAACHE-REZZOUG Zoulikha, REZZOUG Sid-Ahmed

Université de La Rochelle. Laboratoire "Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles"  
EA 3166, UFR Sciences. Avenue M. Crepeau, 17042 La Rochelle, France

### **Résumé**

Le séchage par air chaud est souvent accompagné par une altération des qualités fonctionnelles du produit fini. C'est lors de la dernière phase de séchage, lorsque toute l'eau libre a été évacuée, que la qualité est détériorée. Ceci est valable pour un substrat alimentaire mais aussi pour un produit très riche en eau tel que le gel cellulosique qui a fait l'objet de cette étude. Afin de préserver les qualités fonctionnelles, voire les améliorer, nous avons couplé au séchage classique par air chaud un traitement hydrothermomécanique de très courte durée. La méthode consiste à insérer dans un processus de séchage convectif un traitement hydro-thermo-mécanique. Le gel cellulosique est séché partiellement à l'air chaud jusqu'à une teneur en eau fixée, viens ensuite une étape de traitement hydrothermique à la vapeur d'eau sous pression, pendant une durée fixée, suivi d'une détente rapide vers le vide. Lors de la détente une partie de l'eau contenue dans le produit s'évapore et les contraintes mécaniques engendrées provoquent une texturation de la matière et l'apparition des micro-cavités rendant la structure poreuse. Cette micro-expansion aura pour conséquence, d'une part l'accélération de la cinétique de séchage à l'air chaud lors de la phase finale, et d'autre part de figer la structure pour une meilleure réhydratation ultérieure.

**Mots-clés :** Gel, Cellulose, Séchage, traitement thermo-mécanique<sup>2</sup>

### **1. Introduction**

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules et est la substance organique la plus abondante dans la nature. En effet, on estime qu'un arbre produit environ 10 g de cellulose par jour. A l'échelle mondiale la production est donc de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{10}$  tonne par an. De plus, différentes industries ont comme sous-produit des quantités considérable de cellulose, nous pouvons citer parmi celles-ci, l'industrie de la canne à sucre qui produit une pulpe riche (30 %) en cellulose (Dinand et al., 1999). Les dérivés cellulosiques ont un pouvoir gélifiant notamment dans les confitures avec un intérêt de réduire la teneur en huile dans les produits finis (MCGinley & Tuarson, 1990). Une des principales étapes de tout procédé est l'opération de séchage. Il est tout à fait connu que le séchage peu causer une contraction des fibres cellulosiques, ce qui a pour conséquences une faible hydratation (Park et al., 2006). Aussi la cinétique d'hydratation est une propriété clé pour la formation et la synthèse de gels appropriés à différentes applications (Kato & Gehrke, 2004). Dans cette étude, nous avons appliqué un traitement original : la détente instantanée contrôlée (D.I.C) vue de modifier les propriétés d'hydratation d'un gel cellulosique. Il s'agit d'un procédé développé puis breveté au sein de notre laboratoire (Allaf et al., 1998), initialement dans le domaine du séchage-texturation de différents produits alimentaires en morceaux (Rezzoug et al., 1998). Ce procédé est basé sur un traitement thermomécanique provoqué par une transition rapide du produit d'une pression de vapeur d'eau variant de 2 à 6 bar (dans cette étude) au vide (50 mbar). Ce passage qui met le système en déséquilibre thermodynamique a deux effets principaux, d'une part une contrainte mécanique élevée et d'autre part un refroidissement rapide lié au vide qui permet de stopper toute réaction de dégradation thermique. Ce procédé, après séchage, permet d'obtenir des produits avec une texture beaucoup plus alvéolée que celle obtenus avec des produits séchée de façon classique (air chaud,...). La réhydratation ultérieure est donc facilitée. Ce résultat a été utilisé avec succès pour améliorer la vitesse et la capacité

d'hydratation de la molécule de scléroglycane (Rezzoug et al., 2000). L'étude de l'effet des paramètres opératoires du a été réalisée à l'aide de la méthode d'un plan d'expériences à trois paramètres: le niveau de la pression (variant entre 1,5 et 4,5 bar); le temps de séjour à cette pression (entre 10 et 20 secondes) ainsi que l'humidité initiale du gel (entre 0,5 et 0,7 g H<sub>2</sub>O/g m.s), avec comme paramètre réponse le temps de sédimentation de la cellulose après séchage qui traduit la capacité de la cellulose à se réhydrater.

