



**HAL**  
open science

# Caractérisation de propriétés physico-chimiques d'interface air/eau de colloïdes laitiers concentrés à différents facteurs de concentration

Arlan Caldas Pereira Silveira

► **To cite this version:**

Arlan Caldas Pereira Silveira. Caractérisation de propriétés physico-chimiques d'interface air/eau de colloïdes laitiers concentrés à différents facteurs de concentration. 2011, 43 p. hal-01454179

**HAL Id: hal-01454179**

**<https://hal.science/hal-01454179>**

Submitted on 6 Jun 2020

**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.



Agrocampus Ouest  
Département Agroalimentaire  
65 rue de Saint Briec  
CS 84215  
35042 Rennes Cedex  
Tél : 02 23 48 55 79



Institut Nationale de Recherche  
Agronomique  
Département Agroalimentaire  
65 rue de Saint Briec  
CS 842115  
35042 Rennes Cedex  
Tél : 02 23 48 53 22

Mémoire de Fin d'Etudes

(Février - Août 2011)

Master professionnel

**Master Alimentation, Lait, Innovation, Management (ALIM)**

Option : **INDUSTRIE et ECONOMIE LAITIERES (IEL)**

**Caractérisation de propriétés physico-chimiques d'interfaces air/eau de colloïdes laitiers concentrés à différents facteurs de concentration**

Par : M. Silveira Caldas Pereira Arlan

**Devant le jury :**

Maître de stage : Cecile LE FLOCH - FOUERE

Enseignant responsable : Romain JEANTET

Tuteur scientifique : Juliane FLOURY

Soutenu : le **27/09/2011**

"Les analyses et les conclusions de ce travail d'étudiant n'engagent que la responsabilité de son auteur et non celle d'Agrocampus Ouest".

## **Remerciements**

Ce stage de master 2 a été réalisé à l'Unité Mixte de Recherche Science et Technologie du Lait et de l'Œuf (UMR STLO) de l'INRA de Rennes, dans l'équipe « Transfert et Interactions dans les Procédés de l'Industrie Laitière (TIPIL) ».

Le bon déroulement de mon stage a été rendu possible grâce à l'aide apportée par les nombreuses personnes présentes au laboratoire. Pour manifester ma gratitude, je voudrais remercier d'une façon particulière :

La directrice de l'UMR STLO Sylvie LORTAL pour l'opportunité qu'elle m'a offerte de réaliser ce stage dans le laboratoire.

Mes maîtres de stage Cécile LE FLOCH – FOUERE et Romain JEANTET, pour leur accueil, leur confiance et leur franche collaboration qui m'ont permis de réaliser ce stage de recherche, pour leur conseils utiles quant à la conduite du travail.

Je remercie également Pierre SCHUCK pour l'aide et conseils concernant les missions évoquées dans ce rapport, qu'il m'a apporté lors des différents suivis.

Je tiens à remercier Anault SAINT-JALMES, pour sa disponibilité lorsque j'ai rencontré des problèmes en utilisant le tensiomètre à gouttes.

Un merci sans égal à Antônio FERNANDES DE CARVALHO pour son soutien à tous les moments de ma vie d'étudiant.

Enfin, je souhaiterais dire un grand merci à toute l'équipe TIPIL pour son soutien et je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du laboratoire STLO, qui de près ou de loin, a contribué à la réussite de ce stage.

Je remercie également Marie-Hélène FAMELART, Jean-Jacques DUBOIS, Serge MEJEAN, Stéphane PEZENNEC, pour leurs aide à la mise en route des matériels et à la résolution des problèmes du stage.

Merci à Naaman, Michele, Livia, Marc, Jorge, François pour tout les déjeuners très passionnants.

Pour terminer, je remercie du fond du cœur Julia LOPARDI NICOLATO, pour son soutien moral.

## **Abréviations et symbole**

PPCN : Phosphocaséinate natif

PL : Phospholipides

PS : Protéines solubles

MAT : Matière azote totale

NCN : Azote non caséique

NPN : Azote non protéique

MS : Matière sèche

MM: Matière minérale

$\lambda$ : Longueur d'onde

CCD: Charge coupled device

Hz: Hertz

G'i: Module d'élasticité interfaciale

G''i: Module de perte interfaciale

E: Module élastique

$\Delta A/A$ : Variation d'aire interfaciale de la goutte

$\sigma$ : Tension de surface

MGLA: Matière grasse laitière anhydre

ST: Solides totaux

$\eta_{100}$ : Viscosité à gradient de vitesse de  $100s^{-1}$

SMWS: Petites molécules de bas poids moléculaire

p/p: poids/poids

## Sommaire

Abréviations et symbole.....	3
1 Introduction.....	5
2 Matériels et Méthodes.....	8
2.1 Préparation des Solutions Protéiques.....	8
2.2 Détermination de la Densité.....	10
2.3 Azote.....	10
2.4 Matière Sèche.....	10
2.5 Cendres.....	10
2.6 Mesure de taille des particules.....	10
2.7 Viscosité.....	11
2.8 Analyse interfaciale.....	11
2.8.1 Tension de surface.....	11
2.8.2 Rhéologie interfaciale.....	13
2.8.2.1 Rhéologie de cisaillement interfacial.....	14
2.8.2.2 Rhéologie de surface dilatationnelle.....	15
3. Resultats.....	16
3.1. Caractérisation des Solutions.....	16
3.2 Viscosité.....	18
3.3 Tension de Surface.....	20
3.4 Rhéologie de cisaillement d'interface.....	23
3.5 Rhéologie de dilatation de surface.....	26
4. Discussion.....	28
5. Conclusion.....	30
6. Références.....	32
7. Annexes.....	39
Annexe A.....	39
Annexe B :.....	40
Annexe C :.....	41
Annexe D :.....	42
Résumé :.....	43

## 1 Introduction

Du point de vue de la physico-chimie, le lait est considéré comme une dispersion colloïdale contenant des globules gras, micelles de caséines, protéines du lactosérum et une solution aqueuse de sels et lactose, en plus d'autres composants mineurs (Fox, 1997).

C'est un fluide newtonien, dont la viscosité, 1,8 mPa.s à 20 °C, est environ deux fois celle de l'eau. Il a une masse volumique moyenne de 1029 kg.m<sup>-3</sup>, qui varie principalement en fonction de la teneur en matières grasses (Walstra, 2006).

L'évolution des procédés technologiques, des techniques de conservation et de distribution permet le développement de divers produits laitiers qui diffèrent par leur composition, leur qualité nutritionnelle et sensorielle et leur durée de conservation (Jeantet et al.2008).

Les protéines du lait sont largement utilisées comme ingrédient dans les industries alimentaires pour leur propriétés nutritionnelles et fonctionnelles. Elles peuvent être classées par rapport à leur structure : les protéines flexibles, pour les caséines (figure 1) et les protéines globulaires (figure 2), pour les protéines solubles (Dickinson, 2001). Les caséines présente une structure désordonnée et comprennent les protéines  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ -caséine. Les deux principales protéines sériques sont, l' $\alpha$  – Lactalbumine et la  $\beta$  – Lactoglobuline dont cette dernière représente 50 à 60 % des protéines du lactosérum (Amiot et al. , 2002). Les protéines sériques contiennent des ponts disulfures avec structures tertiaires, et préservent leur forme globulaire même après adsorption à une interface. Par conséquent, la structure moléculaire des protéines a un fort impact sur leurs propriétés physico-chimiques et interfaciales. Les caséines s'adsorbent rapidement aux interfaces liquide / air, alors que, les protéines solubles sont moins tensioactives en raison de leur organisation globulaire **close-packed** (Fox & McSweeney, 1998). Par ailleurs les protéines du lactosérum, montrent une importante dénaturation à des températures supérieures à 70 °C, tandis que les caséines ne sont pas sensibles à la dénaturation par la température. Comme les protéines du lait sont périssables, elles sont stabilisées et transformées en poudre par le séchage par atomisation. Les protéines du lait sont également séchées par pulvérisation pour réduire les coûts de transport et / ou pour faciliter la manipulation. Les poudres de protéines de lait obtiennent une grande importance et représentent une large gamme d'applications.

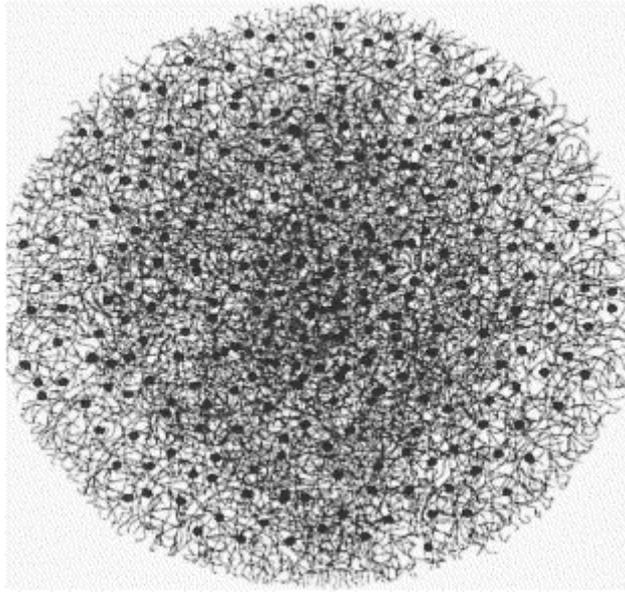


Figure 1 : le modèle de la micelle de caséine de Holt (De Kruif & Holt, 2003), les cercles noirs représentent des nanoclusters de phosphate de calcium.



Figure 2 : Structure tridimensionnelle d'un monomère de la  $\beta$ -lactoglobuline (Qin et al., 1998).

Pendant le séchage par atomisation, les solutions de protéines sont transformées en poudre par l'élimination de la quasi-totalité de leur eau. L'influence de la composition du liquide à sécher sur la composition de la surface des poudres a été longuement étudiée par Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) (Fåldt & Bergenstahl, 1996a; Gaiani et al, 2006.; Kim, 2008). Tous ces auteurs montrent que la composition de la surface de la poudre est très différente de la composition moyenne. En effet, quand un composant tensioactif est présent dans le liquide à sécher (e.g., protéine ou phospholipide) la surface de la poudre est recouverte par ce composant dans une large proportion (Gaiani et al. 2007; Kim, 2008). À partir de ces résultats, certains auteurs ont suggéré que la surface de la poudre reflète

l'interface air/eau des gouttelettes de séchage (Fåldt, 1995; Landström et. al., 2000; Landström, et. al., 2003). Les processus de pulvérisation de séchage provoquent également une gamme de changements structurels et transformations physico-chimiques qui peuvent influencer des propriétés fonctionnelles des poudres, comme la mouillabilité (Fåldt & Bergenstahl, 1996b; Gaiani et al, 2009), l'agglomération (Nijdam & Langrish, 2006), la fluidité (Onwulata, et. al., 1996) ou encore la stabilité à l'oxydation (Hardas, et. al., 2000). Quand différents composants tensioactifs sont mélangés, l'adsorption concurrentielle est un phénomène commun.

D'après la bibliographie, il est possible d'identifier trois étapes principales au cours des processus d'adsorption aux interfaces. La première étape est le transport des protéines vers l'interface, puis des liaisons entre les protéines à l'interface se produisent, et enfin, des réarrangements structurels à l'état adsorbé ont lieu (Dickinson, 2001). Ce phénomène est bien documenté et de nombreuses informations sont disponibles dans le domaine des émulsions (Dickinson, Murray & Stainsby, 1988; McClements, 2004) et des mousses (Marinova et al., 2009; Zhang & Goff, 2004). Communément, quand les caséines sont adsorbées aux interfaces air/eau et huile/eau, elles sont plus compétitives que les protéines globulaires. Toutefois, il est difficile de comparer les études où l'adsorption atteint l'équilibre (émulsion, mousse) avec des résultats où l'adsorption est interrompue (au cours de l'atomisation) après une fraction de seconde (Fåldt, 1995). En conséquence, il existe très peu de connaissances sur les compétitions de l'adsorption des protéines dans la gouttelette de séchage.

Les poudres de lait sont destinées à diverses utilisations qui exigent une composition adaptée, pour des propriétés physiques et fonctionnelles spécifiques. Les propriétés fonctionnelles des poudres du lait peuvent être contrôlées par la maîtrise de leurs éléments et des techniques mises en œuvre, comme le traitement thermique, l'homogénéisation, la filtration, la concentration et le séchage. Bien que les facteurs qui contrôlent les caractéristiques physiques, (la solubilité, la dispersibilité, etc.), soient assez bien documentés, nous savons relativement peu de chose sur les interactions entre protéines qui peuvent se produire lors de la fabrication de poudre et comment ces interactions jouent sur la fonctionnalité du poudre finale (Singh, 2007).

Il y a également peu d'informations disponibles sur la relation entre les propriétés fonctionnelles et les processus de changements induits au niveau des protéines. Afin de produire de nouvelles gammes de lait en poudre avec des propriétés fonctionnelles

spécifiques, la compréhension quantitative de la fonctionnalité, et sa relation avec les divers changements dans les composants du lait pendant la fabrication, devront être développées.

L'objectif de ce travail est d'appréhender les mécanismes de formation d'interfaces air/eau, entre deux protéines différentes, l'une à structure micellaire constituée de caséine native (PPCN), l'autre à structure globulaire constituée de protéines solubles (PS), en fonction de la présence et l'absence de phospholipides (PL). De plus, il est intéressant de se pencher sur la liaison existant entre les caractéristiques interfaciales air/eau et les processus utilisés lors de l'atomisation.

