UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Thèse

Présentée et soutenue publiquement le 5 mars 2025

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Mention : « Génie biotechnologique et alimentaire »

Par Adeline MERIAUX

Optimisation multicritère des propriétés fonctionnelles des poudres laitières séchées par atomisation

---

Membres du jury :

Directrice de thèse :	Pr. Claire GAIANI	Université de Lorraine, Nancy
Co-directeur de thèse :	Dr. Jérémy PETIT	Université de Lorraine, Nancy
Président de jury :	Pr. Christelle TURCHIULI	AgroParisTech, INRAE, Paris Saclay
Rapporteurs :	Pr. Cécile LE FLOCH-FOUÉRÉ	Institut Agro Rennes-Angers, STLO, Rennes
	Pr. Sylvie MARCHESSEAU	Université de Montpellier, Montpellier
Examinateurs :	Pr. Christelle TURCHIULI	AgroParisTech, INRAE, Paris Saclay
	Pr. Thierry RUIZ	Université de Montpellier, Montpellier
Invités	Dr. Sangeeta PRAKASH	University of Queensland, Brisbane, Australia

Remerciements

Je souhaite tout d'abord exprimer ma sincère gratitude à Mme Cécile LE FLOCH-FOUÉRÉ, Mme Sylvie MARCHESSEAU, Mme Christelle TURCHIULI et Mr Thierry RUIZ, qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans la confiance et l'accompagnement précieux de mes directeurs de thèse, Claire GAIANI et Jérémy PETIT. Je vous remercie de m'avoir guidée, conseillée et soutenue tout au long de ces trois années de recherche. Vous m'avez non seulement permis de développer mes compétences académiques, mais vous avez aussi enrichi mon parcours personnel. Votre exigence et vos encouragements m'ont poussée à dépasser mes limites et à découvrir en moi un potentiel que je ne soupçonnais pas. J'ai énormément appris à vos côtés et je vous en serai toujours reconnaissante.

Je tiens également à remercier les membres de mon comité de suivi, Sébastien KIESGEN DE RICHTER et Guillaume DELAPLACE, pour leurs conseils et leur regard extérieur qui ont permis de maintenir ce projet sur une trajectoire claire et cohérente. Vos observations ont été d'une grande aide pour avancer sereinement.

Un grand merci aux enseignants-chercheurs, techniciens et doctorants du laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules et de l'ENSAIA, qui ont su créer un environnement de travail stimulant et bienveillant. En particulier, Jennifer BURGAIN, pour sa participation active au projet et ses recommandations, Michel LINDER pour m'avoir partagé bon nombre de ses connaissances et pour ses discussions toujours aussi enrichissantes, Frantz FOURNIER pour sa contribution scientifique essentielle à la réalisation de nos travaux, Carole PERROUD pour son soutien sans faille et sa présence matinale, ainsi que Carole JEANDEL et Clément OHLMANN pour leur aide tout au long de ce parcours.

Je remercie également Lise SALSI du SCMEM et Jérôme MARIN du laboratoire GeoRessources pour la réalisation d'analyses utiles dans ce travail de thèse, ainsi qu'Alexandre LAFLOTTE pour avoir été un intermédiaire avec la ferme expérimentale de La Bouzule.

Merci aux étudiants que j'ai eu le plaisir d'encadrer, Antonin FOX et Marion TOSI. Vous m'avez non seulement apporté votre aide précieuse, mais vous m'avez aussi montré à quel point la transmission de la recherche peut être un échange enrichissant. Je suis fière des progrès que vous avez réalisés, et j'espère que vos parcours seront brillants, vous le méritez.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux professeurs et mentors qui ont marqué mon parcours, depuis l'enfance jusqu'à aujourd'hui. Tristan FERROIR, pour sa pédagogie exemplaire et les bons moments partagés ensemble, Raphaëlle SAVOIRE, pour m'avoir fait découvrir le goût de la recherche et Pascal CREPEL, pour sa bienveillance et les nombreuses connaissances qu'il m'a transmises. Vous avez tous contribué à me faire grandir.

Thank you to everyone I had the chance to meet at the University of Queensland, Brisbane. Thank you, Sangeeta PRAKASH, for welcoming me to the School of Agriculture and Food Sustainability. These six months have been an unforgettable experience, rich in cultural and scientific discoveries. Thanks also to Divyang, Jia, Nazila, Yue, Yadav, Kirti, Shreya and Winda, for their kindness and help. Eunice GRINAN and Na'ama KOIFMAN from the Center for Microscopy and Microanalysis, thank you for your collaboration on this project and for supporting me in my microscopy work.

Merci à tous mes amis, que l'on se connaisse depuis des années ou que nous routes viennent seulement de se croiser. Jeanne, loin des yeux, près du cœur, merci d'être toujours là. Clément, Alex, Armand, merci d'avoir rendu mes années lycée aussi sympas. Antoine, ces années d'école d'ingénieur à Bordeaux n'auraient pas eu la même saveur sans toi, merci pour tout. Merci aux amis rencontrés grâce à la thèse : Elaheh, Urielle, Preethi, Clémence, Rim, Corentin et Nathan. Vous m'avez tous soutenu dans ce défi qu'est la thèse !

Je tiens à remercier particulièrement Chanez, pour sa constance et sa bienveillance. Tu as été un pilier, et je suis profondément reconnaissante de t'avoir rencontrée. Merci pour ta présence, ton aide et les leçons que j'ai apprises à tes côtés. I'll be there for you.

Un remerciement tout particulier à Corentin (Coco), qui a toujours été là pour moi, avec un soutien sans faille. Je suis chanceuse de t'avoir dans ma vie, ton amitié est un cadeau précieux.

Jérémy, plus qu'un directeur de thèse, tu es devenu un véritable ami. Merci pour ton soutien, pour les moments partagés, pour tes conseils avisés, et même pour les folles musiques qui m'ont accompagnée tout au long de cette aventure. Tu as été une source d'inspiration dans bien des domaines, et je te suis profondément reconnaissante.

Enfin, un merci du fond du cœur à ma famille, mes premiers et plus fidèles supporters, ceux qui croient toujours en moi sans la moindre hésitation.

Maman, j'ai eu beaucoup de chance de grandir avec les valeurs que tu portes et que tu as su me transmettre : le courage, la détermination, la persévérance et l'adaptabilité. Grâce à toi je peux rebondir de n'importe qu'elle situation et c'est une grande force.

Papa, merci de me soutenir sans relâche, de m'accompagner dans chacun de mes projets et d'être toujours là lorsque le doute ou les difficultés surgissent. Je sais que je peux compter sur toi, à tout moment, et tes conseils sont d'une grande valeur pour moi.

À mes sœurs et mon frère, merci pour toutes les leçons que vous m'avez données et pour m'avoir permis de grandir si rapidement. Chacun d'entre vous, à sa manière, a contribué à façonner la personne que je suis aujourd'hui.

À mes neveux et nièces, vous êtes des rayons de soleil dans ma vie. Sans même le savoir, vous avez été là pour me redonner le sourire à de nombreuses reprises. Vous devenez des personnes formidables et je suis fière de vous.

À mes grands-parents, tantes, oncles, cousins et cousines…

Enfin, un immense merci à Léo, mon meilleur ami, mon compagnon, de m'avoir fait vivre cette thèse autrement. Merci d'être patient, présent et de m'encourager. Tu as su rendre cette aventure plus riche et plus douce, et je suis infiniment reconnaissante de t'avoir à mes côtés. Tu es une source de force et d'inspiration pour moi. C'était une histoire de fou.

"Don't expect much and be surprised when it turns out well."

"All new news is old news happening to new people."
– Malcolm Muggeridge

Table des matières

Chapitre I : Introduction 1
I.1 Historique 1
I.2 Contexte 3
I.3 Objectif de la thèse et démarche de recherche 5
Chapitre II : État de l'art 7
II.1 Lait 7
II.1.1 Composition chimique générale 7
II.1.2 Composition détaillée 8
II.1.2.1 Protéines 9
II.1.2.1.1 Caséines 9
II.1.2.1.2 Protéines sériques 15
II.1.2.2 Minéraux 15
II.1.2.3 Lipides 17
II.1.2.4 Glucides 18
II.1.2.5 Composés minoritaires 18
II.1.3 Variabilité de la composition chimique 19
II.2 Opérations de transformation du lait 21
II.2.1 Écrémage 21
II.2.2 Filtration membranaire 21
II.2.2.1 Principe 23
II.2.2.2 Paramètres influents dans le procédé de filtration membranaire 25
II.2.2.3 Impact de la filtration membranaire sur le lait et sur la fraction minérale 27
II.2.3 Congélation et décongélation 29
II.2.4 Séchage par atomisation 30
II.2.4.1 Principe du séchage par atomisation 30
II.2.4.2 Mécanismes à l'échelle particulaire 33
II.2.4.2.1 Transferts thermiques et massiques au niveau de la gouttelette 33
II.2.4.2.2 Phases de séchage 33
II.2.4.3 Mécanismes à l'échelle pilote : évolution des caractéristiques de l'air de séchage 34
II.2.4.4 Transition vitreuse et agglomération des particules 35
II.3 Propriétés des poudres 37
II.3.1 Poudre de lait écrémé 37
II.3.2 Propriétés physicochimiques 37
II.3.3 Propriétés fonctionnelles 38
II.3.3.1 Conservation 38
II.3.3.2 Dénaturation 38
II.3.3.3 Propriétés rhéologiques 39
II.3.3.4 Reconstitution 40
II.3.3.5 Gélification 43
II.3.4 Impact des conditions de séchage sur les propriétés des poudres 45
II.3.4.1 Pression d'air de pulvérisation 46
II.3.4.2 Température de séchage 46

II.3.5 Impact de la composition du lait sur les propriétés des poudres 52
II.4 Conclusion 56
Chapitre III : Matériel et méthodes 57
III.1 Matériel biologique 57
III.2 Opérations technologiques 58
III.2.1 Écrémage 58
III.2.2 Filtration membranaire 58
III.2.3 Séchage par atomisation 61
III.3 Composition proximale des poudres et des laits 63
III.3.1 Teneur en matière sèche 63
III.3.2 Teneur en minéraux 63
III.3.3 Teneur en minéraux solubles 64
III.3.4 Composition minérale 64
III.3.5 Teneurs en protéines 64
III.3.5.1 Méthode Kjeldahl 64
III.3.5.2 Chromatographie liquide haute performance 66
III.3.5.2.1 Principe 66
III.3.5.2.2 Appareillage et réactifs 67
III.3.5.2.3 Teneur en caséines (méthode A) 68
III.3.5.2.4 Teneur en protéines sériques natives (méthode B) 69
III.3.6 Teneur en lipides 71
III.3.7 Teneur en lactose 71
III.4 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres et des laits 72
III.4.1 Analyses des poudres 72
III.4.1.1 Activité de l'eau 72
III.4.1.2 Distribution de la taille des particules 72
III.4.1.3 Colorimétrie 72
III.4.1.4 Dénaturation et agrégation des protéines 73
III.4.1.5 Indices de solubilité et d'absorption 73
III.4.1.6 Hygroscopie 74
III.4.1.7 Rhéologie 74
III.4.1.7.1 Test de stabilité 75
III.4.1.7.2 Test de compressibilité 76
III.4.1.7.3 Test de cisaillement 77
III.4.1.8 Reconstitution 77
III.4.1.9 Morphologie des particules 79
III.4.2 Analyse des laits 79
III.4.2.1 Taille des micelles de caséines dans le lait 79
III.4.2.2 Viscosité 80
III.4.2.3 pH 80
III.4.2.4 Gélification acide du lait 80
III.4.2.4.1 Préparation du lait et protocole de gélification 80
III.4.2.4.2 Suivi de l'acidification 80
III.4.2.4.3 Suivi des propriétés rhéologiques par rhéologie oscillatoire 81
III.4.2.4.4 Capacité de rétention d'eau des gels 83

III.4.2.4.5 Microstructure des gels ... 83
III.5 Outils numériques ... 86
III.5.1 Traitement des données ... 86
III.5.2 Optimisation multicritère ... 86
Chapitre IV : Résultats et discussion ... 88
IV.1 Introduction ... 88
IV.2 Préparation et caractérisation des échantillons de laits écrémés ... 89
IV.3 Étude de l'influence des conditions de séchage par atomisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres ... 91
IV.3.1 Introduction ... 91
IV.3.2 Démarche du plan d'expériences ... 91
IV.3.3 Résultats et discussion ... 92
IV.3.3.1 Composition des laits écrémés et des poudres de lait écrémé ... 92
IV.3.3.1.1 Composition proximale des laits écrémés séchés ... 92
IV.3.3.1.2 Teneurs en matière sèche, protéines et minéraux des poudres de lait écrémé ... 93
IV.3.3.2 Modèles quadratiques obtenus à partir du plan d'expériences par la méthode de la surface de réponse 96
IV.3.3.2.1 Effet des conditions de séchage sur la teneur en matière sèche et l'activité de l'eau des poudres 96
IV.3.3.2.2 Effet des conditions de séchage sur la cohésion des poudres ... 102
IV.3.3.2.3 Effet des conditions de séchage sur la gélification des laits reconstitués ... 103
IV.3.3.2.4 Effet des conditions de séchage sur la couleur des poudres ... 106
IV.3.3.2.5 Effet des conditions de séchage sur la teneur en protéines ... 106
IV.3.3.2.6 Effet des conditions de séchage sur la taille des particules ... 108
IV.3.3.3 Analyse en composantes principales générale ... 109
IV.3.3.4 Optimisations et validations ... 112
IV.3.3.4.1 Objectifs des optimisations et détermination des conditions de séchages optimales ... 112
IV.3.3.4.2 Résultats des points optimaux et comparaison aux valeurs prédites ... 115
IV.3.4 Conclusion ... 117
IV.4 Étude des propriétés physicochimiques et de gélification des laits frais, décongelé et reconstitués ... 118
IV.4.1 Introduction ... 118
IV.4.2 Méthode ... 118
IV.4.3 Résultats et discussion ... 119
IV.4.3.1 Taille des micelles de caséines des laits frais, décongelé et reconstitués ... 119
IV.4.3.2 Comparaison des propriétés de gélification des laits frais, décongelés et reconstitués ... 120
IV.4.4 Conclusion ... 122
IV.5 Séparation des protéines laitières par filtration membranaire ... 123
IV.5.1 Introduction ... 123
IV.5.2 Filtration membranaire de lait écrémé : effet du débit de recirculation ... 124
IV.5.2.1 Évolution du débit de perméat et de la pression transmembranaire au cours de la filtration 125
IV.5.2.2 Teneur en matière sèche ... 126
IV.5.2.3 Teneur en minéraux ... 128
IV.5.2.4 Teneur en protéines ... 129

IV.5.3 Filtration membranaire de lait écrémé : production des fractions protéiques par microfiltration en vue des essais de séchage par atomisation 130
IV.5.3.1.1 Ajustement de la méthode de microfiltration 131
IV.5.3.1.2 Évolutions du débit de perméat 131
IV.5.3.1.3 Composition des fractions 132
IV.5.4 Conclusion 133
IV.6 Étude de l'effet de la composition protéique du mix laitier sur les propriétés des poudres 134
IV.6.1 Introduction 134
IV.6.2 Démarche expérimentale 134
IV.6.3 Résultats et discussion 136
IV.6.3.1 Composition des mix bruts et des mix reconstitués 136
IV.6.3.1.1 Teneur en matière sèche 136
IV.6.3.1.2 Teneur en minéraux 137
IV.6.3.1.3 Teneur en protéines 140
IV.6.3.1.4 Teneur en lipides 143
IV.6.3.2 Propriétés des mix bruts et des mix reconstitués 145
IV.6.3.2.1 Viscosité des mix 145
IV.6.3.2.2 pH 146
IV.6.3.2.3 Potentiel zêta 147
IV.6.3.2.4 Taille des micelles de caséines 149
IV.6.3.2.5 Gélification 151
IV.6.3.3 Propriétés des poudres 162
IV.6.3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 162
IV.6.3.3.2 Conservation 163
IV.6.3.3.3 Propriétés structurelles et mécaniques des poudres 166
IV.6.3.3.4 Colorimétrie 174
IV.6.3.3.5 Reconstitution 175
IV.6.3.4 Analyses en composantes principales 178
IV.6.3.4.1 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix bruts 179
IV.6.3.4.2 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués 179
IV.6.3.4.3 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués et des poudres 183
IV.6.4 Conclusion 186
Chapitre V : Conclusion générale et perspectives 187
V.1 Introduction 187
V.2 Résultats 188
V.2.1 Impact des conditions de séchage 188
V.2.2 Impact de la composition 189
V.3 Perspectives de la thèse 191
Chapitre VI : Références 193
Chapitre VII : Annexes 216
VII.1 Types d'interactions moléculaires 216
VII.2 Méthodes HPLC 216
VII.2.1 Essais d'analyse des protéines laitières sur une colonne C8 à bas débit 216
VII.2.2 Impact du type d'acide utilisé dans les solvants d'élution 217

VII.3 Outils numériques 220
VII.4 Préparation et caractérisation des échantillons de lait écrémé 224
VII.5 Étude de l'effet de la pression et de la température de sortie sur les propriétés des poudres 226
VII.6 Étude de l'effet de la composition protéique des mix bruts sur les propriétés des poudres 230
VII.6.1 Composition et propriétés des mix bruts, des mix reconstitués et des poudres 230
VII.6.2 Propriétés des poudres 232
VII.6.3 Teneur en minéraux des mix bruts, mix reconstitués, perméat et rétentat ... 233
VII.6.4 Matrice de corrélation de Pearson 233
VII.6.5 Suivi simultané de la gélification par rhéologie oscillatoire et par turbidimétrie 238
Chapitre VIII : Résumé 240

Liste des figures

Figure I-1. Méthodologie du projet de thèse. 6
Figure II-1. Représentation schématique des composants du lait..... 7
Figure II-2. Principaux composants du lait de vache (Tamime et Robinson, 2000). 9
Figure II-3. Structure tridimensionnelle prédite des principales caséines bovines (Jumper et al., 2021; Varadi et al., 2024). 11
Figure II-4. Représentations schématiques de la micelle de caséines selon le modèle de sous-micelles (A) (Walstra, 1999), le modèle à structure ouverte (B) (Holt et Horne, 1996) et le modèle à treillis imbriqué dit « interlocking lattice model » (C) (McMahon et Oommen, 2008). 12
Figure II-5. Interactions entre les phosphosérines et le phosphate de calcium colloïdal (Hindmarsh et Watkinson, 2017). 13
Figure II-6. Échanges de minéraux, d'eau et de caséines au sein de la micelle en fonction des conditions physicochimiques du milieu (Pi = phosphates inorganiques) (Mekmene, 2010). 14
Figure II-7. Structure tridimensionnelle prédite d'après la base de données AlphaFold des principales protéines sériques du lait (Jumper et al., 2021; Varadi et al., 2024). 15
Figure II-8. Répartition des minéraux entre les phases solubles et colloïdale du lait (en bleu ; minéraux inorganiques, en violet : minéraux organiques) (Cit&Ca et Ca&P : formes complexées entre citrates et calcium, et entre calcium et phosphates respectivement, dont les formules chimiques peuvent être variées). 17
Figure II-9. Structure du globule gras laitier (Vignola et Québec, 2010)..... 18
Figure II-10. Évolution de la teneur en protéines (TP) et en lipides (TB) dans le lait et de la production laitière (PL) en fonction du stade de lactation (Legarto et al., 2014). 19
Figure II-11. Proportion mensuelle de vêlage bovins (A) et composition moyenne du lait (B) en fonction du mois de l'année. 20
Figure II-12. Écrémage centrifuge à assiettes (MilkyDay », 2018). 21
Figure II-13. Schéma de fabrication des poudres laitières appliqué durant le projet de thèse (adapté de Les Produits Laitiers, 2010). 22
Figure II-14. Filtrations tangentielle (A) et frontale (B) (Kern, 2019). 23
Figure II-15. Rétention des composants du lait et diamètre des pores selon le type de filtration membranaire (adapté de Carter et al. (2021)). 24
Figure II-16. Schéma d'un carter en acier inoxydable contenant une membrane de filtration membranaire et schéma de principe de la microfiltration membranaire. 24
Figure II-17. Séparation des caséines et des protéines sériques par microfiltration du lait écrémé (adapté de Schiffer et al. (2021))..... 28
Figure II-18. Processus de congélation du lait et évolution de l'organisation moléculaire (adapté de Alinovi et al. (2020)). 29
Figure II-19. Tour de séchage par atomisation (modifié d'après Open Loop system. Freund Vector). 31
Figure II-20. Buse bi-fluide à mélange interne (a) et externe (b) (Gianfrancesco, 2009). 32
Figure II-21. Schéma d'un cyclone (Gomez et Saleh, 2015). 32
Figure II-22. Séchage convectif d'une gouttelette de liquide ; transferts de chaleur et de masse entre l'air de séchage et la surface de la gouttelette à travers la couche limite (Gianfrancesco, 2009). 33
Figure II-23. Évolution de la vitesse de séchage, de la teneur en eau et de la température des gouttelettes lors du séchage par atomisation (adapté de Gianfrancesco (2009) et Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan (2017)). 34
Figure II-24. Diagramme de Mollier : évolution de la température (T) et de l'humidité absolue (Y) de l'air lors du séchage par atomisation (T_{IN} : température d'entrée de l'air ; T_{WB} : température de bulbe humide ; RH_{IN}: humidité relative de l'air d'entrée ; RH_{OUT} : humidité relative de l'air de sortie ; Y_{IN} : Teneur en eau de l'air d'entrée ; Y_{OUT} : teneur en eau de l'air de sortie). 35
Figure II-25. Différents niveaux de cohésion de la poudre, influence des propriétés chimiques et des conditions environnementales, et lien avec la compressibilité. 40

Figure II-26. Étapes de reconstitution de la poudre (adapté de Fournaise (2022)). 41
Figure II-27. Différents niveaux de capacité de reconstitution de la poudre et facteurs influents. 43
Figure II-28. Effet de l'augmentation de la température d'air de séchage sur la composition de surface, la morphologie et l'altération des molécules des particules de poudre. 49
Figure III-1. Écrémeuse à assiettes Elecrem 3 (Elecrem, Fresnes, France). 58
Figure III-2. Pilote de filtration membranaire TIA (Bollène, France). 59
Figure III-3. Tour de séchage par atomisation Anhydro Micro Spray 150 (SPX Flow Technology, Danemark). 62
Figure III-4. Chromatogrammes des standards de caséine κ, caséine α, caséine β, α-lactalbumine et β-lactoglobuline (méthode A, utilisée dans la partie IV.3 « Étude de l'effet des conditions de séchage sur les propriétés des poudres »). 69
Figure III-5. Chromatogrammes des standards d'α-lactalbumine et de β-lactoglobuline (méthode B, utilisée dans la partie IV.3 « Étude de l'effet des conditions de séchage sur les propriétés des poudres »). 70
Figure III-6. Rhéomètre à poudre FT4 (Freeman Technology Micromeritics) et schéma de principe. 75
Figure III-7. Montage expérimental du suivi conductimétrique de la reconstitution du lait (adapté de Fournaise, et al. (2021)). 78
Figure III-8. Rhéomètre hybride Discovery HR20 et son module de cylindres coaxiaux (TA Instruments). 81
Figure III-9. Évolution de log G' en fonction du temps lors de la gélification du lait et courbe modélisée. 82
Figure III-10. Tubes contenant différents gels laitiers après centrifugation. 83
Figure IV-1. Diagrammes en boîte des teneurs en caséines (A), protéines sériques (B), azote non protéique (C) et minéraux (D) (% m/m, base sèche) des poudres et du lait frais (□). 96
Figure IV-2. Surface de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression d'air de pulvérisation sur la teneur en matière sèche (A) et l'activité de l'eau (B) des poudres de lait écrémé (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées). 101
Figure IV-3 Surface de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression de pulvérisation sur la cohésion des poudres de lait écrémé (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées). 102
Figure IV-4. Surfaces de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression de pulvérisation sur le logarithme des modules visqueux et élastiques, log G''_{∞} (A), log G'_{∞} (B) et sur le temps de gélification final $t_{95\,\%}$ (C) (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées). 105
Figure IV-5 Surfaces de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression de pulvérisation sur la chromaticité des poudres (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées). 106
Figure IV-6. Surfaces de réponse de la combinaison de la température et de la pression de pulvérisation sur les teneurs en β-lactoglobuline seule (A) et la somme des teneurs en α-lactalbumine et β-lactoglobuline (B) (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées). 108
Figure IV-7. Surface de réponse de la combinaison de la température et de la pression de pulvérisation sur la taille médiane des particules de poudre (D50) (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées). 109
Figure IV-8. Corrélogramme de l'analyse en composantes principales de variables séléctionnées. .. 111
Figure IV-9. Zones de Pareto pour les deux optimisations multicritères : première approche concernant les propriétés gélifiantes (A) et deuxième approche concernant la protection de molécules thermosensibles (B) et conditions opératoires sélectionnées pour la validation expérimentale. 114
Figure IV-10. Préparation et étude des propriétés du lait frais, décongelés et reconstitués. 119
Figure IV-11. Taille moyenne des micelles des laits reconstitués à partir de poudres (diagramme en boîte), frais (□) et décongelé (Δ). 120

Figure IV-12. Cinétique de gélification (rhéologie oscillatoire) des laits reconstitués, décongelé et frais. 121
Figure IV-13. Schéma d'étude des essais de filtration membranaire. 123
Figure IV-14. Évolution de la masse cumulée de perméat et de la pression transmembranaire lors des microfiltrations n^{os} 1 et 2. 126
Figure IV-15. Teneurs en matière sèche des laits A' et D utilisés pour la filtration, des rétentats et perméats finaux des microfiltrations n^{o} 1, 2 et 3. 127
Figure IV-16. Évolution de la teneur en matière sèche dans le perméat et le rétentat de la microfiltration n^{o} 2. 127
Figure IV-17. Teneur en minéraux en base sèche des laits A' et D utilisés pour la filtration et des rétentats et perméats finaux des microfiltrations n^{o} 1, 2 et 3. 128
Figure IV-18. Teneurs en protéines, caséines et protéines sériques dans les laits B' et E et dans les rétentats et perméats des microfiltrations n^{os} 1, 2 et 3 (partie supérieure = protéines sériques ; partie inférieure = caséines). 129
Figure IV-19. Évolution des teneurs en protéines totales, protéines sériques et caséines dans le rétentat (A) et le perméat (B) de la microfiltration n^{o} 2. 130
Figure IV-20. Évolution de la masse de perméat soutirée au cours du temps lors des filtrations des laits D.1.a (○), D.1.b (●), D.2.a (□) et D.2.b (■). 132
Figure IV-21 : Préparation des mix bruts et étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres. 136
Figure IV-22. Teneurs en matière sèche réelles et théorique des mix bruts et reconstitués. 137
Figure IV-23. Teneur en minéraux totaux, minéraux solubles et minéraux colloïdaux dans les mix bruts et reconstitués. 138
Figure IV-24. Teneurs détaillées en minéraux dans les mix bruts (MB) et reconstitués (MR) et valeurs théoriques (Th). 139
Figure IV-25. Teneurs en caséines (CN) et en protéines sériques (PS) dans les mix bruts (MB), les mix reconstitués (MR) et valeurs théoriques (méthode Kjeldahl). 140
Figure IV-26. Composition en caséines (α, β et κ) dans les mix bruts et les mix reconstitués. 142
Figure IV-27. Proportions en caséines α, β et κ par rapport à la teneur en caséines totales dans les mix bruts et les mix reconstitués. 142
Figure IV-28. Teneurs détaillées en protéines sériques (α-lactalbumine et β-lactoglobuline) dans les mix et les mix reconstitués. 143
Figure IV-29. Teneur en lipides dans les mix reconstitués et valeurs théoriques. 144
Figure IV-30. Viscosité des mix bruts et reconstitués. 145
Figure IV-31. pH des mix bruts et des mix reconstitués et températures de mesure du pH. 147
Figure IV-32. Charges électriques de la micelle de caséine et potentiel zêta (llc, 2018). 147
Figure IV-33. Potentiel zêta des mix bruts et des mix reconstitués. 148
Figure IV-34. Diagramme des interactions entre particules impactant la stabilité et la distribution de taille des particules d'un système (adapté de Cano-Sarmiento et al., 2018). 148
Figure IV-35. Tailles des micelles de caséines des mix bruts et des mix reconstitués. 150
Figure IV-36. Paramètres de gélification des mix bruts et des mix reconstitués : n (A), k (B), log G'_{∞} (C), $t_{95\ \%}$ (D), $t_{G' > 1\ Pa}$ (E) et n/(4k) (F). 152
Figure IV-37. pH final (A), pH à $t_{G' > 1\ Pa}$ (B) et $t_{pH = 4,6}$ (C) des gels produits à partir des mix reconstitués (vert) et des mix bruts (bleu). 154
Figure IV-38. Capacité de rétention d'eau des gels produits à partir des mix bruts et des mix reconstitués. 155
Figure IV-39. Gels acides des mix reconstitués n^{o} 1, 2 et 3 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 1 000 × et 2 500 ×). 156
Figure IV-40. Gels acides des mix reconstitués n^{o} 4, 5 et 6 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 1 000 × et 2 500 ×). 157

Figure IV-41. Gel acide du mix reconstitué n° 1 en cryo-microscopie électronique à balayage (grossissements de 40 000 × (A), 50 000 × (B), 60 000 × (C) et 75 000× (D)). 159
Figure IV-42. Gel acide du mix reconstitué n° 2 en cryo-microscopie électronique à balayage (grossissements de 40 000 × (A), 50 000 × (B), 60 000 × (C) et 75 000× (D)). 160
Figure IV-43. Gel acide du mix reconstitué n° 6 en cryo-microscopie électronique à balayage (grossissements de 50 000 × (A), 60 000 × (B) et 75 000 × (C)). 161
Figure IV-44. Spectres infrarouges à transformée de Fourier des poudres n^{os} 1 à 6 (A) et des poudres n^{os} 2 à 6 standardisées par rapport à la poudre n° 1 (B). 163
Figure IV-45. Teneurs en matière sèche des poudres fraîche et après 6 mois de stockage. 164
Figure IV-46. Activité de l'eau des poudres après production et après 6 mois de stockage et température de mesure. 165
Figure IV-47. Hygroscopie des poudres. 166
Figure IV-48. Densité vraie des poudres. 166
Figure IV-49. D_{10} (A), D_{50} (B), D_{90} (C) et distribution de la taille des particules de poudre (en volume) (D). 168
Figure IV-50. Compressibilité (A), énergie spécifique (B), cohésion (C), facteur d'écoulement (D) et énergie d'écoulement (E). 170
Figure IV-51. Poudres de lait écrémé n^{os} 1, 2 et 3 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 2 500 × et 8 000 ×). 172
Figure IV-52. Poudres de lait écrémé n^{os} 4, 5 et 6 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 2 500 × et 5 000 ×). 173
Figure IV-53. Chromaticité et angle de teinte des poudres. 174
Figure IV-54. Représentation de la couleur des poudres dans le repère a*b* et luminosité des poudres. 175
Figure IV-55. Paramètres des modèles de reconstitution des poudres : k_r (A), $n_r/(4k_r)$ (B), $t_{95\ \%,r}$ (C), n_r (D) et conductivité finale (E). 176
Figure IV-56. Évolution de la conductivité (A) et de la conductivité normalisée (B) durant les essais de reconstitution des poudres. 177
Figure IV-57. Indices de solubilité des poudres. 178
Figure IV-58. Corrélogramme des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix bruts. 181
Figure IV-59. Corrélogramme des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués. 182
Figure IV-60. Corrélogramme des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués et des poudres. 185

Liste des tableaux

Tableau II-1. Composition en constituants majeurs du lait (en % m/m, en base humide). 8
Tableau II-2. Teneurs détaillées des protéines du lait cru de vache (n.d : non déterminé) 10
Tableau II-3. Teneurs en minéraux majeurs du lait (en g/L) (en rouge : cations, en bleu : anions)..... 16
Tableau II-4. Répartition des minéraux entre les phases soluble et colloïdale (en proportion (%) des minéraux totaux) (en rouge : cations, en bleu : anions)..... 16
Tableau II-5. Impact de l'augmentation de la pression d'air de pulvérisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres séchées par atomisation. 46
Tableau II-6. Impact de l'augmentation de la température de l'air d'entrée sur les propriétés des poudres lors du séchage par atomisation (en jaune : eau et propriété collante ; en bleu : morphologie et taille des particules, densité et écoulement ; en gris = composition de surface et aptitude à la reconstitution ; en orange : dénaturation et gélification)..... 50
Tableau II-7. Impact de l'augmentation de la température de l'air de sortie (ou indirectement de la diminution du débit de liquide) sur les propriétés des poudres lors du séchage par atomisation (en jaune : eau et propriété collante ; en bleu : morphologie et taille des particules, densité et écoulement ; en gris = composition de surface et aptitude à la reconstitution ; en orange : dénaturation et gélification). 51
Tableau II-8. Impact de la composition du lait sur les propriétés des poudres (en jaune : eau et propriété collante ; en orange : dénaturation et gélification ; en bleu : morphologie et taille des particules, densité et écoulement ; en gris = composition de surface et aptitude à la reconstitution). 55
Tableau IV-1. Composition des laits utilisés durant le travail de thèse..... 90
Tableau IV-2. Niveaux centrés réduits et réels de pression d'air pulvérisation et température de sortie de l'air. 91
Tableau IV-3. Conditions de séchage des essais du plan d'expériences, température réelle d'air de sortie et différence entre la température de sortie réelle et théorique..... 92
Tableau IV-4. Teneurs en matière sèche, protéines, caséines, protéines sériques, azote non protéique et minéraux des laits écrémés et des poudres (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées)..... 95
Tableau IV-5. Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres de lait produites dans différentes conditions de séchage et des laits reconstitués correspondants (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées). 98
Tableau IV-6. Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres de lait produites dans différentes conditions de séchage et des laits reconstitués correspondants (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées) (suite). 99
Tableau IV-7. Paramètres des modèles quadratiques issus de l'étude par plan d'expériences (en gras : modèles représentés par la méthodologie de surface de réponse ; en grisé : modèles utilisés pour l'optimisation multicritère)..... 100
Tableau IV-8. Paramètres des variables pour les deux ensembles d'optimisation multicritères et bornes des solutions optimales..... 113
Tableau IV-9. Conditions de séchages optimales pour chaque critère dans le domaine expérimental : $P = 1\,;3\ \ bar, T = 75\,;95\ \ °C$..... 113
Tableau IV-10. Valeurs prédites et expérimentales de certaines propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres dans les conditions de séchage par atomisation optimisées (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées). 116
Tableau IV-11. Teneurs en α-LA, β-LG, CN κ, CN α et CN β dans les laits reconstitués et décongelé. 121
Tableau IV-12. Paramètres des filtrations membranaires. 125
Tableau IV-13. Composition du lait, du rétentat et du perméat utilisés pour la production des mix bruts à compositions variées..... 132
Tableau IV-14. Formulations des mix bruts séchés par atomisation et compositions théoriques. 135
Tableau IV-15. Ratio caséines/protéines sériques dans les mix bruts et les mix reconstitués et valeurs théoriques (méthode de Kjeldahl). 141

Liste des abréviations

A : surface de filtration
ACP : analyse en composantes principales
α-LA : α-lactalbumine
ANC : azote non caséique
ANP : azote non protéique
ASB : albumine sérique bovine
AT : azote total
ATR : absorption / transmission
a_w : activité de l'eau
β-LG : β-lactoglobuline
c : conductivité
C : chromaticité
c_∞ : conductivité finale
c_n : conductivité normalisée
CN : caséine(s)
CN/PS : rapport entre teneur en caséines et en protéines sériques
CP : compressibilité
CRE : capacité de rétention d'eau
D : coefficient de diffusion
D_h : diamètre hydrodynamique
DLS : diffusion dynamique de la lumière
D10 : diamètre pour lequel 10 % des particules (en volume) ont un diamètre plus faible
D50 : diamètre pour lequel 50 % des particules (en volume) ont un diamètre plus faible
D90 : diamètre pour lequel 90 % des particules (en volume) ont un diamètre plus faible
ES : énergie spécifique
FCV : facteur de concentration volumique
FE-SEM : microscopie électronique à balayage à émission de champ (field emission scanning electron microscope)
ff : facteur d'écoulement (flow factor)
FM : filtration membranaire
FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy)
G' : module élastique
G'' : module visqueux
GDL : glucono-delta-lactone
H : hygroscopie
H° : angle de teinte
HPLC : chromatographie liquide haute performance (high performance liquid chromatography)
HR : humidité relative
IA : indice d'absorption
ICP-OES : spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
IS : indice de solubilité
J : flux de perméation
k_B : constante de Boltzmann
LB_F : lait B frais
LB_R : lait B reconstitué
LB_D : lait B décongelé
MB : mix bruts

MR : mix reconstitués
MEB : microscopie électronique à balayage
MF : microfiltration
m/m : rapport masse/masse
MS : matière sèche
n.d. : non déterminé
η: viscosité dynamique
P_A : pression atmosphérique
P_{air} : pression de l'air de pulvérisation
P_E : pression d'entrée
$pH_{t\ G' > 1\ Pa}$: pH au seuil de gélification
pH_∞ : pH final
P_i : phosphate(s) inorganique(s)
PS : protéine(s) sérique(s)
P_s : pression de sortie
Q_C : débit de recirculation
Q_P : débit de perméation
rpm : rotation par minute
TCA : acide trichloroacétique
T_g : température de transition vitreuse
T_E : température de l'air d'entrée
T_S : température de l'air de sortie
$t_{G' > 1\ Pa}$: point de gélification
$t_{pH\ 4,6}$: temps pour atteindre pH : 4,6
$t_{95\ \%}$: temps de gélification final
$t_{95\ \%,r}$: temps de reconstitution final
TFA : acide trifluoroacétique
z-average : taille moyenne des micelles de caséines

Communications scientifiques

Publications :

Meriaux, A., Gaiani, C., Fournier, F., Burgain, J., Petit, J. (publiée)
"Enhancing skimmed milk powder functionalities through multicriteria optimization of outlet drying air temperature and spraying air pressure"
Food Engineering, volume 388, mars 2025, https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2024.112374

Meriaux, A., Gaiani, C., Prakash S., Petit, J. (en cours d'écriture)
"The role of microfiltration in shaping the physicochemical properties of dairy mixes: implications for spray-dried powders"

Communications (gras : présentateur·trice) **:**
Meriaux, A., Gaiani, C., Fournier, F., Burgain, J., Petit, J.
"Impact of air pressure and outlet temperature on physichochemical and functional properties of spray-dried skim milk powder"
Communication orale, 5th edition of Euro Global Conference on Food Science and Technology (Rome, Italie, 11-13 septembre 2023)

Meriaux, A., Gaiani, C., Fournier, F., Burgain, J., Petit, J.
"Study of operating conditions impact on physicochemical and functional properties of dairy powder produced by spray-drying"
Communication par affiche, Nizo Dairy Conference (Papendal, Pays-Bas, 17-20 octobre 2023)

Meriaux, A.
"Influence des conditions de séchage par atomisation sur les propriétés fonctionnelles des poudres laitières"
Communication orale, séminaire de l'école doctorale SIReNa (Nancy, France, 5 mars 2024)

Meriaux, A., Gaiani, C., Fournier, F., Burgain, J., Petit, J.
"Impact of drying conditions and composition on physicochemical and functional properties of spray-dried skim milk powder"
Communication orale, séminaire de la School of Food and Agriculture Sustainability (Brisbane, Australie, 1 mai 2024)

Meriaux, A., Gaiani, C., Fournier, F., Burgain, J., **Petit, J**.
"Influence des conditions de séchage par atomisation sur les propriétés fonctionnelles des poudres laitières"
Communication orale, colloque Sciences et Technologies des Poudres (Montpellier, France 26-28 juin 2024)

Chapitre I : Introduction

I.1 Historique

“ Le lait en poudre n'a pas été inventé, il a été développé ” (Pirtle, 1926) et son histoire commence au début du XIX^{e} siècle, motivée par le besoin d’augmenter la durée de conservation de cette denrée hautement périssable. Le lait, composé principalement d’eau, est un milieu favorable à la croissance des micro-organismes et aux réactions de dégradation. Pour pallier ce problème, diverses méthodes de conservation, telles que la concentration, la pasteurisation ou le séchage en poudre, ont été développées. Les premiers essais de séchage du lait menés par O. Krichevsky (1802) et par A. Parmentier (1805), ne sont pas documentés et ont probablement abouti à des poudres de faible qualité, avec une durée de vie limitée.