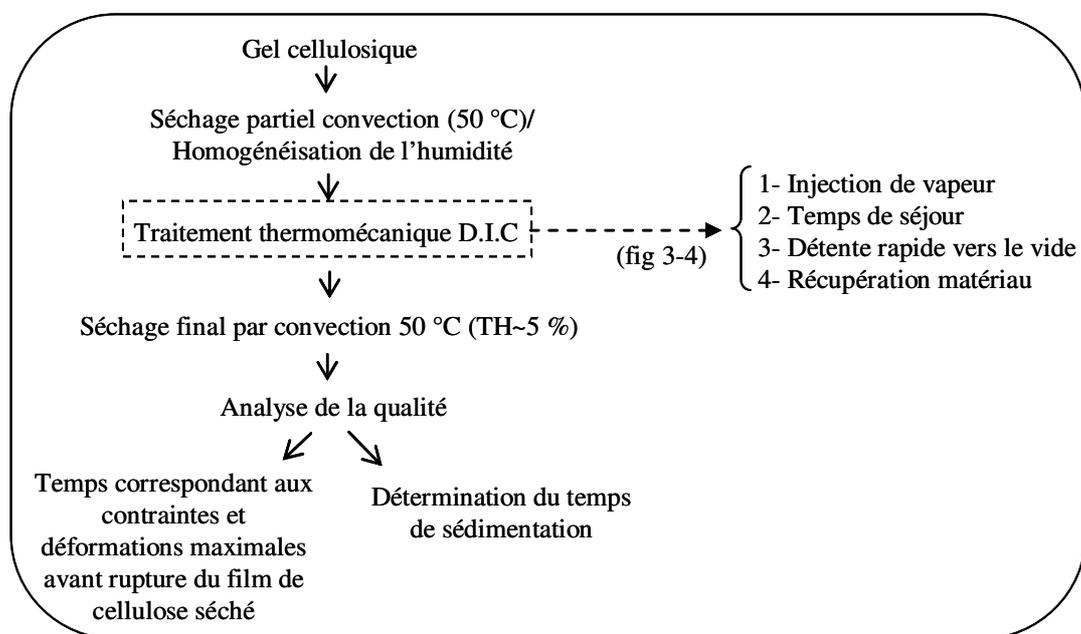


Figure 1. Les différentes étapes de du procédé

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1 Matière première

La matière première utilisée dans cette étude est un gel cellulosique fourni par la Société SKW Biosystem (actuellement Cargill). Le pourcentage de matière sèche mesuré avec une balance infra rouge de type Mettler LP16 est de 2 %.

### 2.2 Dispositif et protocole expérimental

L'appareillage utilisé dans cette étude a été largement décrit dans une précédente publication (Rezzoug et al 2005). Il se compose de trois parties principales : le réacteur d'une capacité de 12 litres (fig. 2-1), la cuve à vide d'une capacité de 360 litres (Fig.2-3) et une vanne reliant les deux (Fig 2-2). Après avoir une quantité de gel (~100 g) à l'humidité désirée dans le réacteur (Fig 3-a), le traitement thermomécanique commence par l'instauration d'un vide d'environ 50 mbar (Fig 3-b) puis par une injection de vapeur d'eau saturante, sous pression, entre 1,5 et 4,5 bar dans notre étude (Fig 3-c). Le vide initial permet d'améliorer le transfert de chaleur entre le fluide caloporteur et la matière. Après un temps de séjour fixé (Fig 3-d), une chute brutale de la pression (Fig 3-e) est induite suite à l'ouverture rapide (~200 msec) de la vanne qui relie l'autoclave et la cuve à vide.

La détente rapide vers le vide induit des contraintes produit un déséquilibre thermodynamique et a pour effet une vaporisation de type "flash" de l'eau. Cette vaporisation va créer des microcavités dont l'amplitude va dépendre des propriétés rhéologiques et de l'humidité de la matière première. De plus le fait que celle-ci soit effectuée dans des conditions adiabatiques fait que le refroidissement se fait aussi rapidement, ce qui évite d'éventuelles dégradations thermiques.