## **2 Matériels et Méthodes**

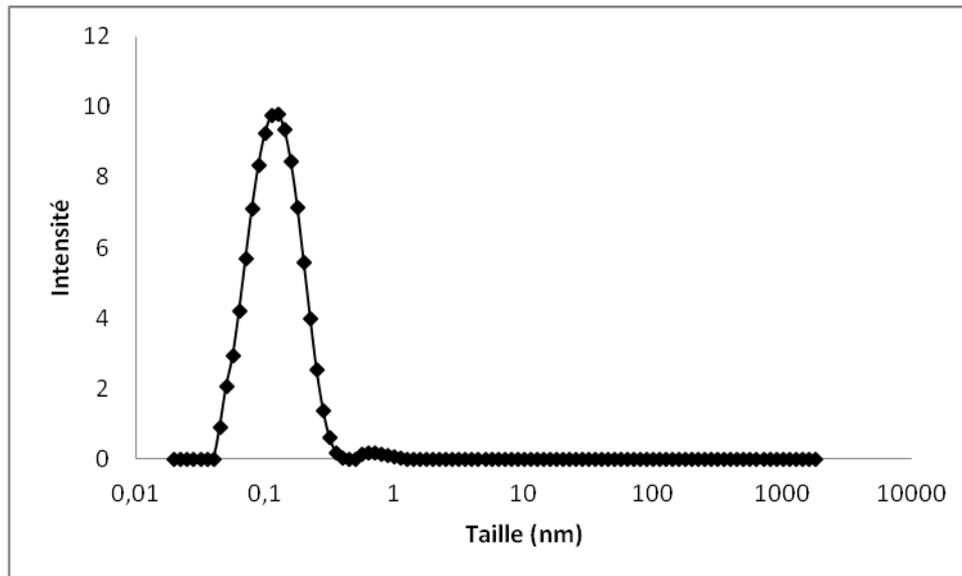
### **2.1 Préparation des Solutions Protéiques**

Il a été utilisé :

- Une poudre de caséines natives micellaires (PPCN) (Promilk 872B) produite par Ingredia (Arras, France), obtenues à partir de la technologie membranaire de microfiltration tangentielle (0,1  $\mu\text{m}$ ) de lait écrémé suivie d'une purification par l'eau.
- Une poudre d'isolats protéiques du lactosérum (PS) (Prolacta) produite par Lactalis (Retiers, France), obtenus par ultrafiltration membranaire tangentielle et diafiltration du microfiltrat recueilli lors de la production de PPCN.

De plus, nous avons utilisé une solution de phospholipides (SOLEC TM MB-45), contenant, 42% (p/p) de Phospholipides, 25% (p/p) de matières grasses et 33% (p/p) d'oléine.

Les poudres (PPCN et PS) étaient réhydratées la veille à une teneur en protéines de 15% (p/p) et ont été laissées sous agitation pendant une nuit à 20 °C, afin d'obtenir une réhydratation totale de la caséine micellaire. De l'azide de sodium était ajouté, à une concentration de 0,02  $\text{g.L}^{-1}$ , pour éviter le développement microbien. Pour vérifier une réhydratation totale des solutions de PPCN, nous avons effectué une analyse granulométrique le jour des expérimentations (Figure 3).



**Figure 3 :** Distributions de taille (intensité en %) en fonction du diamètre hydrodynamique (nm) des solutions de PPCN à concentration de 15% (p/p) de protéines.

Les différentes solutions (concentrations variables) ont été préparées en combinant les solutions, à 15% (p/p) de PPCN et PS et des solutions de PL. Les mélanges utilisés dans ce travail ont été :

- Solutions de PPCN et PS à 15%, 10% et 5% de protéine (p/p) ; en utilisant ces solutions nous pouvons bien vérifier les propriétés interfaciale/biochimique d'un seul type de protéine.
- Pour étudier l'interaction entre les deux types de protéines et leur influence dans les propriétés biochimique/interfaciale, nous avons préparé des solutions en combinant le PPCN/PS à un rapport de 50% (p/p) de PPCN par 50% (p/p) de PS (PPCN/PS 50-50) aux concentrations de 15%, 10% et 5% de protéines (p/p).
- Nous avons également préparé des solutions en combinant les PPCN/PS à un rapport de 80% (p/p) de PPCN et 20% (p/p) de PS, aux concentrations de 15%, 10% et 5% de protéine (p/p) (PPCN/PS 80-20). Ce rapport a été choisi car il est le même présent dans le lait.

Enfin, en chaque solution nous avons ajouté trois concentrations différentes (p/p) de PL, 0% 0,5% et 1%. Au final, nous avons étudié 36 solutions différentes.

Toutes les analyses réalisées en ce travail ont été faites à température de 40°C, parce que lors d'atomisation d'une solution dans une tour de séchage, la température de surface du

produit est équivalente à la température humide de l'air, soit 40°C pour de l'air sec à 180°C (Jeantet et al.2008).

## **2.2 Détermination de la Densité**

Les déterminations des densités des solutions sont nécessaires pour les entrées dans les méthodes de tension interfaciale et de rhéologie de cisaillement et élasticité de surface. En conséquence, un équipement DE40 Mettler-Toledo densimètre (Mettler-Toledo, Columbus, OH) a été utilisé pour déterminer la densité de chaque solution à 40 °C. La précision de l'instrument était  $1 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$  et chaque solution a été mesurée en double.

## **2.3 Azote**

La matière azotée total (MAT ; azote total x 6,38) a été mesurée par la méthode de Kjeldahl à l'aide de l'équipement Tecator (Humeau, Nantes, France) ; l'azote non caséinique (NCN) par détermination de la teneur en azote total du surnageant obtenu après précipitation isoélectrique des caséines, selon la méthode de Aschaffenburg et Drewry (1959) ; l'azote non protéique (NPN) par dosage de l'azote total du surnageant obtenu après précipitation de la totalité des protéines en présence d'acide trichloroacétique à 12% (Rowland, 1938) [la différence entre MAT et NCN permet d'obtenir la teneur en caséine, la différence entre NCN et NPN permet d'obtenir la teneur en protéines solubles]. Chaque solution a été mesurée en double.

## **2.4 Matière Sèche**

La matière sèche (MS) était mesurée par dessiccation à l'étuve (102-105 °C) pendant 5h.

## **2.5 Cendres**

Les cendres ou matières minérales (MM) étaient déterminées après incinération de la MS dans un four à 550°C jusqu'à l'obtention de cendres blanches selon la méthode de l'AOAC (1945).

## **2.6 Mesure de taille des particules**

Des mesures de distribution de taille des micelles ont été réalisées à l'aide d'un DLS-zetasizer 3000 HS (Malvern, UK). La technique de détermination de la taille des particules consiste à mesurer l'effet Doppler produit lors de l'éclairement des particules colloïdales par un faisceau laser He-Ne ( $\lambda=633\text{nm}$ ) (Marchin et al., 2007). Le mouvement Brownien des particules est ensuite calculé à partir de l'effet Doppler et permet de déduire un coefficient de

diffusion. Ce coefficient permet à son tour de déterminer le diamètre hydrodynamique des particules. Les paramètres utilisés pour ces mesures de taille sont ceux préconisés par Regnault et al., 2004, et recalculés pour une température de 25°C: les paramètres sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Paramètres utilisés pour les mesures de la distribution de taille à 25°C.

Matériels	Viscosité (m.Pa.s <sup>-1</sup> )	Index de réfraction
Micelle de caséine		1,570
Eau	0,89	1,333

## 2.7 Viscosité

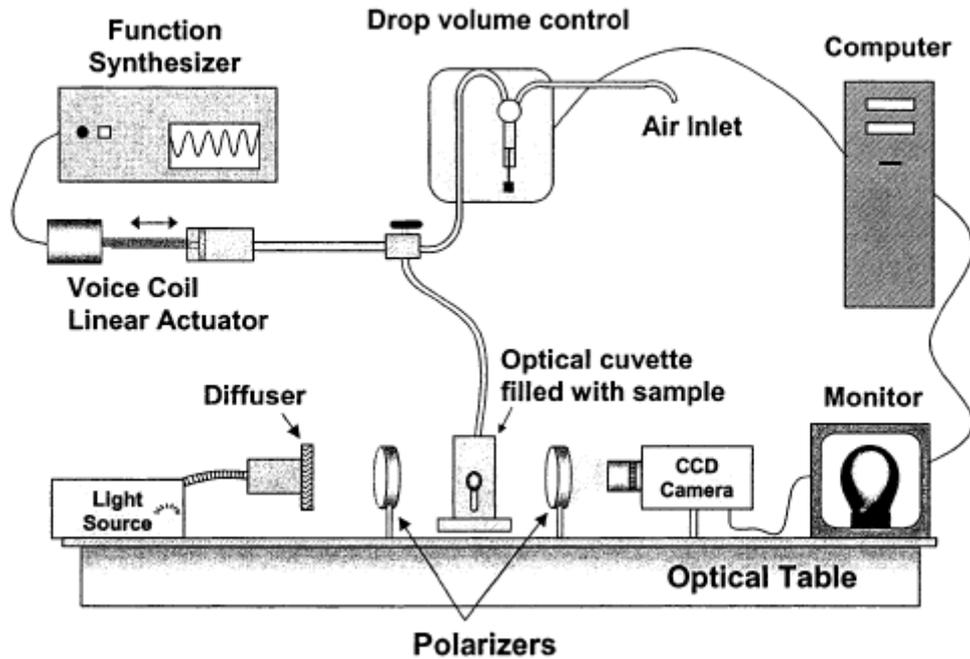
Les courbes ont été obtenues à 40 ° C avec le rhéomètre Physica MCR 301 (ANTON PAR), utilisant une géométrie des cylindres coaxiaux en aluminium (rayon interne: 23,05 mm; rayon extérieur: 25 mm; Hauteur du rotor: 30 mm; gap: 5 mm). Les échantillons ont été équilibrés pendant 10 min à la température de mesure à 40 °C, puis cisailés pendant 8 min avec une augmentation des gradients de vitesse de cisaillement de 0,1 à 500 s<sup>-1</sup>, puis pendant 4 min avec une baisse des gradients de vitesse de cisaillement 500 à 0,1 s<sup>-1</sup>.

## 2.8 Analyse interfaciale

### 2.8.1 Tension de surface

À la surface d'un milieu dense (liquide ou solide) ou à l'interface entre deux milieux denses, la matière n'est pas, localement, rigoureusement dans le même état. A ce nouvel état local correspond une énergie légèrement supérieure. À la surface (ou interface) est donc associée une certaine énergie par unité de surface (exprimée en joules par mètres carrés - J.m<sup>-2</sup>) dont l'origine est la force de cohésion entre molécules identiques. Une autre façon d'exprimer la même chose consiste à dire qu'il existe, au voisinage de la surface ou interface, une certaine contrainte en tension dans le milieu; c'est une force par unité de longueur, exprimée en N.m<sup>-1</sup>. On parle donc indifféremment d'énergie ou de tension. Pour l'interface entre un milieu dense et un gaz, nous parlons de tension superficielle (Dickinson, 1996).

Pour l'analyse de tension de surface la méthode utilisée est celle du tensiomètre à gouttes. Cette méthode est basée sur la forme des gouttes à l'équilibre; les effets gravitationnels, qui dépendent du volume de la goutte, entraînent des distorsions de forme. Lorsque les effets de tension superficielle et les effets gravitationnels sont à l'équilibre, on peut déterminer la tension superficielle d'un liquide en fonction de la forme de la goutte obtenue. Cette méthode est couramment utilisée, et nécessite une faible quantité de liquide (environ 4mL de solution). Elle permet d'obtenir de façon rapide une mesure relativement précise de la tension superficielle. La procédure consiste à former, à l'aide d'une aiguille, une goutte à l'équilibre. La mesure de la tension superficielle de la goutte, a été fait à l'aide d'un appareil Tracker TECLIS®, qui permet de mesurer de faibles comme de fortes valeurs de tension (de moins de  $0,1 \text{ mN.m}^{-1}$  à plus de  $100 \text{ mN.m}^{-1}$ ), composé d'une seringue micrométrique d'un volume de 2mL, d'un tuyau et d'une aiguille en acier inoxydable (Figure 4). Les images de gouttes sont acquises par une caméra CCD (Charge Coupled Device) capable de nous fournir 25 images par seconde au format 640x512 pixels. Elle est ensuite transmise à un ordinateur équipé d'une carte graphique et d'un logiciel de traitement d'images. Les mesures ont été placées dans des conditions telles que nous étions à l'abri de courants d'air ou de tout mouvement du dispositif. Tout d'abord nous avons vérifié la tension superficielle sur l'eau distillée ; elle doit être égale à  $73 \text{ mN.m}^{-1}$ , la même que l'eau pure. Successivement nous avons effectué des mesures sur les solutions protéiques à température constante de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sur les solutions protéiques (en absence et présence de PL), les mesures de la tension de surface ont été faites avec une cinétique de 600 secondes. Toutes les mesures ont été faites deux fois pour vérifier leur répétabilité.



**Figure 4:** Schéma d'un tensiomètre à gouttes et rhéomètre de dilatation de surface (Pereira et al., 2003)

### 2.8.2 Rhéologie interfaciale

Toutes les méthodes de rhéologie de surface sont basées sur une perturbation mécanique d'équilibre à l'interface et l'évaluation ultérieure de la réponse du système. Dans la figure 5 nous pouvons voir que après la compression, les protéines globulaires, tels que le BSA (protéine du sérique), répondent comme sphères dures, sont résistant à la compression et produisant des modules de stockage élevés. Protéines flexibles, comme la  $\beta$ -caséine, se comportent comme des sphères souples, en favorisant la compression et produisant de faibles modules de stockage. Il faut distinguer la rhéologie dilatationnelle d'interface de la rhéologie de cisaillement d'interface. La technique dilatationnelle, concerne la mesure de la tension interfaciale en induisant un changement de l'aire interfaciale. La méthode de rhéologie de cisaillement induit un cisaillement dans le film sans changement de l'aire et de nombreux arrangements différents existent pour ce type de mesure en particulier.

