HAL
open science

Vers une meilleure compréhension de la cinétique de cristallisation de l'alpha-lactose monohydrate en présence de différents additifs par modélisation et analyse factorielle

Gwénolé Gernigon, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Cécile Le Floch-Fouéré, Pierre Schuck, Romain Jeantet

To cite this version:

Gwénolé Gernigon, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Cécile Le Floch-Fouéré, Pierre Schuck, et al.. Vers une meilleure compréhension de la cinétique de cristallisation de l'alpha-lactose monohydrate en présence de différents additifs par modélisation et analyse factorielle. CRISTAL 7 -7ème édition du colloque Cristallisation et précipitation industrielles, May 2013, Albi, France. Art. 14-9 p. hal-01769826

HAL Id: hal-01769826

https://hal.science/hal-01769826v1

Submitted on 6 Sep 2018

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.

Vers une meilleure compréhension de la cinétique de cristallisation de l' α -lactose monohydrate en présence de différents additifs par modélisation et analyse factorielle.

GERNIGON Gwénolé[a,b], BAILLON Fabien[c], ESPITALIER Fabienne[c], LE FLOCH-FOUERE Cécile[a,b], SCHUCK Pierre[a,b] et JEANTET Romain[a,b*]

[a]INRA, UMR1253
65, rue de Saint-Brieuc-35042 RENNES CEDEX

[b]Agrocampus Ouest, UMR1253
65, rue de Saint-Brieuc-35042 RENNES CEDEX

[c]Université de Toulouse, Mines Albi, UMR CNRS 5302
Campus Jarlard-81013 ALBI CEDEX 09

Résumé

La cristallisation du lactose est une opération unitaire capitale dans le prétraitement avant séchage de lactosérums et perméats concentrés par évaporation sous vide. En dépit de nombreuses études expérimentales, la compréhension des facteurs décisifs et la maîtrise de cette opération restent un défi pour les communautés scientifique et industrielle. Pour étudier les effets de différents composants du lactosérum sur la cristallisation du lactose, un modèle basé sur le bilan de population qui prend en compte la mutarotation a été utilisé. Les sorties du modèle étaient les constantes de nucléation (B_0, k_{n0}) et les constantes de croissance (k_{g0}, g_0). La cristallisation discontinue d'une solution de lactose (70 g.100 g^{-1} water) a été étudiée avec ou sans addition de différents acides organiques, minéraux, galactose et protéines. La cinétique de désaturation et les distributions de taille de cristaux ont été suivies par réfractométrie et granulométrie laser. L'analyse factorielle des résultats a permis de montrer que la présence de sels d'acides organiques (lactate, citrate) entraîne une cristallisation plus rapide et de confirmer que les protéines du lactosérum ralentissent l'étape de croissance cristalline. Les résultats de cette étude contribuent à une meilleure compréhension de la cristallisation du lactose.

Mots-clés : lactose, cristallisation, modélisation, ACP

1. Introduction/objectifs

La production de fromage génère concomitamment d'importantes quantités de lactosérum, le liquide se séparant du caillé au cours de l'égouttage. Le lactosérum, qui représente de 80 à 90% du lait mis en œuvre contient l'ensemble des éléments solubles du lait, et notamment le lactose. Pour des raisons de coût de transport, le lactosérum, souvent valorisé comme ingrédient ou source d'ingrédients, est généralement séché par pulvérisation/atomisation. Au cours du séchage, la présence de lactose amorphe est indésirable en raison de son hygroscopicité, ce qui conduit à privilégier sa cristallisation avant séchage. La maîtrise de l'étape de cristallisation joue donc un rôle crucial dans l'obtention de poudres de lactosérum non hygroscopique. Cependant la présence d'autres composants du lactosérum, notamment minéraux, protéiques et acide organiques, influence la cinétique de cristallisation du lactose. Ces composants étant de plus présents en quantités variables selon les types de lactosérum, il est important de mieux connaître leur impact sur l'étape de cristallisation. Cela ne peut se faire que par le biais de la modélisation des phénomènes impliqués et l'expérimentation en solutions-modèle. Les modèles de cristallisation du lactose les plus récents sont ceux de Mimouni et al. (2009), combinant les différentes étapes de la cristallisation par des lois cinétiques, et de Wong et al. (2010), utilisant les réseaux neuronaux. Mimouni *et al.* (2009), en se basant sur les différentes équations proposées dans la littérature, ont conçu un modèle avec un