En 1832, M. Dirchoff lance la première production commerciale de lait en poudre, par évaporation lente du lait, marquant un pas important vers l’industrialisation du séchage du lait (« Nature teaches democracy », 1842). Quelques années plus tard en 1835, W. Newton dépose un brevet pour un procédé de séchage sous vide, améliorant ainsi la qualité des poudres obtenues, bien que celles-ci conservent une solubilité limitée (Newton, 1835). Peu de temps après, une véritable industrialisation du lait concentré sucré commence avec le brevet de G. Borden en 1856 (Gail, 1856). Ce produit, précurseur des poudres laitières, connaît un grand succès et ouvre la voie à de nouvelles innovations dans le domaine du séchage.

Durant cette période, de nombreux inventeurs contribuent aux avancées technologiques du séchage du lait. Par exemple, en 1855, T. Grimwade dépose un brevet pour un procédé modifié de séchage du lait contenant des sucres et du bicarbonate de soude (Hunziker, 1920). Cependant, les poudres obtenues à l’époque sont souvent des dérivés du lait en poudre, enrichies en céréales, sucre ou sel, à l’image de la farine lactée créée par le pharmacien suisse H. Nestlé à partir de 1860 pour la nutrition infantile (Pirtle, 1926).

Ce n’est qu’à la fin du XIX^{e} siècle que les premiers brevets pour des procédés de séchage du lait sans ajouts apparaissent. Néanmoins, les poudres produites à cette époque sont encore de faible qualité et difficiles à reconstituer. Une avancée majeure survient en 1872 lorsque S. Percy brevète son procédé de **séchage par atomisation** (ou séchage par pulvérisation), transformant un liquide en particules sèches par pulvérisation dans une chambre de séchage où circule de l’air à haute température (Percy, 1872) ; il établit ainsi les fondements de la technologie encore utilisée aujourd’hui.

Au tournant du XX^{e} siècle, des innovations supplémentaires des procédés de séchage voient le jour, suscitant l'intérêt croissant des entreprises laitières. En 1901, O. Wimmer et, en 1902, J. Campbell introduisent des méthodes de séchage du lait préalablement concentré sous forme de **pâte** sur des plateaux placés dans une chambre chauffée (Hunziker, 1920). En parallèle, le **séchage sur film**, où le lait est séché à la surface de tambours rotatifs chauffés à la vapeur, est également exploré. En 1902, J. Hatmaker brevète un dispositif de séchage sur cylindres qui, bien qu'efficace pour développer des arômes via la réaction de Maillard, conduit à une dégradation accrue des composants du lait, des coûts élevés, et des difficultés à obtenir des lots homogènes. D'autres brevets de séchage sur film ont été déposés par M. Ekenberg (1899), J. Just (1902), E. Passburg (1903), L. Gathmann (1906) et F. Govers (1909) (Hunziker, 1920). 30 ans après le brevet de S. Percy sur le **séchage par atomisation**, celui-ci continue encore de se développer avec le brevet déposé par R. Stauf (1901), le procédé McLachlan (1905), ou encore celui de Merrel-Merrel-Gere (1907), incluant une préconcentration du lait. En 1908, M. Guigoz réussit à produire de la poudre de lait sous vide à basse température, marquant une étape clé dans l'évolution des procédés (Hunziker, 1920). Cependant, le véritable essor industriel du séchage par atomisation survient à partir de 1933, lorsque M. Nyrop dépose un brevet mondial pour ce procédé, ouvrant la voie à une production à grande échelle (Nyrop, 1937).

Pendant des décennies, le principal objectif du séchage du lait était de prolonger sa conservation, un aspect crucial étant donné l'importance du lait dans l'alimentation humaine. Avec l'évolution des technologies, les efforts se sont progressivement orientés vers la préservation des qualités nutritionnelles, organoleptiques et fonctionnelles du lait. Les avancées dans les procédés de séchage ont non seulement permis de maintenir ces qualités, mais aussi de développer des ingrédients laitiers innovants, répondant aux besoins croissants de l'industrie agroalimentaire et des consommateurs.

I.2 Contexte

L'industrie laitière occupe une place centrale dans l'économie mondiale, avec un marché très performant, dominé par les grandes régions productrices telles que les États-Unis, la Nouvelle-Zélande et l'Union européenne, notamment l'Allemagne (FAO, 2022). Les poudres de lait constituent un élément clé de ce marché en permettant d'allonger considérablement la durée de conservation du lait, de quelques jours à plus d'un an, tout en facilitant son stockage grâce à un volume réduit et en diminuant les coûts de transport en raison de leur faible masse. Elles permettent aussi de réguler les surplus de production, de répondre aux fluctuations de la demande sur les marchés, et de stabiliser le prix du lait. Elles jouent donc un rôle crucial dans la sécurité alimentaire et le commerce d'ingrédients entre industries à l'échelle mondiale. En 2022, les poudres laitières représentaient 45 % du commerce mondial de produits laitiers, avec 5 200 000 t exportées (FAO, 2022). Les poudres ne se limitent plus à leur rôle nutritionnel initial et sont désormais de véritables ingrédients fonctionnels utilisés dans de nombreux secteurs.

Les poudres laitières interviennent dans la formulation de nombreux produits alimentaires, notamment en boulangerie, pâtisserie, confiserie, chocolaterie, charcuterie, boissons et produits laitiers. Elles possèdent des propriétés sucrantes, stabilisantes, moussantes, et contribuent à fortifier le réseau protéique ou à moduler l'onctuosité des yaourts et fromages. Elles peuvent être ajoutées directement dans les produits laitiers (Cândido de Souza et al., 2021; Garczewska-Murzyn et al., 2022) ou remplacer une partie du lait liquide (Tidona et al., 2021). En nutrition infantile et médicale, les poudres sont standardisées en termes de teneurs en protéines, en lipides, en sucres et en micronutriments pour répondre aux exigences spécifiques des consommateurs. Elles sont aussi essentielles pour l'alimentation de subsistance, notamment dans les pays en développement. Dans le secteur pharmaceutique, certains ingrédients laitiers, notamment le lactose sont utilisés comme vecteur d'encapsulation de probiotiques, d'antioxydants ou de substances actives à des fins médicales ou nutritionnelles (Anekella et Orsat, 2013; Nese et al., 2020; Neves et al., 2019; Wang et Mutukumira, 2022). Enfin, d'autres secteurs tels que les cosmétiques (savons, soins…) et la fermentation (bière) (Wang et al., 2020), utilisent également ces poudres.

La diversification de leurs usages est largement facilitée par les avancées technologiques, qui permettent aujourd'hui de moduler la composition et les propriétés fonctionnelles des poudres en fonction des besoins spécifiques des utilisateurs. Les innovations dans les techniques de séparation, telles que la concentration, le fractionnement et la purification, ainsi que l'intégration d'additifs et d'enzymes, ont ainsi permis de développer des

poudres sur mesure, adaptées à des exigences de texture, de solubilité, de stabilité et de valeur nutritionnelle de plus en plus spécifiques. Parmi ces produits figurent les concentrés de protéines (caséines, protéines sériques), les isolats, les hydrolysats, et bien d'autres (Thomas, 2004).

Le séchage par atomisation, une technologie clé pour la production de poudres laitières, a également évolué depuis son industrialisation au début du XX^{e} siècle. Les avancées récentes dans la modélisation des processus, le contrôle précis des paramètres de séchage et l'amélioration des équipements ont permis d'optimiser la qualité des poudres produites, notamment en termes de solubilité, de texture, et de stabilité. Toutefois, la complexité des interactions entre la composition du lait, les conditions de séchage et les propriétés fonctionnelles des poudres nécessite encore des recherches approfondies pour affiner ces procédés et répondre à des exigences spécifiques.

Il est aussi important de noter que la production de poudres laitières, notamment par séchage par atomisation, reste un procédé énergivore, soulevant des enjeux environnementaux importants. Dans un contexte où la réduction de l'empreinte carbone de l'industrie agroalimentaire est une priorité, il est essentiel d'optimiser ces procédés pour minimiser leur consommation énergétique tout en garantissant la production de poudres de haute qualité. Les enjeux environnementaux sont d'autant plus pressants que la demande mondiale en produits laitiers continue de croître, portée par l'augmentation de la population et la diversification des régimes alimentaires. Le séchage sur cylindres, bien que moins coûteux, a un rendement limité et aboutit à un produit de moindre qualité, tandis que la lyophilisation est réservée à des applications spécifiques malgré sa capacité à préserver presque tous les nutriments du lait, car elle est extrêmement coûteuse et énergivore.

Les enjeux pour l'industrie laitière sont donc multiples : répondre aux attentes d'un marché en constante évolution, réduire l'empreinte écologique des procédés de production, et développer des technologies innovantes qui permettront de maintenir la compétitivité du secteur. Dans ce contexte, l'optimisation multicritère des propriétés fonctionnelles des poudres laitières séchées par atomisation apparaît comme un sujet de recherche important pour répondre aux exigences de qualité et de performance des poudres, tout en ciblant mieux les besoins des utilisateurs. Cela implique une compréhension fine des mécanismes physicochimiques et biochimiques en jeu lors du séchage, ainsi qu'une capacité à modéliser et prévoir l'impact des conditions de production sur les propriétés d'usage des poudres.

I.3 Objectif de la thèse et démarche de recherche

La diversité des domaines d'application des poudres laitières entraîne une demande de fonctionnalités variées de la part des industriels. Ces fonctionnalités incluent principalement la capacité d'écoulement, la reconstitution, la conservation, la formation de gels lactiques, ainsi que la préservation de substances bioactives. Il est donc crucial de maîtriser les paramètres qui influencent ces fonctionnalités et de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents qui les régissent. Deux aspects jouent un rôle déterminant dans le contrôle des propriétés des poudres laitières : d'une part, la composition physicochimique du lait de départ, et d'autre part, les conditions de procédé lors de la fabrication de ces poudres. Ce travail de thèse se concentre précisément sur ces deux aspects, avec pour objectif de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Comment les conditions de séchage par atomisation influencent-elles les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres laitières et des laits reconstitués ? Quels liens existent entre ces propriétés et quels sont les mécanismes impliqués ?
- Est-il possible de développer un outil numérique permettant de choisir les conditions optimales de fabrication des poudres pour optimiser simultanément plusieurs propriétés fonctionnelles ?
- Comment la composition protéique de la matrice et le séchage par atomisation impactent-ils les propriétés fonctionnelles des poudres et des laits reconstitués ?

Ce travail de thèse a aussi suscité des questionnements subsidiaires quant aux prétraitements appliqués au lait, à savoir la congélation et la filtration membranaire.

Le projet de recherche est structuré en plusieurs phases, présentées dans la Figure I-1.

	**Recherches bibliographiques** • État de l'art sur le lait, les poudres laitières et les fonctionnalités des poudres. • État de l'art sur l'écrémage, la filtration membranaire, la congélation et le séchage par atomisation. • Recensement des méthodes analytiques applicables pour l'étude des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des laits et des poudres laitières.	**Chapitre II :** État de l'art
	**Développement des protocoles de caractérisation des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des laits et des poudres** • Propriétés physiques : granulométrie, activité de l'eau, densité, morphologie... • Composition chimique : teneurs en matière sèche, protéines, lipides... • Propriétés fonctionnelles : écoulement, reconstitution, gélification, dénaturation.	**Chapitre III :** Matériel et méthodes
	**Étude de l'effet des conditions de séchage par atomisation par plan d'expériences** • Plan d'expériences. • Modélisation quadratique. • Optimisation monocritère de chaque fonctionnalité par méthodologie de surfaces de réponse.	**Chapitre IV.3.** Étude de l'influence des conditions de séchage par atomisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres
	**Optimisation multicritère des fonctionnalités des poudres par le choix adéquat des conditions de séchage** • Utilisation d'un algorithme génético-évolutionnaire pour déterminer les conditions de séchage par atomisation permettant d'obtenir tous les meilleurs compromis entre les fonctionnalités désirées. • Preuve de concept pour quelques compromis sélectionnés selon certaines fonctionnalités préférées.	**Chapitre IV.3.** Étude de l'influence des conditions de séchage par atomisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres
	**Mise en place de la filtration membranaire pour la production de fractions protéiques** • Détermination des paramètres de filtration membranaire permettant d'atteindre un bon rendement de filtration. • Production de grands volumes de fractions protéiques afin de formuler des mix laitiers bruts à compositions variées.	**Chapitre IV.5.** Séparation des protéines laitières par filtration membranaire
	**Étude de l'effet de la composition du mélange laitier séché par atomisation** • Réalisation de mélanges (mix bruts) de lait, rétentat, perméat, eau déminéralisée avec une composition contrôlée. • Étude de l'effet de la composition du mélange laitier sur les propriétés du liquide séché et des poudres obtenues par séchage par atomisation. • Étude de l'effet de la filtration membranaire et du séchage par atomisation sur les mélanges laitiers liquides.	**Chapitre IV.6.** Étude de l'effet de la composition protéique du mix laitier brut sur les propriétés des poudres

Figure I-1. Méthodologie du projet de thèse.

Chapitre II : État de l'art

II.1 Lait

Selon le *Codex Alimentarius - Lait et produits laitiers (*2011) (norme 207-1999), « le *lait* est la sécrétion mammaire normale d'animaux de traite obtenue à partir d'une ou de plusieurs traites, sans rien y ajouter ou en soustraire, destiné à la consommation comme lait liquide ou à un traitement ultérieur ». Selon le *décret n^o 55-952* (1955), le « lait » sans indication de l'espèce animale dont il est issu fait référence au lait de vache.

II.1.1 Composition chimique générale

Le lait est un milieu aqueux complexe et polydisperse contenant une grande diversité de biomolécules essentielles au développement des jeunes mammifères. Il est composé de trois phases (voir Figure II-1) :

- La phase aqueuse (soluble) contenant les espèces dissoutes comme le lactose, les protéines sériques, les minéraux, les vitamines hydrosolubles et éventuellement des caséines dissociées de la micelle ;
- La phase colloïdale de caséines micellaires associées à des minéraux ;
- La phase émulsionnée de lipides (globules gras).

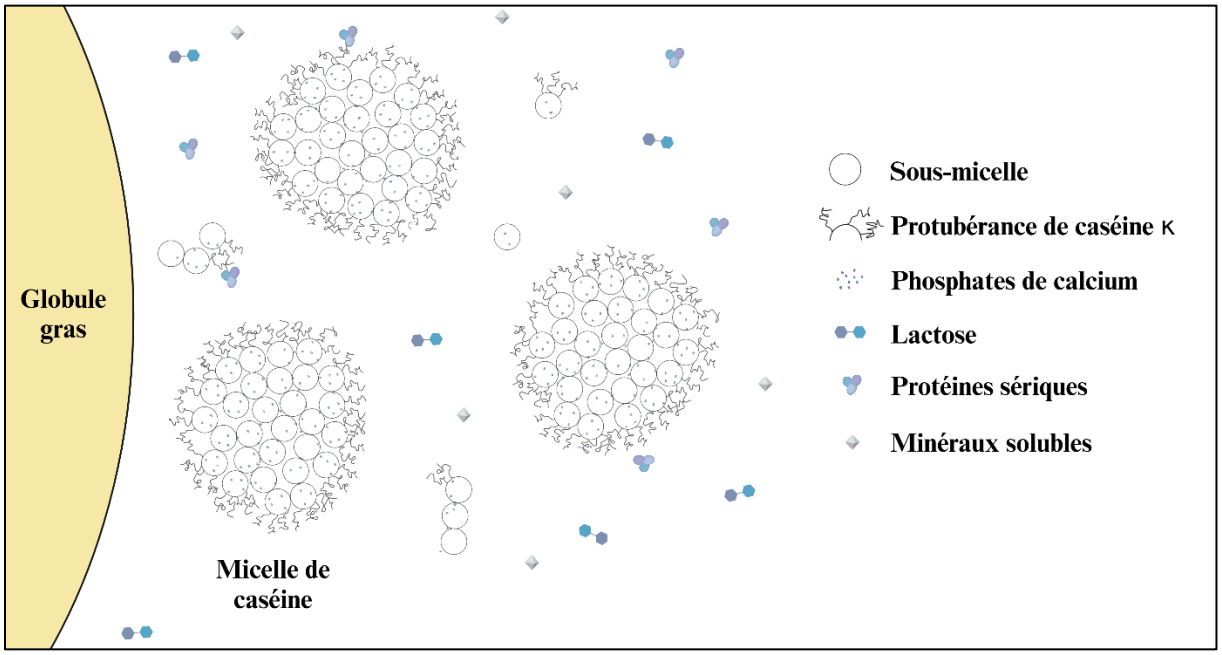


Figure II-1. Représentation schématique des composants du lait.

La composition du lait est susceptible de varier selon de nombreux facteurs tels que la race, l'âge de l'animal, l'alimentation, le stade de lactation ou encore la saison (cf. partie II.1.3). Les concentrations des composants majeurs du lait sont données dans le tableau II-1 et varient selon

les sources. Les compositions des laits de Felfoul et al. (2021, 2023) ont été spécifiées car le lait utilisé dans cette étude provient de la même ferme. Les *résultats de contrôle laitier - France 2022 (*2023) indiquent une teneur en lipides moyenne de 4,1 % et une teneur protéique moyenne de 3,3 % dans le lait cru de vache. Enfin, pour porter l'appellation « lait écrémé », la concentration en lipides dans le lait ne doit pas dépasser 0,5 % selon l'observatoire économique de l'achat public (2009).

Tableau II-1. Composition en constituants majeurs du lait (en % m/m, en base humide).

	Tamime et Robinson (2007)	McSweeney et Fox (2013)	Walstra et al. (2005)	Snappe et al. (2010)	Felfoul et al. (2023)	Felfoul et al. (2021)
	Lait entier de vache				Lait de vache partiellement écrémé	
Eau	87,4	87,3	84	86,5 - 87,5	90,0	88
Lipides	3,9	4,5	3,8	3,5 - 4,5	0,4	1,2
Protéines	3,3	2,9	3,3	3,0 - 3,6	3,5	3,6
Dont caséines	2,6	2,3	2,6	2,4 - 2,8	-	-
Dont protéines sériques	0,7	0,6	0,6	0,5 - 0,7	-	-
Lactose	4,7	4,1	4,7	4,7 - 5,2	5,4	6,5
Minéraux	0,7	0,8	0,7	0,85 - 0,94	0,7	0,8

II.1.2 Composition détaillée

Les trois phases du lait contiennent de très nombreuses espèces qui sont présentées dans la Figure II-2 ci-après et détaillées dans les sous-parties suivantes.

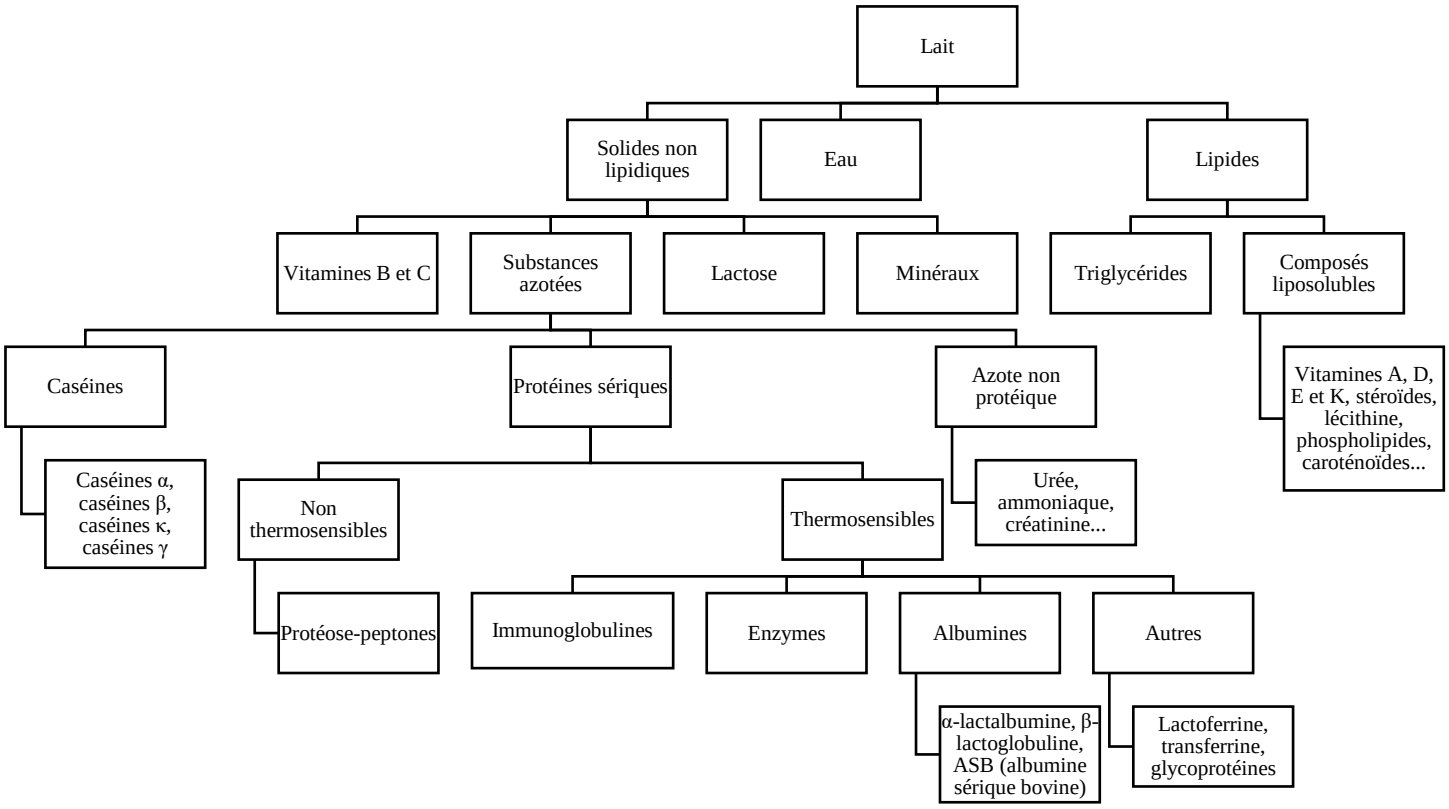


Figure II-2. Principaux composants du lait de vache (Tamime et Robinson, 2000).

II.1.2.1 Protéines

Le lait contient plusieurs familles de protéines : les caséines (CN), qui s'assemblent sous forme de micelles en suspension instable dans la phase aqueuse, les protéines sériques (PS), solubles et stables dans cette même phase, ainsi que les protéines de la membrane des globules gras.

II.1.2.1.1 Caséines

II.1.2.1.1.1 Composition

Les caséines représentent 80 % des protéines du lait et existent sous plusieurs formes dont les principales sont les caséines α_{S1}, α_{S2}, β, κ et γ. Leurs structures tridimensionnelles irrégulières sont présentées dans la Figure II-3. Leurs concentrations varient selon les sources, comme détaillé dans le tableau II-2.

Tableau II-2. Teneurs détaillées des protéines du lait cru de vache (n.d : non déterminé)

Proportion dans la composition protéique (% m/m des protéines totales)	Tamime et Robinson (2007)	McSweeney et Fox (2013)	Bordin et al. (2001)	Ma et al. (2017)
Caséine α_{s1}	45 – 55	30,3	31,8	32,8
Caséine α_{s2}		7,9	6,5	
Caséine β	25 – 35	28,2	35,2	37,7
Caséine κ	8 – 15	10	8,1	16,7
Caséine γ	3 – 7	2,4	n.d	n.d
Albumine sérique bovine	0,7 – 1,3	1,2	n.d	n.d
β-lactoglobuline	7 - 12	9,7	15,2	9.1
α-lactalbumine	2 - 5	3,6	3,1	3,8
Immunoglobuline	1,9 – 3,3	2,4	n.d	n.d
Protéose-peptones	2 – 6	4,2	n.d	n.d

Au pH naturel du lait (≈ 6,8), les micelles de caséines sont chargées négativement. A leur pH isoélectrique (≈ 4,6), les charges sont neutralisées, rendant les interactions électrostatiques insuffisantes pour maintenir la répulsion : les caséines coagulent et forment un réseau protéique appelé « caillé ». Les caséines α et β sont majoritaires dans le lait ; ce sont des protéines très riches en phosphates, sensibles aux interactions avec les cations divalents tel que le calcium. Les caséines κ, plus petites et glycosylées par le galactose, sont les plus hydrophiles et stabilisent les micelles de caséines. En présence de présure et de calcium, la caséine κ est hydrolysée, les charges électriques des micelles sont modifiées et elles coagulent. La caséine γ est issue du clivage de la caséine β par la plasmine.

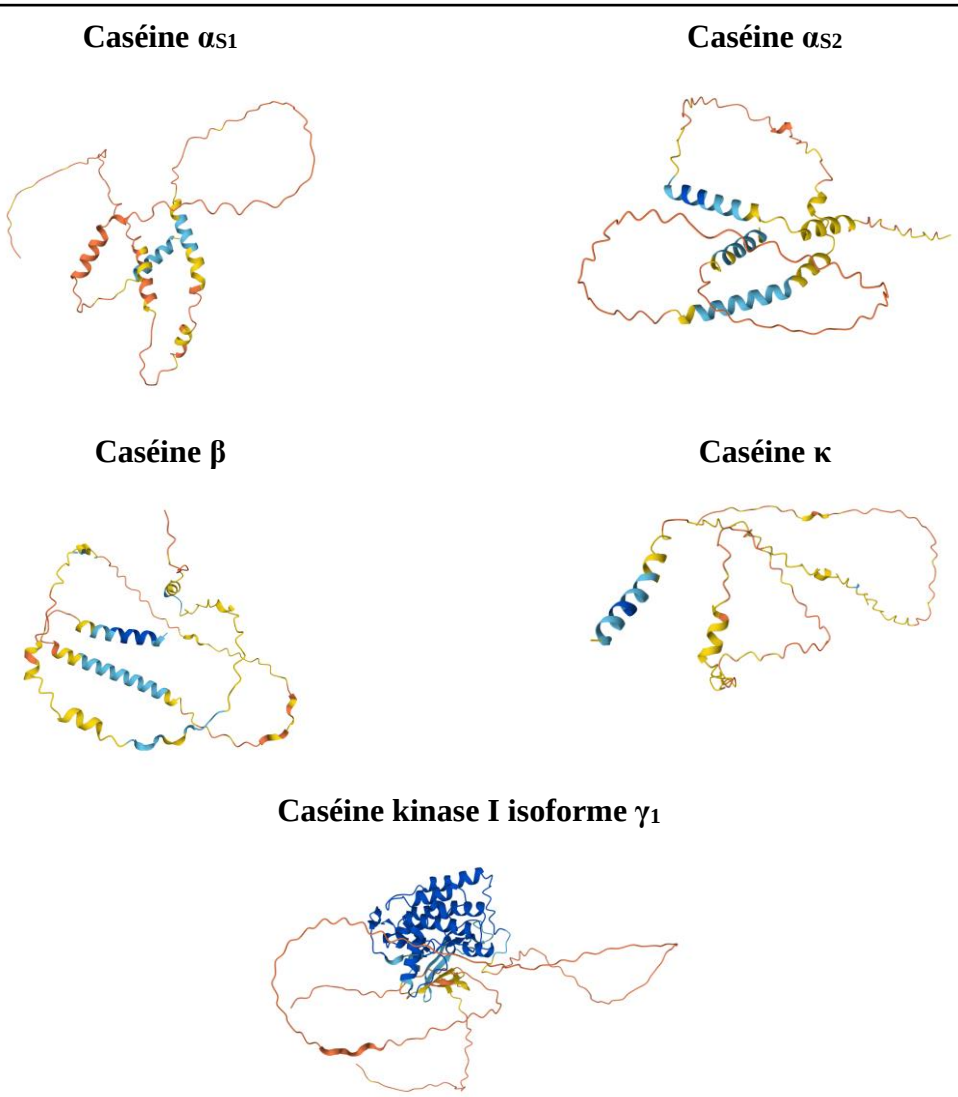


Figure II-3. Structure tridimensionnelle prédite des principales caséines bovines (Jumper et al., 2021; Varadi et al., 2024).

II.1.2.1.1.2 Structure de la micelle de caséines

La structure exacte de la micelle de caséines n'est pas entièrement élucidée, et plusieurs modèles sont proposés, chacun présentant des variations dans la distribution des protéines, des minéraux et de l'eau. La Figure II-4.A montre le modèle de la sous-micelle, un assemblage de 10 à 100 sous-micelles reliées entre elles. Le modèle de micelle en structure ouverte proposé par Holt et Horne (1996) est illustré dans la Figure II-4.B, où les groupes phosphosérine des caséines interagissent avec des nanoclusters de phosphates de calcium, sans la présence d'une autre unité supramoléculaire. Enfin, le modèle à treillis imbriqué (dit « lattice interlocking ») présenté dans la Figure II-4.C propose un réseau de caséines liées par des clusters de phosphates de calcium (McMahon et Oommen, 2008).

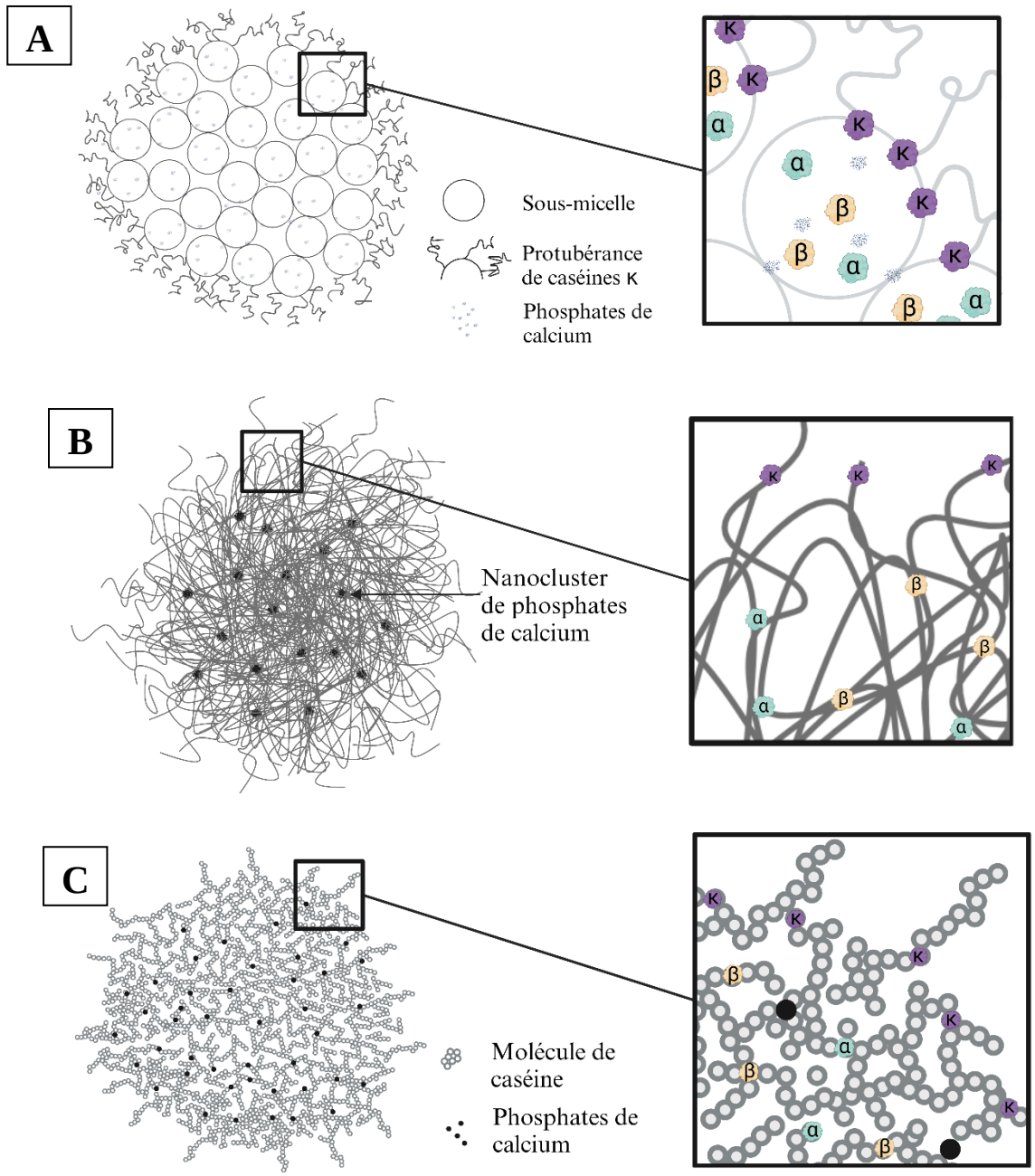


Figure II-4. Représentations schématiques de la micelle de caséines selon le modèle de sous-micelles (A) (Walstra, 1999), le modèle à structure ouverte (B) (Holt et Horne, 1996) et le modèle à treillis imbriqué dit « interlocking lattice model » (C) (McMahon et Oommen, 2008).

De nombreuses connaissances concernant la micelle sont dorénavant admises. La micelle de caséines est une superstructure sphérique, fortement hydratée et de charge nette négative au pH naturel du lait (Walstra et al., 2005). Sa taille est variable selon les sources : 130 – 160 nm (McSweeney et Fox, 2013), 60 – 600 nm (Holt, 1992), 150 – 230 nm (Bijl et al., 2014; Day et al., 2015; de Kruif et Huppertz, 2012) et 50 – 500 nm avec une moyenne d'environ 120 nm (Fox et Brodkorb, 2008a). Le cœur de la micelle, plus hydrophobe, contient la caséine β et les parties hydrophobes des autres caséines, tandis que la périphérie contient les parties hydrophiles

des caséines (phosphorylées pour les caséines α et glycosylées pour la caséine κ) (Walstra, 1999). De nombreuses interactions électrostatiques et hydrophobes (cf. Figure S. 1) existent entre les caséines et les nanoclusters de phosphates de calcium colloïdal (probablement des microgranules de 2 à 3 nm (Holt et Horne, 1996), cf. Figure II-4.B). En effet, les nombreux sites phosphosériques des caséines α et β promeuvent ce type d'interaction présenté dans la Figure II-5.