Pour la rhéologie de cisaillement d'interface, la difficulté expérimentale réside dans la séparation des contributions viscoélastiques du bulk et de la mesure interfaciale. L'importance de ce problème augmente avec l'augmentation de la viscosité du bulk, mais pour la plupart des protéines qui adsorbent à l'interface entre l'air/eau ou même eau/huile, à faible viscosité, le module d'élasticité interfaciale est suffisamment grand pour négliger de ce problème (Murray Brent S., 2011).

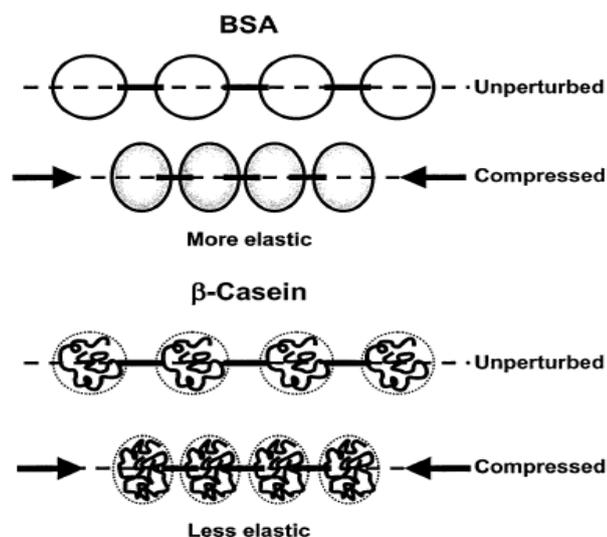
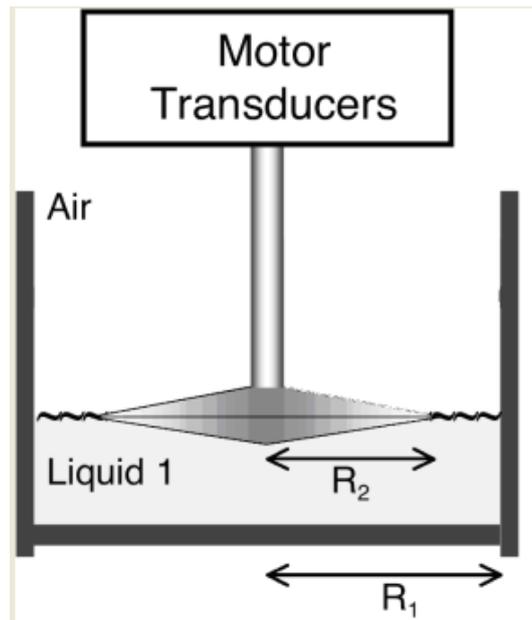


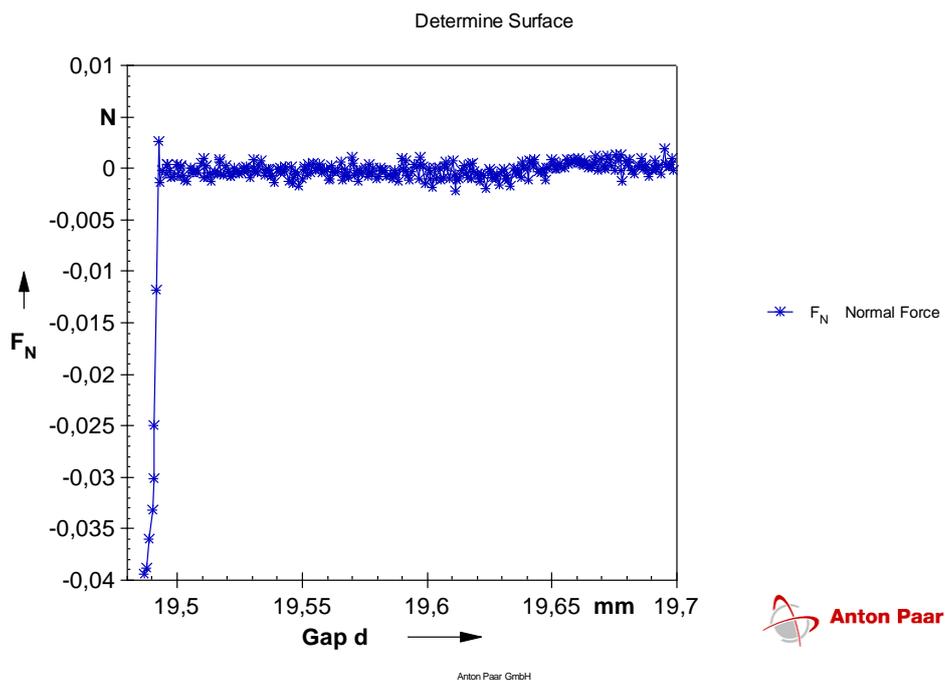
Figure 5 : Schéma des couches de protéines adsorbées à l'interface, soumis à une compression de l'aire interfaciale, comme dans une expérience de rhéologie dilatationnel. Molécules de protéines adsorbées, représenté sous forme de sphères, sont reliés par des interactions intermoléculaires, représentées par des lignes sombres.

### 2.8.2.1 Rhéologie de cisaillement interfacial

Toutes les expériences ont été effectuées en cisaillement et contrainte contrôlés et en utilisant un rhéomètre Physica MCR 301 (ANTON PAR). Tous les détails sur la configuration instrumentale du rhéomètre à bicone et sur l'analyse du champ d'écoulement sont dans l'article de Hans Erni et al.. Nous avons utilisé une géométrie de mesure de format biconique rotatif (rayon  $R_2 = 34,14\text{mm}$ , angle du cône  $\alpha = 5^\circ$ , rayon du  $R_1 = 40,00\text{ mm}$ ) Le disque a été placé avec son bord situé à la surface de la phase aqueuse (Figure 6). La position de la mesure à l'interface peut être détectée par le capteur de force normale et le système peut être aligné afin d'assurer des conditions de mesure reproductibles (Figure 7). Toutes les analyses ont été effectuées dans la région viscoélastique linéaire à  $40^\circ\text{C}$ , à fréquence d'oscillation variant de  $0,05$  à  $5\text{ Hz}$  et à contrainte de  $1\%$ . Les résultats ont été exprimés en module élastique d'interface ( $G'_i$ ) et le module de perte d'interface ( $G''_i$ ) en fonction de la fréquence (Hz). Les solutions ont été versées dans le récipient et restent pendant un heure d'avant d'effectuer les mesures. Toutes les analyses étaient faites en triple.



**Figure 6:** Rhéomètre à bicone (Erni et.al.).



**Figure 7:** Détection de la position du disque à l'interface air/eau par le capteur de force normale.

### 2.8.2.2 Rhéologie de surface dilatationnelle

Pour les mesures de dilatation de surface, la méthode utilisée implique une application d'une compression et l'expansion sinusoïdale dans l'interface. Réalisée par diminution et l'augmentation du volume de la goutte à l'amplitude souhaitée ( $\Delta A/A$ ) et à une certaine fréquence (**Hz**). Le module de dilatation de surface ( $E$ ) provenant de la variation de la tension

interfaciale ( $\sigma$ ) résultant d'un petit changement dans la surface, peut être décrite par l'Eq. (1) (Lucassen, et. al., 1972) :

$$E = \frac{d\sigma}{\frac{dA}{A}} \quad \text{Eq. 1}$$

Où A est l'aire d'interface air/eau et  $\sigma$  est la tension de surface air-eau

Le module de dilatation de surface ( $E$ ,  $\text{mN.m}^{-1}$ ), est une mesure de la résistance du matériau à la déformation dilatationnelle totale (élastique + visqueux).

Les mesures de dynamique de dilatation de surface, pour les films adsorbés à l'interface air/eau, ont été effectuées avec un tensiomètre à goutte pendante automatique (Tracker TECLIS®), Figure 2, selon la méthode décrite par (Patino et. al., 1999). Les expériences interfaciales ont été effectuées à 40 °C. Les solutions proteiques ont été placées dans une seringue. Les paramètres de rhéologie de surface ( $E$ ) ont été mesurés en fonction du temps d'adsorption et de la tension de surface, à 10% de l'amplitude de déformation ( $\Delta A / A$ ) et à 0,1 Hz de fréquence. Les mesures ont été faites au moins deux fois.

### 3. Resultats

#### 3.1. Caractérisation des Solutions

Les poudres utilisés ont été d'abord caractérisées par rapport à leur composition biochimique. Les annexes B-2 et B-3, présentent la composition physico-chimique des deux poudres étudiées. Toutes les poudres sont à haute teneur en protéines. La comparaison des caractéristiques physiques des solutions préparées à même concentration de protéines, montre que leur composition, extrait secs totaux et masse volumique étaient similaires (tableau 2). Pour les solutions en présence de PL, les valeurs des solides totaux (ST) ont été toujours plus grandes par rapport aux solutions à même concentration, car nous avons ajouté de PL, qui a contribué par l'augmentation des ST des solutions (annexe B-1). Comme prévu, les cendres ont été systématiquement plus élevées pour les poudres contenant de caséine qui sont riches en minéraux (calcium et phosphore) provenant de la fraction colloïdale.

**Tableau 2:** Composition biochimique des toutes les solutions préparées.

	ST (g.100g <sup>-1</sup> )	Caséine (g.100g <sup>-1</sup> )	PS (g.100g <sup>-1</sup> )	NPN (g.100g <sup>-1</sup> )	Grasse (g.100g <sup>-1</sup> )	Cendres (g.100g <sup>-1</sup> )	Masse Volumique (cm.g <sup>-3</sup> )
PPCN 5%	5,87	5,0	0,3	0,03	0,06	0,44	1,0105
PPCN 5% 0,5PL	6,37	5,0	0,3	0,03	0,06	0,44	1,0108
PPCN 5% 1PL	6,87	5,0	0,3	0,03	0,06	0,44	1,0103
PPCN 10%	11,72	10,0	0,61	0,06	0,13	0,9	1,0286
PPCN 10% 0,5PL	12,22	10,0	0,61	0,06	0,13	0,9	1,028
PPCN 10% 1PL	12,72	10,0	0,61	0,06	0,13	0,9	1,0276
PPCN 15%	17,62	15,0	0,91	0,09	0,19	1,33	1,0476
PPCN 15% 0,5PL	18,12	15,0	0,91	0,09	0,19	1,33	1,0441
PPCN 15% 1PL	18,62	15,0	0,91	0,09	0,19	1,33	1,0397
PS 5%	5,92	0,62	5,0	0,08	x	0,07	1,0095
PS 5% 0,5PL	6,42	0,62	5,0	0,08	x	0,07	1,0087
PS 5% 1PL	6,92	0,62	5,0	0,08	x	0,07	1,0086
PS 10%	11,85	1,24	10,0	0,16	x	0,15	1,0253
PS 10% 0,5PL	12,35	1,24	10,0	0,16	x	0,15	1,0257
PS 10% 1PL	12,85	1,24	10,0	0,16	x	0,15	1,0253
PS 15%	17,78	1,87	15,0	0,24	x	0,22	1,0432
PS 15% 0,5PL	18,28	1,87	15,0	0,24	x	0,22	1,0391
PS 15% 1PL	18,78	1,87	15,0	0,24	x	0,22	1,0366
PPCN/PS (50-50) 5%	5,87	2,5	2,5	0,05	0,03	0,25	1,099
PPCN/PS (50-50) 5% 0,5PL	6,37	2,5	2,5	0,05	0,03	0,25	1,0094
PPCN/PS (50-50) 5% 1PL	6,87	2,5	2,5	0,05	0,03	0,25	1,0091
PPCN/PS (50-50) 10%	11,79	5,0	5,0	0,11	0,06	0,51	1,0274
PPCN/PS (50-50) 10% 0,5PL	12,29	5,0	5,0	0,11	0,06	0,51	1,0265
PPCN/PS (50-50) 10% 1PL	12,79	5,0	5,0	0,11	0,06	0,51	1,0269
PPCN/PS (50-50) 15%	17,71	7,5	7,5	0,16	0,09	0,78	1,0455
PPCN/PS (50-50) 15% 0,5PL	18,21	7,5	7,5	0,16	0,09	0,78	1,0424
PPCN/PS (50-50) 15% 1PL	18,71	7,5	7,5	0,16	0,09	0,78	1,0399
PPCN/PS (80-20) 5%	5,88	4,0	1,0	0,04	0,05	0,36	1,0104
PPCN/PS (80-20) 5% 0,5PL	6,38	4,0	1,0	0,04	0,05	0,36	1,0104
PPCN/PS (80-20) 5% 1PL	6,88	4,0	1,0	0,04	0,05	0,36	1,0097
PPCN/PS (80-20) 10%	11,77	8,0	2,0	0,08	0,10	0,74	1,0283
PPCN/PS (80-20) 10% 0,5PL	12,27	8,0	2,0	0,08	0,10	0,74	1,0287
PPCN/PS (80-20) 10% 1PL	12,77	8,0	2,0	0,08	0,10	0,74	1,0278
PPCN/PS (80-20) 15%	17,66	12,0	3,0	0,12	0,15	1,10	1,0467
PPCN/PS (80-20) 15% 0,5PL	18,16	12,0	3,0	0,12	0,15	1,10	1,0438
PPCN/PS (80-20) 15% 1PL	18,66	12,0	3,0	0,12	0,15	1,10	1,0415

### 3.2 Viscosité

Les Figures 8 et 9 montrent les graphiques de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour les solutions protéiques en présence et l'absence de PL. Deux comportements rhéologiques différents ont été observés dans cette étude. Pour les solutions de PPCN à concentration de 15% (p/p), en absence et présence de PL (Figure 9), nous observons un comportement rhéofluidifiant: la viscosité diminue par rapport à l'augmentation du gradient de vitesse. Pour toutes les autres solutions, on observe un comportement Newtonien : la viscosité était constante quelle que soit le gradient de vitesse (Figures 8).