[*] Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : romain.jeantet@agrocampus-ouest.fr

nombre de degrés de liberté important, avec peu de mesures différentes. Il est de fait délicat d'accorder une confiance totale aux ordres de grandeur des constantes cinétiques déterminées, qui peuvent varier suivant la séquence d'ajustement (non simultané) utilisée lors de l'ajustement du modèle. Wong *et al.* (2010) ont fait le choix d'un modèle basé sur les réseaux neuronaux, qui peut être intéressant en termes d'applications industrielles mais est en revanche soumis à de fortes incertitudes : les réseaux neuronaux peuvent en effet être assimilés à une « boîte noire ». Par ailleurs, bien que la cristallisation du lactose en solutions-modèles en présence d'additifs divers ait été étudiée par plusieurs auteurs, tels que Smart (1988) et Guu & Zall (1991), l'analyse des résultats issus de ces nombreuses expériences ne s'est jamais effectuée par utilisation d'outils statistiques tels que l'analyse factorielle.
L'objet de la présente étude est de combiner l'application i) d'un modèle issu des lois classiques de cristallisation et adapté aux particularités du lactose (mutarotation), et ii) de l'analyse factorielle (analyse en composantes principales et classification hiérarchique), à un jeu de données issues d'expérimentations standardisées sur solutions-modèles en présence d'additifs, pour aboutir à une meilleure compréhension des effets de ces additifs sur les différentes étapes de la cristallisation du lactose.

2. Méthodes

2.1 Dispositif expérimental

Table 1: Composition des solutions sursaturées étudiées (Lactose=70 g.100g^{-1} eau)

Solution	pH	Additifs (concentration (g.100g^{-1} eau))	n réplicats
0	3,40	-	5
1	5,80	hydroxyde de sodium (1)	3
2	3,50	galactose (9)	4
3	5,74	galactose (9) + hydroxyde de sodium (0,01)	1
4	2,37	acide chlorhydrique (0,04)	2
5	2,10	acide lactique (5)	3
6	2,67	acide lactique (0,5)	2
7	4,10	acide lactique (1) + lactate de calcium (5)	3
8	6,41	acide lactique (1) + lactate de calcium (5) + hydroxyde de sodium (1)	2
9	5,24	lactate de calcium (1) + hydroxyde de sodium (0,1)	2
10	5,48	acide lactique (6) + hydroxyde de sodium (6)	3
11	5,01	acide lactique (1) + hydroxyde de sodium (0,6)	1
12	7,56	citrate de sodium (13)	6
13	7,19	citrate de sodium (1)	1
14	4,50	chlorure de calcium (3)	3
15	5,82	chlorure de calcium (3) + hydroxyde de sodium (0,01)	2
16	3,49	chlorure de potassium (2)	3
17	n.d.	ammoniac (1)	3
18	6,50	isolat de protéines du lactosérum (5)	1
19	6,50	isolat de protéines du lactosérum (5) + galactose (9)	1
20	n.d.	isolat de protéines du lactosérum galactosylé (5)	1
21	6,10	isolat de protéines du lactosérum lactosylé (5)	1

Le banc de cristallisation se composait d'un bécher d'1L (diamètre: 10 cm) plongé dans un bain-marie thermostaté à 30°C et agité par une hélice marine (diamètre: 4,5 cm) propulsée à 600±5 tours.min^{-1} par un moteur électrique type EUROSTAR digital (IKA-Werke, Staufen, Germany) d'une puissance de 16W. L'hélice était fixée verticalement à 1,5 cm du fond et centrée dans le bécher. Pour la préparation de la solution sursaturée, de l'α-lactose monohydrate de qualité laboratoire (VWR, Fontenay-sous-Bois, France) était utilisé. Pour la préparation de la solution dispersante pour la granulométrie, du lactose pharmaceutique (Asmar, Meulan, France) était utilisé. Le chlorure de calcium anhydre, le galactose et le lactate de calcium pentahydrate provenaient de Sigma Aldrich (Lyon, France), l'acide lactique 90%, le citrate trisodique tetrahydrate, l'acide chlorhydrique 32%, le chlorure de potassium, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniac de VWR (Fontenay-sous-Bois, France). L'isolat de protéines sériques utilisé était du Prolacta® (Lactalis, Retiers, France). L'isolat de protéines sériques était glycosylé (lactosylé ou galactosylé) en voie sèche pendant 48 h à 50°C selon la méthode de Morgan *et al.* (1999). Toutes les solutions étaient préparées avec de l'eau osmosée. La solution sursaturée de lactose était préparée dans le bécher de 1L par dissolution de 280g de lactose anhydre (calculé) dans 400g d'eau, ceci correspondant à