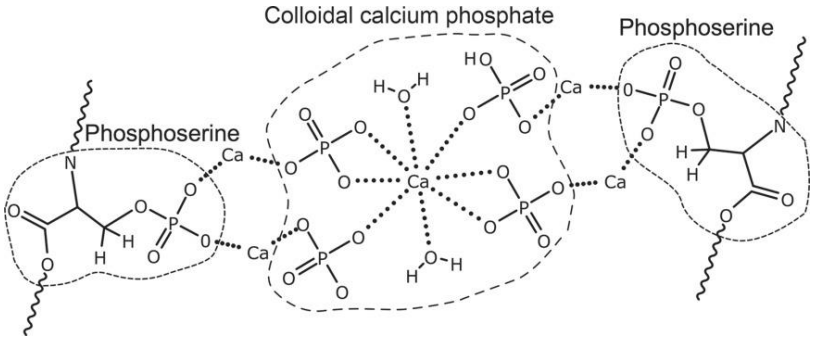


Figure II-5. Interactions entre les phosphosérines et le phosphate de calcium colloïdal (Hindmarsh et Watkinson, 2017).

II.1.2.1.1.3 Modifications des micelles de caséines et des équilibres salins

La structure et les propriétés de la micelle de caséines dépendent fortement de l'environnement minéral, en particulier de l'équilibre des phosphates de calcium entre les phases soluble et colloïdale. La composition minérale sera détaillée dans la partie II.1.2.2.

Les caséines résistent bien aux **températures** élevées (jusqu'à 140 °C pendant 20 min) (McSweeney et Fox, 2013). Lors d'un traitement thermique modéré (< 95 °C), les phosphates de calcium en phase aqueuse précipitent de manière réversible déplaçant l'équilibre de la phase colloïdale vers la phase aqueuse ; un traitement plus intense rend la réaction irréversible, modifiant ainsi la structure micellaire et les propriétés des micelles. Lors d'un traitement thermique (> 55 - 60 °C) (Petit et al., 2011; Relkin et Mulvihill, 1996; Schuck et al., 2013), les protéines sériques, en particulier la β-lactoglobuline, peuvent se dénaturer et se lier de manière covalente aux caséines κ à la surface des micelles ou sous forme d'agrégats dans la phase soluble (Lucey et al., 2022). Cette complexation modifie le diamètre hydrodynamique des micelles et diminue les forces de répulsion entre elles (Broyard et Gaucheron, 2015). Une augmentation modérée de la température peut également augmenter la réactivité des groupements acides des phosphosérines, favorisant ainsi leur association avec le calcium et contribuant à l'insolubilisation du calcium et du phosphore, qui migrent vers la phase colloïdale et accroissent la taille des nanoclusters de phosphates de calcium (Mekmene, 2010).

Lorsque le lait est **réfrigéré** (4 °C), une partie des phosphates de calcium passe de la phase colloïdale à la phase soluble, rendant partiellement solubles les caséines β ; ces phénomènes

sont réversibles après réchauffement mais les caséines β ont tendance à se réassocier à la surface des micelles (Marchin et al., 2007). Une fois en phase aqueuse, les caséines β peuvent être clivées par la plasmine. Enfin, le refroidissement du lait entraine également l'hydratation de la micelle (Broyard et Gaucheron, 2015).

La modification du **pH** du lait est un processus fondamental dans l'industrie laitière. L'**acidification** du lait réduit l'ionisation des constituants des micelles de caséines (phosphates organiques et inorganiques, citrates et résidus carboxyles), modifiant ainsi leurs charges et conduisant à leur agrégation une fois la neutralité atteinte. La baisse du pH diminue également l'affinité des phosphosérines pour le calcium (Mekmene, 2010). Dans la phase aqueuse, l'acidification provoque la précipitation des phosphates de calcium solubles en sels, déséquilibrant ainsi la répartition des phosphates de calcium entre les phases soluble et colloïdale. Ce déséquilibre est corrigé par la dissolution du phosphate de calcium dans la phase soluble, entraînant un appauvrissement minéral de la micelle et la dissociation des caséines (principalement la caséine β) dans la phase aqueuse, où elles forment de petits agrégats. L'**alcalinisation** déstructure la micelle en solubilisant les minéraux et les caséines (Broyard et Gaucheron, 2015).

Les traitements par ultrasons, l'homogénéisation à haute pression, l'ajout de sels ou de cations peuvent également affecter la micelle de caséine, comme illustré dans la Figure II-6 (Broyard et Gaucheron, 2015).

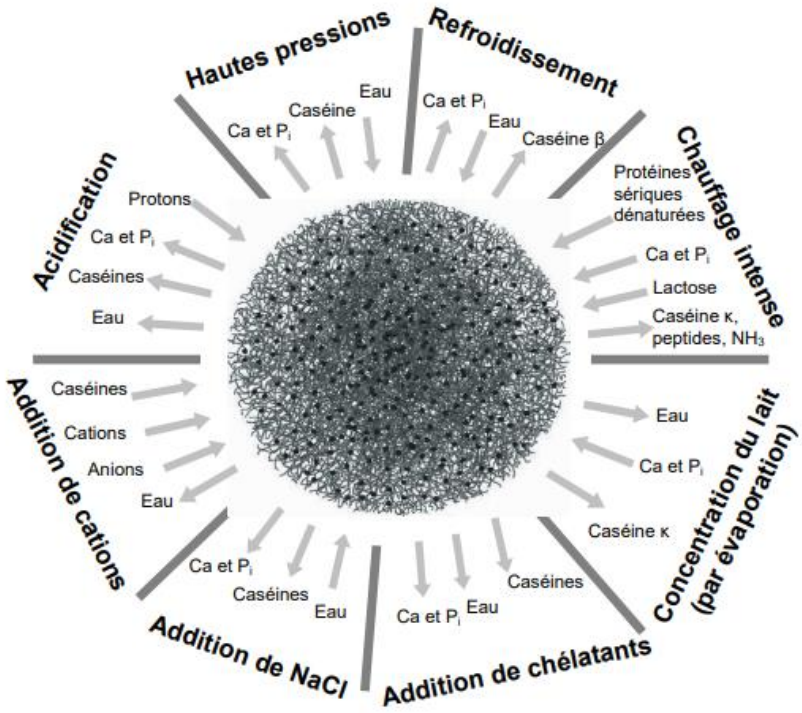


Figure II-6. Échanges de minéraux, d'eau et de caséines au sein de la micelle en fonction des conditions physicochimiques du milieu (Pi = phosphates inorganiques) (Mekmene, 2010).

II.1.2.1.2 Protéines sériques

Les protéines sériques sont des petites protéines (de 2 à 3 nm) solubles dans la phase aqueuse du lait, représentant environ 20 % des protéines totales du lait. Les principales protéines solubles du lait sont la β-lactoglobuline (50 %), l'α-lactalbumine (22 %), les immunoglobulines (12 %), les protéoses-peptones (10 %) et l'albumine sérique bovine (ASB) (5 %), comme détaillé dans le tableau II-2. Contrairement aux caséines, les PS ne précipitent pas à pH 4,6, en conditions saturantes de chlorure de sodium ou après ajout de présure, principalement du fait de leur faible phosphorylation. La Figure II-7 montre leur structure globulaire sous forme de pelote compacte et structurée. Cette structure les rend particulièrement sensibles aux traitements thermiques et à la dénaturation. Lors du chauffage, les protéines sériques, en particulier la β-lactoglobuline, se déplient et exposent ses groupements thiols (groupes -SH), permettant la formation de liaisons disulfures covalentes (-S-S-) avec d'autres protéines du lait. Ceci peut conduire à la formation de complexes entre les protéines sériques et les CN κ micellaires ou solubles. Ces complexes peuvent également impliquer l'α-LA, l'ASB ou les immunoglobulines par des liaisons disulfure (-S-S-) avec leurs groupes thiols (-SH) libres et des interactions hydrophobes (Asaduzzaman et al., 2021).

Les protéoses-peptones sont des phosphopeptides dérivés des caséines qui sont solubles à pH 4,6 et ne précipitent pas lors d'un traitement thermique ; elles ont des structures variées et des propriétés différentes de la fraction de caséines et de protéines sériques.

α-lactalbumine β-lactoglobuline



Figure II-7. Structure tridimensionnelle prédite d'après la base de données AlphaFold des principales protéines sériques du lait (Jumper et al., 2021; Varadi et al., 2024).

II.1.2.2 Minéraux

Le lait contient de nombreux minéraux que l'on retrouve en phase aqueuse (1/3 des minéraux) et en phase colloïdale (2/3 des minéraux), comme le magnésium (Mg), le sodium (Na), le calcium (Ca), le potassium (K), le soufre (S), le phosphore (P), le chlore (Cl) et les citrates. La composition minérale du lait est détaillée dans le tableau II-3 ci-dessous. En phase aqueuse, ils peuvent exister sous forme ionique ou sous forme de sels lorsque la limite de solubilité est

atteinte. Le phosphore et le calcium peuvent aussi être associés aux protéines par le biais de liaisons phosphocalciques (cf. Figure II-5) dans la phase colloïdale.

Tableau II-3. Teneurs en minéraux majeurs du lait (en g/L) (en rouge : cations, en bleu : anions).

	Structurants de la micelle			**Déstructurants de la micelle**			
	Ca	**P**	**Mg**	**K**	**Na**	**Cl**	**Citrates**
Snappe et al. (2010)	1,2 – 1,4	0,9 – 1,0	0 – 12	1,4 – 1,6	0,4 – 0,5	1,1 – 1,2	1,6 – 1,8
Gaucheron (2005) ; McSweeney et Fox (2009)	1,0 – 1,3	0,9 – 1,0	0,1– 0,2	1,2 – 1,7	0,4 – 0,6	0,8 – 1,2	1,3 – 2,1
Bijl et al. (2013)	1,3	-	0,1	1,6	0,4	-	-
Soyeurt et al. (2009)	1,3	1,1	0,1	1,3	0,4	-	-
Christophe et al. (2021)	1,3	1,0	0,1	1,5	0,4	-	-

Ces minéraux se répartissent entre les phases soluble et colloïdale selon un équilibre métastable qui peut être modifié selon les caractéristiques physicochimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.). La répartition de ces minéraux est présentée dans le tableau II-4.

Tableau II-4. Répartition des minéraux entre les phases soluble et colloïdale (en proportion (%) des minéraux totaux) (en rouge : cations, en bleu : anions).

		Structurants de la micelle			**Déstructurants de la micelle**			
		Ca	**P**	**Mg**	**K**	**Na**	**Cl**	**Citrates**
Snappe et al. (2010)	Phase soluble	33	45	**70 - 75**	**92**	**92**	**100**	**90 - 92**
	Phase colloïdale	**67**	**55**	25 - 30	8	8	0	8 - 10
Gaucheron (2005) ; P. McSweeney et Fox (2009)	Phase soluble	31	47	**53**	**94**	**95**	**95**	**86**
	Phase colloïdale	**69**	**53**	47	6	5	5	14

Dans la **phase aqueuse**, les minéraux sont présents sous la forme de complexes anions/cations et d'ions libres. Les principaux ions libres sont le **sodium**, le **potassium** et le **chlore**, même s'ils sont aussi susceptibles de former des complexes. Le **calcium** forme des complexes avec les **citrates** ($Ca_3(Cit)_2 \cdot 2H_2O$), les **phosphates** inorganiques ($CaHPO_4$) et le **chlore**. Le **magnésium** forme majoritairement des complexes avec les **phosphates** inorganiques ($MgHPO_4$) (Gaucheron, 2005; McSweeney et Fox, 2009).

Dans la **phase colloïdale**, le **phosphore** existe sous forme **organique** dans les résidus des phosphosérines des caséines et dans les nanoclusters de phosphate de calcium colloïdaux (contribuant à maintenir la structure des micelles), mais aussi sous forme **inorganique** dans des complexes avec le **magnésium** et le calcium. Le **calcium**, en plus de former des complexes

avec le phosphore et les **citrates**, est lui aussi présent sous forme **organique** dans les nanoclusters de phosphate de calcium colloïdaux (Gaucheron, 2005).

Les paramètres impactant les équilibres salins et la structure de la micelle de caséines ont été abordés dans la partie II.1.2.1.1.3. La Figure II-8 présente la répartition des minéraux entre les phases soluble et colloïdale du lait.

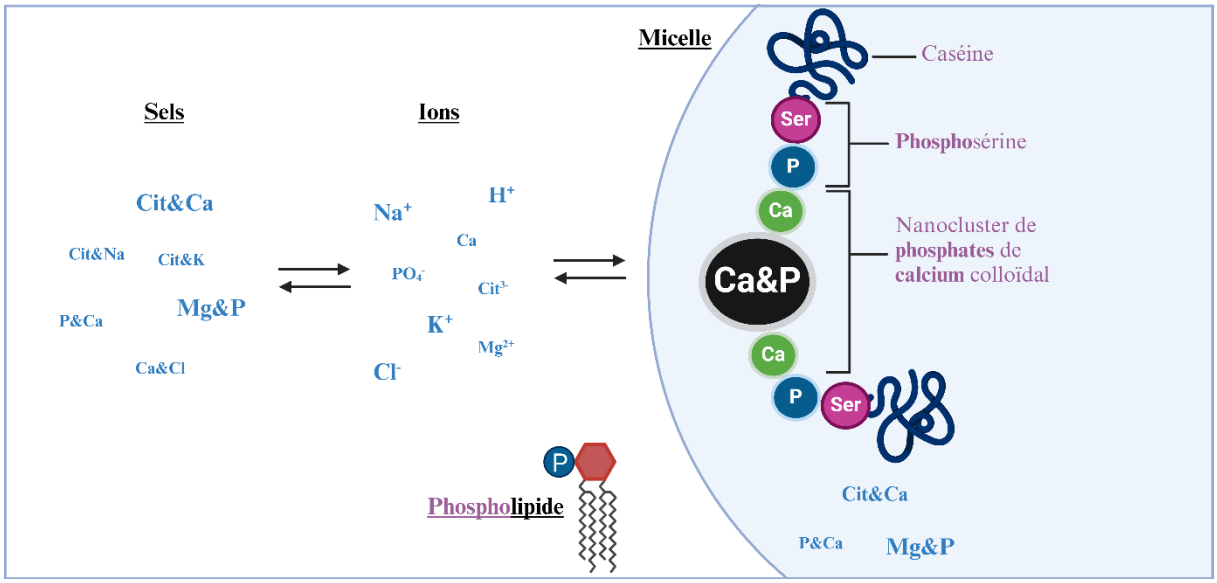


Figure II-8. Répartition des minéraux entre les phases solubles et colloïdale du lait (en bleu ; minéraux inorganiques, en violet : minéraux organiques) (Cit&Ca et Ca&P : formes complexées entre citrates et calcium, et entre calcium et phosphates respectivement, dont les formules chimiques peuvent être variées).

II.1.2.3 Lipides

Les lipides du lait sont dispersés sous forme de globules gras (voir Figure II-9) entourés d'une membrane phospholipidique, dont la taille est comprise entre 0,2 et 15 µm (McSweeney et al., 2020) et 5 µm en moyenne (Yao et al., 2015). Les globules sont principalement composés de triglycérides (98 % des lipides totaux) dont les acides gras peuvent être saturés (60 à 65 %), monoinsaturés (de 27 à 32 %) ou polyinsaturés (< 8 %). On en distingue trois types :

- à chaine courte de C_4 à C_8 (7 %),
- à chaine moyenne de C_8 à C_{14} (18 %),
- à chaine longue de C_{16} à C_{18} (75 %).

D'autres lipides sont présents en plus faibles quantités comme les monoglycérides, les diglycérides, les acides-gras libres, les phospholipides, les stérols (cholestérol), la β-carotène et les vitamines liposolubles.

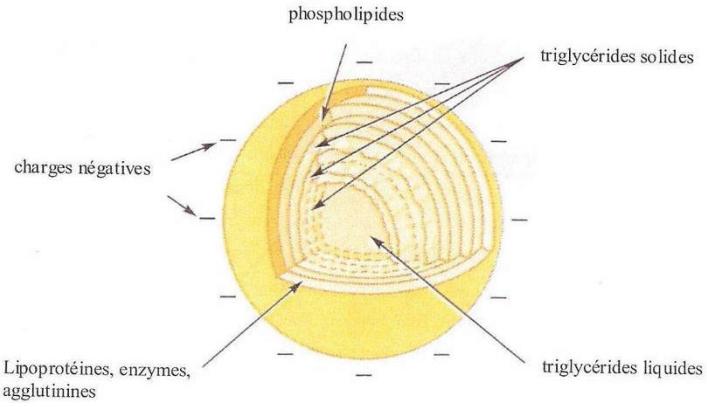


Figure II-9. Structure du globule gras laitier (Vignola et Québec, 2010).

II.1.2.4 Glucides

Le principal glucide du lait est le lactose, un dioside constitué d'une unité glucose et d'une unité galactose, présent à hauteur de 4,8 % (m/m) en base humide. Certains autres composés glucidiques minoritaires sont également présents dans le lait : le glucose, la N-acétylglucosamine, les glucosaccharides ou la fraction glycosidique de la caséine κ (McSweeney et Fox, 2009).

Le lactose joue un rôle déterminant dans la fabrication fromagère. En effet, les bactéries lactiques naturellement présentes dans le lait ou ajoutées lors de la fabrication produisent une enzyme, la β-galactosidase, qui hydrolyse le lactose en glucose et en galactose qui sont alors métabolisés par les bactéries lactiques en acide lactique. Le lait est par conséquent acidifié, provoquant la formation du caillé. Le lactose est un sucre réducteur qui peut aussi réagir avec les protéines par la réaction de brunissement non enzymatique de Maillard. Cette réaction au mécanisme complexe survient à température et humidité relative élevées et induit la production de composés carbonylés réactifs réagissant avec les acides aminés. Elle a un impact important sur les qualités nutritionnelles, sensorielles et fonctionnelles des aliments (Karam, 2013).

II.1.2.5 Composés minoritaires

Les composés minoritaires du lait, tels que les enzymes, les vitamines, les acides organiques, et les oligo-éléments, jouent un rôle nutritionnel crucial car ils interviennent dans de nombreuses réactions métaboliques. Les enzymes, comme les oxydoréductases, les transférases ou les hydrolases, participent à la protection antimicrobienne et aux réactions biochimiques et sont des témoins de la qualité du lait. Les vitamines, notamment A, D, E, et celles du groupe B, sont essentielles pour la nutrition humaine, contribuant au métabolisme, au système immunitaire et à la santé osseuse. Ces composants, bien que présents en faibles quantités, sont déterminants pour les propriétés biologiques et nutritionnelles du lait et de ses dérivés.

II.1.3 Variabilité de la composition chimique

La composition du lait varie en fonction de la saison en raison de plusieurs facteurs, dont les changements dans l'**alimentation** des vaches, les **conditions environnementales** et les **cycles de lactation**. La matière sèche du lait est élevée au début de la lactation, puis décroit, avant de réaugmenter progressivement au cours de la lactation (cf. Figure II-10).

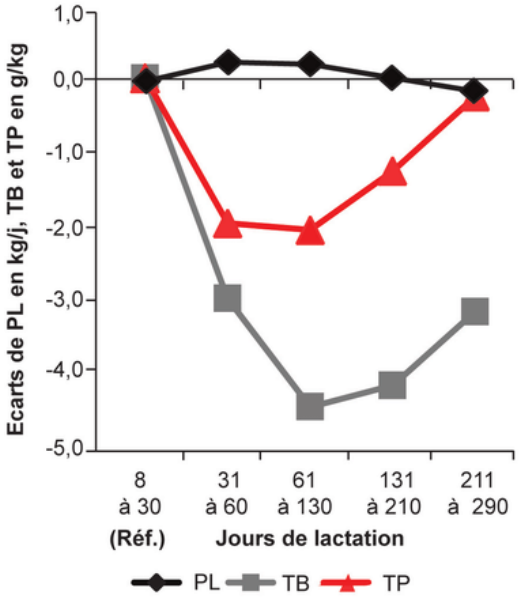


Figure II-10. Évolution de la teneur en protéines (TP) et en lipides (TB) dans le lait et de la production laitière (PL) en fonction du stade de lactation (Legarto et al., 2014).

La teneur en **lipides** et en **protéines** est plus élevée en hiver (fin de la lactation) principalement du fait d'une alimentation plus riche contrairement aux mois d'été (milieu de la lactation) où les vaches pâturent et consomment plus d'herbe fraiche. Le début de la lactation coïncide également avec un lait plus riche en lipides et en protéines afin de répondre aux besoins physiologiques des veaux. La teneur en triglycérides saturés augmente au cours de la lactation (McSweeney et Fox, 2009), tandis que la taille des globules gras tend à diminuer (Walstra et al., 2005). La teneur en **lactose** est assez stable et augmente légèrement au début de la lactation mais décroit ensuite rapidement. La teneur en **caroténoïdes** et en **vitamines** est importante durant la première semaine de lactation. L'alimentation peut fortement influencer les teneurs en vitamines et en caroténoïdes, tout comme elle peut modifier la teneur en protéines, en lipides, la composition lipidique et la teneur en d'autres composés minoritaires. Au cours de la lactation les teneurs en **Ca, Mg, Na et Cl** décroissent puis augmentent, tandis que la teneur en **P** augmente puis diminue et les teneurs en **citrates** et **K** diminuent (Gaucheron, 2005). La modification de la composition minérale en particulier la teneur en **citrates** et en **P** peut fortement influencer la concentration en **Ca** et modifier les propriétés du lait (McSweeney et Fox, 2009).

La période du vêlage conditionne les saisons auxquelles auront lieu le début et la fin de la lactation. D'après les r*ésultats de contrôle laitier - France 2022 (*2023), une grande partie des vêlages en France a lieu en hiver (cf. Figure II-11.A) afin d'obtenir un meilleur rendement. Les teneurs moyennes en protéines et en lipides sont présentées dans la Figure II-11.B.

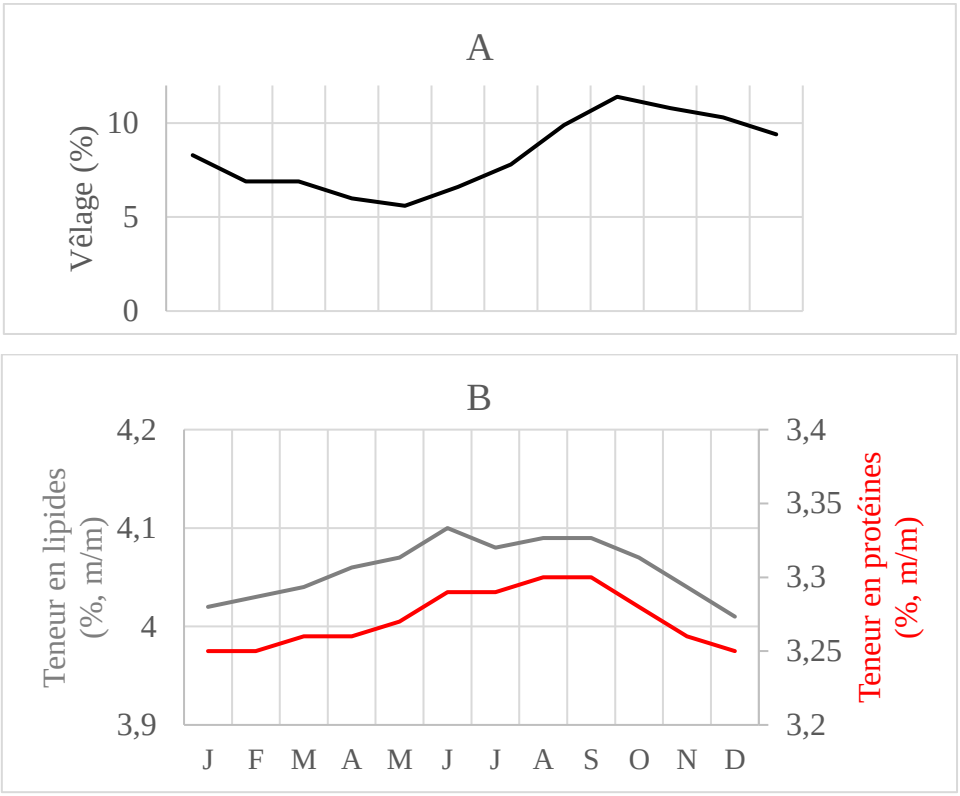


Figure II-11. Proportion mensuelle de vêlage bovins (A) et composition moyenne du lait (B) en fonction du mois de l'année.

D'autres facteurs comme l'âge de la vache, les facteurs génétiques, le nombre de vêlages, les maladies ou le climat peuvent modifier la composition du lait de vache (Gaucheron, 2005). Ces variations saisonnières dans la composition du lait ont un impact important dans l'industrie laitière, car elles peuvent affecter les caractéristiques des produits laitiers et nécessitent souvent des ajustements dans les processus de transformation pour maintenir une qualité constante des produits finis.

II.2 Opérations de transformation du lait

La Figure II-13 présente le schéma de fabrication des poudres laitières appliqué dans ce travail de thèse. L'opération de microfiltration membranaire n'a été mise en œuvre que dans la partie IV.6 « Étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres ».

II.2.1 Écrémage

L'écrémage du lait consiste à séparer la fraction lipidique du reste du lait écrémé. Cette opération peut être réalisée de plusieurs manières, notamment par crémage naturel (déstabilisation des globules gras induite par la poussée d'Archimède), écrémage centrifuge (avec ou sans assiettes) ou filtration membranaire. L'écrémeuse à assiettes (cf. Figure II-12) est le procédé le plus couramment utilisé en industrie laitière en raison de son fonctionnement en continu, de sa capacité à traiter de grands volumes de lait et de son efficacité de séparation. L'écrémeuse utilise la force centrifuge couplée à de multiples assiettes coniques augmentant la surface de séparation. La séparation centrifuge obéit à la même loi que la décantation naturelle induisant le crémage. Toutefois, la vitesse de séparation peut être augmentée en diminuant la viscosité du fluide (par augmentation de la température) ou en augmentant l'accélération centrifuge.

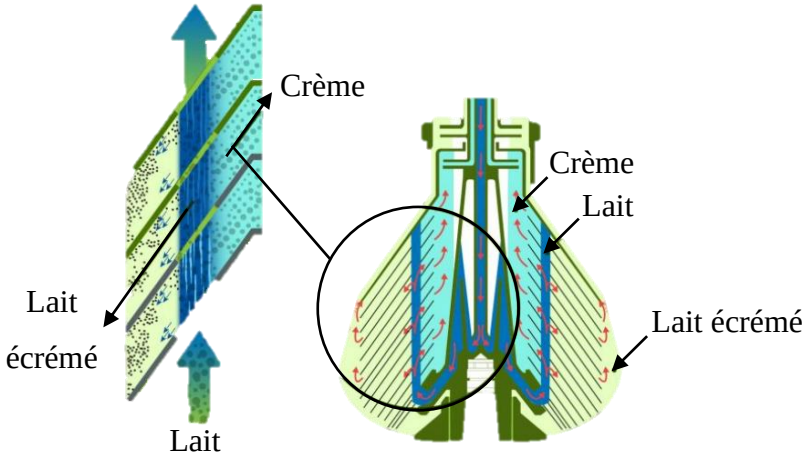


Figure II-12. Écrémage centrifuge à assiettes (MilkyDay », 2018).

II.2.2 Filtration membranaire

La filtration membranaire peut être utilisée pour séparer les différents composants du lait afin de créer de nouveaux ingrédients ou pour réduire la charge bactérienne.

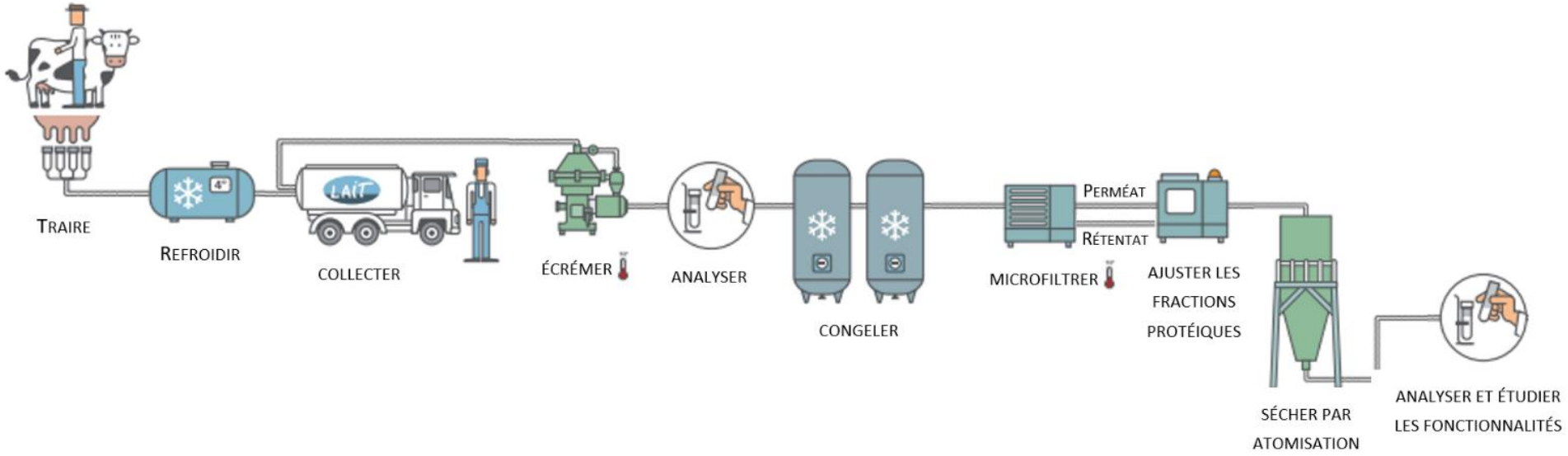


Figure II-13. Schéma de fabrication des poudres laitières appliqué durant le projet de thèse (adapté de Les Produits Laitiers, 2010).

II.2.2.1 Principe

La filtration membranaire est une opération technologique visant à séparer différents constituants d'un liquide en fonction de leur taille, en utilisant une membrane. Comme le montre la Figure II-14, la filtration membranaire peut s'opérer de manière tangentielleou frontale, où le liquide circule parallèlement et perpendiculairement à la surface de filtration, respectivement. Dans l'industrie laitière, c'est la filtration tangentielle qui est privilégiée car elle génère des zones de turbulences et un cisaillement à la paroi qui limitent l'accumulation de dépôts sur la membrane et l'encrassement des pores, améliorant ainsi le rendement de filtration et le débit de perméation.

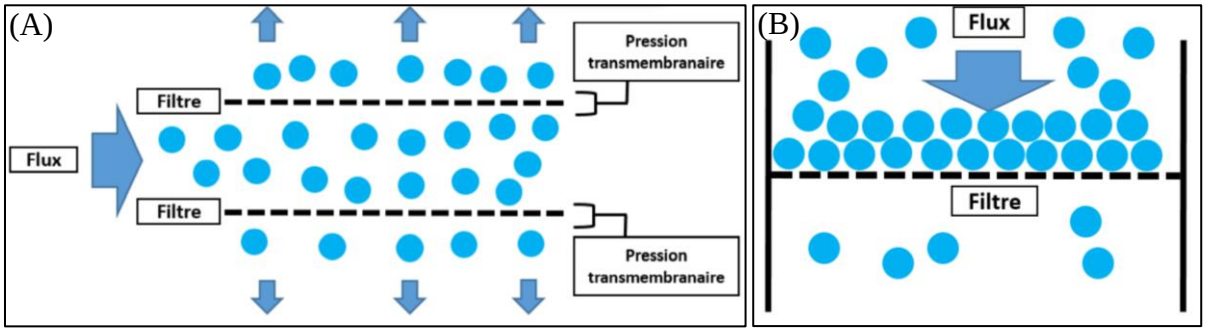


Figure II-14. Filtrations tangentielle (A) et frontale (B) (Kern, 2019).

Sous l'effet d'un gradient de pression transmembranaire principalement contrôlé à l'aide d'une vanne permettant de réguler la pression amont (mais dépendant aussi du débit de recirculation et de la géométrie du système), une partie du liquide, le perméat, est forcée à traverser la membrane. La pression transmembranaire est définie comme la différence de pression de part et d'autre de la membrane. Le perméat contient les composants dont la taille est inférieure au diamètre des pores. Les particules retenues par la membrane se concentrent dans le rétentat.

Le diamètre des pores et la nature chimique de la membrane peuvent être adaptés aux performances de filtration désirées. La Figure II-15 détaille les différents composants laitiers susceptibles de traverser la membrane selon le type de filtration membranaire mise en œuvre.

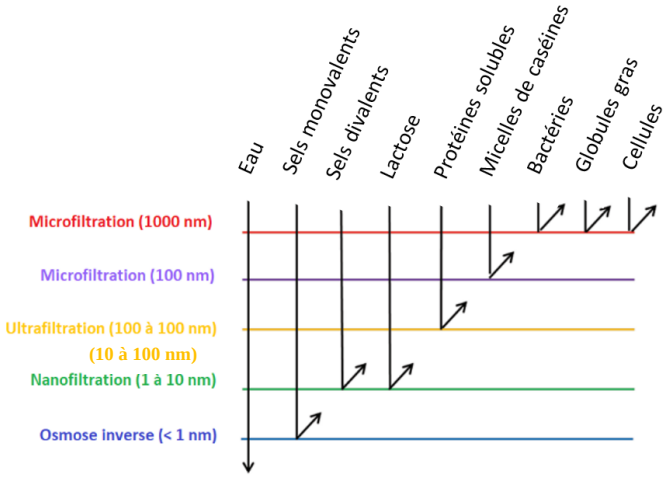


Figure II-15. Rétention des composants du lait et diamètre des pores selon le type de filtration membranaire (adapté de Carter et al. (2021)).

Une membrane de microfiltration possédant des pores de 100 nm permet le passage des protéines solubles, du lactose, des minéraux mais retient en grande partie les caséines (dont la taille est comprise entre 50 et 500 nm (Fox et Brodkorb, 2008a)), ainsi que les bactéries, les globules gras et les cellules résiduelles. La Figure II-16 présente la séparation des composants du lait par microfiltration.

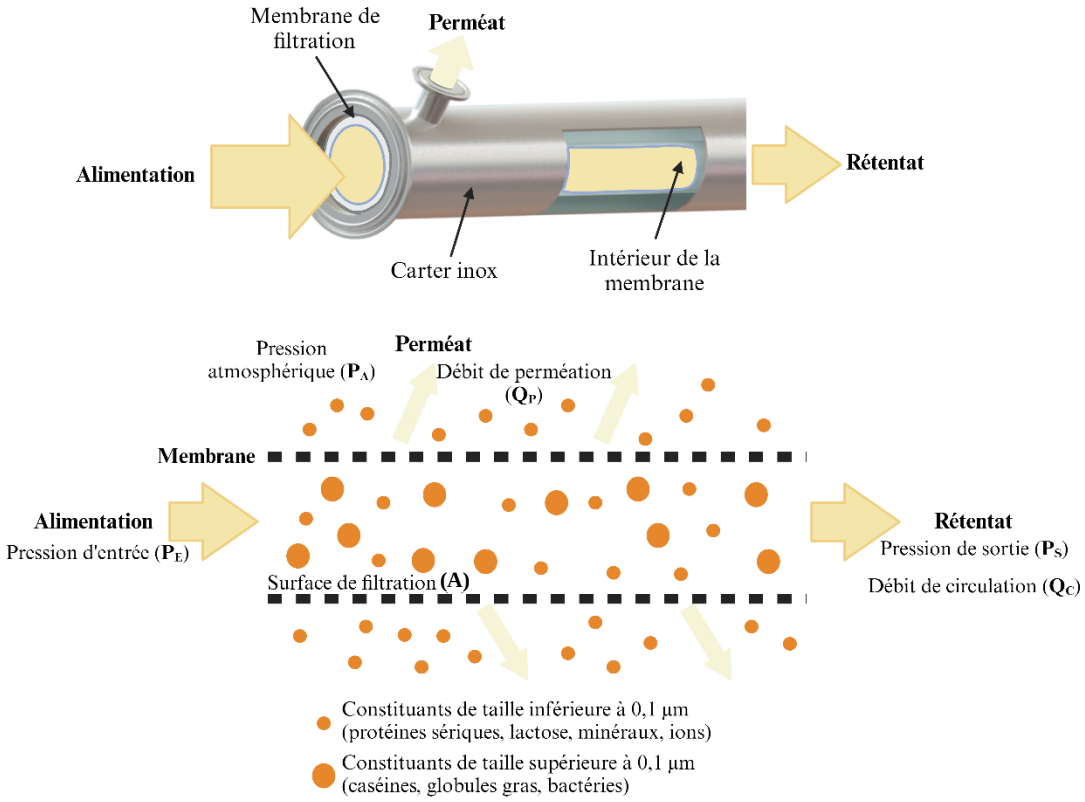


Figure II-16. Schéma d'un carter en acier inoxydable contenant une membrane de filtration membranaire et schéma de principe de la microfiltration membranaire.

L'efficacité de l'opération de filtration membranaire peut être évaluée par le calcul du facteur de réduction volumique (FRV) qui est le rapport entre le volume de lait introduit V_i et le volume final restant dans la cuve d'alimentation (rétentat) V_f, se calculant comme suit :

$$FRV = \frac{V_i}{V_i - V_f} \quad (1)$$

L'efficacité du procédé de filtration membranaire peut aussi être évaluée par l'analyse de la composition du rétentat et du perméat. En particulier, les teneurs en matière sèche, en minéraux et en protéines permettent de déterminer l'aptitude à la séparation des protéines laitières.