Pour les solutions concentrées de PPCN (15%) (Figure 9), un comportement rhéofluidifiant peut être dû à une diminution de la densité d'enchevêtrement et d'augmentation d'orientation de trois dimensions de structures macromoléculaires lors de l'écoulement (Varesano & Tonin, 2008). La plupart des solutions de PPCN affichent des comportements newtonien (viscosité non modifiée par un gradient de vitesse).

Le terme «viscosité apparente» a été utilisé pour décrire précisément la résistance à l'écoulement des systèmes protéiques car un bon nombre d'entre eux sont non-newtonien, avec une viscosité qui change en fonction du gradient de vitesse. Afin de faire des comparaisons directes entre les différentes solutions de protéines, la viscosité apparente à un gradient de vitesse de  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $\eta_{100}$ ) a été utilisée. Cette valeur du gradient de vitesse a été choisie car elle est associée à l'agitation, au flux de tuyaux de pompage, de pulvérisation et à d'autres opérations de transformations (Steffe, 1996; Carr, et . al., 2003).

Lorsque l'on compare les quatre systèmes de protéines (annexe C), nous observons que les solutions de PPCN à concentration de 10% et 15%, ont une viscosité apparente plus élevée que les solutions de PS à concentrations de 10% et 15%, ce qui reflète la structure moléculaire de ces deux types de protéines. Les micelles des caséines confèrent une augmentation majeure de la viscosité de la solution. Cependant les PS, molécules globulaires, à forme plus compacte par rapport aux PPCN, ont une viscosité qui reste quasiment constante. Pour les solutions de PPCN, la viscosité apparente augmente de façon significative avec l'augmentation de la concentration en protéines, en particulier dans la gamme de concentration de 10% à 15%. Les essais réalisés en solutions de 18% de concentration de PPCN (Annexe A), montrent une viscosité apparente ( $\eta_{100}$ ) de 284 m.Pa.s, valeur très supérieure à celle trouvée pour les solutions de 15% de PPCN. Donc nous pouvons dire que le rapport entre la viscosité apparente et la concentration de PPCN, suit une courbe exponentielle.

Les valeurs de viscosité apparente pour les systèmes protéiques PPCN/PS étaient intermédiaires entre celles des PPCN et de PS dans la même concentration (annexe C).

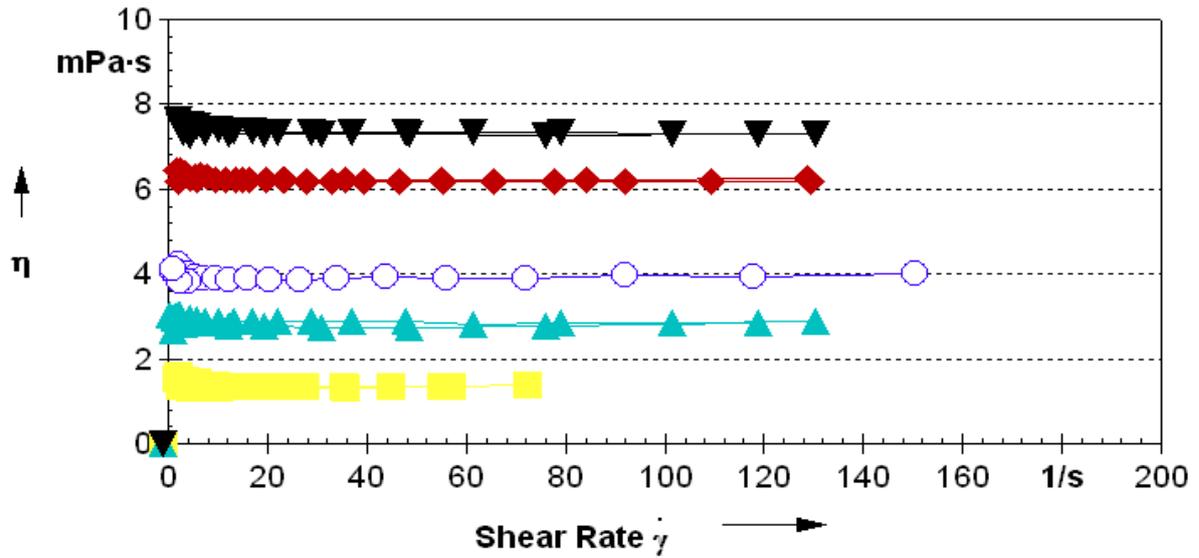


Figure 8 : Viscosité vs. Gradient de vitesse pour toutes les solutions à concentration de protéines (p/p) de 5% (■) ; Les solutions de PS, PPCN/PS 50-50 et PPCN/PS 80-20 en présence et absence des PL à concentration des protéines (p/p) de 10% (▲) ; Toutes les solutions de PPCN à concentration des protéines de 10% (p/p), en présence et absence des PL, et les solutions de PS et PPCN/PS 50-50 en présence et absence des PL (○) ; Les solutions des PPCN/PS 80-20 à concentration des protéines (p/p) de 10% en absence et présence de 0,5% des PL (◆) ; Les solutions de PPCN/PS 80-20 à concentration des protéines (p/p) de 10% en présence de 1% des PL (▼).

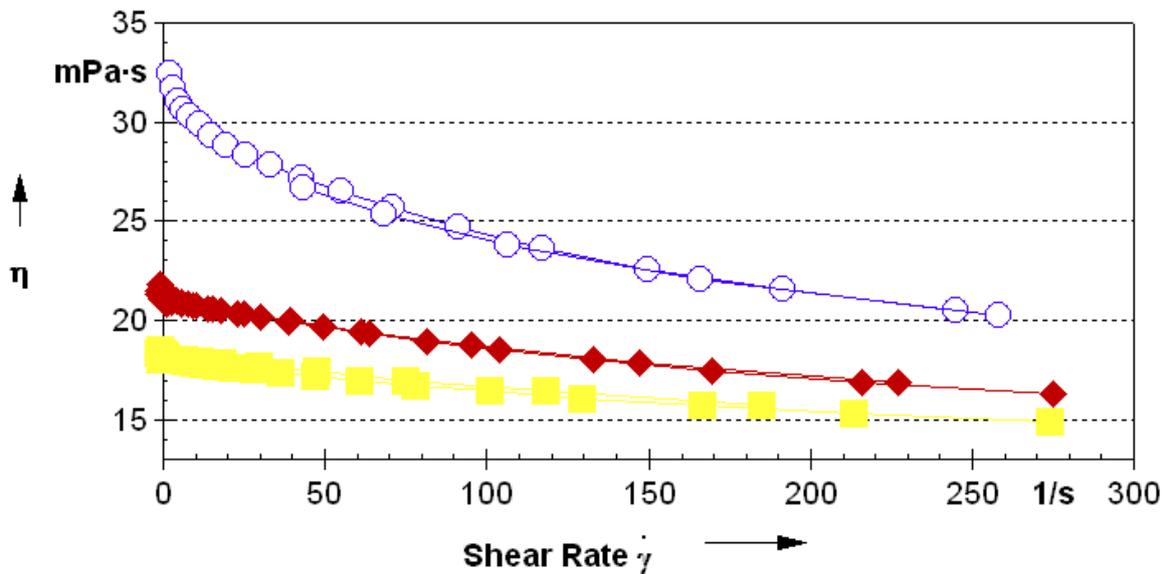


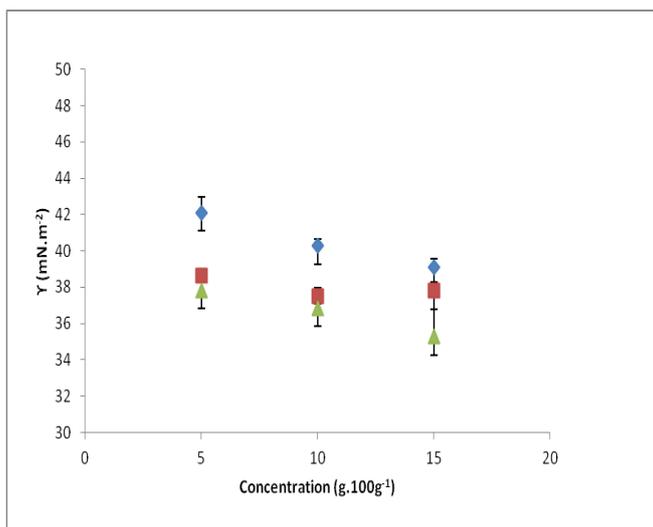
Figure 9 : Viscosité vs. Gradient de vitesse pour toutes les solutions de PPCN à 15% de concentration des protéines en absence des PL (■), en présence de 0,5% des PL (◆), en présence de 1% des PL (○).

### 3.3 Tension de Surface

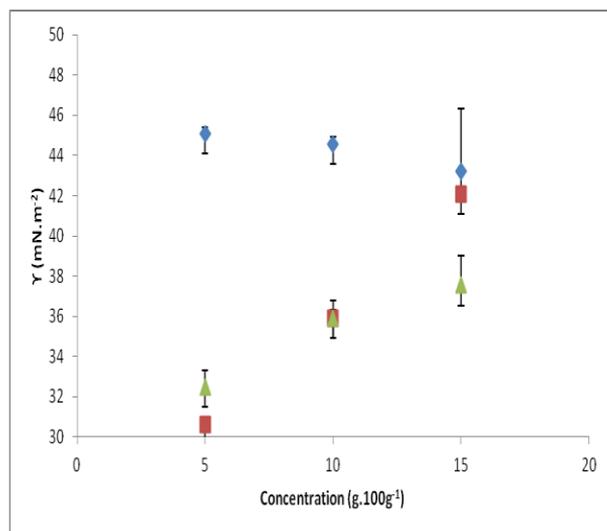
Les tensions interfaciales des protéines à différentes concentrations sont présentées sur les Fig. 10 à 13. Pour les solutions en l'absence de PL, lorsque la concentration de protéine augmente, la tension interfaciale diminue. Ce qui confirme que les protéines du lait sont tensioactives (Davis J.P., Foegeding, E. A., 2007). Cette réduction est plus prononcée pour les PS et moins pour le PPCN. En ce qui concerne les mélanges de protéines, la tension interfaciale la plus basse a été observée pour le rapport 50% de PS - 50% de PPCN. Ceci confirme que les PS sont plus tensioactives, parce que lorsque la concentration de PPCN augmente (80% de PPCN - 20% de PS), la tension de surface des solutions augmente aussi.

L'évolution temporelle de la tension de surface des solutions protéiques montre que la vitesse d'adsorption interfaciale est différente pour ces deux types de protéines (Figure 14), et que la molécule qui s'adsorbe le plus rapidement est le PPCN, en accord avec (Perez et. al. 2010). De manière générale la pente de la courbe de la tension de surface en fonction du temps, dépend de la vitesse d'adsorption des molécules à l'interface, ainsi plus vite une molécule s'adsorbe à l'interface plus faible sera la valeur du module de la pente. Dans l'annexe D nous pouvons trouver les modules des pentes des courbes de tension de surface en fonction du temps. Les caséines avec une activité de surface élevée et une structure flexible et désordonnée, s'adsorbent et s'étalent à l'interface air rapidement en comparaison avec une protéine plus compacte et globulaire comme les protéines solubles ( $\beta$ -lactoglobuline) (Gaiani et. al., 2011 ; Perez et. al. 2011)

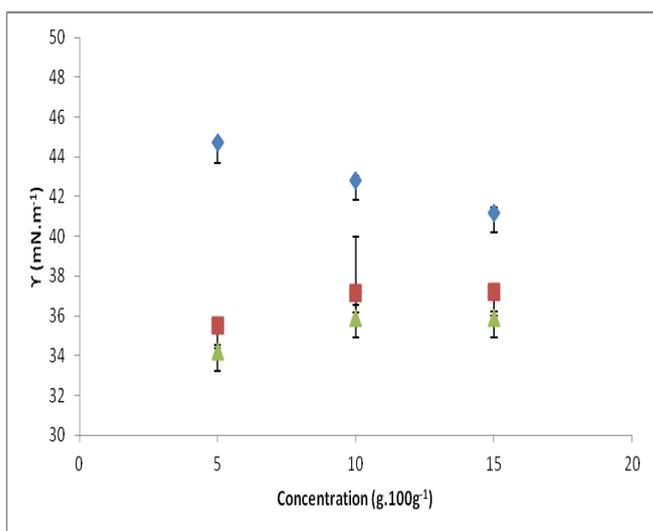
Pour les solutions en présence de PL, les valeurs de tension de surface se montrent toujours plus basses par rapport à des solutions sans PL (figures 10 à 13). Ce qui a déjà été montré avec les mélanges de protéines et SMWS (surfactants des petits poids moléculaires) dont de petites quantités, par rapport à la quantité de protéine, peut augmenter profondément le taux de recul de la tension de surface par rapport à celui observé pour les protéines en l'absence de SMWS (Wilde, 2004, Davis & Foegeding, 2007). Toutefois avec l'augmentation de la concentration de protéines, il y a une augmentation de la tension de surface (Figures 10 à 13), ce qui contrarie le comportement des solutions en absence de PL. Cela indique que la lécithine, un surfactant de caractéristique ionique, interagit avec les molécules des protéines, plus probablement avec les caséines car les augmentations de tension de surface ont été plus fortes dans ce cas. Cela peut s'expliquer par le fait que les caséines ont une surface moléculaire plus grande, par rapport aux PS, car ses structures sont naturellement ouvertes et désordonnées, donc il existe plus de sites disponibles pour interagir avec le PL.