### 2.4 Tests de sédimentation

Les tests de sédimentation sont réalisés après séchage final. Ils représentent en fait l'aptitude à la matière cellulosique à la réhydratation et sont réalisés selon la procédure suivante :

- 1- préparation d'une solution de matière cellulosique à 2 %.
- 2- pesée cette masse d'eau dans un béccher de taille suffisante pour pouvoir plonger la turbine de l'agitateur (de type IKA RW 20, avec une hélice de type R 1432)
- 3- déclenchement de l'agitation à 2000 RPM
- 4- pesée de la masse de poudre de matière cellulosique et versement de celle-ci sur le vortex
- 5- Maintien de l'agitation pendant 2 h à 2000 RPM.
- 6- Chauffage pendant 30 mn au bain-marie à 90 °C
- 7- Refroidissement (~ 30 mn)
- 8- Prélèvement d'une aliquote de la suspension qui est diluée à 0,5 % dans un béccher.
- 9- Agitation de la solution pendant 30 mn puis conditionnement dans une éprouvette graduée.
- 10- Stockage à température ambiante pendant 12 h puis lecture de volumes (total et de sédimentation)
- 11- Expression des résultats en volume de sédimentation par rapport au volume total (donc en %)

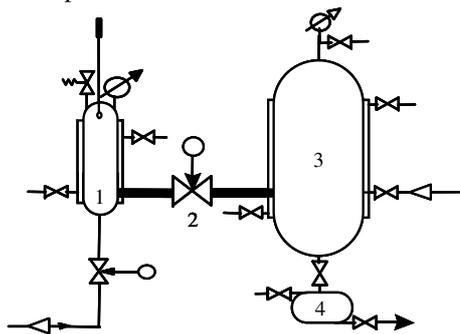


Figure 2. Appareillage utilisé. (1): enceinte de traitement avec double enveloppe. (2) Vanne. (3) cuve à vide avec double enveloppe. (4): sas de récupération des condensats

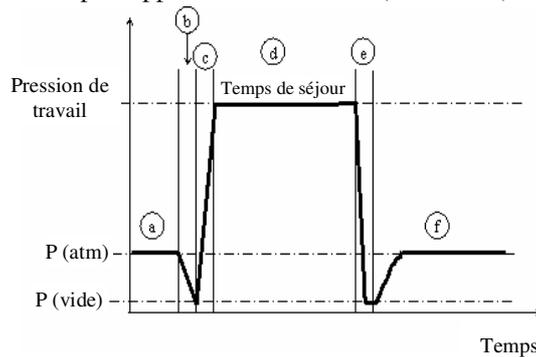


Figure 3. Evolution des profils pression-temps lors du traitement thermomécanique de la cellulose. (a): échantillon à pression atmosphérique. (b): vide initial. (c): injection de vapeur d'eau saturante. (d): temps de prétraitement à pression fixée. (e): détente rapide vers le vide. (f): pression atmosphérique et récupération du produit

#### 2.4 Le plan d'expérience réalisé

Les trois paramètres indépendants cités plus haut ont été modifiés simultanément selon un plan d'expériences composite centré (tableau 2). Celui-ci permet d'évaluer non seulement les effets linéaires mais aussi d'éventuels effets quadratiques ainsi que les effets d'interaction entre les différentes variables opératoires. Après avoir réalisé les essais (8 essais correspondant au plan orthogonal, 6 essais pour les points axiaux et 8 essais au point central "0,0,0" pour vérifier la répétabilité), les résultats sont exploités par le logiciel statistique *Statgraphics* (version 5.1). Ainsi, nous avons pu déterminer pour le taux de sédimentation, qui est reflète la capacité de la cellulose à se réhydrater, un modèle polynomial empirique traduisant la réponse ( $\eta$ ) en fonction des conditions opératoires de la forme :

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_j$$

$\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  and  $\beta_{ij}$  sont les coefficients de régression des modèles et  $x_i$  les variables codées ( $x_1$ = pression de vapeur d'eau dans le réacteur ;  $x_2$ = teneur en eau de la cellulose après la 1<sup>ère</sup> étape de séchage ;  $x_3$ = temps de traitement à pression fixée).