La filtration membranaire présente l'avantage d'être une méthode physique douce : elle n'induit pas de changement important de pH, ne nécessite pas l'utilisation de réactifs chimiques et est réalisée à température modérée conservant ainsi les protéines dans leur état natif (Schuck, 2011)

II.2.2.2 Paramètres influents dans le procédé de filtration membranaire

De nombreux paramètres peuvent impacter l'efficacité de la filtration et la qualité des produits obtenus :

- L'équipement utilisé : dimensionnement de l'unité de filtration, géométrie utilisée, surface de filtration, porosité de la membrane, gradient de perméabilité de la membrane ;
- Les conditions du procédé : pression transmembranaire, température, débit de circulation ;
- Les propriétés physicochimiques du produit filtré : viscosité, composition chimique, pH ;
- Les prétraitements du produit filtré.

Les deux paramètres de réglage les plus importants du procédé de filtration membranaire sont la **pression transmembranaire** et le **débit de circulation du rétentat**. L'augmentation de la pression transmembranaire (force motrice de la perméation) améliore le débit de perméat tandis qu'un débit de rétentat plus élevé induit un fort cisaillement au niveau de la membrane, limitant le colmatage. Cependant, une pression transmembranaire excessive peut conduire à un colmatage rapide de la membrane, et un débit de rétentat trop élevé entraine une forte perte de charge linéaire dans le circuit, diminuant la pression transmembranaire et donc réduisant l'efficacité de la filtration. Il est nécessaire de trouver un bon compromis entre la pression transmembranaire et le débit de recirculation : en général, on favorise une pression transmembranaire faible et un débit de recirculation fort.

La **viscosité** du liquide a un effet important sur le procédé de filtration membranaire. Une faible viscosité facilite l'écoulement du fluide dans le système de filtration en réduisant la perte de charge. La viscosité du fluide est influencée par la **température** (elle diminue lorsque la température augmente) et la **concentration** du fluide à filtrer (elle augmente lorsque la concentration augmente). L'augmentation de la concentration du rétentat au fur et à mesure de la filtration entraine l'augmentation de la viscosité et donc de la pression transmembranaire. Sur des machines industrielles, la pression transmembranaire est pilotée automatiquement de manière à être maintenue constante au cours du procédé, contrairement aux machines pilotes pour lesquelles le réglage est souvent manuel et moins précis.

La filtration à température élevée peut aussi favoriser l'apparition de flores thermophiles dans le lait et provoquer une dilatation des pores de la membrane (Kern, 2019).

Jørgensen et al. (2016) ont montré que la meilleure efficacité de séparation des protéines du lait écrémé est obtenue avec des pores de **0,1 µm** à **50 °C**. La filtration à 60 °C provoque une augmentation trop rapide de la pression transmembranaire conduisant à un dépôt plus important sur la membrane et donc à un passage moins important des protéines sériques dans le perméat. La filtration à basse température (10 °C) limite le débit de perméation mais se révèle intéressante sur le long terme puisque le colmatage de la membrane est diminué et la diminution du débit de perméation au cours du temps est moindre. En effet, l'augmentation de la température a un effet sur la structure des protéines sériques et peut augmenter les interactions entre protéines et favoriser le colmatage (France et al., 2021).

L'historique thermique du lait a aussi un impact sur les protéines. Le stockage à 4 °C provoque la solubilisation partielle des caséines β, réversible quand le lait est ramené à température ambiante. La filtration membranaire à basse température peut ainsi engendrer une solubilisation des caséines β et limiter la pureté du perméat. De plus, un traitement thermique du lait à plus de 65 °C provoque la formation de complexes CN/PS et PS/PS, limitant la perméation des protéines sériques (Carter et al., 2021). La diminution de la température a aussi pour effet de réduire la solubilité du calcium et des phosphates, qui migrent de la phase soluble vers la phase colloïdale, les rendant moins susceptibles de passer dans le perméat (Schiffer et al., 2021). En particulier, Gésan-Guiziou et al. (2013) et Labbe et al. (1990) ont montré la présence de phosphates de calcium dans la couche de dépôt de la membrane de microfiltration (cf. Figure II-17).

II.2.2.3 Impact de la filtration membranaire sur le lait et sur la fraction minérale

Lors du procédé de filtration membranaire, la teneur en protéines et en minéraux est modifiée et des rééquilibrages s'opèrent entre les phases soluble et colloïdale. L'eau, le lactose, les minéraux solubles (comme le potassium, le sodium, et une partie du magnésium), la plupart des protéines sériques, certaines caséines solubles, des peptides et des acides aminés migrent dans le perméat (cf. Figure II-17). Dans le rétentat subsistent les micelles de caséines, les globules gras, les protéines sériques liées aux caséines et les minéraux colloïdaux (calcium, magnésium, phosphates et citrates) (McSweeney et Fox, 2009).

La modification de la composition minérale du rétentat a plusieurs effets sur ses propriétés. Il a longtemps été admis que l'intégrité des micelles ne changeait pas durant la filtration (Walstra et Jenness, 1984), mais les interactions entre les micelles sont altérées du fait des modifications de l'équilibre minéral. Des travaux plus récents montrent des changements de fonctionnalités des micelles de caséines ayant subi un traitement de filtration membranaire (Ferrer et al., 2011). La filtration du calcium dans le perméat entraine une diminution de sa concentration dans la phase soluble du rétentat, provoquant un rééquilibrage par solubilisation du calcium phosphate colloïdal ce qui induit une solubilisation des caséines (Boiani et al., 2018; Corredig et al., 2019). Des réarrangements structuraux de la micelle (relargage de caséines dans la phase soluble et modification de la surface des micelles) ont donc probablement lieu du fait des conditions environnementales, du cisaillement et de la température (Corredig et al., 2019). Ce phénomène entraine aussi très certainement une modification de l'équilibre entre les phosphates de calcium colloïdaux (phosphate organique) et les phosphates inorganiques de la phase soluble (Boiani et al., 2018).

La sursaturation en phosphates de calcium dans le rétentat et la perte d'ions à fort pouvoir tampon (phosphates inorganiques) entraînent une modification de la réactivité selon le pH du rétentat (Broyard et Gaucheron, 2015; Renhe, 2017). La cinétique d'acidification ainsi que le pH de précipitation des caséines sont modifiés, impactant directement la fromageabilité (Mekmene, 2010). En particulier, le pH isoélectrique apparent des caséines augmente (car la force ionique augmente avec la concentration du rétentat). Les micelles étant chargées plus négativement, les répulsions électrostatiques augmentent, entraînant la formation d'un gel plus fort et des temps de gélification plus courts (Broyard et Gaucheron, 2015).

Enfin, la concentration du lait par filtration membranaire a un effet sur sa couleur : l'augmentation de la concentration en micelles de caséines augmente la luminosité du rétentat du fait de la diffraction plus importante des micelles de caséines (Kommineni, s. d.).

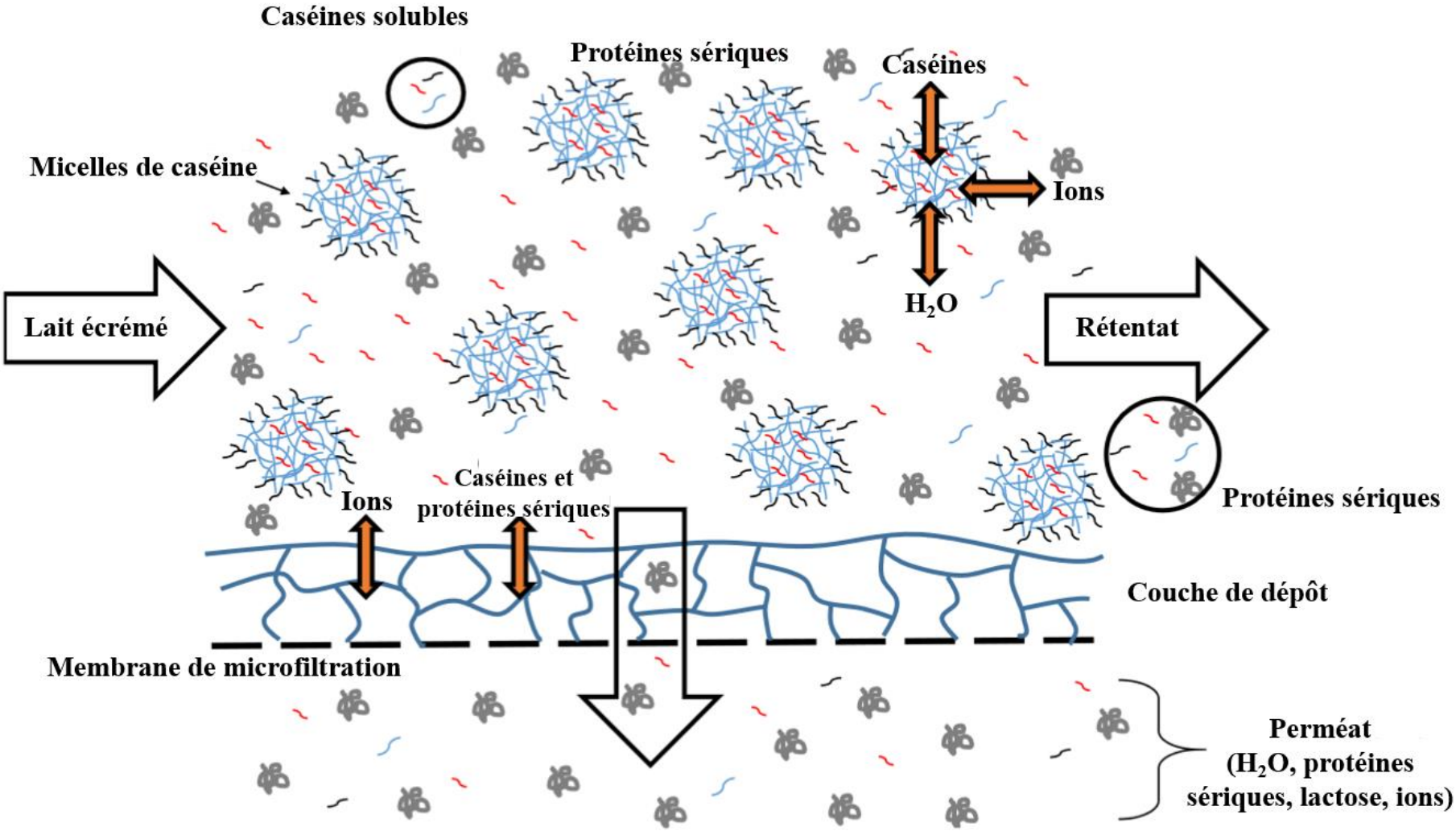


Figure II-17. Séparation des caséines et des protéines sériques par microfiltration du lait écrémé (adapté de Schiffer et al. (2021)).

II.2.3 Congélation et décongélation

La congélation du lait peut être utilisée pour prolonger la durée de conservation du lait, pour gérer des excédents de production, répondre à la problématique de saisonnalité (industrie caprine) ou gérer des périodes de plus forte demande. La congélation est aussi largement utilisée pour le stockage du lait maternel (Dávila-Caraballo et al., 2024) et comme étape courante dans la réalisation de travaux scientifiques pour permettre la réalisation d'analyses sur un même lot de lait.

Lors de la congélation du lait, les cristaux de glace commencent à se former et les solutés présents dans le milieu (protéines, lactose, enzymes, globules gras…) se concentrent dans la fraction non congelée (voir Figure II-18). Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la phase liquide contenant les solutés atteigne un état vitreux, où la formation de glace cesse ; cette température de transition vitreuse (T_g) dépend de la concentration en solutés (McSweeney et Fox, 2009). Les transformations biochimiques résultantes, affectant les protéines, le lactose, et les globules gras sont critiques pour comprendre et gérer la qualité du lait congelé et décongelé.

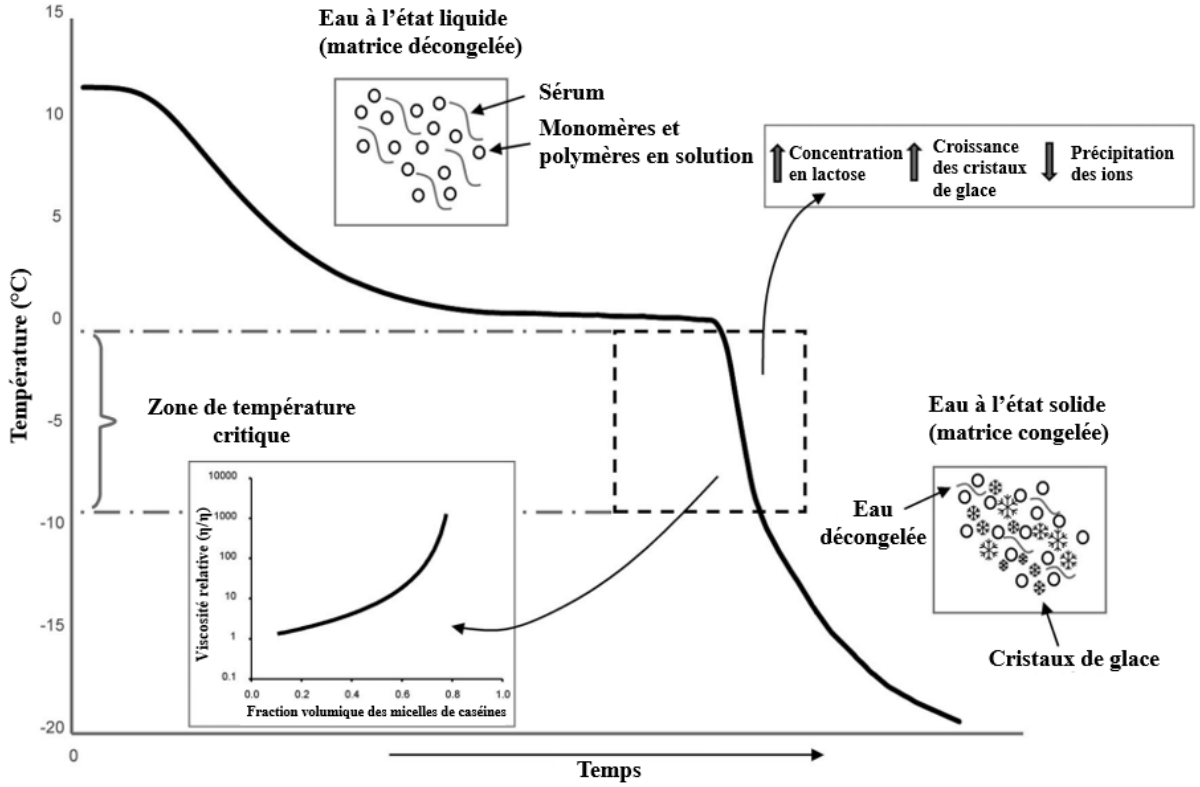


Figure II-18. Processus de congélation du lait et évolution de l'organisation moléculaire (adapté de Alinovi et al. (2020)).

Moreno et Emata (2022) ont observé une réduction de la teneur en protéines (–3 %), en lipides (–4 %) et une augmentation de la teneur en matière sèche au cours de la congélation et de la décongélation. Moreno et Emata (2023) ont également constaté une augmentation de la matière

sèche et de la viscosité du lait décongelé. Musembei et al. (2021) ont noté une diminution significative de la teneur en lactose après congélation (–14,1 %), ainsi qu'une perte de lipides et de protéines. Les **globules gras** laitiers peuvent être endommagés par les cristaux d'eau durant la congélation, augmentant ainsi la lipolyse et l'oxydation, ce qui diminue la valeur nutritive et peut induire l'apparition de mauvaises odeurs (Alinovi et al., 2020). Lors de la congélation, le **lactose** cristallise et devient moins soluble, entrainant son instabilité (Alinovi et al., 2020). Si la congélation est suffisamment rapide, le lactose est dans un état amorphe, non-cristallin, plus soluble (McSweeney et Fox, 2009). Enfin, les **protéines**, en particulier les micelles de caséines, sont fortement impactées par la congélation du lait. Comme mentionné précédemment, le refroidissement impacte la solubilisation de la caséine β et l'équilibre minéral, notamment la solubilisation des phosphates de calcium micellaire. Les protéases endogènes ou indigènes comme la plasmine sont susceptibles de dégrader les protéines, en particulier la caséine β qui passe en phase soluble lors du refroidissement du lait. La concentration des solutés en phase aqueuse rapproche les molécules, favorisant ainsi les réactions de dégradation (Alinovi et al., 2020). Pendant la congélation, l'augmentation de la force ionique dans la phase aqueuse provoque la précipitation du calcium soluble et des phosphates inorganiques, ainsi que la formation de complexes entre calcium, phosphates et caséines qui favorisent l'agrégation des protéines. La précipitation du $CaHPO_4$ et du $Ca(H_2PO_4)_2$ en $Ca_3(PO_4)_2$ colloïdal libère des ions H^+ contribuant ainsi à la baisse du pH de la phase aqueuse (McSweeney et Fox, 2013; Tribst, 2021a; Tribst et al., 2019). Cette baisse du pH entraîne la solubilisation du phosphate de calcium colloïdal et réduit la répulsion électrostatique entre les micelles (Alinovi et al., 2020). Ces réactions sont favorisées lorsque la vitesse de congélation est lente (Gaber et al. 2020). Les propriétés des micelles sont également modifiées par leur concentration dans la phase aqueuse, augmentant les interactions entre micelles et conduisant à la formation d'agrégats (Alinovi et al., 2020).

II.2.4 Séchage par atomisation

Le séchage par atomisation est une technique de séchage très utilisée dans l'industrie agroalimentaire. Le séchage par atomisation est peu coûteux, rapide et permet de traiter de grands volumes de liquide. Néanmoins, il reste assez énergivore, comme les autres procédés de séchage du lait (sur cylindres ou par lyophilisation).

II.2.4.1 Principe du séchage par atomisation

Lors du séchage par atomisation, le liquide à sécher (souvent préalablement concentré) est pulvérisé sous forme de fines gouttelettes dans une enceinte parcourue par de l'air chaud et sec

généralement entre 150 et 225 °C (Figure II-19). L'eau présente en surface de la gouttelette s'évapore dans l'air, formant ainsi des particules de poudre. Après un temps de séjour relativement court dans la chambre de séchage (de quelques secondes à quelques dizaines de secondes), les particules solides sont séparées de l'air refroidi et humide (entre 65 et 100 °C) à l'aide d'un cyclone ou d'un filtre à manches et collectées.

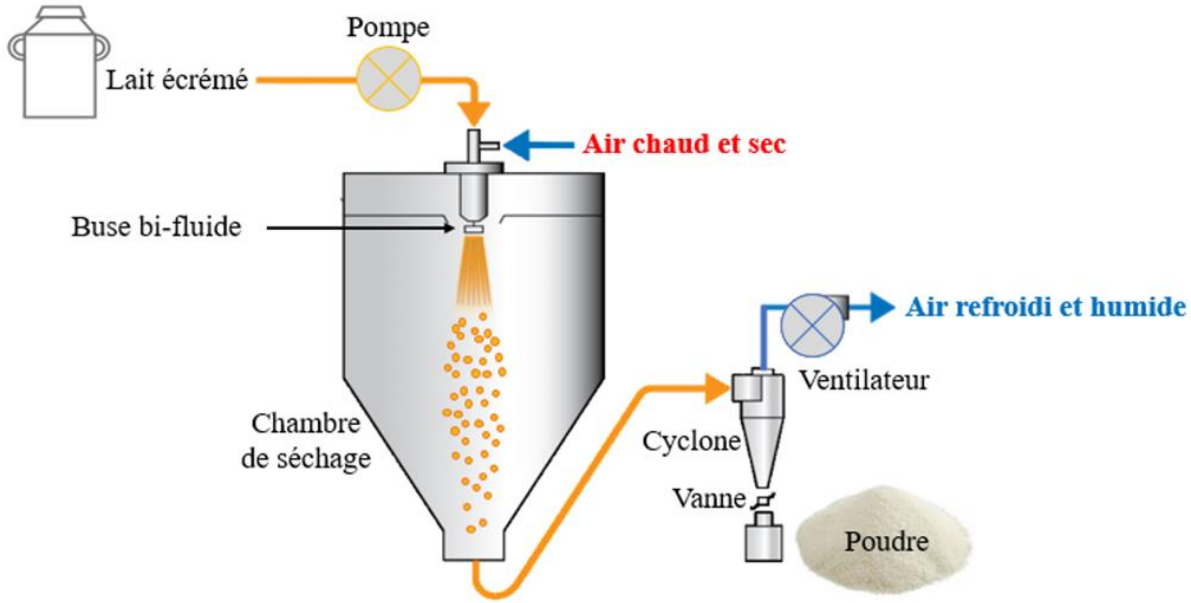


Figure II-19. Tour de séchage par atomisation (modifié d'après Open Loop system. Freund Vector).

Une tour de séchage par atomisation est constituée de différents équipements :

- Un circuit de conditionnement, de chauffage et de dispersion de l'air de séchage : l'air entrant est filtré, déshumidifié, chauffé et distribué au niveau de la buse situé au sommet de la chambre de séchage. L'orientation du flux, le débit de l'air, sa température et son humidité relative sont des paramètres importants pour contrôler la qualité du séchage.
- Un système d'acheminement et de pulvérisation du liquide : le liquide est amené par une pompe et dispersé en fines gouttelettes, augmentant ainsi la surface spécifique de séchage. La dispersion peut être réalisée avec une turbine (dispositif rotatif projetant le liquide à travers des orifices), une buse mono-fluide (ou buse pneumatique, dispositif projetant le liquide sous pression à travers une buse) ou une buse bi-fluide (utilisée dans ce travail de thèse, Figure II-20.b). Pour cette dernière, c'est la détente d'air comprimé qui entraine la pulvérisation du liquide à sécher. Les diamètres des orifices liquide et air de la buse et le débit de liquide contrôlent le diamètre des gouttelettes produites et ont donc un impact important sur la taille des particules de poudre. En règle générale, la taille des gouttelettes est comprise entre 10 et 200 µm (le plus souvent entre 40 et 80 µm)

(Robinson, 1994). Les buses bi-fluide permettent de faire varier la taille des gouttelettes en ajustant la pression d'air comprimé sans modifier le débit de liquide séché.

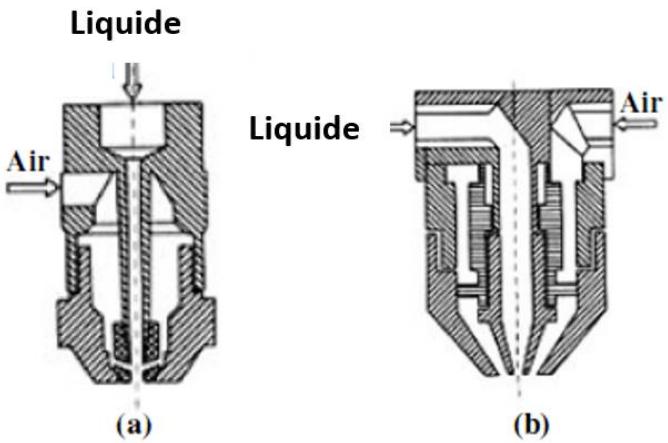


Figure II-20. Buse bi-fluide à mélange interne (a) et externe (b) (Gianfrancesco, 2009).

- Une chambre de séchage : c'est dans l'enceinte cylindro-conique appelée chambre de séchage que se déroule le séchage des particules. Dans le cas d'un séchage « simple effet », la chambre de séchage est le seul dispositif permettant le séchage du liquide. Des systèmes « double effet » ou « multiple effet » sont couplés avec différents types de lits fluidisés permettant d'améliorer les performances de l'installation.
- Un cyclone : le cyclone (cf. Figure II-21) permet de séparer la poudre de l'air grâce à la force centrifuge appliquée sur les particules. L'efficacité de la séparation varie selon le dimensionnement du cyclone (diamètre, mais aussi ratio d'aire entre les parties cylindriques et coniques), la masse des particules et la vitesse de l'air. La séparation de l'air et de la poudre peut aussi être réalisée ou complétée avec un filtre à manche.

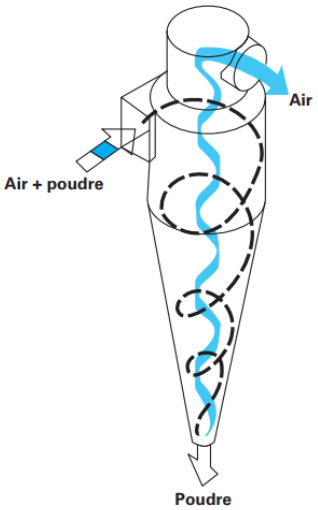


Figure II-21. Schéma d'un cyclone (Gomez et Saleh, 2015).

II.2.4.2 Mécanismes à l'échelle particulaire

II.2.4.2.1 Transferts thermiques et massiques au niveau de la gouttelette

L'eau présente en surface de la gouttelette/particule (simplement appelée gouttelette par la suite par souci de simplification) s'évapore dans l'air en raison de la différence de pression partielle d'eau entre l'air de séchage et la couche limite d'air humide entourant la gouttelette (l'air de la couche limite à la surface est considéré saturé, son humidité relative étant donc de 100 %). Le gradient de teneur en eau entre le centre et la surface de la gouttelette induit un transfert massique d'eau vers la surface par capillarité. Simultanément, un transfert de chaleur s'effectue de l'air chaud vers la gouttelette plus froide (cf. Figure II-22).

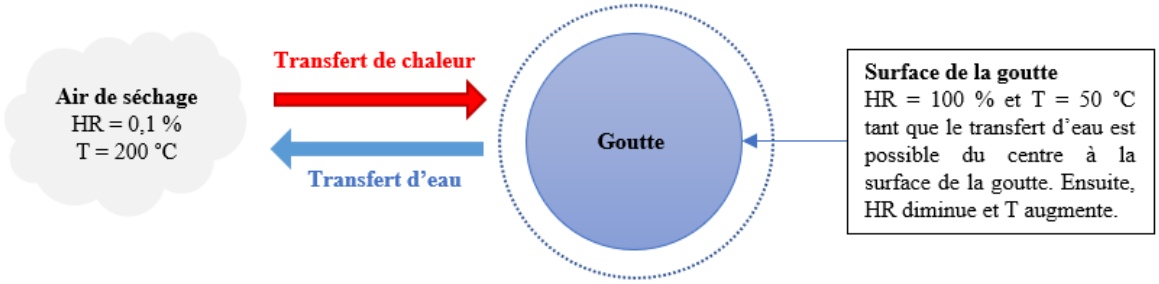


Figure II-22. Séchage convectif d'une gouttelette de liquide ; transferts de chaleur et de masse entre l'air de séchage et la surface de la gouttelette à travers la couche limite (Gianfrancesco, 2009).

La vitesse de séchage est d'autant plus rapide que les gouttelettes sont petites (en raison de l'augmentation de la surface d'échange entre le liquide et l'air chaud), que la pression partielle de vapeur d'eau de l'air de séchage est faible (dépendant de l'humidité absolue et de la température) et que le phénomène de croutage de surface est limité.

II.2.4.2.2 Phases de séchage

La Figure II-23 présente l'évolution de la vitesse de séchage, de la teneur en eau et de la température des gouttelettes au cours du séchage. Durant la première phase de séchage (A → B), l'eau à la surface de la gouttelette atteint l'équilibre thermique avec l'air de séchage et commence à s'évaporer. Ensuite, l'eau est transférée du centre vers la surface de la gouttelette par capillarité, saturant la couche limite d'air proche de la surface de la gouttelette et la vitesse de séchage reste constante durant cette phase (B → C) ; la taille de la gouttelette diminue progressivement. Tant que de l'eau est présente dans la gouttelette et qu'aucun phénomène de croutage ne limite la diffusion de l'eau dans la gouttelette, la température de surface des gouttelettes ne dépasse pas la température humide de l'air de séchage (49 – 55 °C). Lorsque la teneur en eau de la gouttelette passe en-dessous d'une teneur en eau critique (point C), le transfert d'eau dans la gouttelette n'est plus suffisant pour maintenir la saturation de la couche

limite d'air en vapeur d'eau. La pression partielle en surface n'est plus égale à la pression de vapeur saturante, ce qui signifie que l'humidité relative de l'air de la couche limite devient inférieure à 100 %. L'interface de vaporisation de l'eau est déplacée plus en profondeur dans la goutte. Le transfert d'eau dans la gouttelette diminue alors jusqu'à s'annuler lorsque la teneur en eau s'équilibre entre la gouttelette et l'air de séchage (C → E). Durant cette étape, le produit s'échauffe jusqu'à tendre vers la température de l'air de séchage refroidi (Gianfrancesco, 2009).

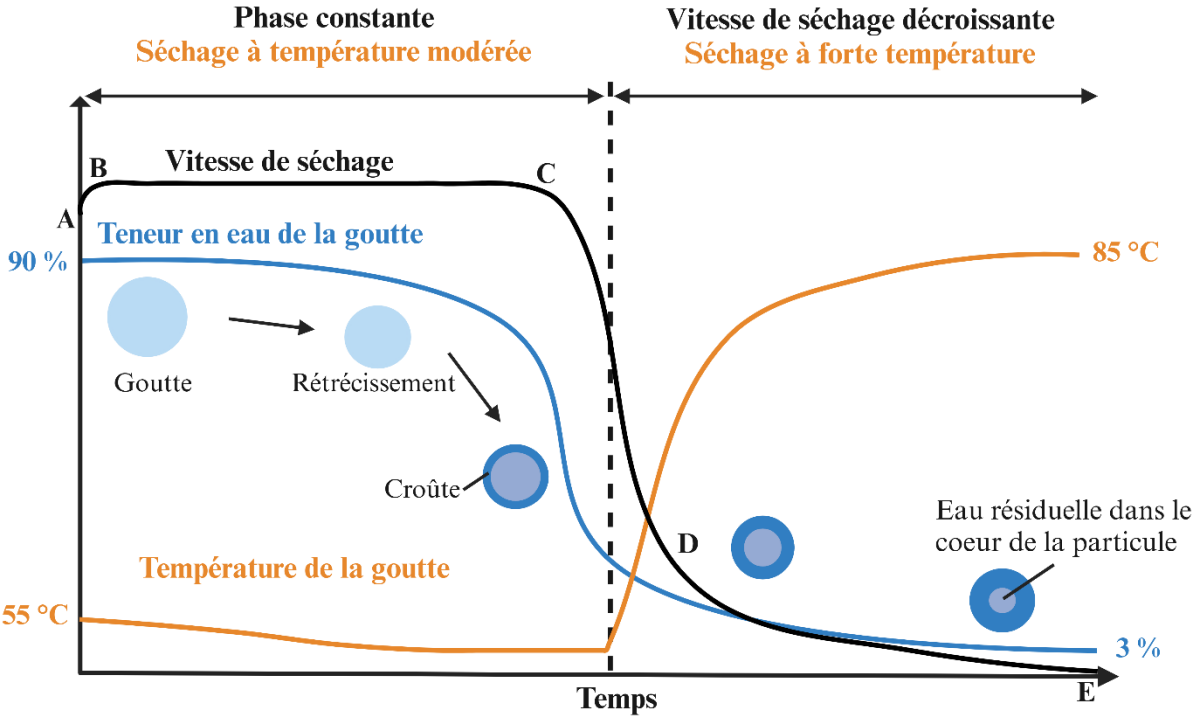


Figure II-23. Évolution de la vitesse de séchage, de la teneur en eau et de la température des gouttelettes lors du séchage par atomisation (adapté de Gianfrancesco (2009) et Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan (2017)).

II.2.4.3 Mécanismes à l'échelle pilote : évolution des caractéristiques de l'air de séchage

La Figure II-24 illustre l'évolution de la température et de l'humidité absolue de l'air lors du séchage par atomisation. L'air d'entrée est d'abord chauffé (température, $T = T_{in}$, teneur en eau $Y = Y_{in}$) (A → B). Ensuite, l'air transfère son énergie thermique à la gouttelette, entrainant une diminution de sa température jusqu'à $T_{out} < T_{in}$ et reçoit l'eau perdue par la gouttelette, entrainant une augmentation de son humidité absolue jusqu'à $Y_{out} > Y_{in}$ (B →·C'). Les pertes thermiques à travers les parois de la chambre de séchage sont inévitables, plaçant finalement l'air dans les conditions C' au lieu de C.

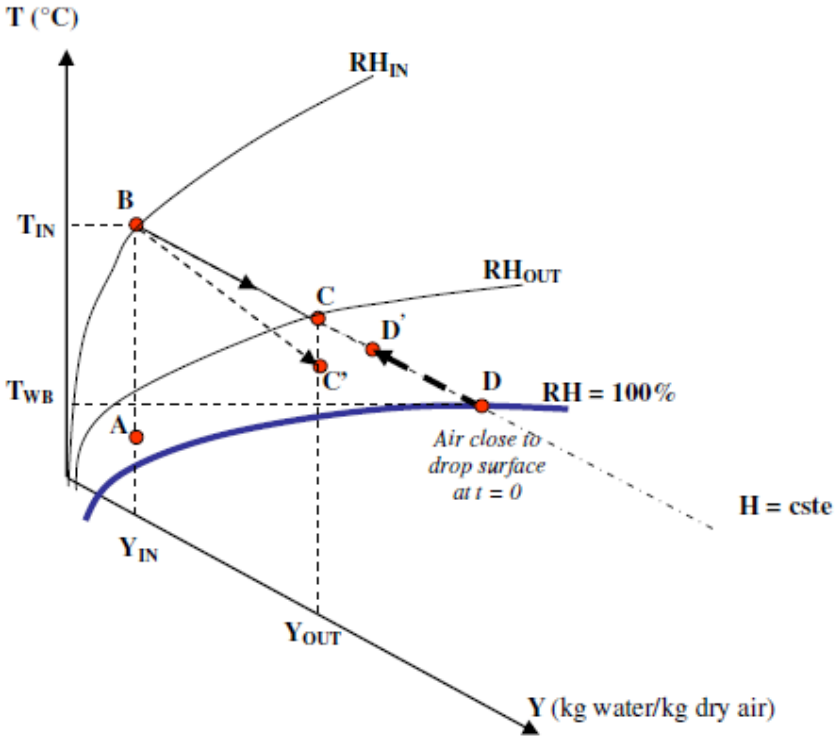


Figure II-24. Diagramme de Mollier : évolution de la température (T) et de l'humidité absolue (Y) de l'air lors du séchage par atomisation (T_{IN} : température d'entrée de l'air ; T_{WB} : température de bulbe humide ; RH_{IN}: humidité relative de l'air d'entrée ; RH_{OUT} : humidité relative de l'air de sortie ; Y_{IN} : Teneur en eau de l'air d'entrée ; Y_{OUT} : teneur en eau de l'air de sortie).

Les paramètres thermohygrométriques de sortie de l'air dépendent de la quantité d'eau évaporée donc des paramètres thermohygrométriques de l'air à l'entrée. Lorsque le débit et la température d'entrée de l'air sont fixés, il est possible de moduler la température de sortie de l'air en ajustant le débit de liquide injecté. Le débit de liquide entrant est donc un paramètre de contrôle important de la température de l'air en sortie de tour et donc du séchage final de la particule. C'est également un paramètre crucial dans le phénomène de collage des particules qui intervient lorsque la température de l'air de sortie est supérieure à la température de transition vitreuse (cf. partie II.2.4.4).

II.2.4.4 Transition vitreuse et agglomération des particules

Lors du séchage, les particules peuvent adhérer à la paroi de la chambre de séchage, entraînant des pertes de matière. Ce phénomène est principalement dû à la condensation pouvant avoir lieu sur la paroi.

Il est important de distinguer ce phénomène de l'agglomération des particules de poudre, qui est liée à la nature collante intrinsèque des particules et favorise leur agglomération en structures plus grandes et poreuses, améliorant ainsi leurs propriétés d'écoulement et de dissolution. Le caractère collant des particules est lié à l'état du lactose à la surface des particules et en particulier à sa température de transition vitreuse. Avec une cinétique de séchage suffisamment

lente, le lactose tend à devenir complètement cristallin. En revanche, lors d'un séchage rapide (comme c'est le cas pour le séchage par atomisation par exemple), le lactose passe de l'état liquide à l'état caoutchouteux (collant) puis se fige à l'état amorphe. Ce dernier état, métastable est favorable à une reconstitution ultérieure (car très hygroscopique), et peut conduire à la cristallisation du lactose lors du stockage si la T_g est dépassée. Le passage de l'état amorphe à l'état cristallin libère de l'eau, ce qui auto-amplifie la réaction, entrainant le mottage de la poudre.

La T_g dépend de la composition du matériau et de sa teneur en eau, qui évolue au cours du séchage et du stockage. Lorsque la teneur en eau diminue, la T_g augmente. En modulant les paramètres de séchage (teneur en eau du liquide séché, températures du liquide et de l'air de séchage, humidité de l'air de séchage), il est possible de contrôler la phase de transition vitreuse du lactose et donc la formation d'agglomérats de particules.

II.3 Propriétés des poudres

Cette partie aborde les principales propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres ainsi que les liens connus entre ces dernières. L'impact de la modification de la composition et des conditions de séchages sur les propriétés fonctionnelles des poudres sera détaillé dans les sous-parties suivantes (II.3.4 et II.3.5).

II.3.1 Poudre de lait écrémé

Le lait en poudre est un ingrédient largement utilisé dans l'industrie alimentaire, généralement produit par séchage par atomisation. La forme de poudre offre plusieurs avantages, notamment une durée de conservation prolongée, une facilité de transport et une polyvalence accrue, ce qui la rend adaptée à un large éventail d'applications. La poudre de lait est largement utilisée dans la fabrication de produits laitiers (fortification de yaourt et fromage), en boulangerie, en biscuiterie, en panification, en chocolaterie, pour la nutrition médicale et infantile, ou dans l'industrie pharmaceutique. Le lait écrémé doit répondre au critère de composition du Codex Alimentarius, à savoir :

- Une teneur maximale en lipides de 1,5 % (m/m) ;
- Une teneur maximale en eau de 5 % (m/m) ;
- Une teneur minimale en protéines du lait dans la matière sèche dégraissée de 34 % (m/m).

