

Etude hygroscopique du lait en poudre

N. Abdenouri^{1*}, A. Idlimam² et M. Kouhila²

¹ LP2E2M, Equipe d'Instrumentation, Métrologie et Procédés (IMP)
Faculté des Sciences et Techniques Guéliz, Université Cadi Ayyad, B.P. 549, Marrakech, Maroc

² Laboratoire d'Energie Solaire et des Plantes Aromatiques et Médicinales
Ecole Normale Supérieure, B.P. 2400, Marrakech, Maroc

Résumé - Les isothermes de sorption du lait en poudre ont été obtenues en utilisant la méthode gravimétrique statique à 30, 40 et 50°C. Pour décrire ces isothermes, et parmi les modèles les plus connus dans ce domaine, ceux de GAB et de Peleg et Smith ont été jugés les plus appropriés pour décrire les courbes de sorption du lait en poudre. Les courbes obtenues ont une forme sigmoïdale du type II selon la classification BET.

Mots clés: Séchage - Lait en poudre - Sorption - Modèles de sorption - Valorisation des produits agricoles - Stockage des aliments.

1. INTRODUCTION

1.1 Le lait et le lait en poudre

La production laitière dans les pays du Maghreb n'est pas régulière au cours de toute l'année. Ainsi, l'instauration et le développement de méthodes de conservation du lait sont impératifs, notamment pour ces pays. En plus, le lait en poudre, qui représente la forme la plus usuelle de conservation du lait, est souvent utilisé pour la préparation de plusieurs dérivés laitiers et dans la préparation de plats gastronomiques.

En effet, au fil des siècles, l'homme a commencé à développer des techniques de transformation aboutissant à différents produits avec de nouvelles propriétés physico-chimiques (fromage, yaourt, poudre de lait,...etc.) permettant une meilleure conservation du produit contre l'altération. De nos jours, ces différentes méthodes de transformation artisanales ont été améliorées, suite au progrès scientifique qu'a connu le domaine de l'agroalimentaire et ont été intégrées dans des procédés industriels permettant de produire plus et mieux, répondant de cette manière à un marché qui devient plus exigeant.

Les principaux constituants du lait sont l'eau, la matière grasse, les protéines, le lactose (sucre du lait) et les minéraux (sels). Le lait contient également des traces d'autres substances, telles que des pigments, des enzymes, des vitamines, des phospholipides (substances avec propriétés lipoides), et des gaz.

L'altérabilité du lait est due surtout à la décomposition de ses constituants et à la production de certaines substances par la flore microbienne et/ou par l'action des enzymes du lait, ce qui contribue à la modification de ses propriétés organoleptiques et hygiéniques.

L'animal de traite le plus répandu au monde est la vache. On le trouve sur tous les continents, dans pratiquement tous les pays. La vache est souvent considérée comme étant la principale source du lait.

La composition du lait de vache est présentée dans le **Tableau 1** suivant [1, 2].

* n.abdenouri@ucam.ac.ma

Tableau 1: Composition du lait de vache

Constituant	Composition
Eau	83.8 %
Protéines	3.5 %
Caséine	2.8 %
Protéine lactosérique	0.7 %
Matière grasse	3.7 %
Glucides	4.8 %
Cendres	0.7 %

Le lait contient aussi les vitamines A, C, D, certaines vitamines B, et en moindres quantités d'autres vitamines [3].

A l'échelle industrielle, le lait en poudre est produit par deux méthodes: le séchage sur cylindres et le séchage par atomisation.

Dans le cas du séchage sur cylindres, le lait est réparti sur des tambours rotatifs chauffés à la vapeur. L'eau évaporée est éliminée par un courant d'air.

Dans la fabrication de poudre par atomisation, le lait subit une évaporation sous vide jusqu'à l'obtention d'environ 45 à 55 % d'extrait sec avant qu'il soit injecté dans une centrifugeuse qui tourne de 5000 à 25000 tr/min [4]. L'atomisation donne lieu à un nuage de fines gouttelettes dont la surface effective est d'environ 700 fois plus importante [4].