une sursaturation relative de 2.7 à 30°C. Le mélange était chauffé à 70°C sur une plaque en métal jusqu'à obtention d'une solution claire, puis refroidie dans un bain-marie à 30°C pendant 15 minutes sans agitation. Le composé étudié était ensuite ajouté à la concentration désirée avant le début de l'expérience. Le volume initial de solution était 600 mL. Le démarrage de l'agitation, correspondant au t_0 expérimental, intervenait immédiatement après ajout. Le tableau 1 présente la composition globale, le pH et le nombre de réplicas des solutions étudiées. La solution de lactose sans ajout a été choisie comme témoin.

2.2 Mesures

Le pH des solutions-modèles était déterminé à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire type Ecoscan pH 5 (Eutech Instruments, Nijkerk, Pays-Bas). Le pH-mètre était étalonné à 2 pH différents (4 et 7) à l'aide de solutions-tampon fournies par Panreac. Toutes les mesures réfractométriques étaient effectuées à l'aide d'un réfractomètre digital Pal-α (0-85 °Brix; Atago, Tokyo, Japon). La conversion de l'indice réfractométrique en concentration ($g.100g^{-1}$ eau) était effectuée à l'aide d'une gamme-étalon. La distribution de taille des cristaux d'α-lactose monohydrate résultant des essais de cristallisation était déterminée par granulométrie laser à l'aide d'un MasterSizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, UK) équipé d'un laser 5 mW He-Ne opérant à une longueur d'onde de 633 nm. Une solution légèrement sursaturée en lactose (29 $g.100\ g^{-1}$ eau) servait de milieu dispersant pour la granulométrie laser, de manière à éviter la dissolution des cristaux de lactose dans la cellule de mesure (Mimouni *et al.*, 2005). Cette solution était obtenue par dissolution de lactose pharmaceutique dans de l'eau osmosée et conservée à température ambiante avant utilisation. Chaque prélèvement effectué au cours de la cristallisation était dilué dans 100 mL de solution dispersante directement dans la cellule de mesure de l'appareil de manière à atteindre 8% d'obscuration. Les indices de réfraction utilisés pour le solvant et les particules étaient 1,37 et 1,53 respectivement. Différents diamètres de particules étaient ensuite calculés à partir de la distribution de taille : le diamètre moyen en volume (d4,3) et le diamètre moyen en surface d(3,2). Le modèle de calcul choisi était la théorie de Mie adapté pour une forme de particule irrégulière.

2.3 Modèle

2.3.1 Bilan de population

Pour un système fermé, le bilan de population nécessaire à décrire la distribution transitoire de taille de particules dans un cristallisoir à volume constant, isotherme et bien mélangé, sans agglomération ni brisure est donné par la relation (1) (Mersmann, 1995) :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n(L)\right) = J.\delta.(L - L_c) - \frac{d}{dL}.\left(G.n(L)\right) \tag{1}$$

Où n(L) est la densité de population des cristaux de lactose ($\#.m^{-1}.m^{-3}$), L la taille de particule (m), J la vitesse de nucléation ($\#.m^{-3}.s^{-1}$), G la vitesse de croissance cristalline ($m.s^{-1}$), L_c la taille du nucleus de lactose et δ la fonction Dirac.