Les conditions de séchage par atomisation sont déterminantes pour les propriétés physicochimiques des poudres de lait, telles que la composition en protéines, le niveau de dénaturation des protéines sériques, la distribution de taille des particules, la forme, la rugosité, la porosité de surface, la couleur, la distribution des composants à l'intérieur des particules, l'activité de l'eau et la teneur en eau (Schuck, 2011). Ces propriétés physicochimiques ont un impact majeur sur les propriétés fonctionnelles des poudres, telles que la stabilité au stockage, la reconstitution, la capacité d'encapsulation et l'aptitude à l'écoulement. Une autre propriété fonctionnelle intéressante du lait en poudre est sa capacité à être reconstitué et à former des gels dans des conditions appropriées.

II.3.2 Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques des particules sont les propriétés fondamentales permettant d'expliquer les comportements des poudres. En premier lieu, la composition chimique globale de la poudre ainsi que la composition de surface ont un impact considérable sur l'ensemble des fonctionnalités des poudres. Il s'agit de la teneur en eau, en lipides, en glucides, en protéines et

en minéraux. La distribution de la taille des particules, modulables selon les conditions de séchage, gouverne principalement les propriétés rhéologiques et de reconstitution des poudres. Enfin, la forme, la morphologie de la surface de la particule, ainsi que la densité de la poudre sont d'autres propriétés physicochimiques influençant significativement les fonctionnalités des poudres.

II.3.3 Propriétés fonctionnelles

II.3.3.1 Conservation

La capacité de conservation de la poudre durant le stockage est une fonctionnalité importante qui détermine la durée de vie du produit. Lors du stockage, la poudre est susceptible de se dégrader à cause des réactions métaboliques bactériennes, des réactions non enzymatiques ou d'oxydation. Ce faisant, certaines de ses fonctionnalités peuvent être dégradées comme sa capacité de reconstitution et son écoulement (par exemple suite au phénomène de mottage).

La capacité de conservation peut être modifiée en contrôlant les propriétés intrinsèques de la poudre comme sa composition, sa teneur en eau, son activité de l'eau (directement liée à sa teneur en eau libre) et son hygroscopicité (capacité à capter l'humidité de l'air environnant) ou en ajustant les conditions de stockage (température, humidité, contenant hermétique, atmosphère contrôlée). Lors de la production de poudre, il est conseillé de ne pas dépasser une teneur en eau de 4 % et une activité de l'eau (a_W) de 0,2 (Schuck, 2011), du fait du rôle majeur de l'eau dans l'ensemble des réactions de dégradation. En effet, la chaleur et l'humidité de la poudre accroissent l'incidence de la réaction de Maillard, augmentent le taux de lactosylation et ont un effet plastifiant sur le lactose des poudres durant le stockage (Guyomarc'h et al., 2000). L'augmentation de la teneur en lactose favorise la réaction de Maillard (Norwood et al., 2017), contribue à l'absorption d'eau et aux problèmes de mottage de la poudre (Fitzpatrick et al., 2005). Le phénomène de mottage est aussi favorisé par une forte teneur en lipides et une forte température de stockage qui augmente la liquéfaction des lipides (Nishanthi et al., 2018; Tham et al., 2017).

II.3.3.2 Dénaturation

Les composés thermosensibles du lait (protéines sériques, vitamines) peuvent être modifiés durant le procédé, diminuant ainsi la valeur nutritive du lait en poudre, et impactant ses fonctionnalités (aptitude à la reconstitution, fromageabilité, qualités organoleptiques). D'autre part, l'état de dénaturation de ces composés donne une indication quant à la possibilité d'encapsulation de molécules thermosensibles par ce procédé. L'augmentation de la

température est la principale cause de la dénaturation des protéines. Néanmoins, les caractéristiques de la matière première comme sa composition protéique, l'addition de certains sels ou minéraux ou encore le pH peuvent modifier la stabilité thermique.

II.3.3.3 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des poudres concernent leur écoulement, leur compressibilité et leur cohésion. Elles sont toutes trois intimement liées et particulièrement importantes lors de la production, la manipulation (dosage, ensachage), le transport et le stockage. Il est attendu d'une poudre qu'elle s'écoule facilement et que sa cohésion et sa compressibilité soient faibles, telle la poudre de gauche sur la Figure II-25. L'agglomération des particules de poudre se déroule la plupart du temps en plusieurs étapes qui sont intimement liées : l'effondrement ou l'écrasement (collapse en anglais) des particules qui correspond au rapprochement et à l'augmentation des contacts interparticulaires ; le collage (sticking), favorisé par la proximité des particules, augmente la cohésion de la poudre ; enfin, le mottage (caking) correspond à l'agglomération des particules en une masse compacte (Thomas, 2004). Comme mentionné précédemment, ces propriétés dépendent principalement de la taille, la morphologie, la composition, la porosité, l'hygroscopicité et l'activité électrostatique des particules ainsi que des conditions environnementales (vibrations, température, humidité, électricité statique…). L'augmentation de la taille (Crowley et al., 2014; Fitzpatrick et al., 2005; Kim et al., 2005; Pugliese et al., 2017; Sharma et al., 2012) et de la sphéricité des particules ont un effet favorable sur l'écoulement des poudres car elles limitent leur rapprochement et les interactions cohésives interparticulaires et électrostatiques (Fournaise et al., 2020; Fu et al., 2012; Kalyankar et al., 2016). La diminution de la taille et de la sphéricité (morphologie irrégulière) a pour effet d'augmenter la compressibilité (Fu et al., 2012) car les particules peuvent alors former un arrangement préférentiel avec moins d'espace interparticulaire (Gnagne et al., 2017). Une forte teneur en protéines, en particulier en caséines, entraîne la formation de petites particules, peu sphériques qui limitent l'écoulement (Lanotte et al., 2018; McSweeney, 2022), au contraire d'une teneur en protéines sériques élevées qui permet d'obtenir des particules plus sphériques (Sadek et al., 2014). L'augmentation de la teneur en lipides conduit à leur présence accrue en surface des particules, ce qui les rend collantes et moins aptes à s'écouler (Kim et al., 2005; Skanderby et al., 2009; Zouari, Briard-Bion, et al., 2020). L'effet négatif de la température est particulièrement évident dans le cas des poudres grasses, dont la fraction lipidique peut fondre et les rendre plus collantes (Fitzpatrick et al., 2007). En effet, dans l'étude menée par Felfoul et al. (2021), l'effet négatif de l'augmentation de la taille sur la compressibilité est dépassé par

l'effet de la teneur en lipides. Enfin, une poudre ayant une teneur en eau plus importante est souvent plus cohésive (Fitzpatrick et al., 2007; Gnagne et al., 2017; Kim et al., 2005). Une faible aptitude à l'écoulement des poudres est corrélée à une forte cohésion et une forte compressibilité (Crowley et al., 2014; Pugliese et al., 2017).

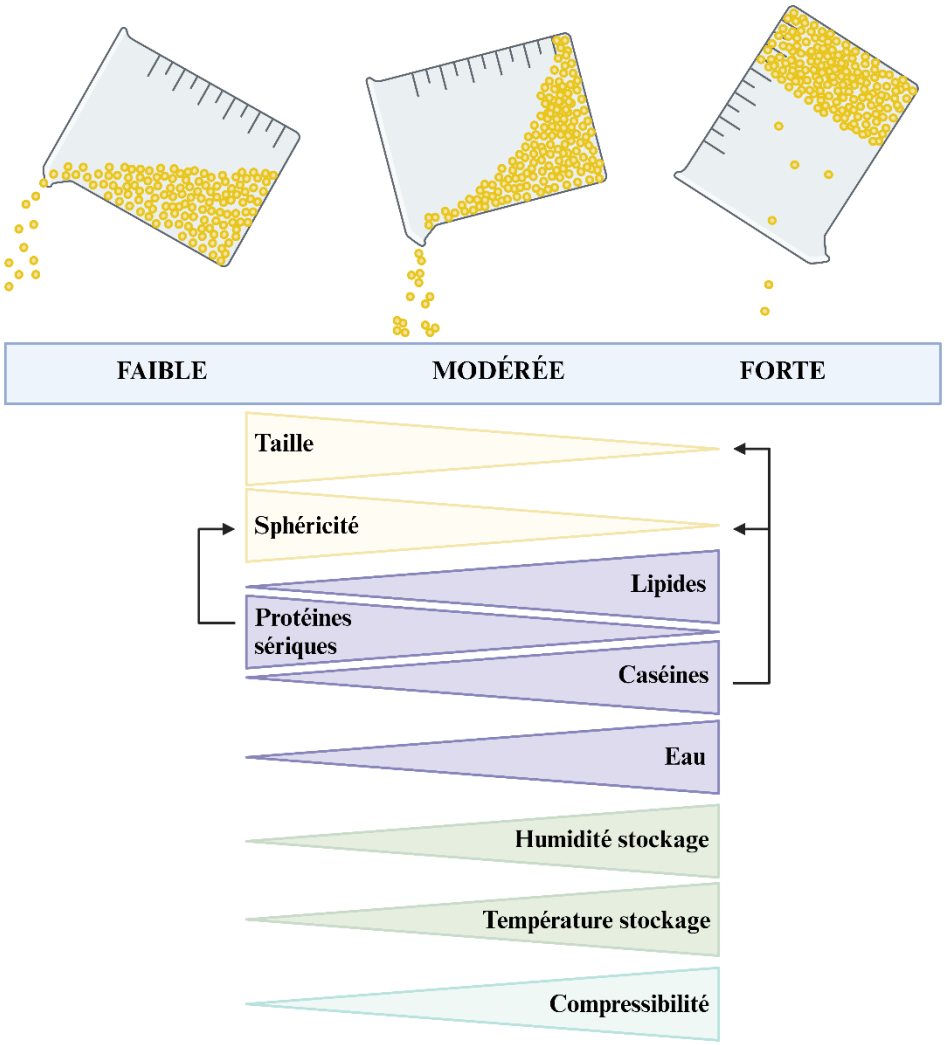


Figure II-25. Différents niveaux de cohésion de la poudre, influence des propriétés chimiques et des conditions environnementales, et lien avec la compressibilité.

II.3.3.4 Reconstitution

La reconstitution de la poudre de lait est une étape cruciale pour intégrer cet ingrédient dans divers produits ou pour la consommation du lait reconstitué. Des défauts de solubilisation de la poudre peuvent entraîner une inhomogénéité des lots, des temps de production plus longs, une texture granuleuse ou une sédimentation. La reconstitution de la poudre de lait se fait en plusieurs étapes comme indiqué dans la Figure II-26 (Schuck et al., 2007) : mouillage, gonflement, immersion, dispersion et dissolution (Fournaise et al., 2021). Certaines étapes telles que le gonflement, l'immersion et la dispersion se déroulent généralement simultanément.

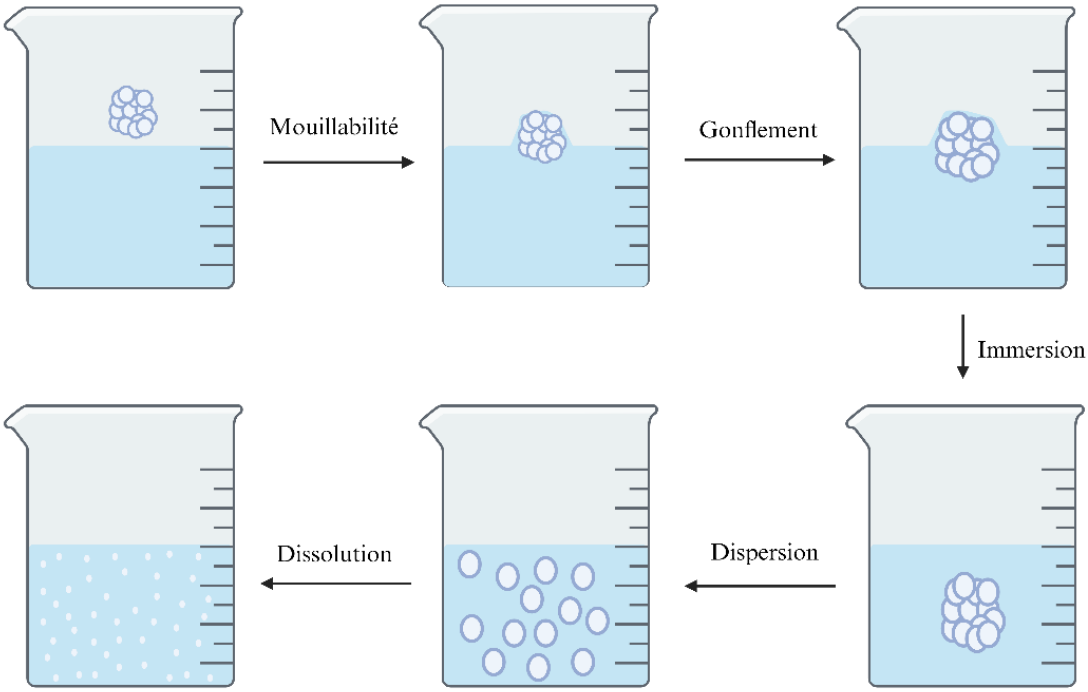


Figure II-26. Étapes de reconstitution de la poudre (adapté de Fournaise (2022)).

La taille des particules impacte positivement la reconstitution des poudres, notamment leur mouillabilité : l'angle de contact à l'interface particule/liquide est plus petit pour les grandes particules, et leur poids plus important facilitant l'immersion conduit à un temps de reconstitution plus court (Fournaise et al., 2021; Fournaise et al., 2021; Gaiani et al., 2007; Schuck et al., 2007; Sharma et al., 2012). La structure des particules, en particulier leur porosité, influence également positivement la reconstitution (McSweeney et al., 2022; Schuck et al., 2007). Les particules de forme irrégulière, qui conduisent donc à une augmentation de l'angle de contact lors du mouillage, et peu poreuses ont tendance à limiter la reconstitution.

La composition de la poudre et la répartition des composés en surface peuvent être modifiées par ajustement avant le séchage ou en raison de la cinétique de séchage, et ont un effet sur la reconstitution de la poudre. Les poudres à forte teneur en protéines ou ayant un ratio CN/PS élevé se reconstituent difficilement ; cela est dû, entre autres, aux interactions hydrophobes entre protéines (Cenini et al., 2020; Crowley et al., 2015; Fitzpatrick et al., 2016; Fournaise, et al., 2021; Fournaise, et al., 2021; Gaiani et al., 2007; Gazi et Huppertz, 2015; Ji et al., 2016; McSweeney et al., 2022). De même, l'augmentation de la teneur en lipides, notamment en surface, a un effet néfaste sur la reconstitution (Fitzpatrick et al., 2016; Fournaise et al., 2021; McSweeney et al., 2020; Zouari et al., 2018).

En revanche, le lactose, molécule hydrophile, améliore la reconstitution car, une fois dissous, il se forme des canaux facilitant la pénétration de l'eau en profondeur de la particule (Fournaise, et al., 2021; Gaiani et al., 2006; Gazi et Huppertz, 2015; Richard et al., 2013). Cependant, si le lactose est sous forme cristallisée, à cause de mauvaises conditions de production ou de stockage, son absorption d'eau est limitée et il a un effet négatif sur la reconstitution (Buera et al., 2005; Maidannyk et al., 2020; Vollenbroek et al., 2010). L'augmentation de la température et de l'humidité de stockage diminue la T_g du lactose, limitant ainsi la reconstitution (Nishanthi et al., 2018). Pendant le stockage, les lipides migrent vers la surface et la surface durcit, augmentant ainsi le temps de mouillage et d'immersion des particules (Burgain et al., 2016; Gaiani et al., 2007; Ho et al., 2021; Mimouni et al., 2010).

Comme indiqué précédemment, un séchage à haute température peut entrainer la dénaturation des protéines (par réaction de Maillard notamment) et le croutage des particules, diminuant ainsi la dispersion, la solubilité et donc l'aptitude à la reconstitution des poudres (Anandharamakrishnan et al., 2007; Habtegebriel et al., 2018; McSweeney et al., 2022; Nikolova, et al., 2015; Chinnaswamy, 2017). Enfin, la température de reconstitution, l'agitation et la composition du milieu de reconstitution peuvent impacter la reconstitution de la poudre (Crowley et al., 2015; D. McSweeney, 2022). La Figure II-27 résume les différents paramètres ayant un effet sur la capacité de reconstitution de la poudre.

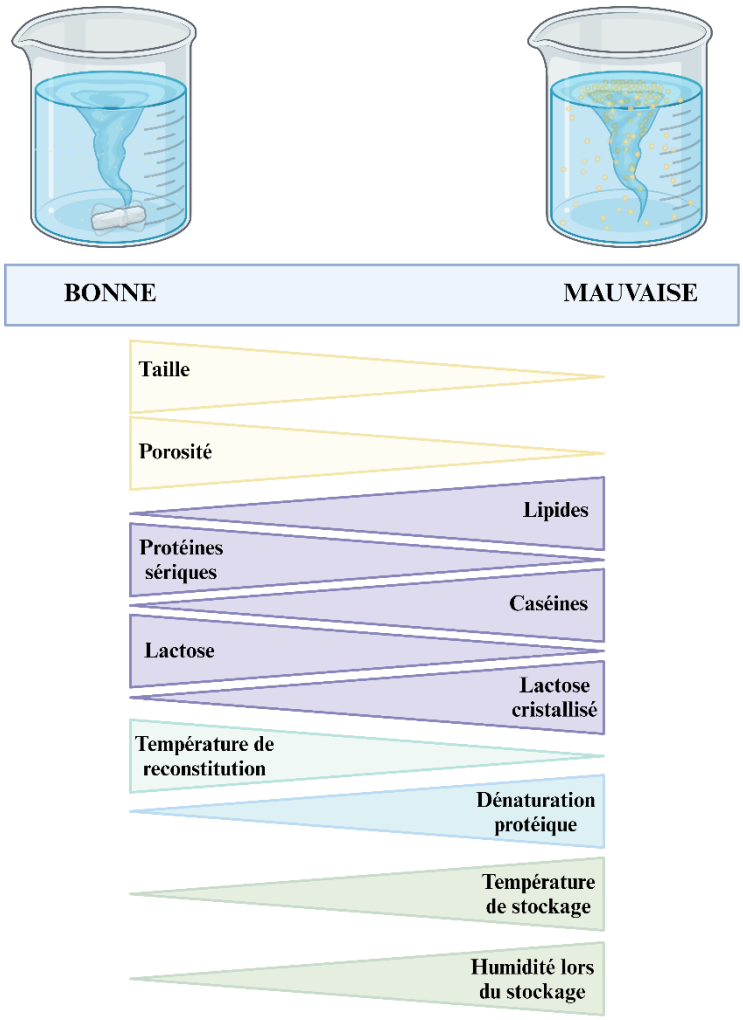


Figure II-27. Différents niveaux de capacité de reconstitution de la poudre et facteurs influents.

II.3.3.5 Gélification

La poudre de lait est souvent utilisée dans la fabrication de produits laitiers après reconstitution ou par ajout direct aux matières premières afin de fortifier le gel.

Les paramètres qui déterminent la texture et les propriétés physiques des gels laitiers acides sont bien documentés. Le premier paramètre à considérer est le type de lait (vache, chèvre, dromadaire, chamelle, etc.), car la composition du lait est fortement liée à l'espèce animale (Amalfitano et al., 2019; Pazzola et al., 2018; Zouari, et al., 2018). Le lait de vache a la meilleure capacité de gélification, tandis que les laits de chèvre ou de dromadaire donnent des gels plus fragiles (Felfoul et al., 2023; Walstra et Jenness, 1984). D'autres facteurs, tels que l'alimentation, le système d'élevage, la saison ou les jours de lactation peuvent affecter la composition du lait comme détaillé dans la partie II.1.3. Le régime alimentaire et la composition du lait peuvent également modifier la taille des micelles de caséines, influençant la texture du

gel : les micelles plus petites forment généralement des gels plus fermes et structurés (Glantz et al., 2010).

Les conditions de reconstitution de la poudre (composition du milieu, niveau de reconstitution) (Gaiani et al., 2007; Karam et al., 2012; Karam, 2013) et la présence de suppléments tels que des protéines, du lactose, des minéraux, des stabilisants polysaccharidiques, des enzymes, etc., influencent les propriétés des gels (Gauche et al., 2009; Jacob et al., 2011; Mahomud et al., 2017; Schuck et al., 1994; Stocco et al., 2018). Par exemple, Lucey et al. (1999) ont montré que l'ajout de concentré de protéines sériques réduit le temps de gélification et augmente la force du gel, comme en témoigne le module élastique plus élevé. Un ratio protéines sériques/caséines élevé entraine la formation de grands agrégats de protéines et d'un gel ayant un module élastique plus élevé (Guyomarc'h et al., 2003). La température de gélification ou la concentration d'acidifiant affectent aussi la vitesse de gélification et donc les propriétés du gel (Lucey et al., 1998); par exemple, la fermeté augmente avec la vitesse d'acidification pour le lait non chauffé (Jacob et al., 2011).

Durant sa transformation, le lait peut être soumis à de nombreux traitements qui peuvent affecter la structure des protéines (congélation, traitement thermique, concentration ou séchage par atomisation). Un traitement thermique modéré a généralement un effet positif sur les propriétés rhéologiques des gels : le pH de gélification, le module élastique, la fermeté et la capacité de rétention d'eau des gels de lait chauffé sont généralement plus élevés, tandis que le temps de gélification et la synérèse sont réduits (Del Angel et Dalgleish, 2006; Lakemond et van Vliet, 2008; Lucey et al., 1999; Lucey et al., 1997, 1998, 2022; Vasbinder et al., 2003). La microstructure des gels de lait chauffé est généralement plus régulière avec des pores bien nets contrairement à la structure irrégulière formée de clusters de protéines denses des gels de lait non chauffé (Lucey et al., 1999). Pendant le chauffage, les protéines sériques natives, en particulier la β-lactoglobuline, se déplient et exposent leurs groupements thiols libres (-SH), permettant la formation de ponts disulfure covalents (-S-S-) avec d'autres protéines du lait, permettant la complexation avec la caséine κ micellaire ou soluble. Ces complexes peuvent également impliquer l'α-lactalbumine, l'albumine sérique bovine ou les immunoglobulines (Asaduzzaman et al., 2021). L'association des micelles de caséines avec les PS ayant un pH isoélectrique plus faible modifie les propriétés de surface de la micelle ; le pH isoélectrique de la micelle diminue entrainant une diminution des répulsions : la gélification intervient plus tôt, à un pH plus élevé (Guyomarc'h et al., 2003; Lucey et al., 2022). Les changements dans les propriétés rhéologiques du gel de lait chauffé peuvent être dus à l'inclusion accrue des PS dans le réseau protéique. Les protéines sériques, qui sont normalement des molécules inertes dans

les gels peuvent contribuer à la structure du réseau protéique après complexation avec les caséines (Lucey et al., 2022). L'augmentation de la capacité de rétention d'eau du gel de lait chauffé peut s'expliquer par la plus grande capacité de rétention d'eau des micelles de caséines lorsqu'elles sont liées aux PS, plus hydrophiles (Mahomud et al., 2021). De plus, le réseau de caséines liées aux protéines sériques est plus rigide, subit beaucoup moins de réarrangements et entraîne une réduction de la synérèse (Delikanli et Ozcan, 2014).

L'association des protéines sériques avec la CN κ entraîne généralement une augmentation de la taille des micelles (Anema et Li, 2003). Par conséquent, il est important de noter que les petites micelles ne correspondent pas toujours à un gel ayant de meilleures propriétés.

L'ajustement du pH avant le chauffage peut modifier la distribution des complexes de PS/CN entre les phases soluble et colloïdale, affectant donc les propriétés du gel (Lucey et al., 2022). Les études montrent des tendances opposées sur ce point. Mahomud et al. (2021) et Lucey et al. (2022) montrent qu'à un pH plus élevé (respectivement, plus bas) que le pH naturel du lait (environ 6,8), les complexes solubles (respectivement, colloïdaux) de PS/CN prédominent. Au pH naturel du lait, l'équilibre entre les complexes PS/CN solubles et micellaires entraine la formation d'un réseau protéique plus fort en raison de l'incorporation complète des complexes solubles dans le réseau. Cependant, à pH plus élevé, les complexes solubles sont plus nombreux et ne peuvent pas être incorporés, affaiblissant le réseau protéique (Lakemond et van Vliet, 2008). Le chauffage et l'ajustement du pH impactent également l'équilibre des phosphates de calcium entre les phases solubles et colloïdales, entraînant des changements dans la vitesse d'acidification et les propriétés rhéologiques des gels. En particulier, il est connu que l'augmentation du temps de chauffage avant la gélification réduit la force du gel (Laursen et al., 2022; Lucey et al., 2022; Mahomud et al., 2021).

D'autres opérations de transformation du lait impliquant un traitement thermique, telles que la concentration ou le séchage par pulvérisation, peuvent également affecter la gélification, car elles provoquent des changements dans la composition, la structure des protéines (niveau de dénaturation, taille et hydrophilie des agrégats) et l'équilibre minéral. Par exemple, Zouari et al. (2020) ont montré que la dénaturation thermique des protéines sériques et la formation de complexes de protéines de PS/CN κ se produisent lors du séchage par pulvérisation.

II.3.4 Impact des conditions de séchage sur les propriétés des poudres

Les tableaux II-5, II-6 et II-7 synthétisent les impacts de la pression d'air de pulvérisation et des températures de séchage par atomisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres mis en évidence précédemment.

II.3.4.1 Pression d'air de pulvérisation

Pour une buse bi-fluide, l'augmentation de la pression de l'air de séchage P_{air} entraîne une diminution de la taille des gouttelettes et donc de la taille des particules de poudre et celles-ci sont plus sphériques et convexes (Nikolova et al., 2014). La taille des particules est corrélée à la cohésion de la poudre ; en effet, de petites particules présentent une plus grande surface spécifique, ce qui génère plus de forces interparticulaires et accroît la cohésion (Kim et al., 2002). De plus, la taille des particules semble avoir un impact sur la chromaticité : les petites particules présentent une couleur moins saturée. Il a été montré par Pugliese et al. (2017) que de petites particules donnaient des poudres plus claires. La densité de la poudre a tendance à diminuer lorsque la pression d'air de pulvérisation augmente en raison de l'augmentation de l'air occlus dans les particules (Jan et al., 2017). La pression d'air de pulvérisation peut aussi avoir un impact sur la matière sèche des poudres, qui augmente avec la pression (Nikolova et al., 2014; Nikolova, et al., 2015).

Tableau II-5. Impact de l'augmentation de la pression d'air de pulvérisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres séchées par atomisation.

Impacts	Références
Teneur en matière sèche ↗	Nikolova et al. (2014)
Lactose en surface ↗ Minéraux en surface ↗ Protéines en surface ↘ Taille des particules ↘	Nikolova et al. (2014) et Nikolova et al. (2015)
Taille des particules ↘ = Clarté ↗	Pugliese et al. (2017)
Densité apparente de la poudre ↘	Habtegebriel et al. (2018)
Taille des particules ↘ = Écoulement ↘	Enferad et al. (2021)
Occlusion d'air ↗ = Densité ↘ Taille des particules ↘ = Cohésion ↗ et Compressibilité ↗	Jan et al. (2017) et Kim et al. (2005)

II.3.4.2 Température de séchage

Les températures de l'air de séchage (en entrée et en sortie) sont les paramètres les plus influents sur les propriétés des poudres. Elles ont, entre autres, un effet sur la teneur en eau, la taille, la morphologie, la composition de surface, la densité, la solubilité ou les propriétés de gélification des particules (voir Figure II-28). Il est important de noter qu'à débit de liquide séché constant, la température d'air de sortie est fortement corrélée à la température de l'air d'entrée. Par conséquent, ces deux températures ont un impact similaire sur les propriétés des poudres.

Néanmoins, les effets de la température d'entrée et de sortie sont présentés de manière indépendante dans les tableaux II-6 et II-7.

L'humidité relative de l'air de sortie est aussi un paramètre crucial qui gouverne la teneur en eau de la poudre et ses autres propriétés (Schuck et al., 2008).

L'augmentation de la température de séchage entraîne la formation de poudres plus sèches, ayant une activité de l'eau réduite (Gianfrancesco, 2009; Nikolova, et al., 2015). Cela a pour effet d'augmenter la T_g, réduisant le caractère collant des particules. Les poudres plus sèches et moins collantes s'agglomèrent moins et sont alors constituées de particules plus petites, ce qui limite leur capacité de reconstitution. Elles permettent également une meilleure récupération de la poudre, car elles adhèrent moins aux parois, augmentant ainsi le rendement. Enfin, à des températures de séchage élevées, les particules peu collantes s'avèrent aussi être plus sphériques, ce qui favorise l'écoulement de la poudre (Kim et al., 2002). La sphéricité des particules formées à haute température s'explique par la formation rapide d'une croute durcissant la particule et limitant les transferts d'eau ainsi que la mobilité des composés, empêchant le dégonflement et le flétrissement des particules creuses lors de leur refroidissement (Kim et al., 2009a). En effet, à plus faible température de séchage (en entrée et en sortie), la croute reste flexible durant la période d'augmentation de la température et peut entrainer des déformations plus importantes de la particule (Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan, 2017).

La cinétique de séchage influence également la composition de surface des poudres. Lors du séchage, l'eau diffuse de l'intérieur de la gouttelette vers l'extérieur, tandis que les solides diffusent vers le centre de la particule. Les solutés de plus petites tailles migrent plus rapidement, entrainant une prédominance de lactose et de minéraux au centre et une teneur plus élevée en lipides et en protéines à la périphérie. Lors d'un séchage rapide, ces phénomènes sont limités, et la composition de la surface est très proche de la composition initiale du lait. En revanche, lorsque la température diminue, la teneur en protéines et en lipides à la surface augmente, ce qui accroît l'hydrophobie de surface. Une autre hypothèse suggère que les protéines (molécules amphiphiles) se regroupent à l'interface eau/air en périphérie de la particule en raison de leurs propriétés tensioactives. Ce phénomène serait limité par le croutage rapide de la particule à haute température de séchage, ce qui expliquerait la présence réduite de protéines en surface à forte température.

À basse température de séchage, la particule reste également humide plus longtemps, limitant les fractures en surface (Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan, 2017). Les mauvaises propriétés de reconstitution de la poudre produite à haute température s'expliquent également

par une augmentation de la dénaturation des protéines, modifiant leur structure et donc leur solubilité. La dégradation thermique s'accompagne aussi de réactions de Maillard, qui contribuent à la coloration et à l'apparition d'une odeur caramélisée.

Par ailleurs, lorsque le débit de lait est augmenté (ce qui est lié à une diminution de la température de sortie), la taille des gouttelettes est plus importante, ce qui conduit à des particules de grande taille, mais celles-ci sont moins sphériques et moins convexes. Étant donné que le phénomène de croutage est limité, la particule est plus susceptible d'avoir une surface déformée par les transferts d'eau vers l'air ambiant.

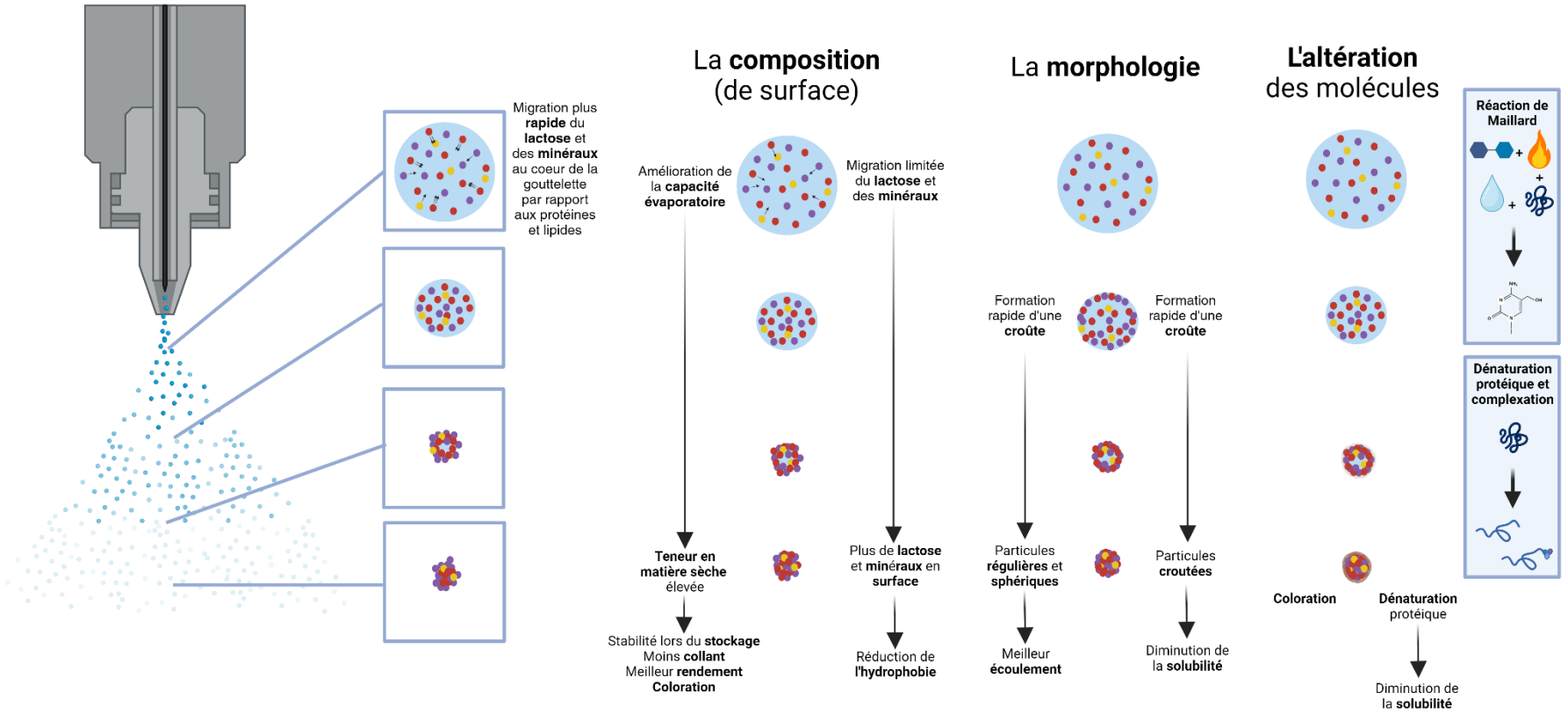


Figure II-28. Effet de l'augmentation de la température d'air de séchage sur la composition de surface, la morphologie et l'altération des molécules des particules de poudre.

Tableau II-6. Impact de l'augmentation de la température de l'air d'entrée sur les propriétés des poudres lors du séchage par atomisation (en jaune : eau et propriété collante ; en bleu : morphologie et taille des particules, densité et écoulement ; en gris = composition de surface et aptitude à la reconstitution ; en orange : dénaturation et gélification).

Impacts	Références
Matière sèche ↗ Activité de l'eau ↘	Gianfrancesco (2009) et Nikolova et al. (2015)
Rapidité du croutage ↗ → Lactose en surface ↗	Kim et al. (2009a)
→ Minéraux en surface ↗ → Protéines en surface ↘	Gaiani et al. (2010) et Nikolova et al. (2015)
→ Protéines en surface ↘ Lipides en surface ↘	Kim et al. (2009a)
→ Hydrophilie de surface ↗	Nikolova et al. (2014)
Taille des particules ↘	Gaiani et al. (2010) et Nikolova et al. (2015)
Morphologie flétrie ↘	Kim et al. (2009a) et Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan (2017)
Fissures en surface ↗ Formation de creux et flétrissure ↘	Birchal et al. (2005)
Surface ridée ↗	Aguilar et Ziegler (1993), Kalyankar et al. (2016) et Mistry et Hassan (1992)
Densité apparente ↘	Duangchuen et al. (2020) et Habtegebriel et al. (2018)
Air occlus ↗	Nijdam et Langrish (2006) et Skanderby et al. (2009)
Porosité ↗	Joardder et al. (2015)
Dégradation thermique des protéines ↗	Anandharamakrishnan et al. (2007), Jaskulski et al. (2017) et Rodrigues et al. (2020)
→ Solubilité ↘	Anandharamakrishnan et al. (2008), Fang et al. (2012), Habtegebriel et al. (2018) et Skanderby et al. (2009)
→ Mouillabilité ↘	Duangchuen et al. (2020) et George et al. (2023)
Croutage ↗ → Reconstitution ↘	Nikolova et al. (2015)
→ Aptitude à la gélification ↗	Zouari et al. (2020)
→ Réaction de Maillard ↗ Chromaticité ↗	Rodrigues et al. (2020) et Zhou et Langrish (2022)

Tableau II-7. Impact de l'augmentation de la température de l'air de sortie (ou indirectement de la diminution du débit de liquide) sur les propriétés des poudres lors du séchage par atomisation (en jaune : eau et propriété collante ; en bleu : morphologie et taille des particules, densité et écoulement ; en gris = composition de surface et aptitude à la reconstitution ; en orange : dénaturation et gélification).