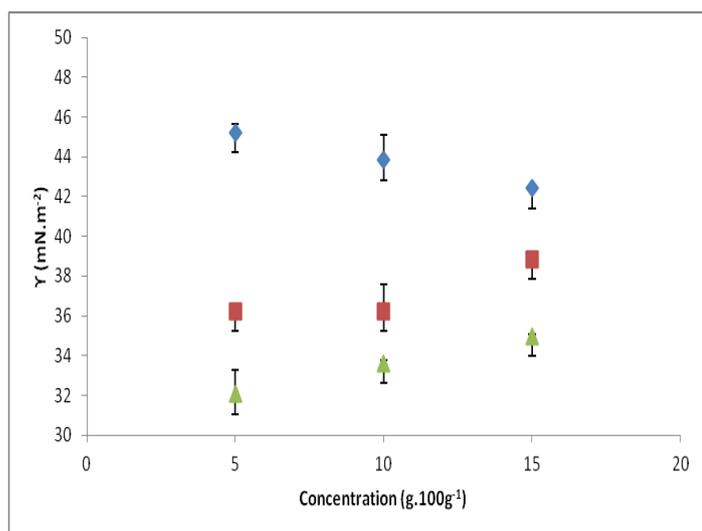
**Figure 10:** Tension de surface à l'interface air/eau, mesurer à 40 °C avec une cinétique de 600 sec en fonction la concentration de PS (◆), PS 0,5% PL (p/p) (■), PS 1% PL (p/p) (▲).



**Figure 11:** Tension de surface à l'interface air/eau, mesurer à 40 °C avec une cinétique de 600 sec en fonction la concentration de PPCN (◆), PPCN 0,5% PL (p/p) (■), PPCN 1% PL (p/p) (▲).

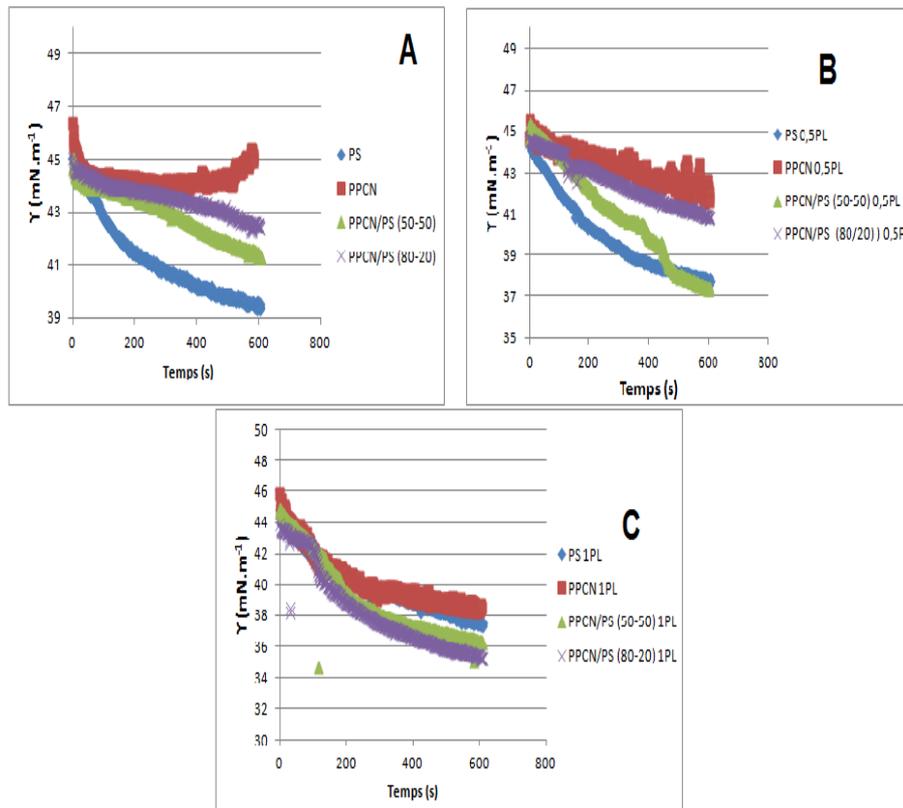


**Figure 12:** Tension de surface à l'interface air/eau, mesurer à 40 °C avec une cinétique de 600 sec en fonction la concentration de PPCN/PS (50-50) (◆), PPCN/PS (50-50) 0,5% PL (p/p) (■), PPCN/PS (50-50) 1% PL (p/p) (▲).



**Figure 131:** Tension de surface à l'interface air/eau, mesurer à 40 °C avec une cinétique de 600 sec en fonction la concentration de PPCN/PS (80-20) en absence et présence des PL. Symboles: PPCN/PS (80-20) (◆), PPCN/PS (80-20) 0,5% PL (p/p) (■), PPCN/PS (80-20) 1% PL (p/p) (▲).

Pour mieux comprendre le comportement d'adsorption des différents solutions de protéines avec l'absence et présence de PL, la réponse dynamique de tension de surface pour toutes les solutions à 15% (p/p) de protéines sont également présentés dans la figure 14. Nous n'avons pas attendu le temps de stabilisation de la tension de surface, car pendant l'atomisation, le temps de séchage est environ 20 – 60 secondes (Jeantet et. al. 2008), ce qui ne suffit pas pour la stabilisation de la couche interfaciale, air/eau.



**Figure 14:** Evolution temporelle de la tension de surface à l'interface air/eau, mesurée à 40°C, des solutions de protéines à concentration de 15  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$  en présence et absence de PL à deux différents taux de concentration, 0,5 et 1  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ . (A) Solutions en absence des PL, (B) solutions en présence des PL à concentration de 0,5  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ , (C) solutions en présence des PL à concentration de 1  $\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$ .

Selon Nahrngbauer (1995), les courbes peuvent être divisées en trois étapes:

- Un période d'adaptation pendant laquelle la valeur de la tension de surface ne change pas, laquelle n'est pas visible dans les expérimentations réalisées. La tension de surface diminue ici très rapidement. A ces concentrations protéique très élevée, le processus

d'adsorption est terminé dans un temps très court (moins de quelques secondes) (Mezdour et al. 2007). Cela s'explique aussi par le fait qu'à haute concentration de protéines en bulk la couverture de la surface est déjà relativement élevée, même à l'étape initiale du processus d'adsorption (Piazza, et al., 2009). De façon générale, plus les concentrations protéiques sont élevées, plus court est le temps pour que les macromolécules diffusent à l'interface.

- Une période de baisse rapide de la tension de surface au cours de laquelle les macromolécules de tensioactifs sont adsorbées et la cinétique réelle d'adsorption dépend de la fraction de la couverture de la surface ;
- Une région au cours de laquelle une diminution très lente de la tension de surface est observée en raison d'ordre de rangement progressif des protéines dans la couche de surface (Avranas & Tasopoulos, 1999).

Pour les solutions protéiques en présence de PL, la dynamique de la tension de surface est montrée dans les figures 14. De façon générale plus grande est la concentration en PL, plus vite est le temps de stabilisation de la tension de surface. Comme il a été dit précédemment et peut être confirmé dans ces figures, la caséine possède un temps de stabilisation plus rapide, par rapport aux protéines solubles figure 14.

### **3.4 Rhéologie de cisaillement d'interface**

La rhéologie de cisaillement interfaciale est un outil puissant pour étudier la structure de l'interface air-liquide. Il peut également fournir des informations précieuses sur la formation et la structure des couches adsorbées à l'interface. Cela a conduit à l'élaboration d'un certain nombre de techniques pour mesurer les propriétés rhéologiques de l'interface (Kragel et al., 1994; Warburton, 1996; Miller et al., 1997; Bos and van Vliet, 2001; Jones and Middelberg, 2002; Murray, 2002). Souvent, quand les disques, anneaux, bicones, ou géométries similaires sont utilisés comme rhéomètres interfaciaux, le flux interfacial est supposé être totalement découplé du flux du bulk, et la dissipation des contraintes interfaciales dans le bulk est considérée négligeable.

L'adsorption des protéines est un processus complexe, et donc il est difficile de savoir quelles sont les caractéristiques des protéines, telles que l'hydrophobicité, le charge, la stabilité de l'état natif, la structure secondaire et le poids moléculaire, qui jouent sur la

tendance des protéines à s'adsorber à l'interface air / eau. La compréhension des interactions entre monocouches insolubles de phospholipides et des protéines a une importance particulière dans de nombreuses applications biotechnologiques et biomédicales (Roberts, et. al. 2005)

Afin d'évaluer le comportement du film interfacial, il est utile d'examiner les modules en fonction de la fréquence. Dans les Figures 15 et 16, les données sont présentées en fonction de la fréquence (Hz). Le module d'élasticité interfaciale ou module de stockage interfaciale ( $G_i'$ ), décrit la caractéristique solide d'une interface; le module de perte interfaciale ou module viscoélastique interfaciale ( $G_i''$ ), décrit les caractéristiques liquides d'interfaces. L'interface est du type-liquide, car les valeurs de  $G_i'' > G_i'$ , le contraire e d'une interface du type solide.

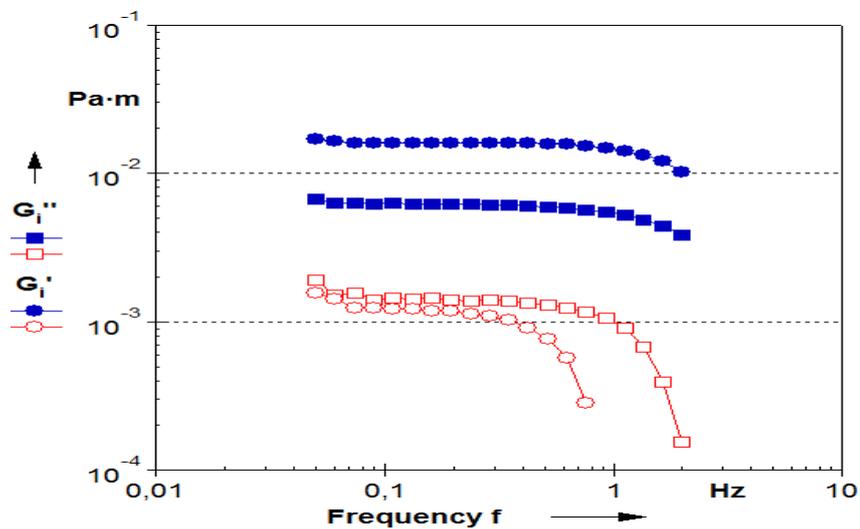


Figure 15: Mesure de  $G_i'$  (cercle) et  $G_i''$  (carré) en balayage en fréquence de toutes les solutions, en absence des PL, de PS (signes fermées) et solutions de PPCN/PS 50-50 (signes ouvertes).

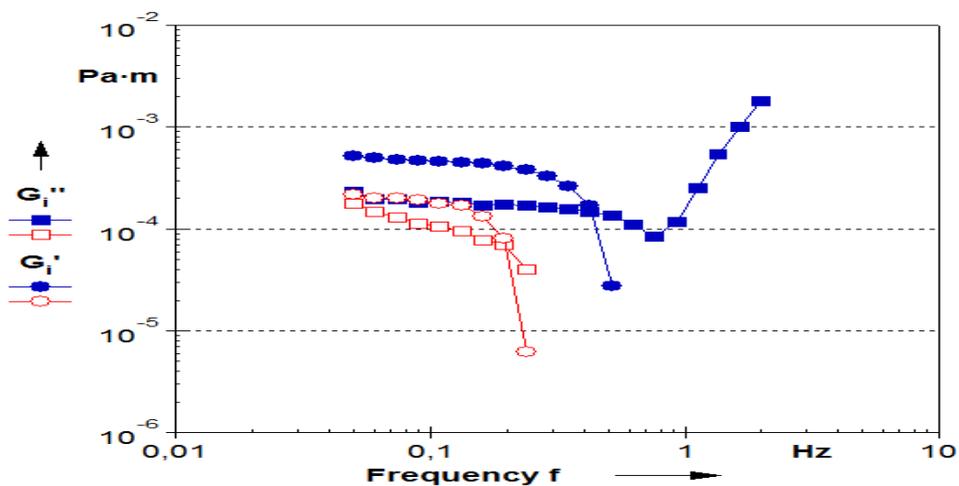


Figure 16: Mesure de  $G_i'$  (cercle) et  $G_i''$  (carré) en balayage en fréquence de toutes les en présence de 1% des PL (signes fermées) et 0,5% de PL (signes ouvertes).

Pour les solutions contenant que des PPCN et PPCN/PS (80/20) nous n'avons pas rencontré les valeurs de  $G'_i$  et  $G''_i$ . La nature des monocouches des PPCN ainsi comme ses structures désordonnés (figure 5) pouvant être les possibles causes. La haute concentration de PPCN dans les solutions peut être influencé aussi les résultats, car les micelles des caséines ont une forte contribution pour augmenter la viscosité des solutions (annexe A), et le méthode de rhéologie de cisaillement est fortement influencé par la viscosité de la phase bulk, dont plus visqueuse la solution, plus grande sera les dissipations des contraintes interfaciales dans le bulk, modifiant ainsi la réponse de la couche interfaciale à la contrainte appliqué et altérant ainsi les résultats des  $G'_i$  et  $G''_i$  du système. Plus d'expérimentations il faudrait fait pour bien comprendre les effet de PPCN dans les l'interface air/eau, mesurer à partir d'un rhéomètre de cisaillement d'interface.