Cette formule générale est ensuite utilisée en fonction des moments, de manière à avoir accès aux valeurs expérimentales par le biais des diamètres en volume et en surface qui sont des rapports entre les moments de différents ordres. L'expression du moment d'ordre j est donnée par l'équation (2):

$$\mu_j = \int_0^{\infty} n.L^j.dL \tag{2}$$

2.3.2 Bilans matière

La concentration en α-lactose, dont dépend la sursaturation, varie en fonction de deux phénomènes liés, le transfert entre phases lié à la cristallisation d'une part, et la mutarotation d'autre part. Ainsi, l'évolution de la concentration de la solution en α-lactose s'exprime selon l'équation (3) :

$$\frac{dC_\alpha}{dt} = \frac{1}{m_{eau}}\left[C_\alpha\left(1 - \frac{1}{R_L}\right) - \frac{1}{R_L}\right]\phi_v\rho_{lactose}V\frac{d\mu_3}{dt} - k_1.C_\alpha + k_2.C_\beta \tag{3}$$

Où R_L est le rapport des masses molaires du lactose anhydre et du lactose hydraté, C_α et C_β les concentrations en α-lactose et β-lactose ($g.100g^{-1}$ eau), m_{eau} la masse d'eau (g), ϕ_v le facteur de forme volumique (-), $\rho_{lactose}$ la masse volumique du lactose ($g.m^{-3}$), V le volume de solution (m^3), $C_{\alpha eq}$ la

concentration d'α-lactose à l'équilibre (g.100g^{-1} eau), et k_1 et k_2 les constantes cinétiques de mutarotation (s^{-1}).
De la même manière l'évolution de la concentration en β-lactose s'exprime selon l'équation (4):

$$\frac{dC_\beta}{dt} = k_1.C_\alpha - k_2.C_\beta + \frac{C_\beta\left(1-\frac{1}{R_L}\right)}{m_{eau}}\phi_v\rho_{lactose}V\frac{d\mu_3}{dt} \quad (4)$$

Enfin, l'équation (5) permet l'accès aux valeurs expérimentales de concentration totale en lactose :

$$C = C_\alpha + C_\beta \quad (5)$$

2.3.3 Expression des constantes cinétiques
Des lois cinétiques classiques ont été utilisées pour exprimer les cinétiques de nucléation (équations 6 et 7) et de croissance cristalline (équation 8) :

$$J = k_{n0}.\exp\frac{-B_0}{\left(\ln\left(\frac{C_\alpha}{C_{\alpha,eq}}\right)\right)^2} \quad (6)$$

$$B_0 = \frac{\phi_v.V_m{}^2.\gamma^3}{(k.T)^3} \quad (7)$$

Où V_m est le volume moléculaire du lactose (m^3), γ la tension superficielle entre cristal et solution (J.m^{-2}), k la constante de Boltzmann (1.38.10^{-23} J.K^{-1}), T la température (K), B_0 la constante de nucléation (-) et k_{n0} la constante cinétique de nucléation (nuclei.m^{-3}.s^{-1}). Les deux derniers paramètres sont identifiés lors de l'ajustement du modèle.

$$G = k_{g0}.(C_\alpha - C_{\alpha,eq})^{g_0} \quad (8)$$

Où k_{g0} est la constante de croissance (m.s^{-1}) et g_0 l'ordre de la cinétique de croissance (-). Les deux derniers paramètres sont identifiés.
Dans le cas de la nucléation, nous avons considéré la nucléation primaire hétérogène comme prépondérante, car, bien qu'industriellement, la nucléation secondaire soit fréquemment rencontrée, dans le cas de notre étude en solutions-modèle dans laquelle les conditions de température et d'agitation évitaient la formation de vortex, cette modélisation nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants.

2.3.4 Ajustement du modèle aux données expérimentales
Les quatres paramètres k_{n0}, B_0, k_{g0} and g_0 ont été estimés à partir des données expérimentales (concentration et diamètre moyen en volume) par la minimisation d'une fonction scalaire. Les fonctions fminsearch et ode45 de MATLAB® (2011a, *The MathWorks, Natick, USA*) ont été utilisés pour trouver le minimum d'une fonction scalaire dépendant des variables k_{n0}, B_0, k_{g0} and g_0, et pour résoudre le système d'équations différentielles issu de l'équation (1) exprimée en fonction des moments d'ordre 0 à 4.