Impacts	Références
Matière sèche ↗ Activité de l'eau ↘	Brignier (2014), Guerin et al. (2017), Nijdam et Langrish (2006), Schuck et al. (2008), Zouari et al. (2018) et Zouari et al. (2020)
Température de transition vitreuse ↗	Zouari et al. (2020) et Zouari et al. (2018)
Surface collante ↘ Récupération par le cyclone ↗ Rendement ↗	Felfoul et al. (2020) et Habtegebriel et al. (2018)
Agglomération ↘ Taille des gouttelettes ↘	Brignier (2014)
Taille des particules ↘	Brignier (2014), Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan (2017), Sharma et al. (2012) et Zouari et al. (2020)
Surface collante ↘ Écoulement ↗	Gnagne et al. (2017)
Rapidité du croutage ↗	Kim et al. (2009a)
→ Fracture des particules ↗	Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan (2017)
→ Sphéricité ↗	Brigner (2014), Nikolova et al. (2014), Padma Ishwarya et Anandharamakrishnan (2017)
→ Lactose en surface ↗	Kim et al. (2009a) et Nijdam et Langrish (2006)
→ Fissures en surface ↗	Nijdam et Langrish (2006)
→ Convexité ↗	Brignier (2014)
→ Sphéricité ↗ → Écoulement ↗	Kim et al. (2002)
Densité de la poudre ↘	George et al. (2023), Zouari et al. (2020) et Zouari et al. (2018)
Dégradation thermique des protéines ↗ Réaction de Maillard ↗ Chromaticité ↗	Felfoul et al. (2020)
Surface collante ↘ Agglomération ↘ Reconstitution ↘	Sharma et al. (2012)
Mouillabilité ↘	George et al. (2023)
Solubilité ↘	Anandharamakrishnan et al. (2008)

II.3.5 Impact de la composition du lait sur les propriétés des poudres

La composition du lait séché impacte grandement les propriétés des poudres laitières dont le détail est donné dans le tableau II-8.

- La teneur en matière sèche

L'augmentation de la teneur en matière sèche peut provenir d'une augmentation de la teneur en protéines, lipides, lactose ou minéraux et entraîne généralement une augmentation de la viscosité (Nikolova et al., 2014; Park et al., 2016) et donc la formation de particules plus grandes (Kim et al., 2009a; Nikolova et al., 2014). La teneur en matière sèche du liquide séché entraine une augmentation de la teneur en matière sèche et une diminution de l'activité de l'eau de la poudre résultante (Nikolova et al., 2014) ce qui a pour effet une diminution du caractère collant et une augmentation du rendement (Magri et al., 2019). D'autres recherches montrent que l'efficacité de récupération serait réduite à cause de l'augmentation de la viscosité qui affecte la dispersion des gouttes au niveau de la buse (Habtegebriel et al., 2018). La morphologie des particules est aussi affectée par la teneur en matière sèche ; Nikolova et al. (2014) montrent que l'augmentation de la teneur en matière sèche du concentré de lait (de 35 à 44 %) entraine la formation de particules moins sphériques et convexes, possiblement du fait que les gouttelettes plus concentrées restent liquides moins longtemps et se déforment. Kim et al. (2009a) montrent que l'augmentation de la matière sèche (de 10 à 30 %) induit la formation d'une surface ridée, du fait d'une formation de croute plus rapide. L'augmentation de la teneur en matière sèche est aussi liée à une diminution de la teneur en lipides de surface et à une augmentation de la teneur en protéines et en lactose en surface. La prédominance du lactose en surface est probablement due à sa migration plus difficile au cœur de la particule lorsque la concentration est élevée (Kim et al., 2009b). Enfin, l'augmentation de la teneur en matière sèche est liée à une augmentation de la densité apparente de la poudre. Habtegebriel et al. (2018) ont suggéré que lorsque la quantité de solides par volume de lait séché augmente, la quantité de solides par volume dans la poudre augmente également.

- La teneur en lipides

Il est communément admis qu'une forte teneur en lipides conduit à des poudres collantes et ayant une moins bonne aptitude à l'écoulement et à la reconstitution (Fournaise et al., 2020; Gaiani et al., 2010; Kim et al., 2005). L'augmentation de la teneur en lipides diminue la densité apparente de la poudre (Fournaise et al., 2020; Zouari et al., 2018) et augmente la teneur en lipides en surface (Kim et al., 2009b) qui est susceptible d'induire le mottage de la poudre lors de son stockage (Habtegebriel et al., 2018). L'augmentation de la teneur en lipides entraine une augmentation de la taille des particules (Fournaise et al., 2020; Keogh et al., 2002) et une

augmentation de la température de transition vitreuse (diminution de la proportion de lactose cristallisé) (Zouari et al., 2018), contrebalançant toutefois pas la forte hydrophobie des particules qui reste le principal facteur affectant l'écoulement et la capacité de reconstitution, de manière négative.

- La teneur en protéines

L'augmentation de la teneur en protéines entraîne une augmentation de la viscosité des laits reconstitués (Rupp et al., 2018) et donc de la viscosité du liquide à sécher. Comme pour la teneur en matière sèche, cela s'accompagne d'une augmentation de la taille des particules de poudre (Rupp et al., 2018) et de leur densité apparente (McSweeney et al., 2020; Rupp et al., 2018). Ces poudres sont aussi plus lisses en surface et de morphologie alvéolées (Kelly, et al., 2015). L'augmentation de la teneur en protéines entraine une augmentation de la viscosité du liquide qui diminue la migration et l'élimination des bulles d'air, rendant les particules plus poreuses, plus grosses et avec une surface moins lisse (Aguilar et Ziegler, 1994; Yetismeyen et Deveci, 2000). La teneur en lipides et en protéines en surface est plus importante lorsque la teneur en protéines augmente ; le lactose et les minéraux sont alors moins représentés en surface (Kelly, et al., 2015). Ainsi, les propriétés de reconstitution sont moins bonnes (Gazi et Huppertz, 2015; McSweeney et al., 2020), en raison de la plus faible hydrophilie de surface. Ces poudres riches en protéines ont aussi une capacité d'écoulement réduite mais sont plus aptes à la fabrication fromagère car les caséines sont responsables de la formation du réseau protéique fromager. L'augmentation de la teneur en caséines conduit à un gel plus ferme, plus élastique et avec une synérèse plus importante (Tamime et Robinson, 2007). Shrestha et al. (2007) ont montré une diminution de l'absorption d'eau avec l'augmentation de la teneur en protéines et la diminution de la teneur en lactose. Les protéines permettent aussi de diminuer la Tg du lactose et de limiter sa cristallisation (Kelly et al., 2015).

- Le ratio caséines/protéines sériques

L'augmentation du ratio CN/PS diminue la sphéricité, l'aptitude à l'écoulement (Fournaise et al., 2021) et les propriétés de reconstitution (Felix Da Silva et al., 2018; Schuck et al., 1994). Des poudres riches en caséines (au détriment des protéines sériques) ont un temps de reconstitution élevé en raison du caractère hydrophobe des caséines et de leurs propriétés tensioactives. L'augmentation de la teneur en caséines entraine aussi une diminution de la teneur en lipides en surface, probablement du fait de la plus forte viscosité et la rapidité du séchage limitant les réarrangements des composés dans la goutte (Gaiani et al., 2010).

- La teneur en minéraux

Comme vu précédemment, les minéraux ont aussi un rôle fonctionnel très important dans le lait et donc dans les poudres. L'existence de minéraux structurants et déstructurants de la micelle (cf. tableau II-3) implique qu'ils puissent favoriser ou défavoriser les propriétés de reconstitution, la résistance à la chaleur ou l'aptitude à la gélification des laits et des poudres.

- La teneur en lactose

Enfin, il a été montré que le lactose a un impact notable sur les propriétés fonctionnelles des poudres laitières. Le lactose affecte la distribution des composés chimiques au sein des particules, modifiant ainsi les propriétés de reconstitution. L'augmentation de la teneur en lactose augmente sa teneur à la surface des particules et donc l'hydrophilie de surface, conduisant à une réduction du temps de reconstitution (Gaiani et al., 2010). La dissolution rapide du lactose pourrait entraîner la formation de pores dans la particule une fois qu'il s'est dissout, améliorant ainsi la dissolution des autres composés (Richard et al., 2012). Cependant, une teneur importante en lactose peut conduire à une poudre collante, qui prend en masse (Kelly et al., 2015; McCarthy et al., 2013) et à la surface ridée (Mistry et Hassan, 1992), ce qui est défavorable à son écoulement. De plus, lors d'un mauvais stockage des poudres, il peut arriver que le lactose cristallise, altérant la surface de la particule en la rendant rugueuse, ce qui induit un temps de reconstitution plus long (Burgain et al., 2017; McCarthy et al., 2013; Nikolova et al., 2015; Tham et al., 2017). Il a également été montré qu'une présence accrue de lactose entraîne une moins bonne stabilité thermique des laits reconstitués et favorise le déroulement de la réaction de Maillard lors du séchage par atomisation, ce qui aboutit à des poudres légèrement colorées au goût caramélisé ou brûlé et ayant une longue durée de reconstitution (Fournaise, 2018). Enfin, la maîtrise de la cristallisation du lactose se révèle être d'une grande importance pour contrôler les propriétés fonctionnelles des poudres laitières (Schuck, et al., 2004). En effet, l'augmentation de la teneur en lactose diminue la Tg de la poudre et la rend collante.

Tableau II-8. Impact de la composition du lait sur les propriétés des poudres (en jaune : eau et propriété collante ; en orange : dénaturation et gélification ; en bleu : morphologie et taille des particules, densité et écoulement ; en gris = composition de surface et aptitude à la reconstitution).

Matière sèche ↗	Matière sèche ↗ Activité de l'eau ↘ [1] Rendement ↘ [2]	Viscosité ↗ [1, 3]	Taille des particules ↗ [1, 4] Span ↗ [1]	Sphéricité ↘ Convexité ↘ [1] Surface ridée ↗ [4]		Densité apparente ↗ [2]	Lipides en surface ↘ Protéines et lactose en surface ↗ [4]	
Lipides ↗	Température de transition vitreuse ↗ [5] Collant ↗ [6]		Taille des particules ↗ [6, 7, 8]		Écoulement ↘ [6, 7, 9, 10, 11, 12] Compressibilité ↗ [7]	Densité apparente ↘ [5, 7, 13]	Lipides en surface ↗ [5]	Aptitude à la reconstitution ↘ [9, 10, 12, 13, 14]
Protéines ↗	Sorption d'eau ↘ [15] Température de transition vitreuse ↗ [15, 16]	Propriétés de gélification ↗ [17]	Taille des particules ↗ [18]	Surface lisse et creuse ↘ [15]	Écoulement ↘ Compressibilité ↗ [19]	Densité apparente ↗ [9, 18]	Lipides et protéines en surface ↗ Lactose et minéraux en surface ↘ [15]	Aptitude à la reconstitution ↘ [9, 10, 20, 21, 22] Viscosité du lait reconstitué ↗ [18]
Ratio caséines/protéines sériques ↗				Sphéricité ↘ [23]	Écoulement ↘ Cohésion ↘ [23]		Lipides en surface ↘ [14]	Aptitude à la reconstitution ↘ [23, 24]
Minéraux ↗		Propriétés gélifiantes ↗ (sels de calcium…etc.) [25]	Stabilité thermique ↗ (citrates, carbonates) [25]					Aptitude à la reconstitution ↗ (phosphates, citrates) [25] / Aptitude à la reconstitution ↘ (chlorure de calcium, magnésium, calcium) [25]
Lactose ↗	Température de transition vitreuse ↘ [15, 16] Collant ↗ Mottage ↗ [11]	Stabilité thermique ↘ Réaction de Maillard ↗ [27]	Dénaturation des protéines sériques (Maillard) lors du stockage ↗ [28]	Surface ridée ↗ [15,29]	Écoulement ↘ [11]	Densité apparente ↗ [30]	Lipides libres ↘ [30] Lipides en surface ↗ Lactose en surface ↗ [14]	Aptitude à la reconstitution ↗ [9, 14, 31] Capacité d'absorption d'eau ↗ [26] / Si mauvais stockage : Aptitude à la reconstitution ↘ [7, 32, 33, 34]

[1] Nikolova et al. (2014), [2] Habtegebriel et al. (2018), [3] Park et al. (2016), [4] Kim et al. (2009a), [5] Zouari et al. (2018), [6] Kim et al. (2005), [7] Fournaise et al. (2020), [8] Keogh et al. (2002), [9] McSweeney et al. (2020), [10] Silva et O'Mahony (2017), [11] Fitzpatrick et al. (2005), [12] Vignolles et al. (2007), [13] Zouari et al. (2020), [14] Gaiani et al. (2010), [15] Kelly et al. (2015), [16] McCarthy et al. (2013), [17] Tamime et Robinson (2007), [18] Rupp et al. (2018), [19] Crowley et al. (2014), [20] Gazi et Huppertz (2015), [21] Hauser et Amamcharla (2016), [22] Cenini et al. (2020), [23] Fournaise et al. (2021), [24] Felix Da Silva et al. (2018), [25] Deeth et Lewis (2014), [26] Shrestha et al. (2007), [27] Fournaise et al. (2020), [28]] Norwood et al. (2017), [29] Mistry et al. (1992), [30] Aguilar et Ziegler (1994), [31] (Richard et al., 2012), [32] Burgain et al. (2017), [33] Nikolovaet al. (2015), [34] Tham et al. (2017).

II.4 Conclusion

Cette revue bibliographique a permis d'explorer trois axes majeurs, chacun apportant une compréhension approfondie et essentielle dans le cadre de ce sujet de thèse.

Le premier axe, portant sur la composition du lait et ses constituants, a permis d'examiner l'organisation complexe du lait, ainsi que les interactions potentielles entre ses composants, notamment les protéines. Cette analyse est cruciale pour anticiper les réactions biochimiques et les transformations qui surviennent lors des procédés technologiques, fournissant ainsi une base solide pour l'étude des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres.

Le deuxième axe a permis d'explorer les transformations technologiques du lait, en se concentrant particulièrement sur les processus de prétraitement tels que l'écrémage, la filtration membranaire, la congélation, et enfin le séchage par atomisation. Cette partie a souligné l'importance de la maîtrise de l'état du lait avant l'étape de séchage, ainsi que des mécanismes de transformation de la gouttelette en particule de poudre. La compréhension fine de ces processus est essentielle pour orienter les paramètres de séchage en vue d'obtenir des poudres aux propriétés optimales.

Le troisième axe a permis d'aborder les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres laitières, en mettant en lumière l'impact des conditions de séchage et de la formulation sur ces caractéristiques. Cette partie a ouvert la voie à des considérations cruciales pour l'optimisation des propriétés fonctionnelles des poudres, notamment en ce qui concerne la stabilité, la solubilité, l'écoulement et la gélification acide.

De la confrontation entre l'état de l'art et la problématique du projet de thèse émergent plusieurs questions scientifiques : comment les interactions spécifiques entre les composants laitiers influencent-elles les propriétés fonctionnelles finales des poudres ? De quelle manière les conditions de séchage peuvent-elles être optimisées pour répondre à des critères multiples et parfois contradictoires, comme la solubilité et la capacité de gélification ? Enfin, quelle est l'incidence de la formulation du lait sur les propriétés des poudres ? Ces interrogations constituent autant de pistes visant à améliorer les performances et la qualité des poudres laitières séchées par atomisation.

Chapitre III : Matériel et méthodes

III.1 Matériel biologique

Les laits de vache utilisés lors des expériences proviennent de la ferme expérimentale La Bouzule (ENSAIA, Laneuvelotte, France) et sont produits par des vaches de la race Holstein en bonne santé. Les laits sont collectés au maximum un jour après la traite dans des contenants nettoyés. Après écrémage, un conservateur est ajouté (0,02 % (m/m) d'azide de sodium) pour assurer la stabilité microbiologique. Le lait est ensuite congelé pour être séché par atomisation (cf. partie IV.3 « Étude de l'effet des conditions de séchage sur les propriétés des poudres » et IV.4 « Étude des propriétés des laits frais, décongelé et reconstitués ») ; d'autres laits ont subi une étape intermédiaire de filtration membranaire avant congélation afin d'ajuster leur composition (cf. partie IV.6 « Étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres »).

III.2 Opérations technologiques

III.2.1 Écrémage

Le lait cru entier est chauffé à 50 °C dans une cuve agitée et écrémé dans une écrémeuse à assiettes Elecrem 3 (Elecrem, Fresnes, France) présentée dans la Figure III-1. L'écrémage est réalisé en continu grâce à un système de pompe permettant le réacheminement du lait écrémé dans la cuve. L'opération est considérée comme terminée lorsque plus aucune crème ne sort de l'écrémeuse. Le temps d'écrémage est susceptible de varier selon le volume de lait à traiter et l'intensité du serrage de la vis à crème. Lorsque la vis à crème est plus fortement serrée, la crème soutirée est plus épaisse (la séparation est meilleure) mais un colmatage des assiettes peut subvenir, ce qui nécessite de démonter l'écrémeuse pour nettoyer les assiettes.



Figure III-1. Écrémeuse à assiettes Elecrem 3 (Elecrem, Fresnes, France).

III.2.2 Filtration membranaire

L'unité pilote TIA (Bollène, France) présentée dans la Figure III-2 ci-dessous a été utilisée pour réaliser des opérations de microfiltration (MF). Le pilote est doté d'un module de MF vertical opérant en boucle fermée. Le rétentat, après avoir traversé la membrane de manière tangentielle, retourne dans la cuve pour entamer un nouveau cycle de filtration.

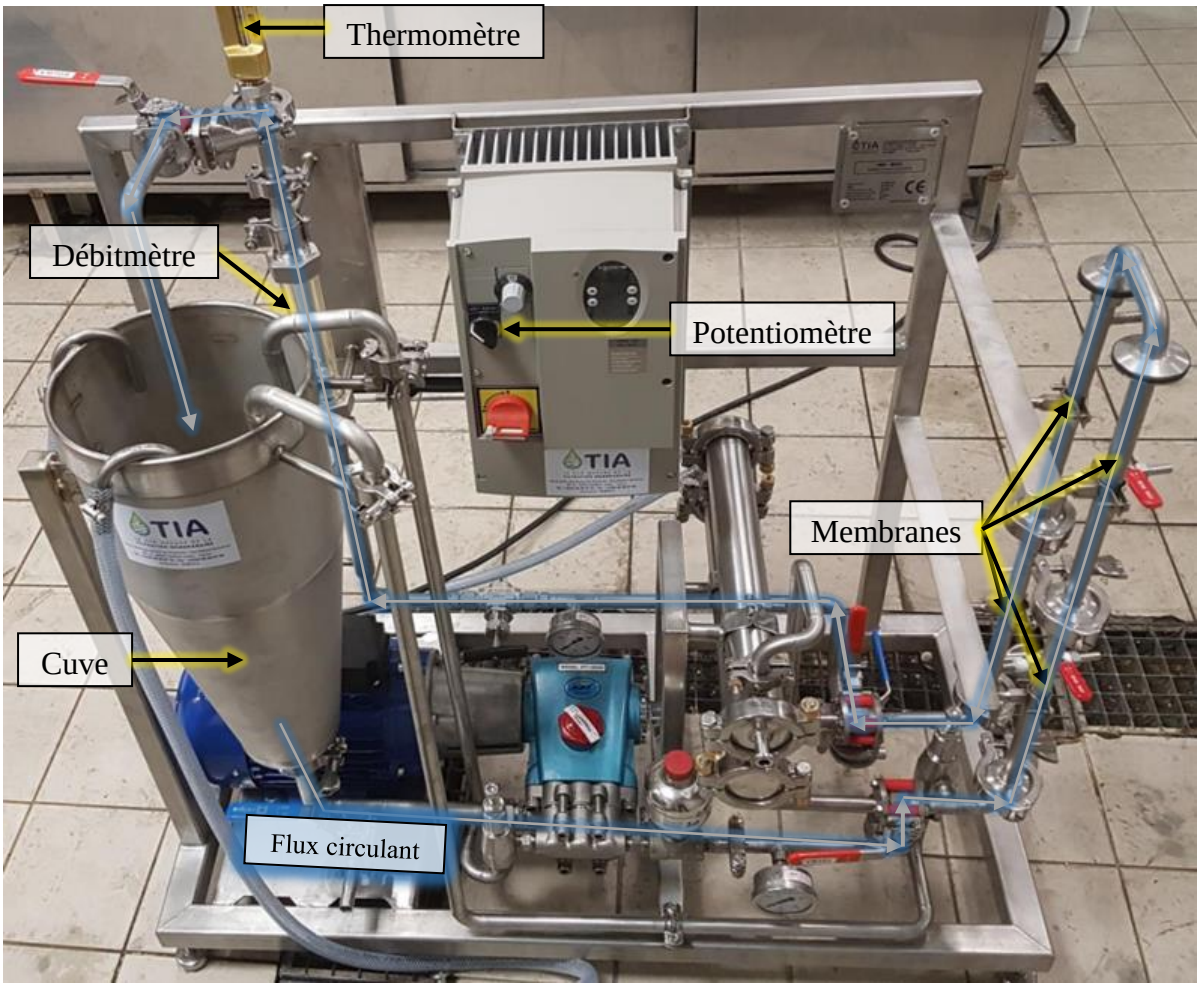


Figure III-2. Pilote de filtration membranaire TIA (Bollène, France).

Le pilote de filtration membranaire utilisé se compose d'une cuve en inox de 10 L et d'une pompe volumétrique à pistons de 1,5 kW, équipée d'un variateur de fréquence pour régler le débit de circulation du fluide. Le fluide circule dans un circuit de tuyaux en inox. Le module de microfiltration peut fonctionner avec 1 à 4 membranes minérales montées en série. Les membranes en céramique PALL (TIA, France) utilisées possèdent un seuil de coupure de 0,1 µm et une surface d'échange de 0,005 m². Des tuyaux sont connectés à ces modules afin de récupérer le perméat et une mesure du débit par empotage est réalisée. À la suite du module de filtration se trouve une portion instrumentée (débitmètre à flotteur et thermomètre) possédant une double paroi tubulaire (échangeur thermique de 20 cm) connectée à un bain thermostaté (Thermo Scientific) réglé à 50 °C. La surface de cet échangeur thermique (≈ 0,025 m²) s'est révélée trop faible pour réguler efficacement la température et un thermoplongeur est placé dans la cuve en complément. Après avoir traversé cette portion, le rétentat rejoint la cuve en inox. Le réglage de la différence de pression transmembranaire se fait grâce à une vanne à bille

présente à la sortie de la pompe ; des manomètres permettent de contrôler la pression dans le circuit en amont et en aval du module de filtration.

Avant de commencer un procédé de filtration membranaire, la cuve est remplie avec de l'eau déminéralisée, la pompe est mise en route et l'eau est progressivement chauffée. Cette étape est très importante afin d'atteindre rapidement la température de filtration (50 °C) une fois l'opération lancée sur le lait. Elle permet aussi une augmentation progressive de la température des membranes qui sont sensibles aux changements thermiques brutaux. Une fois la température atteinte, le système est éteint et purgé. Les tuyaux en acier inoxydable du pilote de microfiltration présentent de nombreux coudes et creux impliquant l'apparition d'un volume mort d'eau de préchauffage estimé à 0,25 kg environ. 10 kg de lait préalablement chauffé à 50 °C sont introduits dans la cuve en acier inoxydable et l'eau résiduelle est purgée par pousse au lait afin d'éviter la dilution du lait. À la fin de la filtration, une fraction de rétentat correspondant au volume mort ne peut pas être récupérée.

Les conditions de filtration membranaire, débit de recirculation du rétentat et pression transmembranaire, ont varié selon les essais et seront détaillées dans la partie IV.5. Comme indiqué précédemment, il est généralement conseillé de travailler avec une pression transmembranaire minimale et un débit de recirculation maximal pour limiter l'encrassement de la membrane.

La procédure de nettoyage des membranes est particulièrement importante afin de conserver des conditions optimales de filtration. Cette procédure est détaillée ci-après :

- Rinçage à l'eau du réseau jusqu'à obtention d'une eau claire en augmentant progressivement le débit de recirculation au maximum.
- Lavage basique :
    - Introduction de 10 L d'eau déminéralisée dans la cuve et lancement de la pompe progressivement jusqu'au débit maximal.
    - Chauffage à 80 °C.
    - Ajout de 90 mL d'Ultrasil^{TM} 110 (Ecolab, États-Unis)
    - Circulation en circuit fermé pendant 30 min.
    - Augmentation progressive de la pression transmembranaire jusqu'à 2 bar.
    - Circulation en circuit fermé pendant 30 min.
- Rinçage à l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre.
- Lavage acide :
    - Introduction de 10 L d'eau déminéralisée dans la cuve et lancement de la pompe progressivement jusqu'au débit maximal.

    - Chauffage à 50 °C.
    - Ajout de 20 mL d'Ultrasil™ 75 (Ecolab, États-Unis)
    - Circulation en circuit fermé pendant 30 min.
    - Augmentation progressive de la pression transmembranaire jusqu'à 2 bar.
    - Circulation en circuit fermé pendant 30 min.
- Rinçage à l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre.
- Lavage basique :
    - Introduction de 10 L d'eau déminéralisée dans la cuve et lancement de la pompe progressivement jusqu'au débit maximal.
    - Chauffage à 80 °C.
    - Ajout de 90 mL d'Ultrasil™ 110 (Ecolab, États-Unis)
    - Circulation en circuit fermé pendant 30 min.
    - Augmentation progressive de la pression transmembranaire jusqu'à 2 bar.
    - Circulation en circuit fermé pendant 30 min.
- Rinçage à l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre.

Le stockage des membranes se fait dans l'acide nitrique à 0,2 % (v/v) pour une durée de 3 semaines maximum. Si les membranes ne sont pas utilisées pendant plus de 3 semaines, elles sont séchées pendant quelques heures dans une étuve à 100 °C.

III.2.3 Séchage par atomisation

La tour de séchage par atomisation utilisée dans ces travaux est une tour Micra Spray 150 (SPX Flow Technology, Anhydro, Soeborg, Danemark) (voir Figure III-3). Elle est constituée de plusieurs équipements :

- Un circuit de conditionnement de l'air de séchage permettant de filtrer et chauffer l'air entrant par chauffage électrique direct.
- Une pompe péristaltique FASTLoad (VWR, Leuven, Belgique ; diamètre interne du tuyau de 48 mm) acheminant le lait.
- Un système de pulvérisation de l'air de séchage et du lait grâce à une buse bi-fluide (Fluid Cap 60,100 + Air Cap 120, Spraying System, Wheaton, Illinois, États-Unis).
- Une chambre de séchage permettant un séchage co-courant simple effet.
- Un cyclone séparant la poudre de l'air.
- Un ventilateur en sortie du cyclone permettant de faire circuler l'air de séchage dans l'installation.



Figure III-3. T*our de séchage* par *atomisation Anhydro Micro Spray 150 (SPX Flow Technology, Danemark).*

La température d'entrée de l'air de séchage est fixée à 200 °C et la température de sortie de l'air entre 75 et 95 °C. Le débit de lait (entre 25 et 100 mL/min) est contrôlé par la pompe péristaltique et permet d'ajuster la température de sortie du lait ; elle augmente lorsque le débit de lait diminue. Les poudres de lait sont ensuite collectées dans des sachets hermétiques en polypropylène et conservées à 10 °C. Les analyses sont réalisées au maximum 7 jours après séchage. Si certaines expériences sont réalisées après 7 jours, la durée après production est précisée. Certaines analyses ont également été réalisées après 6 mois de stockage pour les poudres produites dans le cadre de la partie IV.6 « Étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres ».

III.3 Composition proximale des poudres et des laits

III.3.1 Teneur en matière sèche

La fraction sèche des produits laitiers est principalement constituée de lactose, de protéines (sériques et caséines), de lipides et de minéraux. La teneur en matière sèche est mesurée par thermogravimétrie (selon une méthode adaptée de ISO 5537:2023) et correspond à la masse restante après dessiccation complète de l'échantillon.

Pour l'analyse des poudres, une capsule à fond plat munie d'une tige en verre est remplie d'environ 25 g de sable de Fontainebleau (VWR Chemicals, France, 180 - 500 µm), séchée et pesée (m_0). Puis, 2,0 ± 0,1 g d'échantillon sont ajoutés, l'ensemble est pesé (m_1) et mélangé à l'aide de la tige en verre. La coupelle est enfin placée dans une étuve à 103 ± 2 °C pendant une nuit, jusqu'à dessiccation complète. La coupelle est immédiatement placée dans un dessiccateur et laissé à refroidir pendant 1 h avant pesée (m_2).

Pour le lait, le même protocole est appliqué avec 3,0 ± 0,1 g d'échantillon et sans sable de Fontainebleau.

La teneur en matière sèche (MS) est calculée selon l'équation 2 :

$$Teneur\ en\ matière\ sèche\ (\%) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \qquad (2)$$

Avec m_0 (g) la masse de la coupelle, m_1 (g) la masse de la coupelle avec l'échantillon, et m_2 (g) la masse de la coupelle après dessication.

III.3.2 Teneur en minéraux

La teneur en minéraux (aussi appelée teneur en cendres) est mesurée après minéralisation totale de l'échantillon, c'est-à-dire évaporation de toutes les molécules organiques. Dans un creuset en porcelaine préalablement séché et pesé (m_3) sont introduits 2,0 ± 0,1 g d'échantillon. Le creuset est de nouveau pesé (m_4) avant d'être incinéré dans un four à moufle à une température de 550 °C pendant 6 h minimum. Après refroidissement à 200 °C environ, le creuset est immédiatement placé dans un dessiccateur et laissé à refroidir pendant 1 h avant pesée (m_5).

La teneur en minéraux, exprimée en g pour 100 g en base sèche est calculé selon l'équation 3 :

$$Teneur\ en\ minéraux\ (\%\ m/m, en\ base\ sèche) = \frac{m_5 - m_3}{m_4 - m_3} \times 100 \times \frac{100}{MS_{poudre}} \qquad (3)$$

Avec m_3 (g) la masse du creuset, m_4 (g) la masse du creuset avec l'échantillon, m_5 (g) la masse du creuset après calcination, et MS_{poudre} (%) la teneur en matière sèche de la poudre.

III.3.3 Teneur en minéraux solubles

La teneur en minéraux solubles est mesurée après minéralisation totale (voir ci-dessus, III.2.4.2) de la fraction soluble du lait. La fraction soluble est obtenue par ultracentrifugation du lait à 100 000 × *g* à 4 °C pendant 1 h. L'ultracentrifugeuse Avanti JXN-30 (Beckman Coulter, États-Unis) de la School of Agriculture and Food Sustainability (University of Queensland, Australie) a été utilisée.

III.3.4 Composition minérale

L'analyse de la composition minérale (calcium, fer, magnésium, manganèse, phosphore, potassium, sodium, zinc) a été réalisée au laboratoire GeoRessources (CNRS, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy) par spectrométrie par torche à plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy, ICP-OES) précédée d'une minéralisation. La minéralisation microonde (MARS 6 iWave, CEM, États-Unis) est réalisée avec environ 5 mL d'échantillon pesé exactement additionné de 10 mL d'acide nitrique (~ 65 % (m/m)) et de 5 mL de peroxyde d'hydrogène (~ 30 % (m/m)). La séquence de minéralisation prévoit une montée en température à 220 °C pendant 30 min suivi d'un maintien à 220 °C pendant 60 min.
Les échantillons sont ensuite dilués et analysés en dupliquat par ICP-OES (iCAP 7400 duo, ThermoFisher, États-Unis). Des contrôles synthétiques sont aussi analysés et les concentrations en minéraux sont obtenues par des étalonnages externes réalisés dans une solution d'azide de sodium à 0,02 % (m/m) correspondant au conservateur ajouté dans le lait à cette même concentration.

III.3.5 Teneurs en protéines

III.3.5.1 Méthode Kjeldahl

La méthode de référence de Kjeldahl (ISO 8968-1:2014) est utilisée pour doser l'azote total (AT), l'azote non protéique (ANP) et l'azote soluble à pH 4,6 (ou azote non caséique, ANC).
Cette méthode se déroule en trois étapes : la minéralisation acide, la distillation avec ajout de soude et enfin la titration par l'acide sulfurique. Cette analyse est réalisée avec une unité de minéralisation infrarouge Turbotherm et une unité de distillation-titration Vapodest 500 (C. Gerhardt Analytical Systems) dans des micro-tubes de minéralisation.

- Préparation des échantillons

La teneur en **azote total** a été déterminée par une méthode adaptée de la norme ISO 8968-1:2014 en utilisant 0,40 ± 0,05 g de lait. La teneur en **azote non caséique**, c'est-à-dire l'azote soluble à un pH de 4,60, a été déterminée par une méthode adaptée de Schuck et al. (2012) et

de la norme ISO 8968-4:2016 en utilisant 3,00 ± 0,05 g de la fraction soluble du lait après précipitation des caséines : 25 g de lait sous agitation ont été acidifiés avec de l'acide acétique à 10 % (v/v) jusqu'à un pH de 4,5, puis le pH a été ajusté à 4,6 avec de l'acétate de sodium molaire, et le mélange a été centrifugé dans un tube Falcon de 50 mL à 10 867 × g à 20 °C pendant 15 min. Le surnageant a ensuite été filtré sur du papier filtre plié (n° 415, VWR Chemicals, France). La teneur en **azote non protéique**, principalement l'urée, a été déterminée par une méthode adaptée de Schuck et al. (2012) sur 6,00 ± 0,05 g d'échantillon après précipitation totale des protéines, qui a été réalisée en ajoutant 10 mL d'acide trichloracétique à 15 % (w/w) à 25 g de lait sous agitation et en suivant les mêmes étapes de centrifugation et de filtration que pour la précipitation de la CN du lait.

- Minéralisation

Les échantillons sont ensuite répartis dans des matras de Kjeldahl, dans lesquels sont ajoutés 2 mL d'acide sulfurique (98 %), 1 mL de peroxyde d'hydrogène (30 %) et une pointe de spatule de catalyseur ($Na_2SO_4 + CaSO_4 + Se$) en veillant à bien homogénéiser entre chaque ajout. Les matras sont placés sur une rampe électrique et sont minéralisés. La rampe de puissance de chauffe suivante a été appliquée : de 20 à 50 % en 60 min, de 50 à 98 % en 20 min, puis le maintien à 98 % a été réalisé pendant 3 h. De légers ajustements du pourcentage de chauffe ont pu être fait au début de la minéralisation en cas de formation de mousse dans les tubes. Ainsi, une température de 200 °C est atteinte en 1 h environ, permettant une chauffe progressive de l'échantillon et évitant tout débordement ou dépôt sur les parois. La température maximale de 400 °C a été maintenue pendant environ 3 h de manière à ce que les échantillons soient translucides et sans résidus à la fin de la minéralisation. De légers ajustement de la puissance de chauffe sont parfois réalisés durant la première heure de montée en température afin d'éviter que l'échantillon ne mousse.

- Distillation et titration

Les minéralisats sont ensuite distillés (après ajout de 10 mL d'eau, 10 mL de soude et 80 mL d'acide borique à 30 g/L) et titrés par de l'acide sulfurique à 0,005 mol/L. Trois matras vides sont analysés et permettent de déterminer la moyenne du volume titrant du blanc (V_0). Les dilutions des échantillons par l'acide sont prises en compte dans le calcul de l'ANC et de l'ANP comme le montrent les équations 4 et 5.

$$AT\ (\%\ m/m, en\ base\ humide) = \frac{1{,}4007 \times (V_1 - V_0) \times C \times 2}{m_6} \quad (4)$$

$$ANC\ et\ ANP\ (\%\ m/m, en\ base\ humide) = \frac{1{,}4007 \times (V_1 - V_0) \times C \times 2}{m_6 \times \frac{m_8 - m_7}{m_9 - m_7}} \quad (5)$$

Avec V_1 (mL) le volume titrant, V_0 (mL) le volume titrant du blanc, C (mol/L) la concentration en acide sulfurique, m_6 (g) la masse de la prise d'essai, m_7 (g) la masse du contenant dans lequel est réalisé l'acidification, m_8 (g) la masse du contenant et du lait et m_9 (g) la masse du contenant, du lait et de l'acide.

Les teneurs en protéines en base sèche sont déduites des teneurs en azote en utilisant un facteur de conversion de 6,38 et en divisant par la teneur en matière sèche MS_{lait}, selon les équations 6 à 8 :

$$Teneur\ en\ protéines\ (\%\ m/m, en\ base\ sèche) = (AT - ANP) \times 6{,}38 \times \frac{100}{MS_{lait}} \quad (6)$$

$$Teneur\ en\ caséines\ (\%\ m/m, en\ base\ sèche) = (AT - ANC) \times 6{,}38 \times \frac{100}{MS_{lait}} \quad (7)$$

$$Teneur\ en\ protéines\ sériques\ (\%\ m/m, en\ base\ sèche) = (ANC - ANP) \times 6{,}38 \times \frac{100}{MS_{lait}} \quad (8)$$

Avec, AT (%) la teneur en azote totale, ANC (%) la teneur en azote non caséique et ANP (%) la teneur en azote non protéique (uréique principalement) et MS_{lait} (%) la teneur en matière sèche du lait.

III.3.5.2 Chromatographie liquide haute performance

Dans cette étude, deux méthodes ont été utilisées pour caractériser la composition protéique des laits et laits reconstitués. La première consiste en une analyse de l'échantillon complet de lait après dénaturation est filtration ; elle permet en théorie d'analyser l'ensemble des protéines laitières en un seul essai. Cependant, une difficulté de quantification des protéines sériques natives par cette méthode a nécessité la mise en place d'une seconde méthode consistant en une analyse du filtrat obtenu après précipitation des caséines à pH 4,60 afin de quantifier les protéines sériques natives.

III.3.5.2.1 Principe

La chromatographie liquide haute performance (HPLC, high performance liquid chromatography) est une technique analytique qui permet d'isoler, d'identifier et de quantifier différents constituants d'un mélange, telles que les protéines. Cette méthode est basée sur l'affinité relative des molécules de l'échantillon analysé vis-à-vis de la phase mobile et la phase

stationnaire (colonne garnie de billes traversée par la phase mobile). Dans ce travail, il s'agit de quantifier les fractions d'α-lactalbumine, de β-lactoglobuline et de caséines α, β et κ.