Tableau 1 : Domaine de variation des paramètres opératoires

Paramètre\niveau	-1,68	-1	0	+1	+1,68
P = Pression (bar)	2,3	3	4	5	5,7
W = Teneur en eau (%)	43,2	50	60	70	76,6
t = Temps de traitement (s)	6,6	10	15	20	23,4

Tableau 2. Réponses expérimentales en fonction des différentes combinaisons de la pression de vapeur d'eau ( $x_1$ ), de la teneur en eau initiale des feuilles de romarin ( $x_2$ ) et du temps de traitement ( $x_3$ ).

Expérience	Variables codées			Valeurs observées
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
1	1	1	1	81,6
2	1	-1	1	72,2
3	1	1	-1	86,5
4	1	-1	-1	74,1
5	-1	1	1	93,6
6	-1	-1	1	94,9
7	-1	1	-1	80,5
8	-1	-1	-1	91,1
9	$-\alpha$	0	0	92,8
10	$+\alpha$	0	0	83,4
11	0	$-\alpha$	0	85,0
12	0	$+\alpha$	0	91,5
13	0	0	$-\alpha$	82,6
14	0	0	$+\alpha$	90,0
15	0	0	0	88,0
16	0	0	0	87,8
17	0	0	0	90,0
18	0	0	0	92,0
19	0	0	0	88,8
20	0	0	0	91,4
21	0	0	0	89,3
22	0	0	0	90,6

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Analyse du modèle empirique

Les coefficients de régression du modèle permettent d'aboutir à l'équation donnant le rendement en pectine prévu en fonction des trois paramètres étudiés :

$$\eta = 89,81 - 9,05x_1 + 3,09x_2 + 3,28x_3 - 2,46x_1^2 + 8,50x_1x_2 - 5,95x_1x_3 - 2,36x_2^2 + 1,60x_2x_3 - 3,73x_3^2 \quad (1)$$

Où  $x_1$ ,  $x_2$ , et  $x_3$  sont respectivement les valeurs codées de la pression de vapeur d'eau, du taux d'humidité de la cellulose avant le traitement thermo-mécanique et du temps de traitement. Aussi, à part les effets linéaires, le modèle prend en compte les effets quadratiques  $x_i^2$  et les effets d'interaction  $x_i x_j$

Tableau 3. Régressions estimées du modèle liant la réponse (taux de sédimentation) aux variables indépendantes ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ )

Variabes	DF	SS	MS	F	p
$x_1$	1	279,7	279,7	33,6	0,0001
$x_2$	1	32,7	32,7	3,9	0,0711
$x_3$	1	36,9	36,9	4,4	0,0572
$x_1^2$	1	23,5	23,5	2,8	0,1185
$x_2^2$	1	21,4	21,4	2,6	0,1336
$x_3^2$	1	54,2	54,2	6,5	0,0255
$x_1 x_2$	1	144,5	144,5	17,3	0,0013
$x_2 x_3$	1	5,1	5,1	0,6	0,4485
$x_1 x_3$	1	70,8	70,8	8,5	0,0130

Les coefficients ont été déterminés en utilisant le test de Fisher (F) et la probabilité (p). La variable est d'autant plus significative que la valeur de F est élevée et la valeur de p est faible ( $p < 0,05$ ). Ainsi, quatre effets influent de manière significative sur le taux de sédimentation de la cellulose. L'effet linéaire le plus significatif est celui de la pression de traitement. Plus celle-ci augmente, plus le taux de sédimentation

diminue, indiquant ainsi une diminution de la capacité d'hydratation de la cellulose. Suivent ensuite deux effets d'interactions : l'interaction pression-taux d'humidité et pression-temps de traitement à haute pression de vapeur d'eau. Dans le 1<sup>er</sup> cas, lorsque le taux d'humidité est à son niveau bas (50 %), le taux de sédimentation diminue avec la pression de traitement alors que celui-ci reste stable (autour de 90 %) pour un taux d'humidité maintenu à son niveau haut (70 %). La présence d'eau favorise un taux de sédimentation important et prévient donc la dégradation thermique de la cellulose. Dans le 2<sup>ème</sup> cas, l'interaction est traduite par une diminution forte (de 96 à 80 % en moyenne) du taux de sédimentation lorsque le temps de traitement est à son niveau haut (20 s) alors que cette diminution est plus faible (de 86 à 83 % en moyenne) lorsque le temps de traitement est à son niveau bas (10 s). Le tableau 3 indique aussi que l'effet quadratique du temps est important. Cet effet (fig.5) se traduit par une diminution du taux de sédimentation lorsque le temps de traitement augmente. Notons aussi que le coefficient de détermination du modèle proposé est de 0,87 ; indiquant que les taux de sédimentations obtenus sont expliqués de façon satisfaisante par le modèle.