2.4 Analyses statistiques
L'analyse des résultats issus de l'ajustement du modèle aux données expérimentales se fonde sur les données centrées sur la moyenne et réduites sur l'écart-type, classées de façon ascendante hiérarchique par une analyse en composantes principales (ACP). L'ACP est une analyse statistique multivariée qui vise à établir des corrélations entre variables et à créer des nouvelles variables (composantes principales), qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine et qui permettent d'identifier des caractéristiques associées à la variabilité du jeu de données. Les individus actifs étaient ici les solutions-modèles à l'exception du témoin, et les variables actives sont les différentes constantes cinétiques ainsi que le rapport maximal beta/alpha.. Le témoin, placé en individu illustratif, ne participait donc pas à la construction du plan factoriel. Les variables actives de l'ACP étaient les paramètres du modèle de cristallisation développé dans le cadre de l'étude. De plus, une Classification Ascendante Hiérarchique sur Composantes Principales a été réalisée de manière à mettre en évidence des similarités entre groupes d'individus. Enfin, toutes les différences ont été testées par ANOVA à un seuil de 0,05. L'ensemble de ces analyses statistiques a été réalisé à l'aide du logiciel R, version 2.11.1 (R development core team,

2010) et du package Rcmdr, version 1.6-0 (Fox, 2005). Pour l'Analyse en Composantes Principales (ACP), le package FactoMineR, version 1.14 (Husson *et al.,* 2010) a été utilisé.

3. Résultats de la recherche

3.1 Résultat des ajustements

Le table 2 présente les paramètres déterminés pour l'ensemble des solutions testées.

Table 2: Valeurs brutes des paramètres ajustés (k_{n0}(nuclei.m^{-3}.s^{-1}), B_0(-), k_{g0} (m.s^{-1}) et g_0(-)), de la tension interfaciale cristal/solution γ (J.m^{-2}), du ratio β/α ratio et des paramètres cinétiques (J_i (nuclei.m-3.s^{-1}) et G_i (m.s^{-1})) des différentes solutions-modèles étudiées.

Solution	k_{n0} (x 10^{-8})	B_0	k_{g0} (m.s^{-1}) (x 10^7)	g_0	γ (J.m^{-2}) (x 10^3)	β/α	J_i (#/m^3.s^{-1}) (x 10^{-7})	G_i (m.s^{-1}) (x 10^8)
0	7,86	4,90	2,06	1,48	5,22	2,02	1,95	1,71
1	1,65	2,84	1,59	1,29	4,35	2,13	2,02	1,86
2	4,31	3,72	2,89	1,64	4,76	2,02	2,59	1,82
3	5,27	3,99	2,17	1,43	4,88	2,11	2,63	1,99
4	3,54	4,66	1,42	1,30	5,13	2,01	1,10	1,62
5	1,06	5,84	1,18	1,01	5,53	2,27	1,39	2,21
6	2,91	3,70	2,09	1,36	4,75	2,13	1,83	2,15
7	7,29	2,92	2,10	1,17	4,40	2,56	8,11	2,93
8	6,09	3,26	3,29	1,32	4,56	2,49	5,37	3,61
9	3,43	2,41	3,02	1,61	4,12	2,15	5,68	2,06
10	5,87	2,81	1,89	1,21	4,34	2,43	7,02	2,47
11	7,06	4,01	2,34	1,52	4,88	2,08	3,48	1,82
12	6,49	3,50	1,32	0,84	4,67	2,90	4,79	3,22
13	9,63	3,62	1,18	0,97	4,72	2,57	6,41	2,33
14	19,0	4,97	6,01	1,81	5,25	2,15	4,63	2,88
15	17,6	6,16	3,17	1,49	5,63	2,15	1,92	2,68
16	1,36	1,77	9,17	2,06	3,72	2,07	3,62	2,90
17	20,5	5,18	0,68	1,06	5,32	2,14	4,32	1,16
18	4,80	2,49	2,27	1,69	4,17	2,03	7,48	1,34
19	7,08	3,29	7,69	2,29	4,57	1,93	5,87	1,64
20	6,80	2,41	2,73	1,93	4,12	1,85	7,65	0,82
21	1,82	1,89	1,77	1,50	3,80	2,01	4,02	1,32

Ces résultats font l'objet d'une analyse en composantes principales détaillée ci-après.