La chromatographie utilisée dans cette étude est dite en phase inverse (phase stationnaire apolaire et phase mobile polaire) avec une phase mobile contenant un mélange d'eau et d'acétonitrile et une colonne contenant la phase stationnaire sous la forme d'un support microporeux constitué de billes de silice auxquelles sont greffées des chaines alkyles (de 8 à 18 carbones) rendant le matériau hydrophobe.

Lorsque l'échantillon est injecté dans la colonne, les composés hydrophobes sont d'abord retenus par la phase stationnaire. Puis, la polarité de la phase mobile est progressivement diminuée (ici, en augmentant la proportion d'acétonitrile). Ainsi, les composés initialement retenus par la phase stationnaire sont désorbés et solubilisés par hydrophobie croissante au fur et à mesure du gradient de polarité décroissant de la phase mobile.

En sortie de colonne se trouve un détecteur UV/visible permettant d'enregistrer le signal correspondant au passage des molécules analysées. Les protéines absorbent le rayonnement autour de 275 – 280 nm. Une fois les pics identifiés, les fractions de solutés peuvent être quantifiées grâce à la relation de proportionnalité qui existe entre l'aire sous le pic et la concentration en soluté. Cette relation de proportionnalité découle de la loi de Beer-Lambert (équation 9).

$$A = \varepsilon \times l \times C \tag{9}$$

Avec A (-) l'absorbance, ε (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) le coefficient d'extinction molaire, l (cm) la longueur de la cuve de détection et C (en $mol.L^{-1}$) la concentration de l'échantillon.

L'étalonnage externe grâce à des standards de protéines laitières permet d'obtenir les courbes d'étalonnage . Ces dernières sont tracées via le logiciel Microsoft Excel. Le volume injecté dans la colonne est le même pour les standards que pour l'échantillon à doser.

III.3.5.2.2 Appareillage et réactifs

L'appareil d'HPLC utilisé est une chaine Prominence (Shimadzu, Tokyo, Japon).

Les différents organes de cette chaine sont :

- Les réservoirs de solvant permettant de réaliser le gradient d'élution.
- Un dégazeur 3 voies (Degasys Populaire).
- Un système de contrôle SCL-10 A (Shimadzu Tokyo, Japon).
- Une vanne de mélange FCV-10AL (Shimadzu Tokyo, Japon).
- La pompe en mode gradient LC-10AT (Shimadzu Tokyo, Japon).
- Une vanne d'injection.

- Une colonne de type C18 (300 Extend column, Agilent, Santa Clara, États-Unis). Cette colonne présente une longueur de 250 mm pour une largeur de 4,6 mm. Les billes de silices, sur lesquelles sont greffés les groupements C18, ont une taille de 5 µm et possèdent des pores de 30 nm.
- Un détecteur de diffusion de la lumière UV/visible EUROSEP Chromachem (VWR, Radnor, États-Unis).
- Un logiciel de traitement de données et d'acquisition : LabSolution (Shimadzu Tokyo, Japon).

Les différents standards achetés au fournisseur Sigma-Aldrich et analysés par HPLC sont :

- α-lactalbumine de pureté ≥ 95 %
- β-lactoglobuline de pureté ≥ 90 %
- Caséine α de pureté ≥ 70 %
- Caséine β de pureté ≥ 98 %
- Caséine κ de pureté ≥ 70 %

La variabilité de la pureté des standards entraine une surestimation potentielle lors de la quantification ; celle-ci sera abordée dans le Chapitre IV : Résultats et discussion.

III.3.5.2.3 Teneur en caséines (méthode A)

La composition en caséines a été analysée par une méthode inspirée de Bobe et al. (1998), Bonfatti et al. (2008), Dumpler et al. (2017) et Mahomud et al. (2017). 400 µL d'échantillon de lait ont été mélangés dans un rapport 1:5 (v/v) avec une solution composée de 21,5 mM de citrate trisodique (Merck, Allemagne), 19,5 mmol/L de dithiothréitol (Sigma-Aldrich, Canada), 6 mol/L de chlorhydrate de guanidine (Sigma-Aldrich, États-Unis), et 0,1 mol/L de tampon Bis-Tris (Sigma-Aldrich, États-Unis). Le mélange a été vortexé pendant 10 s et laissé incuber pendant au moins 1 h avant d'être filtré à travers un filtre à seringue de 0,2 µm (membrane Acrodisc Supor, faible liaison protéique, 25 mm de diamètre).

La séparation a été réalisée avec une colonne Agilent (Santa Clara, USA) 300 Extend (250 mm de longueur × 4,6 mm de diamètre, silice liée au C18, taille des billes de 5 µm, taille des pores de 30 nm). L'éluant A était constitué d'acide trichloracétique (TCA) à 0,1 % (v/v) dans de l'eau ultrapure et l'éluant B était une solution de TCA à 0,1 % (v/v) dans de l'acétonitrile. Le débit a été fixé à 1,0 $mL.L^{-1}$ et la température de la colonne à 30 °C. Le volume injecté était de 40 µL et la longueur d'onde de détection était fixée à 280 nm. Dans la partie IV.6 « Étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres », les éluants contiennent de l'acide trifluoroacétique (TFA) à la place du TCA et la longueur d'onde de détection est fixée à 220 nm.

L'analyse a été effectuée comme suit :

- Élution de l'échantillon : gradient linéaire de 33 à 37 % A en 5 min, puis de 37 à 45 % A en 30 min.
- Nettoyage de la colonne : gradient linéaire de 45 à 100 % A en 2 min, puis 100 % A pendant 5 min, et gradient linéaire de 100 à 33 % en 2 min.
- Équilibrage : 33 % A pendant 14 min.

La durée totale de la méthode (comprenant l'élution de l'échantillon, le nettoyage de la colonne et l'équilibrage) était de 58 min. Chaque échantillon a été analysé successivement trois fois et un blanc (eau ultrapure) a été analysé entre les différents échantillons.

Les chromatogrammes présentés dans la Figure III-4 correspondent à des standards de protéines laitières.

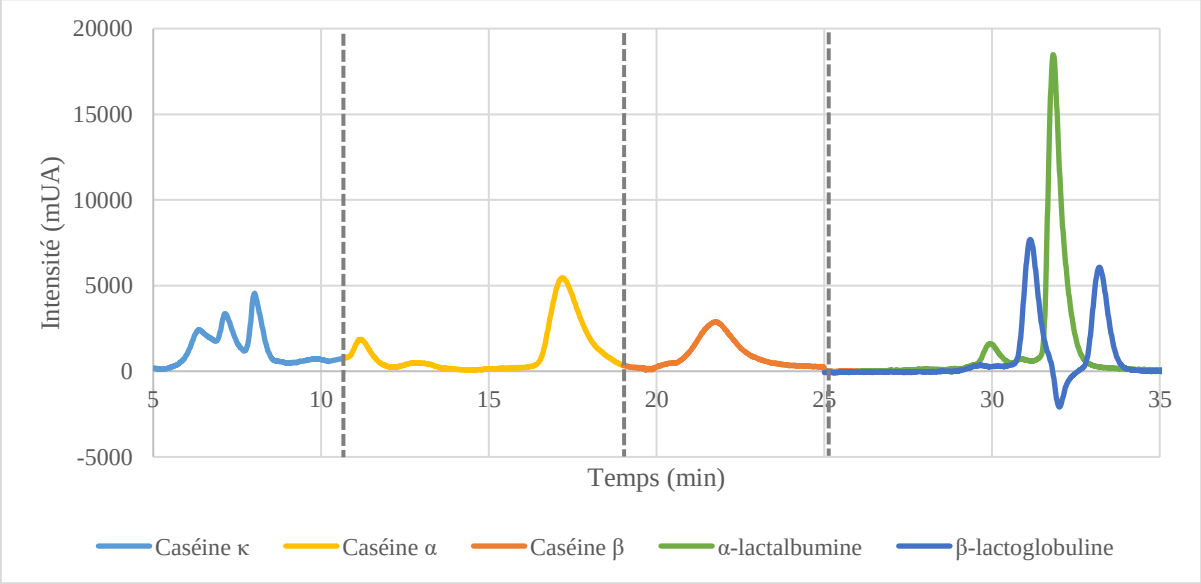


Figure III-4. Chromatogrammes des standards de caséine κ, caséine α, caséine β, α-lactalbumine et β-lactoglobuline (méthode A, utilisée dans la partie IV.3 « Étude de l'effet des conditions de séchage sur les propriétés des poudres »).

III.3.5.2.4 Teneur en protéines sériques natives (méthode B)

Les protéines sériques natives ont été analysées par une méthode interne basée sur les travaux de Anandharamakrishnan et al. (2008) et Innocente et al. (2011). 1,7 mL d'échantillon a été versé dans un tube Eppendorf de 2 mL et 255 µL d'acide acétique molaire ont été ajoutés. Le mélange a été vortexé pendant 10 s, laissé pendant au moins 1 h à 4 °C, puis centrifugé à 14 500 × *g* pendant 25 min à 4 °C (microcentrifugeuse MiniSpin Plus Eppendorf, modèle GLP). Après cela, le surnageant a été filtré à travers un filtre à seringue de 0,2 µm (membrane Acrodisc Supor, faible liaison protéique, 25 mm de diamètre), et analysé.

La séparation a été effectuée avec un HiChrom (Berkshire, UK) Alltima (150 mm de longueur × 2,1 mm de diamètre, silice liée au C8, taille des billes de 5 µm, taille des pores de 10 nm).

L'éluant A était composé de 0,1 % (v/v) d'acide trichloracétique (TCA) dans de l'eau ultrapure, et l'éluant B était composé de 0,1 % (v/v) de TCA dans un mélange acétonitrile/eau (4:1 (v/v)). Le débit a été fixé à 0,2 $mL.L^{-1}$ et la température a été réglée à 30 °C. Le volume injecté était de 10 µL et la longueur d'onde de détection était fixée à 280 nm. Dans la partie IV.6 « Étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres », les éluants contiennent de l'acide trifluoroacétique (TFA) à la place du TCA et la longueur d'onde de détection est fixée à 220 nm. L'analyse a été effectuée comme suit :

Élution de l'échantillon : gradient linéaire de 37 à 72 % A en 15 min, suivi d'un gradient linéaire de 72 à 75 % A en 2,5 min.

Nettoyage de la colonne : gradient linéaire de 75 à 100 % A en 0,5 min, 100 % A pendant 5 min et de 100 à 33 % A en 0,5 min.

Équilibrage : 33 % A pendant 10 min.

La durée totale de la méthode (comprenant l'élution de l'échantillon, le nettoyage de la colonne et l'équilibrage) était de 35 min. Chaque échantillon a été analysé trois fois et un blanc a été analysé entre les échantillons.

Les chromatogrammes présentés dans la Figure III-5 correspondent à des standards de protéines laitières.

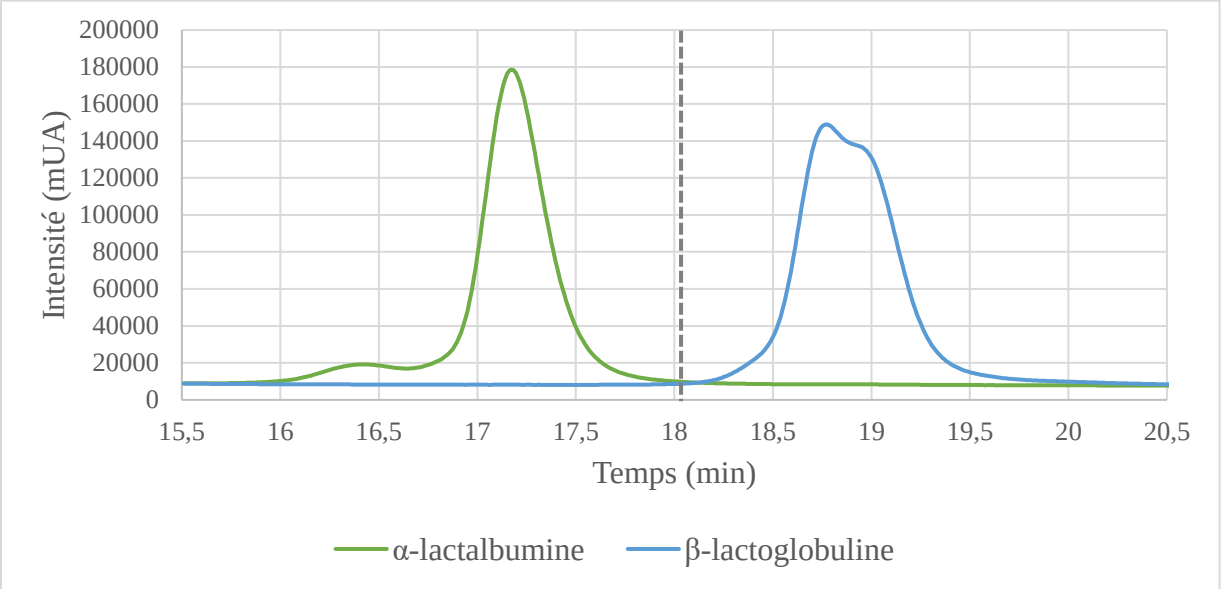


Figure III-5. Chromatogrammes des standards d'α-lactalbumine et de β-lactoglobuline (méthode B, utilisée dans la partie IV.3 « Étude de l'effet des conditions de séchage sur les propriétés des poudres »).

La comparaison des résultats obtenus avec l'utilisation de l'acide trifluoroacétique ou de l'acide trichloroacétique est présenté en annexe dans les Figures S. 3 et S. 4.

III.3.6 Teneur en lipides

La teneur en lipides des échantillons liquides laitiers est déterminée par la méthode de référence de Röse-Gottlieb (ISO 23318:2022) grâce à une extraction ammoniaco-éthylique au moyen d'éther diéthylique et d'éther de pétrole. Environ 10,0 ± 0,1 g de lait (m_{10}) sont pesés et introduits dans une fiole à double renflements (tube de Pien). Puis, 1 mL d'ammoniaque à 25 %, 10 mL d'éthanol, 25 mL d'éther diéthylique et 25 mL d'éther de pétrole sont ajoutés en prenant soin de boucher et d'agiter précautionneusement la fiole entre chaque ajout. La fiole est laissée à décanter pendant 2 h puis le surnageant contenant la phase éthérée et les lipides est récupérée dans un ballon préalablement séché et pesé (m_{11}). L'extraction avec les éthers est répétée deux fois. Les éthers sont évaporés à l'évaporateur rotatif et le ballon est de nouveau pesé (m_{12})

La teneur en lipides (g pour 100 g) est calculée avec l'équation 10 :

$$Teneur\ en\ lipides\ (\%) = \frac{m_{12} - m_{11}}{m_{10}} \times 100 \qquad (10)$$

Avec m_{10} (g) la masse de lait, m_{11} (g) la masse du ballon vide et m_{12} (g) la masse du ballon contenant les lipides.

III.3.7 Teneur en lactose

La teneur en lactose est obtenue par différence avec les autres composants selon l'équation 11:

$$\begin{aligned} Teneur\ en\ lactose\ (\%\ m/m\ , en\ base\ sèche) \\ = 100 - (Teneur\ en\ eau + Teneur\ en\ protéines \\ + Teneur\ en\ minéraux + Teneur\ en\ lipides) \end{aligned} \qquad (11)$$

III.4 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres et des laits

III.4.1 Analyses des poudres

III.4.1.1 Activité de l'eau

L'activité de l'eau (a_w) est mesurée à 20 °C, avec un a_w-mètre HygroPalm23-AW (Rotronic, France) en disposant une couche de poudre de 3 cm d'épaisseur dans la cellule de mesure selon la méthode ISO 18787:2017 et en utilisant la méthode de stabilisation rapide (Aralbayev et al., 2021). Ses capteurs mesurent l'humidité relative de l'air environnant en équilibre avec l'échantillon de poudre laitière (température des capteurs identique à celle de l'échantillon). Dans la partie IV.6 « Étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres », l'activité de l'eau des poudres après 6 mois de stockage a été mesurée à 20 °C avec un a_w-mètre WaterLab (Stereoglass, Italy).

III.4.1.2 Distribution de la taille des particules

La distribution de la taille des particules est déterminée grâce à un granulomètre laser Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Malvern, UK) muni d'un laser 5 mW He-Ne (longueur d'onde de 632,8 nm, 300 RF lens). La poudre est dispersée en voie sèche par le module Aero S (Malvern Instruments Ltd) avec une pression d'air de 4 bar, une hauteur de trémie de 3 mm et un débit d'alimentation variable en fonction de la cohésion de la poudre (entre 50 et 100 % en général). L'objectif étant d'obtenir un niveau d'obscuration optimal (entre 10 et 15 %). L'estimateur de taille utilisé est le diamètre sphérique équivalent. Les paramètres granulométriques relevés sont D_{10}, D_{50}, D_{90} où D_x correspond au diamètre pour lequel x % (en volume) des particules ont un diamètre plus faible. Ces paramètres permettent de calculer le span (cf. équation 12) qui est indicatif de l'amplitude de la distribution de taille des particules.

$$\text{span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \tag{12}$$

III.4.1.3 Colorimétrie

La couleur des poudres est mesurée avec un colorimètre (Konica Minolta Inc, Japon) via le système CIEL*a*b*. Une couche de 1 cm, légèrement tassée est déposée dans une cellule en verre qui est disposée sur le colorimètre pour analyse.

Les paramètres colorimétriques suivants ont été déterminés. L*, variant de 0 à 100, décrit la luminosité de l'échantillon (valeurs faibles pour des couleurs sombres, élevées pour des couleurs claires). a* varie de -100 à 100 et représente l'échelle de couleurs vert-magenta, avec

des valeurs négatives pour le vert et positives pour le magenta. b* varie de -100 à 100 et correspond à l'échelle de couleurs bleu-jaune, avec des valeurs négatives pour le bleu et positives pour le jaune. La chromaticité (C (-)) et l'angle de teinte (H° (°)), représentent respectivement le niveau de saturation et la nuance de la couleur et ont été calculés selon les équations 13 et 14.

$$Chromaticité = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (13)$$

$$Angle\ de\ teinte = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (14)$$

III.4.1.4 Dénaturation et agrégation des protéines

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est réalisée en mode absorption / transmission (ATR) avec un spectromètre Tensor 27 mid-FTIR Bruker (Bruker, Karlsruhe, Allemagne) équipé d'un diamant de réflexion Platinum ATR spécifique pour les poudres et d'un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate). La vitesse de balayage est de 20 kHz et 68 balayages ont été utilisés entre 4 000 et 850 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} pour les références et les échantillons. Les spectres ont été traités grâce au logiciel OPUS 23. Les spectres ATR subissent une compensation H_2O/CO_2, une génération de ligne droite (entre 2 274 et 2 407 cm^{-1}) et un lissage sur 9 points. Les spectres sont ensuite convertis en absorbance puis subissent une correction de ligne de base (base élastique concave, 10 itérations, 64 points), une normalisation vectorielle (entre 400 et 4 000 cm^{-1}), une génération de ligne droite (entre 2 274 et 2 407 cm^{-1}) et sont moyennés.

III.4.1.5 Indices de solubilité et d'absorption

L'indice de solubilité est selon la définition de la norme NF ISO 8156 « le volume, en millilitres, du sédiment (résidu insoluble) obtenu quand un lait sec est reconstitué et quand le lait est centrifugé, dans des conditions spécifiées ». Cependant, cette méthode nécessite un dispositif spécifique. Une méthode semblable inspirée des travaux récents a été mise en œuvre (Aralbayev et al., 2021).

Dans un tube Falcon gradué de 50 mL préalablement pesé sont introduits 2,5 ± 0,1 g de poudre de lait (m_{13}) auxquels on ajoute 30 mL d'eau distillée à 20 °C. Le tube est agité pendant 30 s grâce à un vortex et est centrifugé à 3 354 × g et 20 °C durant 30 min. Le surnageant est collecté et pesé (m_{14}) et sa teneur en matière sèche est mesuré par dessiccation à 103 °C pendant 24 h. La masse du culot est aussi mesurée (m_{15}).

L'indice de solubilité de la poudre de lait dans l'eau est donné par l'équation 15 :

$$IS(\%) = \frac{m_{14}}{m_{13}} \times MS_{sur} \times 100 \quad (15)$$

Avec m_{13} (g), la masse de poudre, m_{14} (g) la masse de surnageant et MS_{sur} (%) la teneur en matière sèche du surnageant.

L'indice d'absorption de la poudre de lait dans l'eau est donné par l'équation 16 :

$$IA\ (\%) = \frac{m_{15}}{m_{13}} \times 100 \quad (16)$$

Avec m_{13} (g), la masse de poudre et m_{15} (g) la masse du culot.

III.4.1.6 Hygroscopie

L'hygroscopie d'une poudre correspond à son aptitude à absorber l'humidité de l'air ambiant. Pour la déterminer on dépose dans une coupelle en inox préalablement pesée (m_{16}) environ précisément 1 g d'échantillon (m_{17}). La coupelle est placée dans une boîte hermétique contenant une solution saturée de NaCl maintenant l'humidité relative à 75 ± 2 %. La boîte est placée dans une salle thermostatée à 20 °C. Après 7 jours, les coupelles sont de nouveau pesées (m_{18}) (Aralbayev et al., 2021).

L'hygroscopie de la poudre H (%) est obtenue avec l'équation 17 :

$$H\ = \frac{(m_{18} - m_{17}) \times 100}{(m_{17} - m_{16}) \times \frac{MS_{poudre}}{100}} \quad (17)$$

Avec m_{16} (g), la masse de la coupelle, m_{17} (g), la masse de la coupelle avec la poudre, m_{18} (g), la masse de la coupelle avec la poudre après 7 jours et MS_{poudre} (%) la teneur en matière sèche de la poudre.

III.4.1.7 Rhéologie

La rhéologie des poudres a été évaluée à l'aide d'un rhéomètre à poudres FT4 (Freeman Technology, Worcestershire, UK) (cf. Figure III-6) en réalisant des essais de stabilité, de compressibilité et de cisaillement conformément aux méthodes normalisées FT4 avec des accessoires de 50 mm à température ambiante (20 °C) (Enferad et al., 2021; Felfoul et al., 2021; Fournaise et al., 2021). Pour chaque essai, un échantillon de poudre est versé dans le récipient cylindrique (50 mm × 85 mL) et trois cycles de conditionnement préliminaires sont effectués pour assurer la reproductibilité de l'analyse, éliminer l'historique de contraintes subies par le lit de poudre (tassement, ségrégation lors du versage…) et produire une répartition homogène des particules (Freeman et al., 2009), en faisant tourner et en déplaçant verticalement (vers le bas et vers le haut) l'échantillon de poudre grâce une hélice (angle d'hélice de 5° et diamètre de 48,0 mm) à une vitesse d'extrémité constante de 60 mm/s. La masse de l'échantillon est

mesurée par l'instrument FT4. Les différents essais réalisés avec le rhéomètre à poudres FT4 sont décrits dans les parties ci-après.

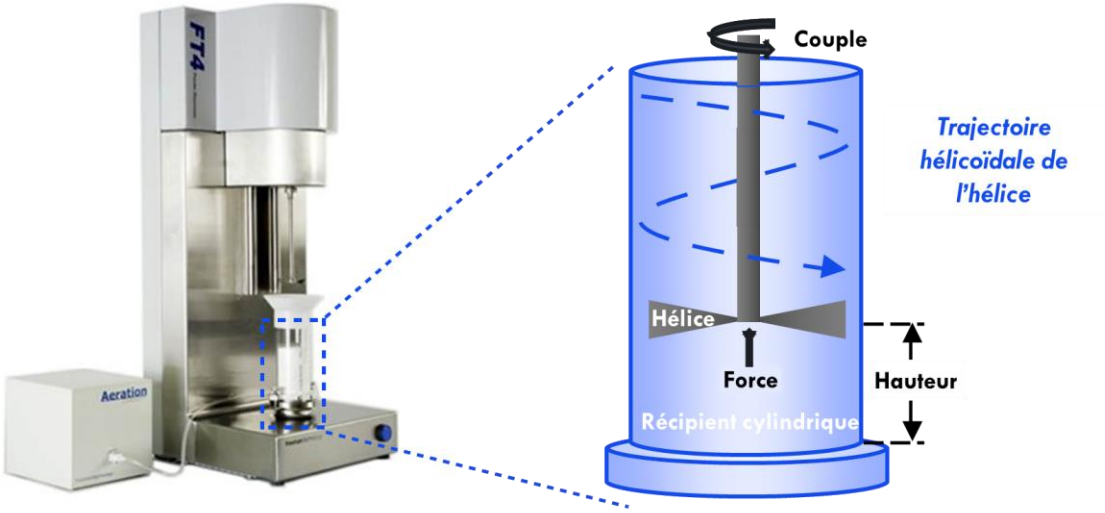


Figure III-6. Rhéomètre à poudre FT4 (Freeman Technology Micromeritics) et schéma de principe.

III.4.1.7.1 Test de stabilité

Une poudre est considérée comme instable si son comportement rhéologique varie au cours du temps. Cela peut être dû à son hétérogénéité favorisant la ségrégation des particules selon leur taille, sa forte friabilité provoquant une division en particules plus petites ou sa forte cohésion provoquant l'agglomération des particules. Le test de stabilité comprend 7 cycles de conditionnement durant lesquels une hélice parcourt verticalement le lit de poudre (angle d'hélice de 5° et diamètre de 48,0 mm) à une vitesse d'extrémité constante de 60 mm/s. L'énergie d'écoulement total (mJ) est mesurée et si elle varie au fur et à mesure des cycles de test, alors l'échantillon est caractérisé de « non stable ». L'indice de stabilité est défini comme le ratio entre l'énergie totale lors de la descente du 7^{e} et dernier cycle et l'énergie lors de la descente du 1er cycle. Selon sa valeur, on définit la poudre comme :

- $Indice\ de\ stabilité = 1{,}0 \pm 0{,}2$: la poudre est stable ;
- $Indice\ de\ stabilité > 1$: la poudre n'est pas stable ce qui peut s'expliquer par l'une des raisons suivantes :
    - Désaération : poudre cohésive avec une faible densité tassée, puis libération de l'air et augmentation de la densité à cause des frottements entre particules.
    - Agglomération : poudre cohésive, augmentation de la densité et de la taille des particules.
    - Ségrégation : poudre avec une large distribution granulométrique.

- Humidification : poudre hygroscopique, la taille augmente par gonflement et les forces de frottement augmentent.
- Charge électrostatique : poudre à très faible humidité ou électriquement chargée.

- $Indice\ de\ stabilité < 1$: la poudre n'est pas stable ce qui peut s'expliquer par l'une des raisons suivantes :
  - Attrition : poudre friable/cassante dont la taille diminue et la forme évolue en devenant plus sphérique.
  - Désagglomération : rupture des agglomérats.

L'énergie spécifique (mJ/g) est le ratio entre la moyenne des énergies nécessaires à la remontée de l'hélice lors des cycles 6 et 7, et la masse de la poudre. Selon sa valeur, on définit la poudre comme :

- $ES < 5\ mJ/g$: faiblement cohésive ;
- $5\ mJ/g\ <\ ES\ <\ 10\ mJ/g$: à cohésion intermédiaire ;
- $ES\ >\ 10\ mJ/g$: fortement cohésive.

La densité apparente (g/mL) correspond au ratio de la masse de la poudre conditionnée et du volume occupé par le lit de poudre.

III.4.1.7.2 Test de compressibilité

Le test de compressibilité vise à évaluer le changement de densité de la poudre sous l'effet de la contrainte normale. La compressibilité est influencée par la taille des particules, leur cohésion, leur rigidité, leur forme ou la texture de leur surface. Les poudres cohésives sont souvent assez fines contrairement aux poudres granulaires de grande taille, peu cohésives. De fait, une poudre non cohésive, déjà assez compacte, requiert un petit mouvement du piston afin d'atteindre la force cible. Après conditionnement, l'échantillon est progressivement comprimé par un piston ventilé (48 mm de diamètre) se déplaçant verticalement à une vitesse de 0,05 mm/s, sous des contraintes normales (σ) allant de 0,5 à 15 kPa et le changement de volume du lit de poudre a été enregistré. La compressibilité (Cp) est définie comme le pourcentage de variation de volume après compression, et elle est représentative du degré de cohésion entre les particules (Fournaise et al., 2020; Freeman Technology, 2013).

La densité tassée (g/mL) correspond au ratio entre la masse de poudre et le volume après compression (cf. équation 18).

$$Densité\ tassée\ = \frac{Densité\ apparente}{1 - \frac{C_p}{100}} \qquad (18)$$

III.4.1.7.3 Test de cisaillement

Le test de cellule de cisaillement permet de comprendre la contrainte à appliquer pour qu'une poudre préalablement consolidée commence à s'écouler. Après conditionnement, l'échantillon est lentement soumis à une contrainte normale de 9 kPa pendant 60 s par un piston aéré se déplaçant verticalement à une vitesse maximale de 0,08 mm/s. Le piston aéré est remplacé par la cellule de cisaillement rotatif (48 mm de diamètre) et la poudre est préconsolidée, précisaillée, consolidée et cisaillée jusqu'à ce que la contrainte à la rupture du lit de poudre soit atteinte. Cette séquence de précisaillement/cisaillement a été répétée cinq fois à des contraintes normales décroissantes de 7 à 3 kPa par échelon de 1 kPa à une vitesse de rotation de 18°/min. Le facteur d'écoulement et la cohésion sont déterminés par l'approche du cercle de Mohr (Enferad et al., 2021; Felfoul et al., 2021; Fournaise et al., 2021; Freeman, 2007; Freeman et al., 2009; Mitra et al., 2017).

Le facteur d'écoulement (flow factor, ff) correspond au ratio entre la contrainte principale maximale agissant sur le lit de poudre et la limite d'élasticité non confinée (sans contrainte normale appliquée) de la poudre lorsque cette contrainte est atteinte.

L'écoulement des poudres a été classifié par Jenike (1964) comme présenté ci-après :

- $ff < 1$: pas d'écoulement ;
- $1 < ff < 2$: très cohésif ;
- $2 < ff < 4$: cohésif ;
- $4 < ff < 10$: écoulement facile ;
- $f > 10$: écoulement libre.

La cohésion représente la contrainte de cisaillement à appliquer au lit de poudre non confiné.

III.4.1.8 Reconstitution

La reconstitution de la poudre est suivie par conductimétrie dans un réacteur à double paroi (GL18, Grosseron) de 600 mL thermostaté à 25 °C (Eco Gold, Lauda) dont le schéma de principe est donné dans la Figure III-7. Une masse de 10 g de poudre est rapidement versée dans 300 mL d'eau et le mélange est agité avec une hélice de 5,08 cm de diamètre (turbine à pales inclinées, 2", 32Ra, Fusion fluid equipment) à une vitesse de 600 $tr.min^{-1}$ (Fournaise et al., 2021; Mitchell et al., 2015)..

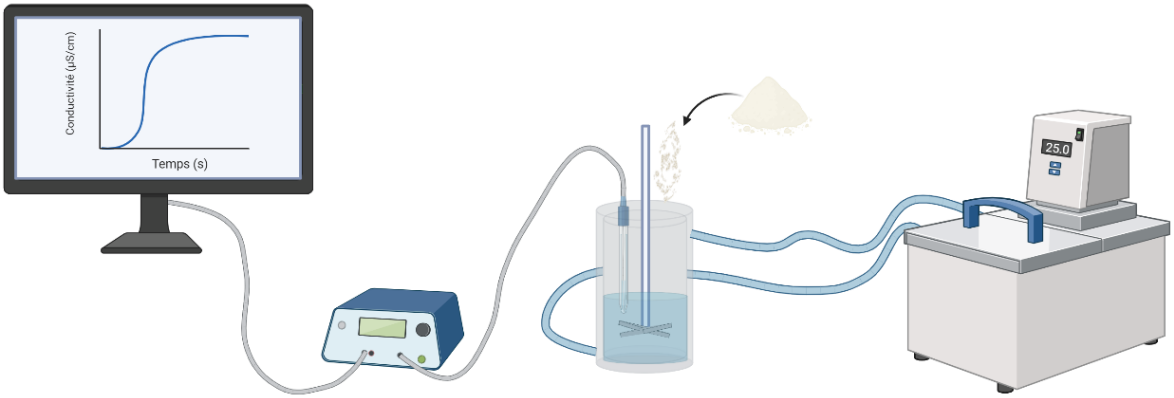


Figure III-7. Montage expérimental du suivi conductimétrique de la reconstitution du lait (adapté de Fournaise, et al. (2021)).

La cinétique de reconstitution est suivie grâce à un conductimètre (SevenCompact S230, Mettler Toledo) muni d'une sonde conductimétrique (InLab 731-ISM, Mettler Toledo). La durée de mesure est de 5 min.

Cette méthode est adaptée des travaux de Fournaise et al. (2021). L'expérimentation est réalisée sur un volume plus petit afin de limiter l'utilisation de la poudre produite par atomisation. La poudre est insérée dans la cuve manuellement et le plus rapidement possible (en 1 à 2 s) afin de s'affranchir de l'effet de cet ajout dans le suivi de la cinétique de reconstitution. De plus, au vu de la forte cohésion des poudres analysées, le ratio poudre/eau est diminué pour limiter l'apparition de grumeaux en surface.

Les courbes de conductivité c sont normalisées selon l'équation 19 et la conductivité normalisée c_n est modélisée selon le modèle de Hill (équation 20).

$$c_n = \frac{c - c_0}{c_\infty - c_0} \quad (19)$$

$$c_n(t) = \frac{t^{n_r}}{k^{n_r} + t^{n_r}} \quad (20)$$

Avec c_0 la conductivité initiale, c_∞ la conductivité finale, n_r (-) et k_r (s) les constantes de puissance et de temps du modèle de Hill. En particulier, le paramètre k_r correspond au temps nécessaire pour atteindre une c_n de 50 %. Il donne une indication sur la vitesse des premières étapes de reconstitution. Le paramètre n donne une indication de la vitesse de reconstitution de la poudre une fois mouillée, gonflée et immergée, c'est-à-dire lors des étapes de dispersion et de solubilisation. Le temps de reconstitution final ($t_{95\ \%,r}$) de la poudre a été déduit du modèle de Hill obtenu en prenant le temps nécessaire pour atteindre une c_n de 95 %. Enfin, $n_r/(4k_r)$ correspond à la pente de la courbe de conductivité normalisée lorsque le temps est égal à k_r et donc à la vitesse à mi-hauteur.

III.4.1.9 Morphologie des particules

La morphologie des particules de poudre est étudiée par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM, field emission scanning electron microscope) (cf. partie IV.6). Une petite quantité de poudre est délicatement déposée sur un support adhésif en carbone monté sur une monture cylindrique en aluminium de 12 mm de diamètre. Les particules excédentaires sont ensuite délicatement enlevées de la monture en la tapotant délicatement et en appliquant un léger courant d'air. Les échantillons sont séchés au four sous vide à 30 °C pendant une nuit afin d'évacuer les gaz. Ils sont ensuite nettoyés par application d'un traitement aux rayons ultraviolets (Evactron 25 De-contamination, XEI Scientific, États-Unis) et sont recouverts d'une couche de platine d'une épaisseur de 15 nm à l'aide d'un pulvérisateur de Quorumtech 150TS (Quorum Technologies, Lewes, Grande Bretagne). Les images ont ensuite été capturées à des niveaux de grossissement de 300 ×, 2 500 ×, 5 000 × et 8 000 × à l'aide d'un FE-SEM (JEOL 7100 FE-SEM, Japon) avec un courant de sonde de 4 pA et une tension réglée à 5 kV.

III.4.2 Analyse des laits

III.4.2.1 Taille des micelles de caséines dans le lait

La taille moyenne des micelles de caséines (appelée « z-average ») est mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS, dynamic light scattering) avec un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrumentes, Malvern, Royaume-Uni). L'échantillon de lait ou mix reconstitué est analysé à 25 °C dans une cellule « Haute Concentration » (Anema, 2022 ; Mootse et al., 2014).
La DLS analyse les interactions/collisions entre les molécules du milieu environnant causée par l'agitation thermique ; c'est le mouvement brownien, qui est directement corrélé à la taille des particules en suspension. L'équation de Stokes-Einstein (équation 21) relie le coefficient de diffusion (D) au diamètre hydrodynamique des particules D_h supposées sphériques.

$$D = \frac{k_B \times T}{3\pi \times \eta \times D_h} \quad (21)$$

Avec D ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion, k_B ($J.K^{-1}$) la constante de Boltzmann, T (K) la température, η (Pa.s) la viscosité dynamique du solvant et D_h (m) le rayon hydrodynamique de la particule sphérique.
Un laser traverse l'échantillon et l'intensité lumineuse transmise diffusée est mesurée par un détecteur. Plus les particules sont grandes, moins le mouvement brownien est important et plus l'amplitude des variations d'intensité est faible. L'évolution du signal est modélisée et permet d'extraire le z-average et l'indice de polydispersité de l'échantillon. La théorie de Mie permet

aussi de calculer la distribution de taille en nombre et en volume. L'analyse par DLS est fortement influencée par la viscosité du solvant, le pH ou encore la température de l'échantillon.

III.4.2.2 Viscosité

La viscosité du lait est mesurée par rhéologie d'écoulement avec un rhéomètre hybride Discovery (HR-20, TA Instruments, New Castle, DE, USA) équipé d'une géométrie cylindrique concentrique (cf. III.4.2.4.3). La mesure est réalisée chaque seconde pendant 60 s avec une vitesse de cisaillement de 10,0 s^{-1} à une température de 20 °C.