1.2 Etude de la sorption

La relation entre l'activité de l'eau (a_w) et la teneur en eau du produit à l'équilibre est souvent exprimée en courbe de sorption isotherme. La forme typique d'une isotherme reflète la manière dont l'eau est liée au produit [5]. Ainsi, l'isotherme de sorption est un outil extrêmement précieux pour caractériser la poudre de lait, pour déterminer les conditions optimales de stockage, pour le choix d'un emballage et pour déterminer la durée de péremption lors du stockage [6].

Cette courbe permet aussi de prévoir les transformations physico-chimiques qui peuvent avoir lieu dans le produit. Ces transformations sont à la base de la croissance microbienne, des réactions enzymatiques et non enzymatiques, du brunissement et de l'oxydation des lipides. L'ensemble de ces processus détermine le mécanisme de détérioration et qui est en liaison directe avec l'activité de l'eau dans les produits alimentaires [7].

La valeur de la teneur en eau de la poudre de lait est très importante pour déterminer sa qualité. Si le taux d'humidité critique de la poudre est dépassé, les réactions enzymatiques et hydrolytiques des graisses deviennent favorables. Dans tous ces mécanismes, la chaleur a pour effet d'accélérer ces réactions.

Pour mieux caractériser cette poudre, à côté des courbes de sorption, il serait intéressant de déterminer les propriétés thermodynamiques du lait en poudre en fonction de sa teneur en eau. Ce sont des données nécessaires à la conception de procédés de séchage, de transformation et de production du lait en poudre.

Les fonctions thermodynamiques calculées à partir des isothermes de sorption permettent de mieux approfondir l'interprétation des résultats expérimentaux. Les fonctions thermodynamiques concernées sont la chaleur de sorption et les variations de l'enthalpie et de l'entropie.

La relation entre l'enthalpie et l'entropie est utilisée pour évaluer les phénomènes physiques et chimiques qui accompagnent les réactions de sorption. La théorie stipule que pour un état d'équilibre donné, l'enthalpie libre est minimale. La complémentarité entre ces deux énergies résulte de la nature de l'interaction entre le soluté et le solvant et de la linéarité de la relation qui lie les énergies de l'enthalpie et l'entropie [6, 8]. La variation de l'enthalpie correspond aux variations d'énergie qui se produisent entre les molécules d'eau et celle de la matrice durant les opérations de sorption. Alors que l'entropie définit le degré d'ordre de l'eau adsorbée dans la matière et permet l'interprétation de quelques processus, tels que la dissolution, la cristallisation et l'expansion [9, 10].

Les objectifs visés par la présente étude sont les suivants:

- Déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption du lait en poudre dans la plage de température de 30 à 50 °C;
- Décrire la sorption expérimentalement obtenue par un des modèles mathématiques connus;
- Préparer les données expérimentales pour la détermination des propriétés thermodynamiques.

2. MATERIEL ET METHODE EXPERIMENTALE

2.1 Procédure expérimentale

Les échantillons du lait en poudre utilisés dans cette étude sont issus du processus de séchage par atomisation dans une centrale laitière à Marrakech (Maroc).

Les isothermes d'adsorption-désorption ont été déterminées par la technique gravimétrique statique. Cette méthode est basée sur l'utilisation de solutions saturées en sel qui permettent de maintenir une humidité relative constante. Les sels utilisés sont KOH, (MgCl₂, 6H₂O), K₂CO₃, NaNO₃, KCl et (BaCl₂, 2H₂O). Ces sels ont une portée d'activité de l'eau comprise entre 0.05 et 0.9, comme c'est indiqué dans le **Tableau 2** [11].