3.1 Considérations générales sur le plan factoriel

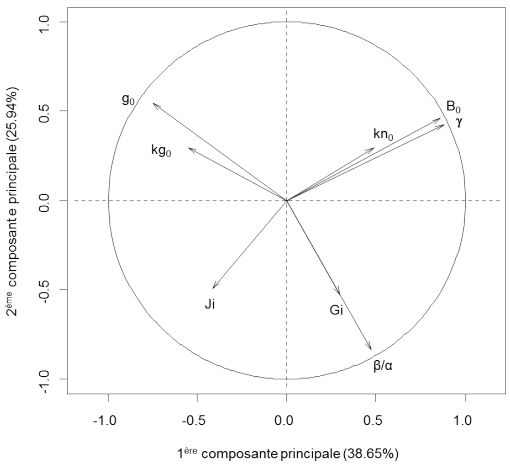

Figure 1: Plan factoriel et cercle des corrélations entre variables

Le plan factoriel obtenu (figures 1 et 2) permet de résumer environ 65% de la variabilité totale, ce qui est satisfaisant au regard du nombre d'individus actifs (22) et de variables actives (8). Concrètement cela signifie que seule 35% de l'information initiale est perdue en projetant un espace à 22 dimensions dans le cas du nuage des variables et à 8 dimensions dans le cas du nuage des individus sur les 2 dimensions du premier plan factoriel. Les variables se trouvent dans une hypersphère de rayon 1 dont la projection en 2 dimensions donne un cercle. Les variables dont le vecteur est le plus proche de l'extrémité du cercle sont celles qui sont le mieux représentées par la projection. La corrélation d'une variable avec un facteur est donnée par l'angle formé par leurs vecteurs correspondants. Plus cet angle est réduit, plus la variable est corrélée, positivement (vecteur de même direction) ou négativement (directions diamétralement opposées). A l'inverse, des vecteurs formant un angle droit révèlent une absence de corrélation.
La figure 1 montre que le premier axe factoriel (ou premier facteur), qui correspond à la plus grande dimension de variabilité, est corrélé fortement à B_0 (88%) et γ (89%). Il s'agit donc d'un axe représentant principalement les individus en fonction de leur comportement à la nucléation (équation 6). Cependant la variable g_0, correspondant à l'ordre de la réaction de croissance (équation 7), est corrélée également à cet axe (-71%), ce qui traduit bien la complexité du phénomène général qui implique ces deux étapes, physiquement concomitantes et interdépendantes.
Le deuxième axe factoriel est corrélé à -88% au rapport maximal β/α, ce que l'on peut interpréter comme correspondant au déséquilibre de mutarotation induit par la consommation du lactose alpha lié à la cristallisation, donc à la limitation de la réaction de mutarotation. Dans une moindre mesure, il peut être considéré comme un axe de nucléation/croissance, étant donné qu'il est également corrélé aux vitesses initiales de nucléation et de croissance (J_i et G_i), et que la valeur du rapport β/α découle en partie de la croissance cristalline qui est fortement consommatrice de lactose α.

3.3 Analyse des classes

La classification ascendante hiérarchique sur composantes principales a permis de séparer les solutions-modèles en 3 classes (Figure 2).

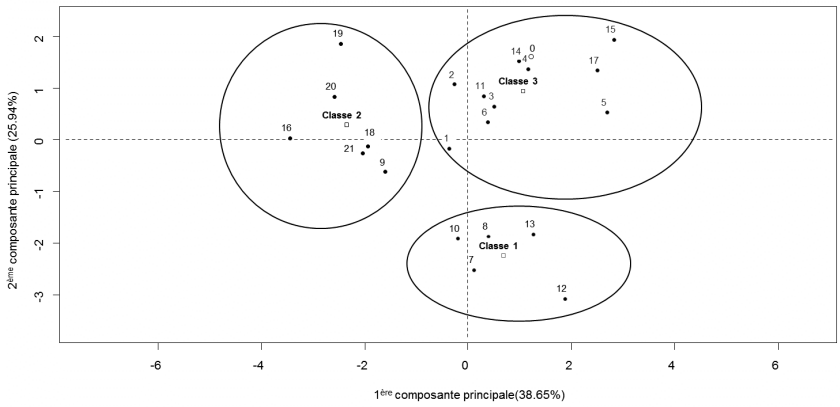

Figure 2: Plan factoriel des individus montrant la composition des 3 classes formées