Le modèle proposé peut aussi être utilisé avec des variables réelles  $X_i$  ; il suffit de remplacer les équations suivantes :

$$x_1 = (X_1 - 4) \quad (2) \quad x_2 = \frac{(X_2 - 60)}{10} \quad (3) \quad x_3 = \frac{(X_3 - 15)}{5} \quad (4)$$

Dans l'équation (1) pour obtenir l'équation suivante :

$$\eta = 95,34 + 11,23X_1 - 0,36X_2 + 3,99X_3 - 1,23X_1^2 + 0,43X_1X_2 - 0,60X_1X_3 - 0,01X_2^2 + 0,06X_2X_3 - 0,07X_3^2 \quad (5)$$

### 3.2 Analyse des surfaces de réponses

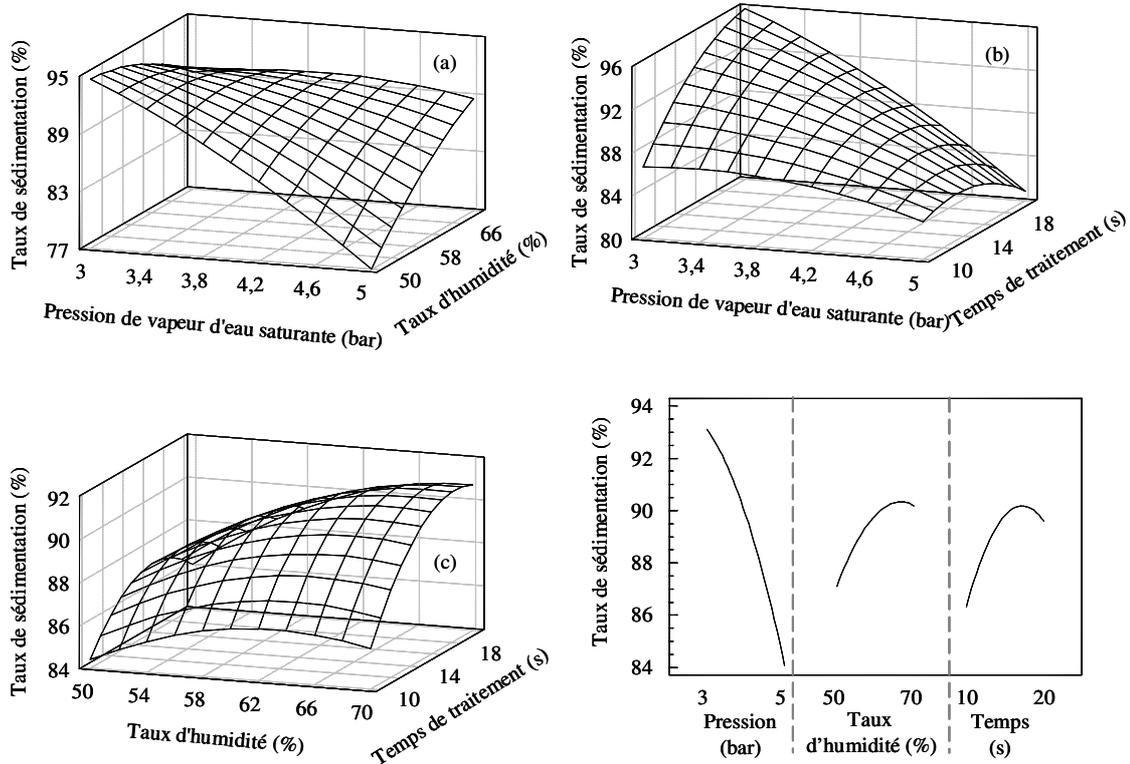


Figure 4 (a,b et c). Surfaces de réponses en fonction des trois couples de paramètres, Lors de chaque variation le 3ème paramètre est maintenu à son niveau central "0"