Tableau 2: Activité de l'eau au-dessus des sels saturés (Greenspan, 1977)

Sels	a_w		
	30°C	40°C	50°C
KOH	0.0738	0.0626	0.0572
MgCl ₂ , 6H ₂ O	0.3238	0.3159	0.3054
K ₂ CO ₃	0.4317	0.4230	0.4091
NaNO ₃	0.7275	0.7100	0.6904
KCl	0.8362	0.8232	0.8120
BaCl ₂ , 2H ₂ O	0.8980	0.8910	0.8823

Le dispositif expérimental se compose de six pots en verre de 1 litre chacun, munis d'un couvercle isotherme. Chaque pot de verre contient une solution saline maintenue à une température constante à l'aide d'un bain d'eau thermostaté.

Dans chaque cas, nous avons considéré des échantillons de 2 g (± 0.1 %) placés dans des bocaux de verre et chaque essai est répété plusieurs fois. La variation du poids est contrôlée par des pesées successives à des périodes variables qui peuvent atteindre plusieurs jours. L'équilibre est considéré atteint lorsque le poids de l'échantillon ne varie pas entre deux pesées successives.

La teneur en eau de l'échantillon est déterminée par comparaison à un échantillon placé dans une étuve pendant 24 h à la température de 105 °C (± 1 %), ce qui correspond à la poudre démunie de toute trace d'humidité (ce qui correspond à la matière sèche).

Sur la figure 1, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour déterminer les courbes de sorption du lait en poudre.

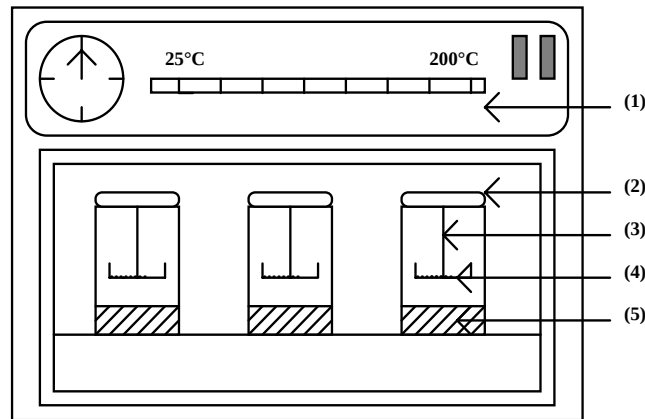


Fig. 1: Dispositif expérimental de mesure des isothermes de sorption

- (1) Bain thermo staté; (2) Pot en verre contenant le sel;
(3) Suspension; (4) Produit; (5) Solution saturée en sel

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans la gamme de température choisie (30 à 50°C) a été de neuf jours pour la désorption et de huit jours pour l'adsorption.

2.2 Modélisation des équations

Plusieurs équations ont été proposées dans la littérature [12-15] pour corrélérer, à l'équilibre, l'humidité relative et la teneur en eau. Ces relations nous permettent de prévenir et d'extrapoler la sorption isotherme à d'autres conditions expérimentales. Elles permettent aussi de calculer les propriétés thermodynamiques correspondantes au processus de sorption à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron [16].

Ces modèles peuvent être complètement théoriques (tels que les modèles de BET et GAB), semi-théoriques (comme ceux de Henderson-Thompson et de Pfof Chung) ou encore empiriques (Modèles d'Oswin, Peleg et de Smith).

Les résultats des essais expérimentaux effectués sur le lait en poudre ont été analysés par les six équations mathématiques qui correspondent aux six modèles les plus connus pour décrire les isothermes de sorption (**Tableau 3**).

Les paramètres de chaque équation ont été ajustés aux résultats expérimentaux en utilisant plusieurs modèles de lissage (linéaire, non linéaire, moindres carrés et par la méthode de régression linéaire).

L'ajustement est contrôlé par l'écart moyen (MRE), l'erreur quadratique moyenne (MSE) et le coefficient de détermination (r^2). Ces paramètres ont été calculés en utilisant les équations 1, 2 et 3 [17-20].