Les solutions de PS ont eu le  $G'_i$  plus grand par rapport à le  $G''_i$ , dans toute le gamme de fréquence étudié, typique d'une interface de caractéristique solide ( $G'_i > G''_i$ ). Mais pour les solutions de PPCN/PS (50-50), le  $G''_i$  était plus importante que le  $G'_i$ , prenant ainsi une interface du type liquide ( $G'_i < G''_i$ ). Les PPCN ont influencé les caractéristiques des interfaces, car avec les solutions de PPCN/PS (50-50), avait des valeurs de  $G'_i$  et  $G''_i$  plus faible, et l'interface du type liquide.

Nous avons retrouvé les valeurs de  $G'_i$  et  $G''_i$  pour toutes les solutions en présence de PL, aussi pour les solutions de PPCN. En raison de leur nature amphiphile, des molécules de phospholipides peuvent être ancrées à l'interface air/eau pour former des monocouches stables (Kragel et al., 1996). Celui-là était observé pour toutes les solutions contenant des PL, avec laquelle les réponses de cisaillement interfaciale a était constante par rapport leur concentration de PL (Figure 16).

Les solutions contiennent des PL ont eu des valeurs de  $G''_i$  (module de perte interfaciale) plus basses que celles du  $G'_i$  (module de stockage interfaciale), ce qui indique que les interfaces des solutions étaient plus élastiques que visqueuses. À faibles valeurs de fréquence le module de stockage de cisaillement interfaciale  $G'_i$  est plus élevé que le module de perte de cisaillement interfaciale  $G''_i$  impliquant plusieurs liaisons impliquées dans la réponse mécanique du système en raison d'un stress ou contrainte appliquée sur en temps plus court (Kulamarva, 2005).

$G'_i > G''_i$  indique une structure du type gel au repos. Néanmoins, le croisement des courbes  $G'_i$  et  $G''_i$  (le point de rendement dues à la rupture du gel) à plus haute valeur de fréquence, pour quelques solutions en présence de PL à 0,5% (p/p) (figure 16), indique une

rupture dans l'interface. Il en est résulté un changement d'une interface du type liquide, à une interface du type gel, lorsque la valeur de  $G_i'$  croise celui de  $G_i''$ .

Les résultats du test de balayage de fréquence, montre que les propriétés du réseau protéines-phospholipides à l'interface air/eau ne sont pas fortement influencées par la composition et la concentration du liquide en sous-phase.

### **3.5 Rhéologie de dilatation de surface**

Les différentes concentrations de protéines et des différentes formes des protéines aient également un effet différent sur l'élasticité interfaciale (figure 5). Dans les Figures 16 et 17, le module élastique ( $E$ ) a été inséré en fonction du temps. Le module élastique était croissant en fonction du temps, pour les majorité des solutions, comme il a été observé dans le cas des systèmes multi-composants (Piazza et al., 2008). Les données de la rhéologie dilatationnelle de surface pour toutes les solutions étudiées au cours de ce travail, figures 16, montrent que les protéines n'ont pas besoin d'un temps fini pour migrer et adsorber à l'interface, car à haute concentration de protéines en bulk, le degré de couverture de la surface est déjà relativement élevé à l'étape initiale du processus d'adsorption (Kudryashova et al, 2003;. Xu & Damodaran, 1993). Il a été démontré que le module de dilatation de surface augmente simplement lorsque cette couverture de saturation est atteint, en raison des interactions intermoléculaires (Jongh et al., 2004). Mais pour les solutions qui ne contiennent que des PPCN en absence et présence de 0,5% (p/p) des PL (Figure 17) le module dilatationnelle a été constant en fonction du temps, ce qui peut être expliqué par le fait que le module de dilatation est retardé et limité par les resserrements des réarrangements de conformation en raison du haut degré de couverture de surface (Kudryashova et al, 2003;. Xu & Damodaran, 1993). Ce type de comportement est caractéristique d'une formation de monocouche. En conséquence, pour les solutions de PPCN avec la présence des PL, il se peut que l'importante concentration des protéines puisse, empêcher les PL d'arriver et des adsorber à l'interface air/eau, durant cette cinétique étudié (300 secondes). Les solutions de PPCN en présence de 0,1 % (p/p) des PL ont eu un module de dilatation croissant en fonction du temps. Par conséquent, les solutions avec les plus basses concentrations de PPCN en présence de 0,1 % (p/p) de PL, ont montré une augmentation du module de dilatation plus significative (figure 17), plus faible est le rapport PPCN/PL, plus faible est l'empêchement stérique des molécules des PPCN.

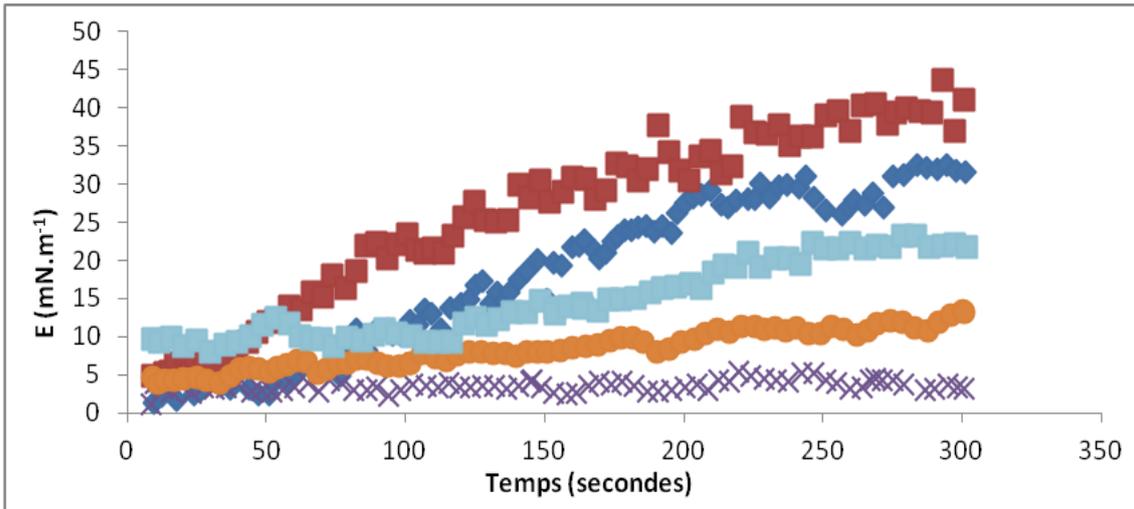


Figure 16 : Evolution temporelle du module d'élasticité à l'interface air/eau, mesurée à 40°C, des solutions de protéines à concentration de 15 g.100g<sup>-1</sup>. Solutions de PS en absence des PL (◆) ; Solutions de PS en présence des PL (0,5% et 1%) et solutions de PPCN/PS 50-50 en absence des PL (■) ; Solutions de PPCN et PPCN/PS 50-50 en absence des PL (×) ; solutions de PPCN en présence des PL (●) ; Solutions de PPCN/PS 80-20 en absence et présence des PL (0,5% et 1%) (■).

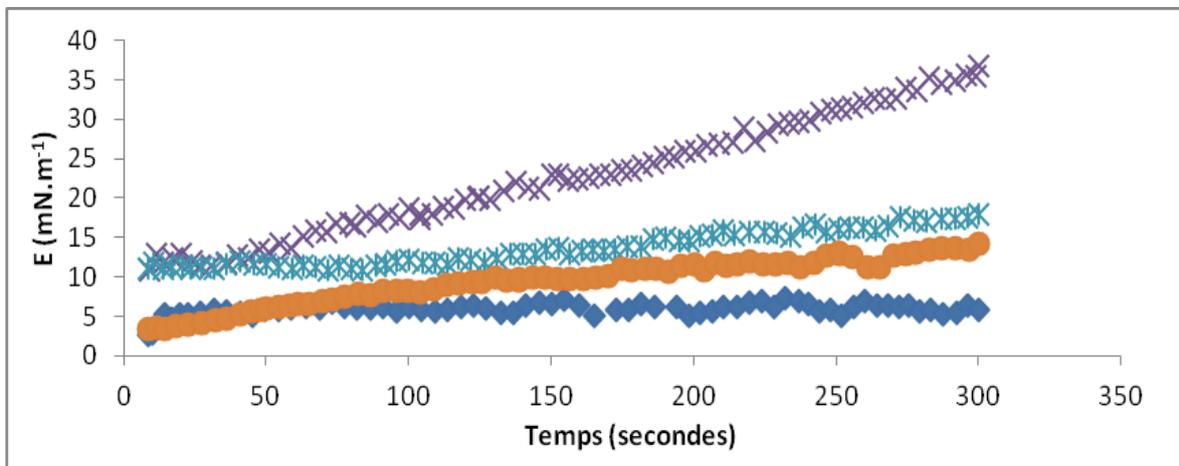
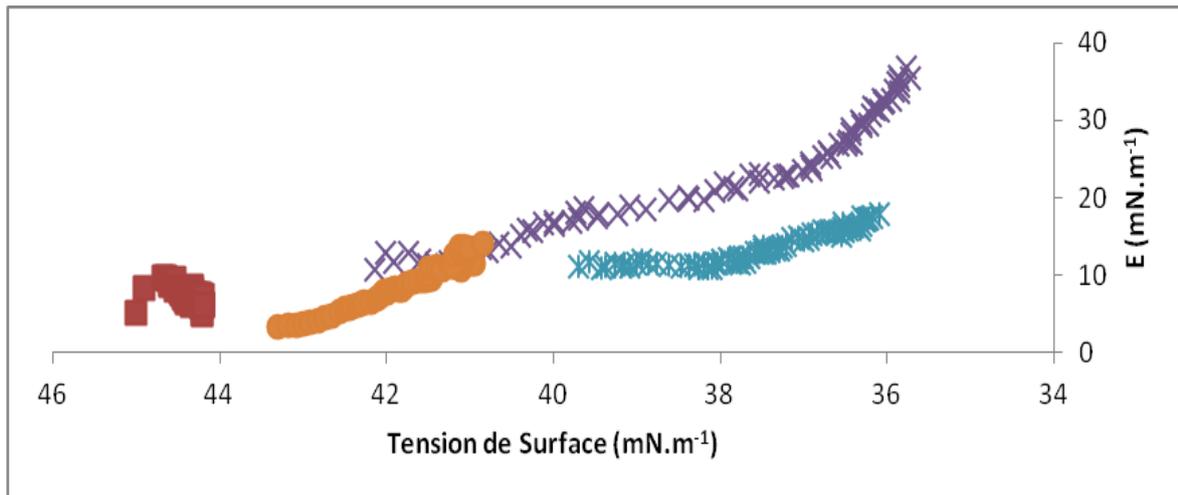


Figure 17 : Evolution temporelle du module d'élasticité à l'interface air/eau, mesurée à 40°C, des solutions de PPCN : En absence et en présence de 0,5% des PL (◆) ; solutions à 15% de PPCN en présence de 1% des PL (●) ; solutions à 10% des PPCN en présence de 1% des PL (\*); solutions à 5% des PPCN en présence de 1% des PL (×).



**Figure 18 :** Module d'élasticité vs tension de surface à l'interface air/eau, mesurée à 40°C, des solutions à différentes concentrations de PPCN : solutions en absence des PL (■) ; solutions à 15% de PPCN en présence de 1% des PL (●) ; solutions à 10% de PPCN en présence de 1% des PL (✱) ; solutions à 5% des PPCN en présence de 1% des PL (✕).

La figure 16, montre la cinétique du module de dilatation pour toutes les solutions à 15% (p/p) de protéines. Nous pouvons constater que les solutions de PS, ont montré un module de dilatation élevé, et les solutions des PPCN un module plus faible. L'ajoute de PL provoque une augmentation de ce module.

Dans le Figure 18, nous pouvons voir l'effet de la tension de surface sur le module de dilatation pour les solutions de PPCN. En général, nous pouvons observer que les valeurs de E augmentent lorsque la tension de surface diminue (Patino et. al., 1999 ; Reynders et. al. 1975) ce qui indique qu'il y aura plus des molécules à l'interface, contribuent pour baisser les tension de surface et donc augmentent le module de dilatation. Pour les solutions de PPCN en l'absence de PL (Figure 18), la tension de surface a été similairement constante, ainsi comme le module de dilatation, comportement caractéristique des monocouches. Toutefois, lorsque nous ajoutons des PL, la tension de surface baisse et le module de dilatation augmente, ce qui montre qu'il existe une adsorption des molécules de PL à l'interface air/eau, donc cette molécule peut, probablement, remplacer les molécules de PPCN de l'interface. Donc pour les solutions à plus faible rapport entre concentration de PPCN/PL dans le bulk, l'adsorption des molécules de PL à l'interface, a lieu à une vitesse élevée.

#### 4. Discussion

Toutes les solutions préparées présentent une viscosité apparente ( $\eta_{100}$ ) plus basses par rapport au niveau maximal pour l'atomisation 200 m.Pa.s (Jeantet, 2008). Les solutions à

15% de PPCN ont les plus grandes viscosités, ce qui est lié à leur structure moléculaires désordonnées, par contre les PS ont gardé des viscosités similaires dans toutes les concentrations étudiées. Ceci confirme que les caséines sont les agents naturellement présents dans le lait, qui ont le rôle le plus important pour l'augmentation de la viscosité lors de la concentration.

Les PPCN et les PS, ont montré un effet surfactant, car lorsque nous avons augmenté les concentrations dans les solutions, la tension de surface a diminué. Par rapport à ces deux protéines les PS ont un pouvoir surfactant plus fort que les PPCN, de plus les PPCN présentent une vitesse de migration supérieure vers la surface. Lorsque nous avons ajouté des PL aux solutions, la tension de surface était toujours plus basse, par rapport aux mêmes solutions en absence de PL, mais lorsque la concentration de protéines augmente, surtout pour les PPCN, la tension de surface augmente également, contrairement à ce qui était attendu.