3.3.1 Classe 1

On peut observer que la classe 1 se distingue des 2 autres classes d'individus par sa coordonnée très positive sur l'axe 2, et sa coordonnée nulle sur l'axe 1 (*Figure 2*). On peut clairement interpréter cette classe comme rapide à la fois en nucléation et en croissance, au vu de ses valeurs moyennes élevées de J_i centré réduit et G_i centré réduit, respectivement. Cette rapidité de nucléation et de croissance conduit classiquement à la formation de nombreux petits cristaux. L'analyse des résultats de la classe 1 montre que, bien qu'ayant un effet activateur sur les deux mécanismes, les citrates favorisent plus la croissance et les lactates la nucléation, ce qui entraîne des différences concernant le rapport maximal β/α.

3.3.2 Classe 2

La classe 2 se distingue par une coordonnée négative sur l'axe 1 et des coordonnées négatives ou nulles sur l'axe2 ; il s'agit par conséquent d'une classe de cinétique générale plutôt lente, notamment en ce qui concerne la croissance. Cependant, la nucléation est globalement favorisée. On peut également observer que cette classe regroupe l'ensemble des expériences impliquant des isolats de protéines sériques et qu'elle se caractérise par une moindre tension interfaciale cristal/solution. Au vu de ces résultats, nous pouvons émettre une première hypothèse, selon laquelle les protéines sériques gêneraient la croissance cristalline (valeurs de Gi faibles) en se plaçant à l'interface cristal/solution, jouant ainsi leur rôle tensio-actif. Pour formuler cette hypothèse, nous nous appuyons, d'une part sur les observations de Wang *et al.* (2001), qui ont montré que des protéines pouvaient s'insérer dans le réseau cristallin. Cette hypothèse complète ainsi celle de Mimouni (2005), qui avait postulé que les protéines sériques étaient susceptibles d'augmenter la nucléation du fait de leur forte hydrophilicité et de leur capacité à lier l'eau qui pourrait augmenter la sursaturation à leur voisinage, les protéines pouvant servir de point d'ancrage aux nuclei. Les deux hypothèses formulées n'étant nullement incompatibles (la croissance permise en présence des nombreux nuclei formés est inévitablement limitée et conduit par conséquent à des cristaux de petite taille), il est possible que les deux effets soient présents de manière concomitante.

3.3.3 Classe 3

La classe 3 regroupe le plus d'individus, et notamment le témoin (lactose sans aucun ajout). Elle contient en réalité l'ensemble des solutions n'ayant ni une cinétique globale rapide, ni une faible tension interfaciale entre cristal et solution.

4. Aspects nouveaux

Cette étude complète les travaux antérieurs sur le sujet, et permet d'étendre la portée de leurs conclusions :

- en décrivant l'influence du citrate-dont la présence en quantités importante est spécifique de certains lactosérums - et des protéines sériques,
- en permettant une analyse plus fine de la spécificité d'action des composés ajoutés sur les différentes étapes de la cristallisation (nucléation, croissance, mutarotation), qui sont décrites indépendamment les unes des autres par le jeu d'équation de notre modèle.
- en posant une hypothèse qui permettrait d'expliquer l'effet des protéines sériques sur la croissance cristalline.

5. Conclusions

Cette étude présente une nouvelle approche de modélisation de la cristallisation du lactose. En recourant à une voie de modélisation générique de la cristallisation et en l'appliquant au lactose (prise en compte des spécificités de ce disaccharide, notamment la mutarotation), elle complète les travaux antérieurs sur le sujet, et permet d'étendre la portée de leurs conclusions. Un nouveau modèle de la cristallisation du lactose a été développé, tenant compte des différents phénomènes intervenant dans cette opération unitaire (nucléation, croissance cristalline) par une méthode basée sur le bilan de population et utilisant les moments. Le couplage de ce modèle à une méthodologie d'analyse factorielle a permis de dégager 3 comportements distincts au sein d'un ensemble d'additifs minéraux, protéiques et acide organiques. Ainsi on a pu distinguer l'influence des sels d'acides organiques qui ont un effet accélérateur sur l'ensemble des étapes, de celle des protéines sériques qui inhibent la croissance cristalline, et des autres composés, dont le témoin, à la nucléation plus lente que les deux classes précédentes. L'accès à la valeur de tension superficielle a permis d'émettre une nouvelle hypothèse quant à l'interaction entre les protéines sériques et la croissance cristalline. L'application à d'autres solutions de ce couplage entre un dispositif expérimental standardisé, une méthodologie de modélisation et une méthodologie d'analyse de données, permettrait certainement d'en étendre la portée.