Tableau 3: Modèles utilisés pour ajuster les courbes de sorption du lait en poudre

Modèles	Equations	Réf
GAB	$M = \frac{A.B.C.a_w}{[1-B.a_w].[1-B.a_w+B.C.a_w]}$ $B = B_0 \exp\left(\frac{h_1}{R.T}\right) \quad C = C_0 \exp\left(\frac{h_2}{R.T}\right)$	[21]
Peleg	$M = A.a_w^C + B.a_w^D$	[22]
Halsey Modifié	$a_w = \exp\left[\frac{-\exp(A+B\theta)}{M^C}\right]$	[23]
Enderby	$M = \left[\frac{A}{1-B.a_w} + \frac{C}{1-D.a_w}\right] a_w$	[24]
Smith	$M = a + b.\ln(1-a_w)$	[25]
BET Modifié ($0 \leq a_w \leq 0.5$)	$M = \frac{(A+B\theta) C a_w}{(1-a_w).(1-a_w+D.a_w)}$	[26]

Les paramètres B et C dans l'équation GAB peuvent être corrélés avec la température selon l'équation Arrhenius [17, 19].

$$MRE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{M_{ei} - M_{pi}}{M_{ei}} \right| \quad (1)$$

$$MSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (M_{ei} - M_{pi})^2}{d_f}} \quad (2)$$

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (M_{pi} - \bar{M}_{ei})^2}{\sum_{i=1}^N (M_{ei} - \bar{M}_{ei})^2} \quad (3)$$

La valeur de la teneur en eau moyenne dans le produit ($\bar{M}_{ei}$) est calculée par l'équation suivante:

$$\bar{M}_{ei} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N M_{ei} \quad (4)$$

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Résultats expérimentaux

Sur le **Tableau 4**, nous reportons les résultats de l'ajustement des modèles de sorptions aux résultats expérimentaux obtenus. En faisant varier la température, nous

avons constaté que la teneur en eau diminue, tandis que la température augmente à une activité en eau constante. Ce comportement est typique des produits dont la composition est similaire à celle du lait en poudre [27, 28].

Un effet d'hystérésis a été mis en évidence sur la figure 2. Ainsi pour une humidité relative, la teneur en eau à l'équilibre de désorption est supérieure à celle de l'adsorption. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène. Al Hodali [29] explique l'hystérésis par la structure de la matrice rigide où les pores sont connectés par des capillaires. Au cours de l'adsorption, les capillaires commencent à se remplir en raison de la valeur élevée de l'activité en eau, tandis que les pores sont encore vides.

Au fur et à mesure de l'accroissement de la désorption, les pores sont d'abord remplis de liquide.

Ce liquide peut s'échapper que lorsque la pression de la vapeur d'eau dans l'air ambiant devient inférieure à la pression de vapeur du liquide à l'intérieur du capillaire. L'étendue des dimensions des capillaires et des pores est à l'origine de la différence entre l'adsorption et la désorption.

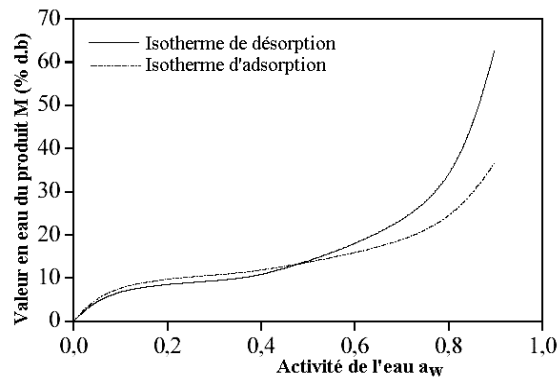


Fig. 2: Désorption et adsorption isothermes du lait en poudre à 30°C

3.2 Modélisation du processus de sorption

Les résultats de l'ajustement des points expérimentaux de la sorption sont reportés sur les **Tableaux 4**. Les modèles examinés ont été comparés entre eux à travers le coefficient de corrélation (r^2), l'erreur relative moyenne (MRE) et l'erreur quadratique moyenne (MSE). Les isothermes ont une forme sigmoïdale de type II selon la classification BET. Cette forme est commune à de nombreux produits hygroscopiques.