Figure 5. Effet direct des trois paramètres opératoires (dans chaque variation les deux autres paramètres sont maintenus à leur niveau central "0")

La relation entre les différentes variables opératoires et la réponse étudiée est illustrée dans les représentations tridimensionnelles des surfaces de réponses (Figures 4, a,b et c). La figure 4a montre ainsi la surface de réponse correspondant au couple pression de vapeur d'eau /taux d'humidité. Les deux paramètres ont un effet linéaire sur le rendement, avec un effet beaucoup plus visible pour la pression. La sévérité du prétraitement D.I.C a donc une influence sur le taux de sédimentation et donc sur les propriétés d'hydratation de la cellulose. De plus, l'interaction entre les deux paramètres est bien visible, pour de faibles valeurs du taux d'humidité, le taux de sédimentation diminue alors que pour des taux d'humidité avant traitement forts, le taux de sédimentation est quasiment stable. La seconde interaction est illustrée par la distorsion de la surface de réponse correspondant à la figure 5b : pour de faibles temps de traitement, le taux de sédimentation est relativement stable lorsque le niveau de pression augmente, alors que pour de temps correspondant au niveau haut, la diminution du taux de sédimentation est nette. Notons que les résultats obtenus lors de ce plan d'expériences peuvent être favorablement comparés à un résultat de taux de sédimentation d'environ 76 %, obtenu pour un échantillon qui a subi un séchage par lyophilisation à la place du procédé proposé.

### **3.3 Conclusion**

L'objectif de ce travail exploratoire était de monter la faisabilité du traitement thermomécanique de type D.I.C en vue de la modification des propriétés fonctionnelles d'un gel cellulosique. Le modèle déterminé par le plan expérimental est satisfaisant ; Il a permis une première optimisation des paramètres expérimentaux : 2,4 bar pour le niveau de pression de vapeur ; 56,6 % pour le taux initial d'humidité et 23 secondes pour le temps de prétraitement. Les résultats obtenus indiquent bien qu'il est possible d'augmenter le taux de sédimentation, qui est directement lié à l'aptitude de la matière cellulosique à s'hydrater.

### **References**

- Allaf, K. Maache-Rezzoug, Z., Louka, N., Debs-Louka, E., Abraham, G., Rezzoug, S.A., Habba, A.. Procédé de traitement thermique, thermo-mécanique, hydrothermique et hydro-thermo-mécanique de produits divers solides ou pulvérulents, pâteux ou mélangés de liquides, applications de ce procédé et installation pour la mise en œuvre de ce procédé Brevet français N° FR 98/11106 du 04/09/98 sous priorité de la demande française N° 98/02032 du 19/02/98 publiée le 20 Août 1999 sous le n° 2 774 911
- Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, M.R. (1999). Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids*, 13, 275-283.
- Kato, N. & Gehrke, S.H. (2004). Microporous, fast response cellulose ether hydrogel prepared by freeze-drying. *Colloids and Surfaces B*, 38, 191-196.
- MCGinley & Tuarson, D.C. Jr. (1989). Application of microcrystalline cellulose. *Proceedings of the "5<sup>th</sup> International Conference on Gums and Stabilisers for the Food Industry"* G.O. Phillips, P.A.Williams, D.J.Wedlock (eds.) , Oxford university press, 405-414
- Park, S., Venditti, R.A., Jameel, H., Pawlak, J.J. (2006). Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 66, 97-103
- Rezzoug, S. A., Maache-Rezzoug, Z., Mazoyer, J, Jeannin, M., Allaf K. (2000a) Effect of instantaneous controlled pressure drop process on hydration capacity of scleroglucan. *Optimisation of operating conditions by response surface methodology. Carbohydrate polymers*, 42 (1), 73-84
- Rezzoug, S.A., Louka, N., Maache-Rezzoug, Z., Nouviaire, A., Allaf, K. ( 1998). Présentation du séchage couple a la texturation par détente instantanée contrôlée. application aux produits agro-alimentaires en morceaux. *Proceedings of the 10<sup>èmes</sup> Rencontres Scientifiques et technologiques des Industries Alimentaires. AGORAL. Lavoisier Eds., Paris, 319-324.*

### **Remerciements**

Nous remercions M. Mazoyer de la Société Cargill (Usine de Baupte, Manche) pour sa contribution dans cette étude.