Toutes les solutions protéiques en présence de PL, ont été classifiées comme du type gel,  $G' > G''$ , confirment qu'il y avait des interactions entre les molécules dans l'interface air/eau. Ces valeurs de  $G'$  et  $G''$  étaient semblables pour toutes les solutions. Nous pouvons donc déduire que, probablement, ce sont les effets des molécules de PL qui arrivent à l'interface air/eau qui jouent sur cet effet. Pour les protéines en absence de PL, les PS avaient les plus grandes valeurs de  $G'$  et  $G''$  et que nous n'avons pas retrouvé pour les PPCN en absence des PL.

Pour les analyses d'élasticité de surface, les PS avait les plus hautes valeurs du module de dilatation qui a augmenté en fonction du temps, ce qui confirme que l'adsorption avait encore lieu, et que l'équilibre n'a pas encore été atteint, confirment que ces protéines forment des multicouches. Par contre pour les molécules de PPCN en absence des PL, le module de dilatation n'a pas changé en fonction du temps, donc nous pouvons affirmer qu'après une cinétique d'absorption de 300 secondes, l'équilibre a été atteint. Ce qui confirme encore une fois de plus, que les PPCN forment des monocouches dans l'interface air/eau.

Lorsque nous avons ajouté les PL dans les solutions de PPCN, le module de dilatation a commencé à augmenter en fonction du temps, confirmant que les PL avaient un transport vers l'interface.

Un rapport plus faible de PPCN/PL permet une augmentation plus grande dans la tension de surface et du module de dilatation en fonction du temps. Par contre les  $G'$  et  $G''$  sont constants pour tous les rapports protéines/PL. Cette méthode a été réalisée après une cinétique de 60 minutes, donc les solutions peuvent avoir atteint l'équilibre. Donc nous allons trouver des PL dans la couche interfaciale air/eau. Mais pour les méthodes de tension de

surface et de rhéologie dilatationnelle de surface nous n'avons pas pu atteindre l'équilibre, dans une cinétique inférieure à 600 secondes, le rapport protéine/PL surtout PPCN/PS ont donc joué dans les résultats.

Le séchage par pulvérisation implique la transformation d'une substance de forme liquide en forme sèche grâce à une pulvérisation dans un milieu chaud de séchage (Figure 28). Se déroule en une seule opération continue et complètement automatisée. La matière peut être sous forme de solution, de suspension ou de pâte. L'objectif de la pulvérisation d'un concentré est d'augmenter la surface de contact au maximum pour favoriser l'évaporation. Plus les gouttelettes sont petites, plus grande est la surface et plus facile est l'évaporation, obtenant ainsi un rendement thermique amélioré. L'idéal serait que toutes les gouttelettes soient atomisées à une taille uniforme, ce qui signifierait que le temps de séchage serait le même pour toutes les particules, obtenant ainsi un taux d'humidité uniforme (Masters, 1991 ; Tratnig et. al., 2009). Les paramètres pertinents pour la formation des gouttes sont la viscosité dynamique du liquide, la masse volumique et la tension de surface vis-à-vis de l'air, le diamètre et la hauteur de la chambre de turbulence ainsi que le diamètre de l'orifice (Tratnig et. al., 2009).

L'ajout de PL a pour effet de baisser la tension de surface du concentré et donc de former des gouttelettes de petites tailles, et en outre, de recouvrir la surface de la poudre pour améliorer ses propriétés de réhydratation. Pour toutes les solutions de PPCN, l'effet de la baisse de la tension de surface était attendue, mais lorsque la concentration de PPCN augmente par rapport à la concentration de PL, la tension de surface augmente aussi. Donc, si on ajoute les PL avant le processus d'atomisation, en solutions de haute concentration des caséines, comme quelque formule de lait infantile, ou même pour élaborer les PPCN, les tailles des gouttelettes formées et les effets de l'encapsulation des poudres pour les PL, ne seront pas influencés.

## **5. Conclusion**

L'utilisation simultanée, de la tension de surface, de la rhéologie de cisaillement interfaciale, et la rhéologie de dilatation interfaciale a permis de caractériser les propriétés interfaciales de différents mélanges à haute concentration de PPCN, PS et PL à l'interface air/eau. Les récents progrès au niveau de la caractérisation des films interfaciaux permettent aujourd'hui de mieux comprendre les propriétés de formation d'interface air/eau de solutions concentrées. Notre but dans cette étude était de corrélérer les résultats obtenus avec les

comportements de formation de la gouttelette lors du processus d'atomisation et leurs principaux effets dans le produit final. De plus, la mise en point des analyses de la tension de surface pour solutions concentrées.

Les solutions de PPCN et PS montrent des comportements différents à l'interface air/eau. Contrairement aux PS, le PPCN forme des monocouches à l'interface air/eau alors que la tension de surface est nettement plus élevée que celle obtenue avec des solutions de PS.

En plus de leurs comportements rhéologiques distincts, les propriétés interfaciales de ces deux protéines sont également différentes, les PPCN montrant une vitesse plus importante de migration vers l'interface, un pouvoir surfactant plus faible, et une plus importante augmentation de viscosité comparé aux PS.

Un des résultats les plus importants de cette étude est sans nul doute l'interaction existant entre les molécules de PPCN et PL au cours de leurs adsorptions à l'interface air/eau. Ces résultats ont été non seulement confirmés par les données de tension de surface, mais également par les données rhéologiques de cisaillement et dilatation interfaciale. À partir de cette interaction entre PPCN et PL nous pouvons formuler la théorie que les PPCN forment une monocouche stable à l'interface et empêche que les molécules de PL arrivent à celle-ci, dans un temps défini.

À partir de ces résultats, des nouvelles perspectives de recherche peuvent être proposées. En effet, il semble essentiel de continuer l'étude de cette relation existant entre les PPCN et les PL dans les propriétés à l'interface air/eau. De plus, il semble également que l'un des concepts majeurs pour confirmer cette théorie, soit d'effectuer une analyse de microscopie d'Infrarouge à l'interface (PM-IRRAS) des solutions des différentes concentrations de PPCN et PL en fonction du temps de stabilisation de cette interface, pour bien savoir si dans les solutions de PPCN-PL, à l'interface, il y a soit de la matière grasse soit des protéines, ou bien ces deux molécules.

En plus l'autre résultat intéressant de ce travail, montre que l'ajout des PL en solutions de haute concentration de caséines, avant le processus d'atomisation, n'est pas suffisant pour diminuer les tailles des gouttes formées lors d'atomisation. Et que la surface de la poudre sera recouverte par ces protéines, car elles arrivent à l'interface dans une vitesse plus élevée que les PL. Cet effet peut affaiblir les propriétés de réhydratation de la poudre. Un bon alternatif est d'ajouter les PL lors du processus de séchage, après l'atomisation de la solution, car le faible temps de séchage (environ 20 à 60 secondes), ne sera pas suffisant pour faire que les caséines arrivent à l'interface du poudre remplacent les PL. Donc la surface de la poudre constituera pratiquement des PL, améliorant les propriétés de réhydratations du produit.

## 6. Références

Amiot, C. E., Terry, D. J., Jimmieson, N. L., & Callan, V. J. (2002). A longitudinal investigation of stress and coping processes during an organizational merger: Implications for job satisfaction and organizational identification. *Journal of Management*, 32, 552-574.

Aschaffenburg R, Drewry J (1959) New procedure for the routine determination of the various non casein proteins of milk. Proc XV INT Dairy Congr, London, England, 3, 1631 – 1637

AOC (1945) Standards, 559

Avranas, A., & Tasopoulos, V. (1999). Aqueous solutions of sodium deoxycholate and hydroxypropyl methyl cellulose: Dynamic surface tension measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 223–229.

Bos, M.A., van Vliet, T., 2001. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 91, 437–471.

Carr, A. J., Southward, C. R., & Creamer, L. K. (2003). Protein hydration and viscosity of dairy fluids. In P. F. Fox, & P. L. H. McSweeney (Eds.), *Proteins* (3rd ed.). *Advanced dairy chemistry*, Vol. 1 (pp.1289e1323) NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

Davis J.P., Foegeding E. A. Comparisons of the foaming and interfacial properties of whey protein isolate and egg white proteins. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 54 (2007) 200–210

De Kruif, C.G. & Holt C., Casein micelle structure, functions and interactions, P.F. Fox, P.L.H. Sweeney, Editors , *Advanced Dairy Chemistry—1, Proteins*, (3rd edition, Part A), Kluwer Academic, New York (NY) (2003), pp. 233–276.

Dickinson, E., *Les colloïdes alimentaires*. Ed ; Masson, Paris, France, 1996.

Dickinson, E., Murray, B. S., & Stainsby, G. (1988). Protein adsorption at air/water and oil/water interfaces. In E. Dickinson, & G. Stainsby (Eds.), *Advances in food emulsions and foams* (pp. 123-162). London Elsevier Applied Science.

Dickinson, E. (2001). Review: milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 20, 197-210.

Erni, P., Fischer, P., Windhab, E. J. Rheology of surfactant assemblies at the air/liquid and liquid/liquid interface. 3<sup>rd</sup> International Symposium on food rheology and structure.

Fälth, P. (1995). Surface composition of spray dried emulsions, Ph.D thesis, Lund University Department of Food Engineering.

Fälth, P., & Bergenstahl, B. (1996a). Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsion. 1. Surface composition and particle structure. *Food Hydrocolloids*, 10 (4), 421-429.

Fox P. F., McSweeney P. H. L., 1998. *Dairy Chemistry and Biochemistry*. First Edition. Blackie Academic & Professional, London, UK.

Gaiani, C., Ehrhardt, J. J., Scher, J., Hardy, J., Desobry, S., & Banon, S. (2006). Surface composition of dairy powders observed by X-ray photoelectron spectroscopy and effects on their rehydration properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 49(1), 71-78.

Gaiani, C., Scher, J., Ehrhardt, J. J., Linder, M., Schuck, P., Desobry, S., et al. (2007). Relationships between dairy powder surface composition and wetting properties during storage: importance of residual lipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(16), 6561-6567

Gaiani, C., Schuck, P., Scher, J., Ehrhardt, J. J., Arab-Tehrany, E., Jacquot, M., et al. (2009). Native phosphocaseinate powder during storage: lipids released onto the surface. *Journal of Food Engineering*, 94(2), 130-134.

Gaiani, C., Mullet, M., Arab-Tehrany, E., Jacquot, M.; Perroud, C., Renard A., Scher, J. Milk proteins differentiation and competitive adsorption during spray-drying. *Food Hydrocolloids* 25 (2011) 983e990

Hardas, N., Danviriyakul, S., Foley, J. L., Nawar, W. W., & Chinachoti, P. (2000). Accelerated stability studies of microencapsulated anhydrous milk fat. *LWT e Food Science and Technology*, 33(7), 506e513.

Jeantet, R.; Croguennec, T.; Mahaut, M.; Schuck, P.; Brulé, G.; *Les Produits Laitiers*. 2nd ed., Lavoisier, France, 2008.

Jones, D.B., Middelberg, A.P.J., 2002. Direct determination of the mechanical properties of an interfacially adsorbed protein film. *Chem. Eng. Sci.* 57, 1711–1722.

Jongh, H. H. J., Kusters, H. A., Kudryashova, E., Meinders, M. B. J., Trofimova, D., & Wierenga, P. A. (2004). Protein adsorption at air-water interfaces: a combination of details. *Biopolymers*, 74, 131–135.

Kragel, J., Siegel, S., Miller, R., Born, M., Schano, K.-H., 1994. Measurement of interfacial shear rheological properties: an apparatus. *Colloids Surfaces A* 91, 169–180.

Kragel, J., Kretschmar, G., Li, J.B., Loglio, G., Miller, R., Mohwald, H., 1996. Surface rheology of monolayers. *Thin Solid Films* 284–285, 361–364.

Kim, E. H. -J. (2008). Surface composition of industrial spray-dried dairy powders and its formation mechanisms. PhD thesis, Department of Chemical and Material engineering, University of Auckland.

Kudryashova, E. V., Meinders, M. B. J., Visser, A. J. V. G., van Hoek, A., & de Jongh, H. H. J. (2003). Structure and dynamics of egg white ovalbumin adsorbed at the air/water interface. *European Biophysics Journal*, 32, 553–562.

Kulamarva, A. (2005). Rheological and Thermal Properties of Sorghum Dough. MS thesis, Dept Bioresource Engg. McGill University Montreal, Canada

Landström, K., Alsins, J., & Bergenstahl, B. (2000). Competitive protein adsorption between bovine serum albumin and b-lactoglobulin during spray-drying. *Food Hydrocolloids*, 14(1), 75e82.

Landström, K., Arnebrant, T., Alsins, J., & Bergenstahl, B. (2003). Competitive protein adsorption between b-casein and b-lactoglobulin during spray-drying: effect of calcium induced association. *Food Hydrocolloids*, 17(1), 103e116.

Lucassen, J., Van den Tempel M., *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1283.

Marchin S., Putaux J.L., Leonil J. (2007). Effets of the environmental factors on the casein micelle structure studied by cryo transmission electron microscopy and small-angle x-ray scattering. *Journal of Chemical Physics*, 126, 045101, 1-10

Mahaut, M. (2000). *Les produits industriels laitiers*. Ed. Tec et Doc Lavoisier, Paris, France.

Marinova, K. G., Basheva, E. S., Nenova, B., Temelska, M., Mirarefi, A. Y., Campbell, B., et al. (2009). Physico-chemical factors controlling the foamability and foam stability of milk proteins: sodium caseinate and whey protein concentrates. *Food Hydrocolloids*, 23, 1864e1876.