Tableau 4: Paramètres des modèles d'ajustement des courbes de sorption du lait en poudre

	GAB	Peleg	Halsey modifié	Enderby	Smith	BET Modifié
A	5.1319	120.3898	1.4573	1927.1163	-31.7277	-16.0627
B		13.4227	0.0386	-256.9912	-40.5785	0.4387
C		8.3585	1.1765	3.8359		$1.2442 \cdot 10^{11}$
D		0.2256		1.0489		
B_0	2.8342					
C_0	$1.4581 \cdot 10^{36}$					

h_1	-2.6262					
h_2	-155.0836					
r^2	0.9996	0.9984	0.9950	0.9999	0.9893	1
MRE %	3.3504	5.3100	12.7921	0.2481	3.1561	1.4945
SEE	0.7652	1.9280	2.7863	0.0664	4.1684	0

Les résultats mettent en évidence la dépendance de la température et le processus de sorption. Ainsi, une augmentation de la température a pour effet de diminuer la capacité de sorption. Sous l'effet de la température, les molécules d'eau sont activées sous l'effet de l'agitation thermique, ce qui a pour effet d'affaiblir leur liaison d'adsorption et par conséquent, réduire la teneur en eau du produit.

Les modèles d'Enderby et de Peleg admettent la plus grande valeur de r^2 , et les plus faibles valeurs de MRE et SEM aussi bien pour l'adsorption que pour la désorption par. Ces modèles semblent mieux estimer les équilibres entre la poudre de lait et le milieu humide.

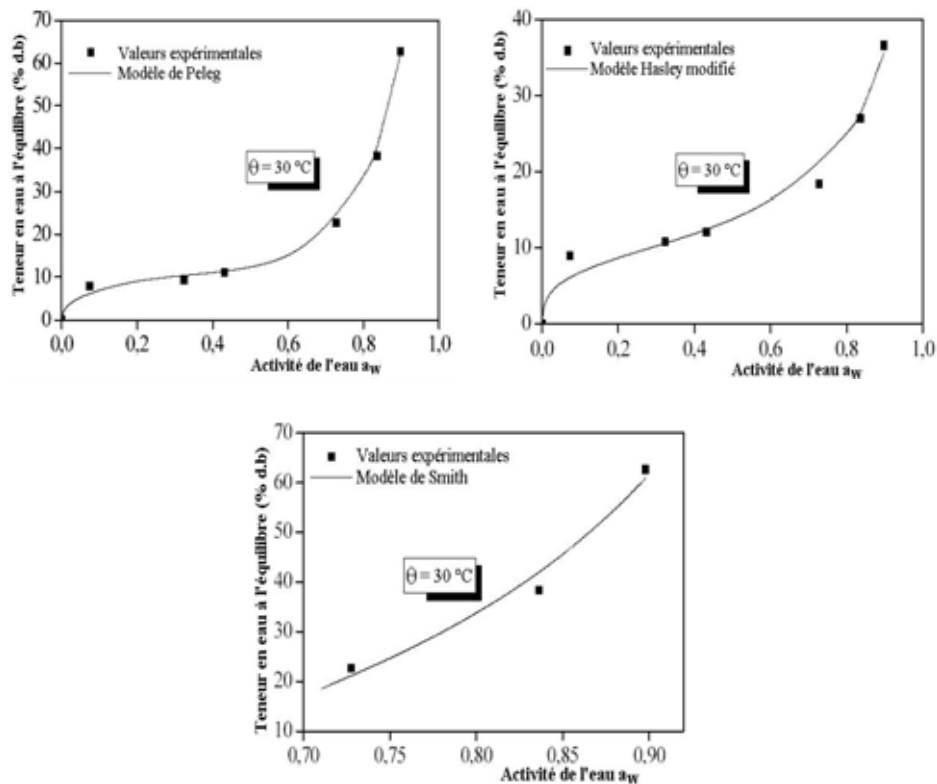


Fig. 3: Courbes de désorption isotherme de la poudre de lait ajustée par des modèles empiriques