Références

Guu, M. Y. K. et R. R. Zall, 1991, Process Biochem. 26, 167.

Husson, F., J. Josse, S. Le, et J. Mazet, (2010). FactoMineR : Factor Analysis and Data Mining with R. R package version 1.14, http://CRAN.R-project.org/package=FactoMineR

Mersmann, A., 1995, Crystallization Technology Handbook. (1st ed.). Marcel Dekker, Inc., New York
Mimouni, A., P. Schuck et S. Bouhallab, 2005, Lait 85, 253.
Mimouni, A., P. Schuck et S. Bouhallab, 2009, Int. Dairy J. 19, 129.
Morgan, F., D. Mollé, G. Henry, A. Vénien, J. Léonil, G. Peltre, D. Levieux, J. L. Maubois et S. Bouhallab, 1999, *Int. J. Food Sci. Technol. 34,* 429.
R Development Core Team. (2010) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL: http://www.R-project.org/.
Smart, J. B., 1988, New Zeal. J. Dairy Sci. Technol. 23, 275.
Wong, S. Y., R. K. Bund, R. K. Connelly et R. W. Hartel, 2010, Cryst. Growth D. 10, 2620.

Wang, H. C., M. Kurimoto, B. Kahr et J. Chmielewski, 2001, Bioorgan. & medic. chem. 9,2279.

Remerciements
Cette étude est le fruit d'un projet impliquant Lactalis Ingredients, GEA Process Engineering, et Herbignac Cheese Ingredient. Les auteurs leurs sont redevables pour les nombreuses discussions fructueuses ainsi que pour leur soutien financier. Les auteurs remercient également Florence Rousseau pour son aide précieuse durant les manipulations expérimentales.
Le présent article utilise les informations issues de l'article original des auteurs publié dans International Dairy Journal de Juin 2013 sous le titre 'Effects of the addition of various minerals, proteins and salts of organic acids on the principal steps of α-lactose monohydrate crystallization'. Int. Dairy J. 30 : 88-95

Towards a better understanding of α-lactose monohydrate crystallization kinetics in presence of various additives by modelling and factorial analysis

GERNIGON Gwénolé[a,b], BAILLON Fabien[c], ESPITALIER Fabienne[c], LE FLOCH-FOUERE Cécile[a,b], SCHUCK Pierre[a,b] et JEANTET Romain[a,b*]

[a]INRA, UMR1253
65, rue de Saint-Brieuc-35042 RENNES CEDEX

[b]Agrocampus Ouest, UMR1253
65, rue de Saint-Brieuc-35042 RENNES CEDEX

[c]Université de Toulouse, Mines Albi, UMR CNRS 5302
Campus Jarlard-81013 ALBI CEDEX 09

Abstract

Lactose crystallization is a critical step in the processing of whey and permeates, concentrated by evaporation, before spray drying. Despite, numerous experimental studies, understanding and mastering of this unit operation remain a challenge for both industrial and scientific communities.

In order to study the effects of whey constituents on lactose crystallization, a model based on population balance and taking into account mutarotation was implemented. Outputs were the nucleation constants (B_0, k_{n0}) and the growth rate constants (k_{g0}, g_0). Batch crystallization of a lactose solution (70 g.100 g^{-1} water) was studied with and without addition of various organic acids, salts, galactose and proteins. Kinetics and crystal size distributions were monitored using refractometry and laser light scattering. Factorial analysis of the results highlighted that the presence of organic acids (lactate, citrate) leads to faster crystallization and confirmed the fact that whey proteins are slowing down the crystal growth step. The results of this study make a contribution towards a better understanding of lactose crystallization.

Keywords : lactose, crystallization, modelling, PCA

[*] Author to whom correspondence should be addressed : romain.jeantet@agrocampus-ouest.fr