Mezdour, S., Cuvelier, G., Cash, M.J., Michon, C. Surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose at air–water interface. *Food Hydrocolloids* 21 (2007) 776–781

McClements, D. J. (2004). Proteins stabilized emulsions. *Current Opinion in Colloids and Interface Sciences*, 9, 305e313.

Miller, R., Fainerman, V.B., Krägel, J., Loglio, G., 1997. Surface rheology of adsorbed surfactants and proteins. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2, 578–583.

Murray Brent S. (2011) Rheological properties of protein films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16 (2011) 27–35

Murray, B.S., 2002. Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7, 426–431.

Nahringbauer, I. (1995). Dynamic surface tension of aqueous polymer solutions, I: Ethyl(hydroxyethyl) cellulose (BERMOCOLL cst-103). *Journal of Colloid and Interface Science*, 176, 318–328.

Nijdam, J. J., & Langrish, T. A. G. (2006). The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 919e925.

Onwulata, C. I., Konstance, R. P., & Holsinger, V. H. (1996). Flow properties of encapsulated milkfat powders as affected by flow agent. *Journal of Food Science*, 61(6), 1211e1215.

Patino, J. M. R., M. Rodriguez R. N., Carrera C. S. Dynamic Interfacial Rheology as a Tool for the Characterization of Whey Protein Isolates Gelation at the Oil-Water Interface. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 3640-3648

Pereira, L. G. C., Théodoly, O., Blanch, H. W., Radke, C. J.. Dilatational rheology of BSA conformers at the air/water interface. *Langmuir*, Vol. 19, No. 6, 2003.

Perez A.A., Carrera C., Patino J.M. R., Rubiolo A.C., Santiago L.G., *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 81 (2010) 51.

Perez A.A., Carrera C., Patino J.M. R., Rubiolo A.C., Santiago L.G. Surface adsorption behaviour of milk whey protein and pectin mixtures under conditions of air–water interface saturation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 85 (2011) 306–315

Piazza, L., Durr-Auster, N., Gigli, J., Windhab, E. J., Fischer, P. Interfacial rheology of soy proteins – High methoxyl pectin films. *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 2125–2131

Piazza, L., Gigli, J., & Bulbarello, A. (2008). Rheological interfacial properties of espresso coffee foaming fractions. *Journal of Food Engineering*, 84, 420–429.

Regnault S., Thiebaud M., Dumay E., Cheftel J.C. (2004). Pressuration of raw skim milk and of a dispersion of phosphocaseinate at 9°C or 20°C: effects on casein micelle size distribution. *International Dairy Journal*, 14, 55-68

Reynders, E. H. L., Lucassen, J., Garrett R. P., Giles, D., Hollway, F., *Adv. Chem.Ser.* 144 (1975) 272.

Roberts, S. A., Kellaway I. W., Taylor, K. M.G., Warburton, B., Peters, K. Combined surface pressure-interfacial shear rheology studies of the interaction of proteins with spread phospholipids monolayers at the air–water interface. *International Journal of Pharmaceutics* 300 (2005) 48–55

Rowland SJ (1969) The determination of nitrogen distribution of milk. *J Dairy Res*, 9, 42 - 46

Singh, H., Interactions of milk proteins during the manufacture of milk powders. *Lait* 87 (2007) 413–423.

Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering* (2nd ed.). USA: Freeman Press

Varesano, A.,Tonin, C. 2008. Improving Electrical Performances of Wool Textiles: Synthesis of Conducting Polypyrrole on the Fiber Surface. *TEXTILE RESEARCH JOURNAL*. 1110-1115

Warburton, B., 1996. Interfacial rheology. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1, 481–486.

Walstra, P.; Wouters J. T. M.; Geurts, T. J.; *Dairy Science and Technology*. 2nd ed., Taylor & Francis Group, USA, 2006.

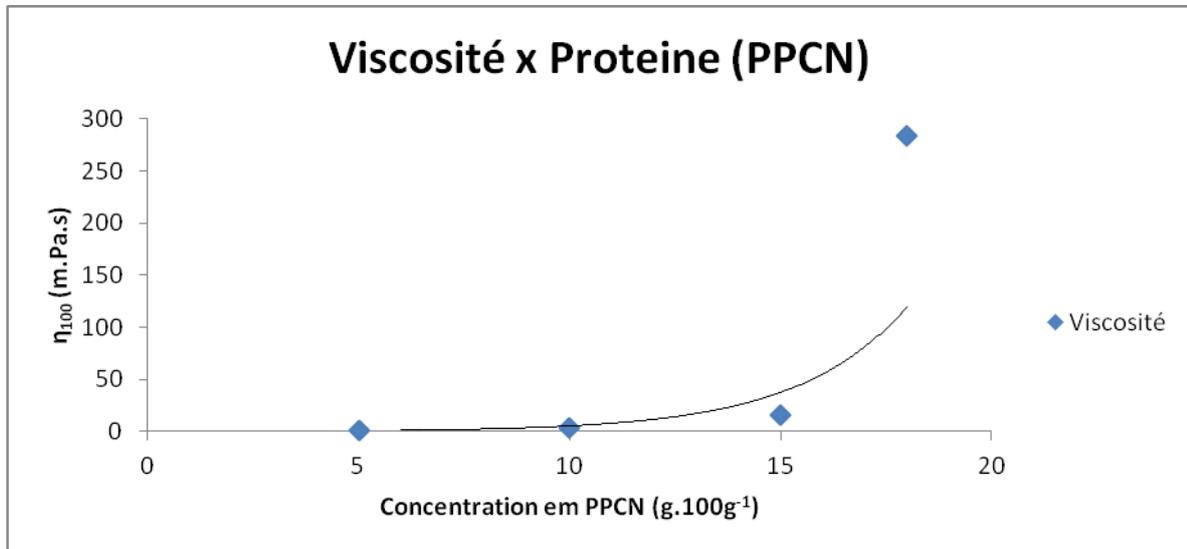
Wilde, P., Mackie, A., Husband F., Gunning, P., Morris V. *Adv. ColloidInterface Sci.* 108–109 (2004) 63.

Xu, S. Q., & Damodaran, S. (1993). Comparative adsorption of native and denaturated egg-white, human, and t(4)-phage lysozymes at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 159, 124–133.

Zhang, Z., & Goff, H. D. (2004). Protein distribution at air interfaces in dairy foam and ice cream as affected by casein dissociation and emulsifiers. *International Dairy Journal*, 14(7), 647e657.

## 7. Annexes

### Annexe A



**Figure A-1:** Concentration de PPCN en foction de sa viscosité.

## Annexe B : Composition des poudres proteiques et phospholipides utilisee

**Tableau B-1:** Composition biochimique des PL utilises. Données fournies par le fournisseur.

	g·100 g <sup>-1</sup> solution
Solides Totaux	100
MG végétale	25
Oléine	33
Phospholipides	41-42

**Tableau B-2:** Composition biochimique des PPCN utilises (moyenne de trois déterminations ± écart-type).

	g·100 g <sup>-1</sup> de poudre
Solides Totaux	93,1 ± 0,2
Caséines	79,2 ± 0,3
Protéines Solubles	4,8 ± 0,5
Azote non Protéique	0,4 ± 0,2
Cendres	7,0 ± 0,1
Gras	1,0 ± 0,3

**Tableau B-3:** Composition biochimique des PS utilises (moyenne de trois déterminations ± écart-type).

	g·100 g <sup>-1</sup> de poudre
Solides Totaux	94,4 ± 0,1
Caséines	9,9 ± 0,3
Protéines Solubles	79,6 ± 0,2
Azote non Protéique	1,3 ± 0,2
Cendres	1,2 ± 0,1
Gras	< 0,05

## Annexe C : ( $\eta_{100}$ ) des toutes solutions protéiques

Tableau C-1 : Viscosité à vitesse de cisaillement de  $100\text{s}^{-1}$  ( $\eta_{100}$ ) des toutes solutions protéiques

	$\eta_{100} \pm \text{écart\_type}$
PPCN 5%	$1,31 \pm 0,2$
PPCN 5% 0,5PL	$1,31 \pm 0,2$
PPCN 5% 1PL	$1,32 \pm 0,1$
PPCN 10%	$3,3 \pm 0,1$
PPCN 10% 0,5PL	$3,2 \pm 0,2$
PPCN 10% 1PL	$3,88 \pm 0,1$
PPCN 15%	$16,4 \pm 0,1$
PPCN 15% 0,5PL	$18,48 \pm 0,1$
PPCN 15% 1PL	$23,83 \pm 0,2$
PS 5%	$1,09 \pm 0,1$
PS 5% 0,5PL	$1,14 \pm 0,1$
PS 5% 1PL	$1,14 \pm 0,2$
PS 10%	$2,04 \pm 0,2$
PS 10% 0,5PL	$2,08 \pm 0,2$
PS 10% 1PL	$2,08 \pm 0,2$
PS 15%	$4,22 \pm 0,1$
PS 15% 0,5PL	$4,22 \pm 0,2$
PS 15% 1PL	$4,33 \pm 0,1$
PPCN/PS (50-50) 5%	$1,18 \pm 0,1$
PPCN/PS (50-50) 5% 0,5PL	$1,2 \pm 0,2$
PPCN/PS (50-50) 5% 1PL	$1,27 \pm 0,1$
PPCN/PS (50-50) 10%	$2,03 \pm 0,1$
PPCN/PS (50-50) 10% 0,5PL	$2,08 \pm 0,2$
PPCN/PS (50-50) 10% 1PL	$2,26 \pm 0,2$
PPCN/PS (50-50) 15%	$4,15 \pm 0,2$
PPCN/PS (50-50) 15% 0,5PL	$4,21 \pm 0,1$
PPCN/PS (50-50) 15% 1PL	$4,59 \pm 0,1$
PPCN/PS (80-20) 5%	$1,19 \pm 0,2$
PPCN/PS (80-20) 5% 0,5PL	$1,28 \pm 0,1$
PPCN/PS (80-20) 5% 1PL	$1,36 \pm 0,2$
PPCN/PS (80-20) 10%	$2,38 \pm 0,1$
PPCN/PS (80-20) 10% 0,5PL	$2,46 \pm 0,1$
PPCN/PS (80-20) 10% 1PL	$2,83 \pm 0,2$
PPCN/PS (80-20) 15%	$6,19 \pm 0,1$
PPCN/PS (80-20) 15% 0,5PL	$6,45 \pm 0,2$
PPCN/PS (80-20) 15% 1PL	$7,37 \pm 0,1$

## Annexe D :

Tableau D-1 : Les pentes des courbes des tension de surface en fonction du temps de toutes les solutions à concentration de 15% (p/p) de protéines. Les mêmes lettres dans une même colonne correspondent à moyennes égales.

Solutions	Pente	Pente	Pente
PPCN 1PL	0,0090 a	PPCN 0,5PL	0,0045 a
PS 1PL	0,0077 a	PS 0,5PL	0,0102 b
PPCN/PS 50-50 1PL	0,0137 b	PPCN/PS 50-50 0,5PL	0,0103 b
PPCN/PS 80-20 1PL	0,0140 b	PPCN/PS 80-20 0,5PL	0,0063 a
		PPCN	0,0003 a
		PS	0,0086 b
		PPCN/PS 50-50	0,0056 c
		PPCN/PS 80-20	0,0032 c

### Résumé :

Les protéines du lait sont largement utilisées dans les industries alimentaires. Elles peuvent être classées par rapport à leur structure : les protéines flexibles, pour les caséines et les protéines globulaires, pour les protéines solubles. La surface de la poudre reflète l'interface air/eau des gouttelettes de séchage et nous savons relativement peu de chose sur les interactions entre protéines qui peuvent se produire lors de la fabrication de poudre. L'objectif de ce travail est d'appréhender les mécanismes de formation d'interfaces air/eau, entre ces deux différentes protéines, en fonction de la présence et l'absence de phospholipides, et de se pencher sur la liaison existant entre ces propriétés et les processus utilisés lors de l'atomisation. L'utilisation simultanée, de la tension de surface, de la rhéologie de cisaillement interfaciale, et la rhéologie de dilatation interfaciale a permis de caractériser les propriétés interfaciales de différents mélanges à haute concentration de protéines et de phospholipides à l'interface air/eau. Les solutions de caséines et protéines solubles montrent des comportements différents à l'interface air/eau. Il existe une interaction existant entre les molécules de caséines et phospholipides au cours de leurs adsorptions à l'interface air/eau. En plus l'autre résultat intéressant de ce travail, montre que l'ajout des phospholipides en solutions de haute concentration de caséines, avant le processus d'atomisation, n'est pas suffisant pour diminuer les tailles des gouttes formées lors d'atomisation.

***Mots-clés :** Protéines laitiers, solutions concentré, interface, rhéologie, tension interfaciale.*

### Abstract :

Milk proteins are widely used in food industry. They can be classified in relation to their structure: caseins are flexible proteins, while the soluble proteins are globular. The surface of the powder reflects the air / water interface of droplet drying and we know relatively little about protein interactions that may occur during the manufacture of powder. The objective of this work is to understand the mechanisms of formation of air / water interfaces, between these two different proteins, on the presence and absence of phospholipids, and to examine the link between these properties and the spray-drying processes used. The simultaneous use of surface tension, shear interfacial rheology, and interfacial expansion rheology has allowed us to characterize the interfacial properties of different solutions of high protein concentration. Caseins and soluble proteins solutions show different behaviors at the air / water interface. There is an interaction between the molecules of phospholipids and caseins during their adsorption at air / water interface. In addition, another interesting result of this work shows that the addition of phospholipids in highly concentrated solutions of casein before atomization process is not sufficient to reduce the droplets size formed during atomization.

***Keywords:** Milk proteins; concentrated solutions; interface; rheology, surface tension.*