Pour des activités en eau inférieures à 0,5, le modèle BET donne lieu à la valeur la plus haute de r^2 ($r^2 = 1$), et aux plus faibles valeurs de MRE et de SEM pour

l'adsorption et pour la désorption. Les résultats expérimentaux obtenus et les courbes déduites des différentes équations sont représentés sur les figures 3 et 4. Dans cet article, nous nous limitons à présenter que les résultats obtenus à 30°C.

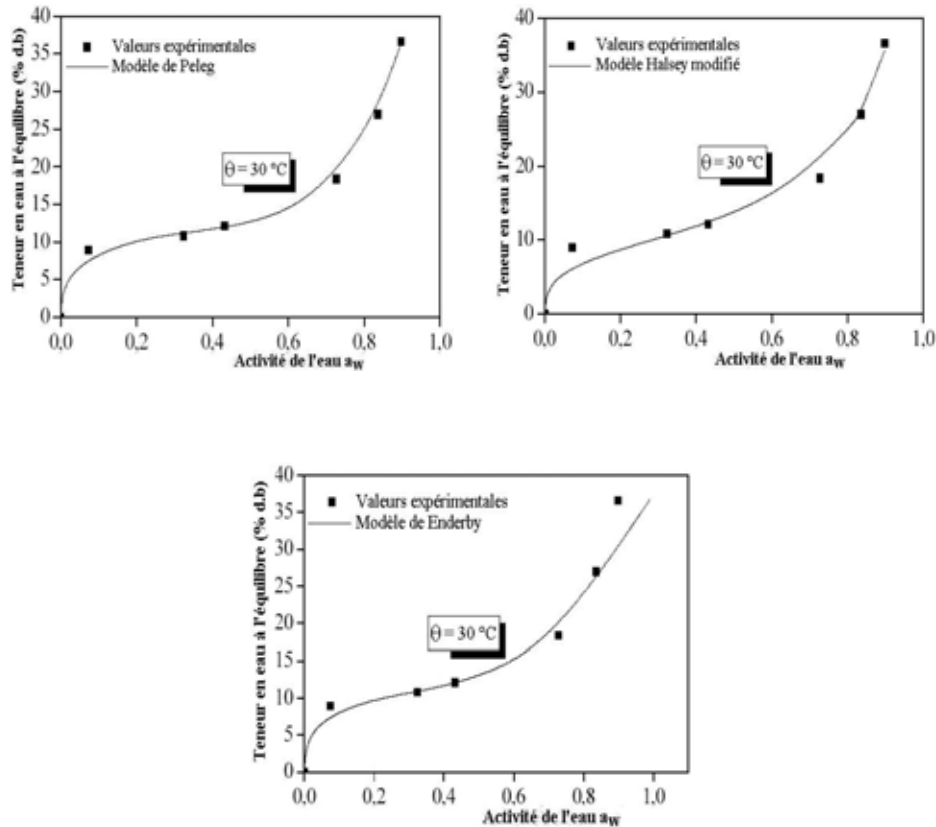


Fig. 4: Courbes d'adsorption isotherme de la poudre de lait ajustée par des modèles empiriques

4. CONCLUSION

Les isothermes de sorption du lait en poudre ont été déterminées expérimentalement par la méthode des sels saturés qui décrivent une plage d'humidité relative [0.05-0.9]. Les résultats expérimentaux montrent que les isothermes de sorption du lait en poudre admettent une forme sigmoïde de type II caractérisant les milieux hygroscopiques. Les résultats obtenus ont été, par la suite, ajustés par six modèles parmi les plus connus dans la description des phénomènes de sorption.

Pour des températures variant de 30 à 50°C, les meilleurs ajustements ont été obtenus avec les équations Enderby, Peleg, que ce soit pour l'adsorption ou la désorption dans la gamme de température 30°C à 50°C. La variation de température nous permettra par la suite de déduire la chaleur isostérique qui correspond à chaleur de

sorption et la variation de l'entropie et vérifier par la suite la théorie de compensation enthalpie-entropie.

NOMENCLATURE

A, B, C et D : Coefficients du modèle	θ : Température, °C
a_w : Activité de l'eau	M : Valeur en eau à l'équilibre
N : Nombre de points	M_{ei} : Valeur en eau expérimentale
R : Coefficient des gaz parfaits	M_{pi} : Teneur en eau précitée
r^2 : Coefficient de corrélation	MRE : Erreur relative moyenne, (%)
T : Température absolue, K	MSE : Erreur quadratique moyenne, (%)
T_β : Température iso-cinétique	

REFERENCES

- [1] G. Debrey, '*Lait Nutrition et Santé*', Technologie & Documentation, Edition Lavoisier, 2006.
- [2] C. Alais et G. Linden, '*Biochimie Alimentaire*', Edition Masson 1991.
- [3] K.M. Shahani, W.J. Harper, R.G. Jensen, R.M. Parry and C.A. Zittle, '*Enzymes in Bovine Milk: A Review*', Journal of Dairy Science, Vol. 56, N°5, pp. 531 - 543, 1973.
- [4] J.J. Bimbenet, A. Buquenoy et G. Trystram, '*Génie des Procédés Alimentaires- des Bases aux Applications*', Edition Dunod, 2002.
- [5] W. Wolf, W.E.L. Speiss and G. Jung, '*Standardization of Isotherm Measurements*', In: D. Simatos and J.L. Multon (Eds.), '*Properties of Water in Food*', Marins Nijhoff Publ., The Netherlands, pp. 661 – 679, 1985.
- [6] S. Tunç and O. Duman, '*Thermodynamic Properties and Moisture Adsorption Isotherms of Cottonseed Protein Isolate and Different Forms of Cottonseed Samples*', Journal of Food Engineering, Vol. 81, N°1, pp. 133 – 143, 2007.
- [7] M. Erbas, M.F. Ertugay and M. Certel, '*Moisture Adsorption Behaviour of Semonila and Farina*', Journal of Food Engineering, Vol. 68, pp. 191 – 198, 2005.
- [8] N. Arsalan and H. Torgul, '*The fitting of Various Models to Water Sorption Isotherms of Tea Stored in a Chamber Under Controlled Temperature and Humidity*'. Journal of Stored Products Research, Vol. 42, pp. 112 - 135, 2006.
- [9] O.O. Fasina, '*Thermodynamic Properties of Sweetpotato*', Journal of Food Engineering, Vol. 758, pp. 149 – 155, 2006.
- [10] A. Koumoutsakos and S. Avramidis, '*Enthalpy-Entropy Compensation in Water Sorption by Various Wood Species*'. Holz als Roh-und Werkstoff, Vol. 57, pp. 379 - 382, 1999.
- [11] L. Greenspan, '*Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*', Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 81a, pp. 89 - 112, 1977.
- [12] C. Taiwo Akanbi, A. Remi Sikiru and A. Ojo, '*Drying characteristics and sorption isotherm of tomato slices*', Journal of food engineering, Vol. 73, N°2, pp. 157 – 163, 2006.
- [13] J. Stencl, '*Modelling the Water Sorption Isotherms of Yoghurt Powder Spray*', Mathematics and Computers in Simulation, Vol. 65, N°1-2, pp. 157 - 164, 2004.
- [14] D.S. Sogi, U.S. Shivhare, S.K. Garg and A.S. Bawa, '*Water Sorption Isotherm and Drying Characteristics of Tomato Seeds*', Biosystems Engineering, Vol. 84 , N°3, pp. 297 - 301, 2003.
- [15] C.C. Chen and R.V. Morey, '*Comparison of four EMC/ERH Equations*', Transaction of the ASAE, Vol. 32, pp. 983 – 989, 1989.

- [16] E. Tsami, 'Net Isothermic Heat of Sorption in Dried Fruits', Journal of Food Engineering, Vol. 14, N°4, pp. 325 - 327, 1991.
- [17] A. Jamali, M. Kouhila, L. Aït Mohamed, J.T. Jaouhari, A. Idlimam and N. Abdenouri, 'Sorption Isotherms of *Chenopodium Ambrosioides* Leaves at Three Temperatures', Journal of Food Engineering, Vol. 72, N°1, pp. 77 - 84, 2006.
- [18] T.P. Labuza, A. Kaanane and J.Y. Chen, 'Effect of Temperature on the Moisture Sorption Isotherms and Water Activity Shift of Two Dehydrated Foods', Journal of Food Science, Vol. 50, N°2, pp. 385 - 392, 1985.
- [19] S. Lahsasni, M. Kouhila and M. Mahrouz, 'Adsorption-Desorption Isotherms and Heat of Sorption of Prickly Pear Fruit (*Opuntia ficus indica*)', Energy Conversion and Management, Vol. 45, N°2, pp. 249 - 261, 2004.
- [20] S. Lahsasni, M. Kouhila, M. Mahrouz and M. Fliyou, 'Moisture Adsorption-Desorption Isotherms of Prickly Pear Cladode (*Opuntia ficus indica*) at Different Temperatures', Energy Conversion and Management, Vol. 44, N°6, pp. 923 - 936, 2003.
- [21] C. Van den Berg and S. Bruin, 'Water Activity and its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects', In 'Water Activity: Influence on Food Quality', L.B. Rockland and G.E. Stewart (Eds.), Academic Press, New-York, pp. 45 - 58, 1981.
- [22] M. Peleg, 'Assessment of a Semi-Empirical Four Parameter General Model for Sigmoid Moisture Sorption Isotherms', Journal of Food Process Engineering, Vol. 16, pp. 21 - 37, 1993.
- [23] H.M. Iglesias and J. Chirifie, 'Handbook of Food Isotherm', Academic Press, New York, 170-175, 1982.
- [24] D. Popovski and V. Mitrevski, 'Some New Four Parameter Models for Moisture Sorption Isotherms', Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 2004.
- [25] S.E. Smith, 'The Sorption of Water Vapour by High Polymers', Journal of the American Chemical Society, Vol. 69, N°3, pp. 646 - 651, 1947.
- [26] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, 'Adsorption of Gases in Multi-Molecular Layers', Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, N°2, pp. 309 - 319, 1938.
- [27] X.Q.L. Sean, D.C. Xiao and L.P. David, 'Desorption Isotherm of Milk Powders at Elevated Temperatures and Over a Wide Range of Relative Humidity', Journal of Food Engineering, Vol. 68, N°2, pp. 257 - 264, 2005.
- [28] M. Kouhila, A. Belghit, M. Daguenet and B.C. Boutaleb, 'Experimental Determination of Sorption Isotherms of Mint (*Mentha viridis*), Sage (*Salvia officinalis*) and Verbana (*Lippia citriodora*)', Journal of Food Engineering, Vol. 47, N°4, pp. 281 - 287, 2001.
- [29] R. Al Hodali, 'Numerical Simulation of an Agricultural Foodstuffs Drying Unit Using Solar Energy and Adsorption Process', Ph.D. Thesis, Université Libre de Bruxelles, Belgium, 309 p., 1997.