III.4.2.3 pH

Le pH du lait est mesuré à 35 °C grâce à un pH-mètre (FiveEasy Plus, Metter Toledo, France).

III.4.2.4 Gélification acide du lait

Les propriétés de gélification des laits, mix bruts et laits reconstitués sont étudiées en déterminant les caractéristiques cinétiques et le pH de la gélification, la fermeté du gel, sa capacité de rétention d'eau, et sa microstructure.

III.4.2.4.1 Préparation du lait et protocole de gélification

Pour les poudres, le lait est reconstitué à 9 % (m/m) en mélangeant la poudre et de l'eau ultrapure à 700 rpm durant au moins 45 min à température ambiante (20 °C). Il a été vérifié que le temps de reconstitution était inférieur à 30 min par suivi conductimétrique. Par ailleurs, la taille des micelles de caséines diminue avec le temps de reconstitution et devient similaire à celle du lait frais en moins de 30 min, ce qui confirme également que la reconstitution du lait est terminée dans les conditions utilisées.

Le lait ou mix reconstitué est préchauffé à 35 °C dans un bain marie et est inoculé avec la glucono-δ-lactone (GDL) (Sigma-Aldrich, USA) à hauteur de 2,5 % (m/m) sous agitation durant 60 s. La GDL est un composé chimique qui s'hydrolyse partiellement en milieu aqueux en acide gluconique, permettant une acidification progressive du milieu. Elle est utilisée pour mimer l'acidification lactique ayant lieu en présence de bactéries lactiques.

III.4.2.4.2 Suivi de l'acidification

Le suivi de l'acidification du mélange lait–GDL a été réalisé à 35 °C pendant 2 h dans un bain-marie grâce à un pH-mètre (FiveEasy Plus, Metter Toledo, France). Plusieurs modèles sont utilisés pour modéliser l'évolution du pH au cours du temps : un modèle logarithmique (cf. partie IV.3 « Étude de l'effet des conditions de séchage sur les propriétés des poudres ») et un modèle de décroissance exponentielle (cf. partie IV.6 « Étude de l'effet de la composition sur

les propriétés des poudres »). Ces modélisations ont permis de calculer plusieurs paramètres comme le temps pour atteindre un pH de 4,6 ($t_{pH\ 4,6}$), le pH au seuil de gélification ($pH_{t\ G' > 1\ Pa}$) et le pH final (pH_{∞}).

III.4.2.4.3 Suivi des propriétés rhéologiques par rhéologie oscillatoire

La gélification est étudiée par rhéologie oscillatoire de faible amplitude avec un rhéomètre hybride Discovery (HR-20, TA Instruments, New Castle, DE, USA) équipé d'une géométrie cylindrique concentrique comprenant une coupelle standard en aluminium anodisé (37 mm de diamètre, 64 mm de hauteur) et un rotor DIN en aluminium anodisé (31,05 mm de diamètre, 37 mm de hauteur) maintenus à 35 °C grâce à un système de contrôle de température Peltier (cf. Figure III-8). Cet équipement permet de mesurer l'évolution du module élastique (aussi appelé module de stockage, G') et du module visqueux (aussi appelé module de perte, G'') au cours de la gélification. La mesure est réalisée pendant 2 h à une contrainte de 0,5 % et une fréquence de 1 Hz (Nguyen et al., 2018).



Figure III-8. Rhéomètre hybride Discovery HR20 et son module de cylindres coaxiaux (TA Instruments).

Une moyenne glissante sur 20 points est appliquée sur les évolutions de log G' et log G'' au cours du temps, puis ces courbes sont modélisées suivant le modèle de Hill comme présenté dans l'équation 22.

$$log\, X'\,(t) = log\, X'_0 + (log\, X'_\infty - log\, X'_0) \times \frac{t^n}{t^n + k^n} \quad (22)$$

Avec X correspondant à G' ou G'', X_0 le module élastique ou visqueux initial, X_∞ le module élastique ou visqueux final, n (-) et k (s) les constantes de temps et de puissance du modèle de Hill.

Les paramètres déterminés à partir des données rhéologiques de la gélification sont :

- Les modules élastique et visqueux G' et G'' finaux (G'_∞ et G''_∞, respectivement);
- Le point de gélification $t_{G' > 1\ Pa}$ (temps pour lequel G' > 1 Pa) (Jacob et al., 2011; Lucey et al., 2000) ;
- Les coefficients n et k des modélisations de $\log(G')$ et de $\log(G'')$ en fonction du temps par le modèle de Hill (cf. équation 22) ;
- Le temps de gélification final ($t_{95\ \%}$) correspondant au temps pour lequel G' atteint 95 % de sa valeur finale.

La Figure III-9 ci-dessous présente l'évolution de log G' en fonction du temps ainsi que sa courbe modélisée. L'échantillon reste dans un état liquide pendant plus de 25 min avant que log G' ne commence à augmenter, ce qui est le signe d'une gélification du milieu. Lorsque le pallier est atteint, la texture du gel n'évolue plus et correspond à son état final.

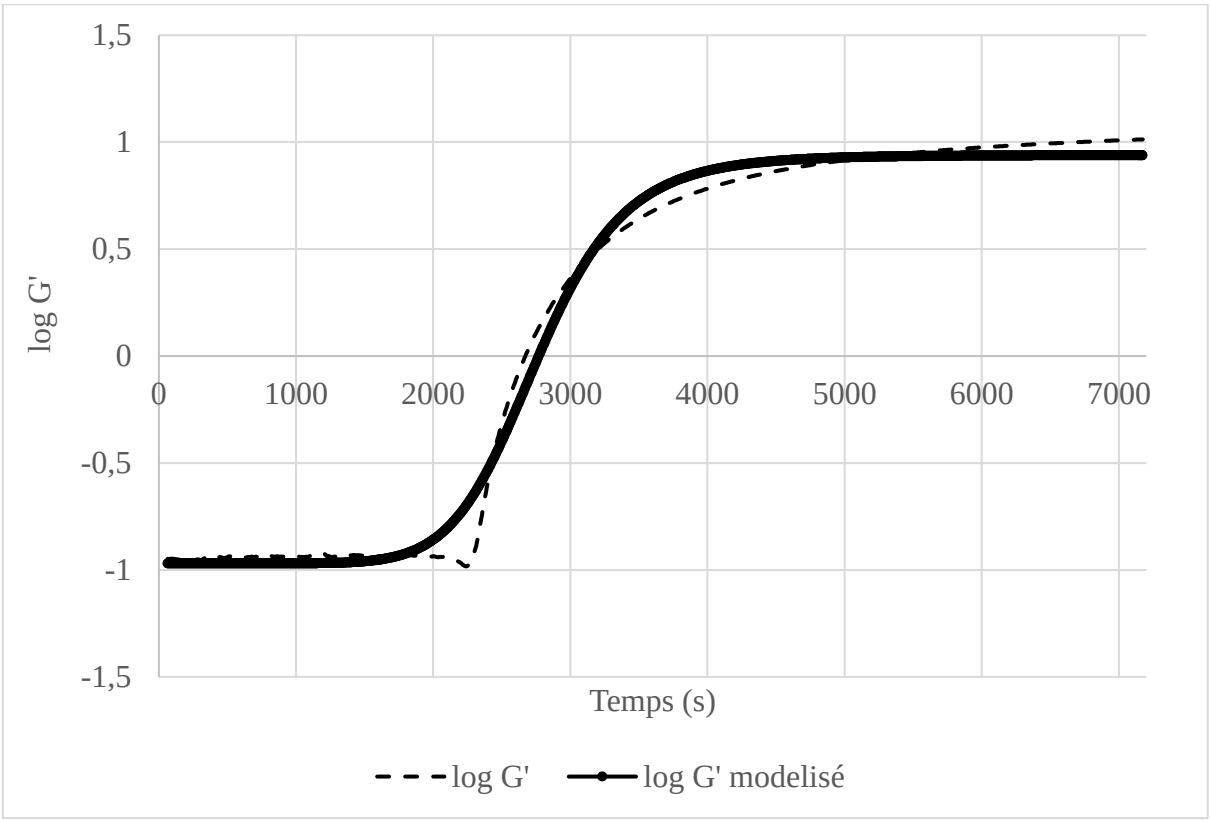


Figure III-9. Évolution de log G' en fonction du temps lors de la gélification du lait et courbe modélisée.

III.4.2.4.4 Capacité de rétention d'eau des gels

La capacité de rétention d'eau des gels (CRE) est déterminée par la centrifugation des gels acides et par mesure de la masse du surnageant. 15 g du mélange lait–GDL sont placés dans un tube Falcon de 15 mL, incubés à 35 °C durant 4 h puis laissés une nuit à 4 °C. Les tubes sont ensuite centrifugés à 350 × g durant 10 min à 5 °C (Henriques et al., 2020). La capacité de rétention d'eau est calculée en pourcentage comme suit :

$$Capacité\ de\ rétention\ d'eau\ (\%) = \frac{m_{19} - m_{20}}{m_{19}} \times 100 \quad (23)$$

Avec m_{19} la masse initiale du mélange lait-GDL (g) et m_{20} la masse finale de surnageant (g).

La Figure III-10 montre des gels obtenus à partir de laits reconstitués dont les poudres ont été séchées dans différentes conditions ; certains gels ont une plus forte capacité à retenir l'eau après centrifugation.

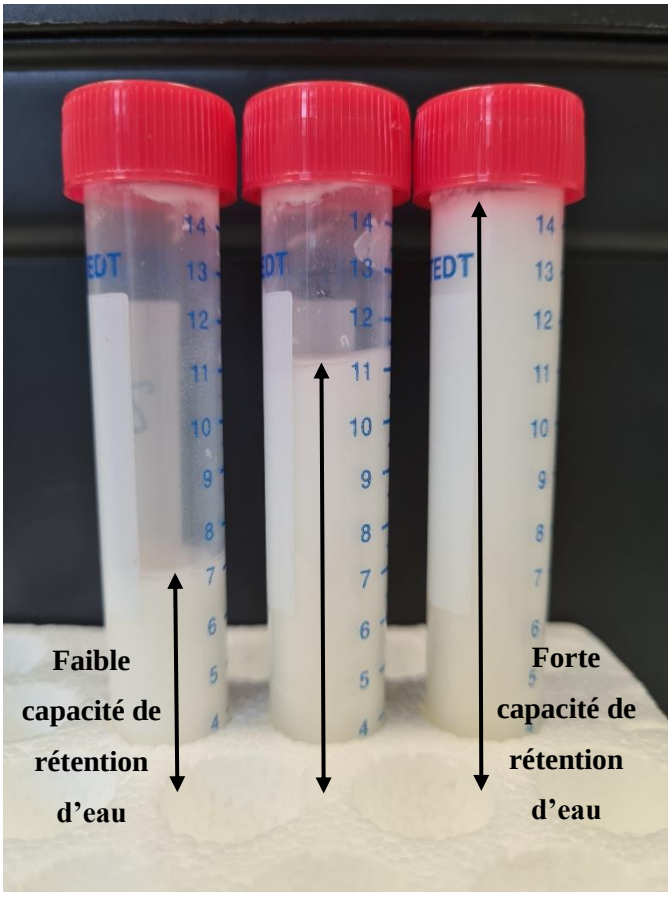


Figure III-10. Tubes contenant différents gels laitiers après centrifugation.

III.4.2.4.5 Microstructure des gels

III.4.2.4.5.1 Microscopie électronique à balayage à émission de champ

Pour étudier la microstructure du gel laitier, ces derniers ont été lyophilisés et analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). Le mélange lait–GDL (cf. III.4.2.4.1) est placé

dans un contenant en plastique de sorte à former une couche d'environ 1 cm et est incubé à 35°C durant 4 h, puis laissé une nuit à 4 °C. Les échantillons sont ensuite placés à –80 °C pendant 48 h.

- *Méthode n° 1 (utilisée dans la partie IV.3* « Étude de l'effet des conditions de séchage sur les propriétés des poudres »*)*

Le lyophilisateur Beta 1-8 LSCbasic (Martin Christ, Allemagne) est utilisé pour lyophiliser les échantillons pendant 72 h à –30 °C et 0,37 mbar. Les gels lyophilisés sont fracturés manuellement et de fins morceaux sont fixés sur un support adhésif en carbone monté sur une monture cylindrique en aluminium de 12 mm de diamètre et recouverts d'une couche de carbone de 10 nm (JEE-420, JEOL, Japon). L'analyse par MEB (Hitachi S4800, Tokyo, Japon) est réalisée à 1,0 kV au Service Commun de Microscopies Électroniques et Microanalyses (Géoressources, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy). Des images topographiques sont acquises à un grossissement de 10 000 × et analysées à l'aide du logiciel Image J (Wayne Rasband, NIH, version 1.43).

- *Méthode n° 2 (utilisée dans la partie IV.6* « Étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres »)

Le lyophilisateur BenchTop Pro (Virtis, SP Industries, EU) est utilisé pour lyophiliser les échantillons pendant 72 h à –63,5 °C et 35 mbar. Les gels lyophilisés sont fracturés et de fins morceaux sont fixés sur un support adhésif en carbone monté sur une monture cylindrique en aluminium de 12 mm de diamètre. Les échantillons sont séchés au four sous vide à 30 °C pendant une nuit afin d'évacuer les gaz. Ils sont ensuite nettoyés par application d'un traitement aux rayons UV (Evactron 25 De-contamination, XEI Scientific, EU) et recouverts d'une couche de platine d'une épaisseur de 15 nm à l'aide d'un pulvérisateur Quorumtech 150TS (Quorum Technologies, Lewes, GB). Les images sont ensuite capturées à des niveaux de grossissement de 300 ×, 1 000 × et 2 500 × à l'aide d'un FE-SEM (JEOL 7100 FE-SEM, Japon) au Center for Microscopy and Microanalysis (University of Queensland, Australie) avec un courant de sonde de 4 pA et une tension réglée à 5 kV.

III.4.2.4.5.2 Cryo-microscopie électronique à balayage à émission de champ

Une petite fraction de gel laitier a été placée entre deux disques métalliques (3 mm de diamètre, cavités de 50 µm), puis cryofixée par congélation à haute pression (HPM10 ; Bal-Tec AG, Liechtenstein) à une pression de 210 MPa. Cette technique permet d'éviter la formation de cristaux de glace en vitrifiant l'eau (état amorphe), ce qui garantit une meilleure conservation de la microstructure des échantillons(Koifman et Talmon, 2021).

Les échantillons ont ensuite été montés sur une table d'échantillonnage refroidie à l'azote liquide, puis transférés sous vide poussé vers un système de congélation-fracture (BAF060 ; Leica) où ils ont été maintenus à –170 °C. Dans la chambre BAF060, les sandwiches ont été fracturés à l'aide d'un couteau refroidi. Enfin, les échantillons ont été transférés sous vide et à température cryogénique vers le microscope électronique à balayage.

Les images sont ensuite capturées à des niveaux de grossissement de 40 000 ×, 50 000 ×, 60 000 ×, et 75 000 × par microscopie électronique à balayage en mode cryogénique (cryo-MEB) (Zeiss Ultra Plus, Zeiss, Allemagne) au Center for Microscopy and Microanalysis (University of Queensland, Australie). Cet appareil est équipé d'un canon à émission de champ Schottky et d'un étage froid BalTec VCT100, maintenu à une température inférieure à –145 °C. Les échantillons ont été observés avec des tensions d'accélération faibles comprises entre 1,0 et 1,2 kV et des distances de travail de 4,6 à 5,3 mm.

III.5 Outils numériques

III.5.1 Traitement des données

Le logiciel R (version 4.2.1) fourni avec RStudio a été utilisé pour effectuer les analyses statistiques et générer le plan d'expériences.

Les analyses ont été effectuées au moins en tripliquat et chaque résultat est présenté sous la forme « moyenne ± écart-type ». Les résultats ont été analysés statistiquement par ANOVA et le test des étendues de Tukey (HSD test) a été utilisé pour déterminer les différences significatives entre les moyennes à un niveau de signification de $p < 0,05$.

L'analyse en composantes principales (ACP), une technique d'analyse statistique multivariée, a été mise en œuvre pour corréler les réponses analysées. Cette technique est couramment utilisée (Daniloski et al., 2022 ; Fournaise et al., 2021) pour étudier les corrélations entre des données quantitatives complexes (par paires) en projetant les paramètres considérés sur un nombre réduit de variables hypothétiques et orthogonales appelées composantes principales. Une analyse de corrélation de Pearson a également été utilisée pour mettre en évidence le degré de corrélation entre les paramètres étudiés. Les données sont présentées sous la forme d'un corrélogramme correspondant à la moitié d'une matrice de Pearson.

Le plan d'expériences centré composite (cf. partie IV.3.2) généré aléatoirement par le logiciel a permis d'obtenir les modèles quadratiques pour chaque variable d'intérêt. Chaque réponse d'intérêt est expliquée en fonction de la pression d'air de séchage et de la température selon l'équation 24 ci-dessous :

$$Réponse\ (P_{air}; T_s) = \beta_0 + \beta_P \times P + \beta_T \times T + \beta_{PP} \times P^2 + \beta_{TT} \times T^2 + +\beta_{PT} \times T \times P \quad (24)$$

Avec β_0 la constante, β_P et β_T les coefficients linéaires, β_{PP} et β_{TT} les coefficients quadratiques et β_{PT} le coefficient d'interaction.

Le script R utilisé pour réaliser le test des étendues de Tukey et les packages R spécifiques sont fournis en annexe dans la Figure S. 5 ; de même pour l'ACP (cf. Figure S. 6) et la modélisation et la production des graphiques de surfaces de réponse (cf. Figure S. 7).

III.5.2 Optimisation multicritère

L'optimisation multi-objectifs du procédé de séchage par atomisation (cf. partie IV.3.3.4) est réalisée à l'aide des modèles quadratiques issus de l'approche par plan d'expériences (cf. partie IV.3.3.2). La Figure S. 8 en annexe présente la méthode d'optimisation multicritère par algorithme génético-évolutionnaire. L'algorithme est initialisé avec une population de 2 000 individus (solutions potentielles) répartis de manière aléatoire dans le domaine expérimental.

Cette population évolue ensuite au fil des générations, par application d'une série d'opérateurs itératifs (tri, croisement et mutation) qui créent de nouvelles générations composées d'individus aux meilleures performances sur les critères considérés, jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. On considère qu'il y a convergence lorsque tous les individus de la population ne sont pas dominés les uns par rapport aux autres, conformément au concept de Pareto, qui stipule qu'une solution est dite optimale au sens de Pareto si aucune autre solution ne peut améliorer un critère sans détériorer au moins un autre critère. À chaque étape, la population est triée en fonction d'un indice de domination de Pareto évalué par les valeurs de la fonction objectif. Tous les individus non dominés et 33 % des individus légèrement dominés sont directement transférés à la génération suivante (ceci correspond à la partie élitiste de l'algorithme), tandis que les autres sont éliminés. De nouveaux individus sont créés par croisement aléatoire de deux parents (95 %) ou par mutation (5 %) afin d'éviter la convergence vers un optimum local. Le nombre maximal d'itérations est fixé à 500, mais la convergence sur le front de Pareto (où tous les individus sont non dominés) se produit avant que cette limite ne soit atteinte. L'algorithme fournit ainsi l'ensemble des solutions qui sont toutes non dominées (c'est-à-dire l'ensemble des compromis acceptables). Le choix des compromis finaux est basé sur les préférences des décideurs sans aucune quantification formelle des préférences. Le logiciel MATLAB (MathWork, Natick, MA, USA) est utilisé pour traiter les données avec l'algorithme génético-évolutionnaire (Beaubier et al., 2022; Fonteix et al., 2004; Muniglia et al., 2004).

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats, analyses, interprétations et discussions des différentes études menées durant ce travail de thèse. La première partie s'attache à la préparation et à la caractérisation des échantillons de laits écrémés, étape préalable essentielle pour garantir la reproductibilité et la comparabilité des expériences. Dans la deuxième partie, l'influence des conditions de séchage, en particulier la pression de pulvérisation de l'air et la température de l'air de sortie, sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres est explorée par la méthode des plans d'expériences. La troisième partie se concentre sur la comparaison des propriétés physicochimiques et de gélification des laits frais, décongelés et reconstitués, afin de mieux comprendre l'impact des procédés de conservation et de transformation sur leurs caractéristiques physicochimiques et fonctionnelles. Une attention particulière est ensuite accordée dans la quatrième partie à la mise en œuvre de la séparation des protéines laitières par microfiltration membranaire, dans le but de moduler la composition des laits et les propriétés des poudres obtenues. Enfin, la cinquième partie examine l'effet de la composition protéique du mix brut laitier, modifiée par filtration membranaire, sur les propriétés fonctionnelles et physicochimiques des poudres, fournissant des éléments déterminants pour l'optimisation des formulations.

IV.2 Préparation et caractérisation des échantillons de laits écrémés

Au cours des études réalisées durant cette thèse, plusieurs laits ont été utilisés. Ils diffèrent en termes de composition, en raison des variations saisonnières et de l'efficacité de l'écrémage. En effet, l'écrémage est une opération difficilement contrôlable et peu reproductible car la concentration en lipides de la crème soutirée peut varier selon le réglage manuel de la vis à crème de l'écrémeuse.

Le tableau IV-1 présente les différents laits utilisés lors des travaux de thèse, en termes de date de prélèvement, d'utilisation et de composition. Les laits ont des compositions proches des valeurs trouvées dans la littérature (Cayot et al., 1997; Karam, 2013; McSweeney et Fox, 2013; Snappe et al., 2010; Tamime et Robinson, 2000), mais qui varient notamment selon la saison et le stade de lactation. Le bilan des écrémages réalisés au cours de ce travail de thèse est présenté dans le tableau S. 1 disponible en annexe.

Comme le montre le tableau IV-1, le **lait A** frais a été utilisé lors d'essais préalables de filtration membranaire (résultats non présentés) tandis que le **lait A'**, correspondant au lait A congelé à –20 °C pendant 1 an a été utilisé lors des essais de FM (filtration membranaire) n^{os} 1 et 2 (cf. IV.4.2). L'effet d'une congélation prolongée est mis en évidence par la différence de composition entre les laits A et A', ce dernier a une teneur en matière sèche légèrement plus faible, une teneur en protéines sériques bien inférieure et une teneur en azote non protéique plus importante pouvant provenir d'une dégradation des protéines. Le **lait B** a été utilisé lors du plan d'expériences de séchage par atomisation. Dans la partie IV.4 « Étude des propriétés des laits frais, décongelé et reconstitué », le lait B est simplement appelé lait frais (LB_F), lait décongelé (LB_D) et laits reconstitués (LB_R) par soucis de simplification. Le **lait C** correspond au lait utilisé pour les essais optimaux de séchage par atomisation ; il a été prélevé en hiver, et était plus riche en protéines et en matière sèche que les autres laits prélevés au printemps et en été. Le **lait D** a été utilisé lors de la FM n^{o} 3, dans le but de séparer les fractions laitières utilisées dans la partie IV.5 « Étude de l'effet de la composition protéique du mix brut laitier sur les propriétés des poudres ».

Tableau IV-1. Composition des laits utilisés durant le travail de thèse.

	Lait A	**Lait A'**	**Lait B**	**Lait C**	**Lait D**
Date de prélèvement (mois/année)	06/2022	06/2022	08/2022	03/2023	08/2023
Date d'utilisation (mois/année)	06/2022	06/2023	09/2022	04/2023	09/2023
Utilisation	Essais de filtration membranaire	Filtrations membranaires (n^{os} 1 et 2)	Plan d'expériences de séchage par atomisation	Points optimaux du plan d'expériences de séchage par atomisation	Filtration membranaire (n^{o} 3) Étude de l'impact de la composition sur les propriétés des poudres
Teneur en matière sèche (% m/m)	9,47 ± 0,01	9,23 ± 0,09	9,03 ± 0,03	10,13 ± 0,09	9,15 ± 0,08
Teneur en lipides après écrémage (% m/m, base sèche)	3,17 ± 0,11	n.d.	1,89 ± 0,05	2,95 ± 0,07	2,95 ± 0,11
Teneur en minéraux (% m/m, base sèche)	7,33 ± 0,14	7,59 ± 0,02	8,21 ± 0,23	6,92 ± 0,22	8,47 ± 0,44
Teneur en protéines (% m/m, base sèche)	34,13 ± 0,44	30,84 ± 0,19	36,35 ± 1,74	42,62 ± 1,00	35,50 ± 0,15
Dont caséines (% m/m, base sèche)	28,06 ± 0,44	27,32 ± 0,36	28,97 ± 1,61	35,63 ± 1,42	28,16 ± 0,17
Dont protéines sériques (% m/m, base sèche)	6,07 ± 0,02	3,52 ± 0,41	7,38 ± 0,44	6.99 ± 1,00	7,34 ± 0,07
Teneur en azote non protéique (% m/m, base sèche)	0,27 ± 0,02	0,61 ± 0,23	0,20 ± 0,02	0,54 ± 0,16	0,31 ± 0,01

n.d. = non déterminé.

IV.3 Étude de l'influence des conditions de séchage par atomisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres

IV.3.1 Introduction

Cette étude a pour objectif d'analyser l'influence de la pression de pulvérisation de l'air (P_{air}) et de la température de l'air de sortie (T_s) sur les caractéristiques physicochimiques et fonctionnelles de la poudre de lait écrémé. Les objectifs sont d'améliorer la qualité de la poudre ainsi que ses spécificités fonctionnelles à destination des différents acteurs industriels utilisateurs de poudre de lait écrémé. À travers un plan d'expériences, plusieurs paramètres ont été évalués, notamment la teneur en matière sèche, la dénaturation des protéines, la taille des particules et des micelles de caséines, les propriétés de gélification, l'écoulement, la solubilité et la couleur. Les corrélations entre ces variables ont permis de mettre en évidence les mécanismes sous-jacents qui gouvernent les propriétés des poudres. Les caractéristiques physicochimiques et fonctionnelles ont ensuite été modélisées à l'aide de fonctions quadratiques, puis optimisées en employant une approche multi-objectifs faisant appel à un algorithme génético-évolutionnaire.

IV.3.2 Démarche du plan d'expériences

Un plan d'expériences composite centré (8 essais), auquel ont été ajoutés 3 essais au centre, a été réalisé. Il s'agit d'un plan d'expériences classique permettant l'établissement de modèles quadratiques, ne présentant pas de points extrêmes et permettant une extrapolation aisée des modèles obtenus aux alentours du domaine d'étude. Les deux facteurs sont la pression de pulvérisation de l'air P_{air} et la température de l'air de sortie T_S ont été étudiés à 5 niveaux qui sont présentés dans le tableau IV-2. L'ensemble des essais est présenté dans le tableau IV-3. Chaque essai de séchage par atomisation est fait après décongélation d'un aliquote de 20 kg de lait B.

Tableau IV-2. Niveaux centrés réduits et réels de pression d'air pulvérisation et température de sortie de l'air.

Niveaux centrés réduits	**-1,41**	**-1**	**0**	**1**	**1,41**
Pression d'air de pulvérisation (bar)	1	1,3	2	2,7	3
Température de sortie (°C) en valeurs théoriques	75	77,9	85	92,1	95

Tableau IV-3. Conditions de séchage des essais du plan d'expériences, température réelle d'air de sortie et différence entre la température de sortie réelle et théorique.

n°	Pression (bar)		Température théorique (°C)		Température réelle (°C)		Écart de température (°C)
	Théorique	*Codée*	Théorique	*Codée*	Réelle	*Codée*	
1	1,3	*-0,99*	77,9	*-0,95*	78,3	*-0,95*	+0,4
2	2,7	*0,99*	77,9	*-1,00*	77,9	*-1,00*	0,0
3	1,3	*-0,99*	92,1	*1,02*	92,2	*1,02*	+0,1
4	2,7	*0,99*	92,1	*0,99*	92,0	*0,99*	-0,1
5	2	*0,00*	85	*-0,01*	84,9	*-0,01*	-0,1
6	2	*0,00*	85	*0,00*	85,0	*0,00*	0,0
7	2	*0,00*	85	*0,01*	85,0	*0,00*	0,0
8	1	*-1,41*	85	*-0,01*	84,9	*-0,01*	-0,1
9	3	*1,41*	85	*-0,04*	84,7	*-0,04*	-0,3
10	2	*0,00*	75	*-1,43*	74,9	*-1,43*	-0,1
11	2	*0,00*	95	*1,40*	94,9	*1,40*	-0,1

IV.3.3 Résultats et discussion

IV.3.3.1 Composition des laits écrémés et des poudres de lait écrémé

IV.3.3.1.1 Composition proximale des laits écrémés séchés

Les teneurs en matière sèche, lipides, protéines totales, caséines, protéines sériques et minéraux des laits écrémés utilisés pour les essais de séchage par atomisation sont présentées dans le tableau IV-4. Le **lait B** a été utilisé pour le plan d'expériences, tandis que le **lait C** a été utilisé pour tester les conditions optimales de séchage par atomisation. Pour ces deux laits, la composition proximale est conforme à la littérature (Akbulut Çakır et Teker, 2022; Cayot et al., 1997; Felfoul et al., 2023; Karam, 2013; McSweeney et Fox, 2013; Snappe et al., 2010; Tamime et Robinson, 2000). Ci-après, toutes les teneurs discutées sont exprimées en fractions massiques en base sèche, à l'exception de la teneur en matière sèche qui est donnée en base humide.

Pour le **lait B**, la teneur en matière sèche de 9,03 % se situe dans la fourchette de 9 à 10 % de la littérature et est proche de la valeur de 9,96 % obtenue par Felfoul et al. (2023) pour un lait provenant de la même ferme que celle de la présente étude. La teneur en matières grasses de 0,17 % est inférieure à la limite de 0,5 % imposée par la réglementation du lait écrémé en France (Observatoire économique de l'achat public, 2009). Dans la littérature, la teneur en protéines se situe entre 30 et 36 %, avec une teneur en caséines de 24 à 28 % et une teneur en protéines sériques de 5 à 7 %. Les teneurs en protéines du lait B sont respectivement de 36,3, 29,2 et 7,2 %, ce qui est légèrement supérieur aux données de la littérature et peut provenir de la

variabilité inhérente à la production laitière. La teneur en azote non protéique est de 0,2 %, ce qui est cohérent avec la gamme rapportée dans la littérature (de 0,05 à 5,30 %) ; la moitié correspondrait à de l'urée (DePeters et Ferguson, 1992). La teneur en minéraux du lait B (8,18 %) est conforme à la fourchette rapportée de 5 à 9 % ; Felfoul et al. (2020) ont mesuré une teneur en minéraux de 6,64 % pour un lait provenant de la même ferme. Enfin, le pH du lait B est de 6,69, ce qui est en accord avec la gamme attendue de 6,6 à 6,8 ; cette valeur est également cohérente avec les mesures réalisées par Zouari et al. (2020) et Felfoul et al. (2023) sur des laits de la même origine.

Pour le **lait C**, la teneur en matière sèche est plus élevée (10,13 %) que pour le lait B et sa teneur en protéines est bien plus élevée (42,62 %). Ces deux laits n'ont pas été collectés à la même période de l'année et/ou dans les mêmes conditions de production (alimentation, complémentation, stade de lactation). Cependant, Habtegebriel et al. (2021) ont également rapporté une teneur en protéines élevée (48,27 %) pour un lait d'hiver (mars 2017).

IV.3.3.1.2 Teneurs en matière sèche, protéines et minéraux des poudres de lait écrémé

Le tableau IV-4 présente la composition des poudres séchées par atomisation et la comparaison avec le lait B frais est présentée dans la Figure IV-1. Tout d'abord, les teneurs en **matière sèche** varient de 93,46 à 96,55 % selon les conditions de séchage. Des résultats similaires sont rapportés ailleurs (Felfoul et al., 2023). On peut noter que la matière sèche des poudres est liée à la température de l'air de sortie, puisque la teneur en matière sèche est particulièrement faible (93,46 - 93,82 %) pour le lait séché à basse température (75 ou 77,9 °C, essais n^{os} 10, 1 et 2) et élevée (95,98 - 96,55 %) pour le lait séché à haute température (92,1 ou 95 °C, essais n^{os} 3, 4 et 11). Cette gamme de valeurs est cohérente avec les résultats de Felfoul et al. (2020), Habtegebriel et al. (2018) et Nikolova et al. (2015).

La **teneur en protéines** diminue légèrement dans les poudres par rapport au lait frais initial (C), passant de 36,3 % à des valeurs comprises entre 34,1 et 35,7 %, ce qui peut s'expliquer par une dégradation lors le séchage. Ces résultats sont en accord avec Felfoul et al. (2020) qui ont rapporté une diminution de 2 à 3 % de la teneur en protéines dans les poudres par rapport au lait initial. Néanmoins, cette hypothèse est à prendre avec précaution de par la grande variabilité de la mesure effectuée sur le lait B. En effet, cela peut aussi être dû à un biais provoqué par l'étape de congélation/décongélation du lait. Moreno et Emata (2022) ont aussi mis en évidence une réduction de la teneur en protéines de 3 % et une augmentation de la teneur en matière sèche. Malgré le soin apporté à l'agitation du lait lors de la décongélation, certains agrégats insolubles formés lors de l'étape de congélation ont pu sédimenter dans le conteneur de 20 L

lors de la décongélation, induisant des modifications de la composition du lait déjà rapportées dans la littérature (Pazzola et al., 2018; Tribst, 2021b; Tribst et al., 2019). La congélation contribue à modifier l'équilibre ionique entre les micelles de caséines et le sérum du lait en provoquant la précipitation du calcium soluble, entraînant ainsi la déstructuration des micelles (Kljajevic et al., 2016; Tribst, 2021b). Cependant, d'autres résultats confirment l'effet du séchage sur la dégradation protéique. Des teneurs en protéines plus élevées sont obtenues pour les poudres des essais n^{os} 1, 2, 3, 6 et 10, qui correspondent principalement à des conditions de fonctionnement à basse pression ou température. L'échantillon n^{o} 11, produit à haute température, a quant à lui une teneur en protéines significativement plus faible (34,07 %). Les **teneurs en caséine** des poudres sont assez similaires, seuls deux échantillons diffèrent significativement des autres : l'échantillon produit à 75 °C (n^{o} 10), présente une teneur en caséine élevée, tandis que celui produit à 95 °C (n^{o} 11), présente une teneur plus faible. Les **teneurs en protéines sériques** obtenues par la méthode Kjeldahl varient peu (6,98 - 7,36 %), ce qui ne permet pas de mettre en évidence un effet évident des conditions de séchage. Néanmoins, la poudre produite à 95 °C a une teneur en PS significativement plus faible. Les teneurs en PS obtenues par HPLC sont présentées dans le tableau IV-6 et semble montrer plus clairement l'effet négatif de l'augmentation de la température de l'air de sortie sur les teneurs en protéines, en particulier pour les protéines sériques natives.

La teneur en minéraux des poudres est légèrement inférieure à celle du lait B. La diminution de la teneur en minéraux peut être liée à la diminution de la teneur en protéines (en particulier les CN) pouvant être été causée par le phénomène de floculation lors de la décongélation du lait ou de la dénaturation protéique durant le séchage. D'une manière générale, il apparaît que les conditions de séchage par atomisation ont eu un effet marqué sur les teneurs en matière sèche et en protéines des poudres.

Tableau IV-4. Teneurs en matière sèche, protéines, caséines, protéines sériques, azote non protéique et minéraux des laits écrémés et des poudres (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées).

n°	P_{air} (bar)	T_S (°C)	Teneur en matière sèche (% m/m, base humide)	Teneur en protéines (% m/m, base sèche)	Teneur en caséines (% m/m, base sèche)	Teneur en protéines sériques (% m/m, base sèche)	Teneur en azote non protéique (% m/m, base sèche)	Teneur en minéraux totaux (% m/m, base sèche)
1	1,3	77,9	$93,82^{abc} \pm 0,11$	$35,13^{a} \pm 0,08$	$28,00^{ab} \pm 0,09$	$7,13^{ab} \pm 0,02$	$0,33^{a} \pm 0,01$	$8,07^{ab} \pm 0,05$
2	2,7	77,9	$93,63^{bc} \pm 0,42$	$35,24^{a} \pm 0,10$	$27,87^{ab} \pm 0,16$	$7,37^{a} \pm 0,08$	$0,33^{a} \pm 0,01$	$8,10^{ab} \pm 0,04$
3	1,3	92,1	$95,98^{ab} \pm 0,27$	$35,15^{a} \pm 0,04$	$27,89^{ab} \pm 0,01$	$7,27^{ab} \pm 0,03$	$0,32^{a} \pm 0,01$	$8,02^{ab} \pm 0,01$
4	2,7	92,1	$96,55^{a} \pm 0,19$	$34,88^{ab} \pm 0,78$	$27,58^{ab} \pm 0,64$	$7,30^{a} \pm 0,15$	$0,31^{a} \pm 0,02$	$8,06^{ab} \pm 0,03$
5	2	85	$95,07^{abc} \pm 0,23$	$34,76^{ab} \pm 0,18$	$27,55^{ab} \pm 0,23$	$7,21^{ab} \pm 0,05$	$0,33^{a} \pm 0,01$	$8,04^{ab} \pm 0,02$
6	2	85	$95,18^{abc} \pm 0,59$	$35,24^{a} \pm 0,65$	$27,88^{ab} \pm 0,70$	$7,36^{a} \pm 0,05$	$0,31^{a} \pm 0,01$	$8,11^{ab} \pm 0,06$
7	2	85	$95,37^{abc} \pm 0,48$	$34,75^{ab} \pm 0,22$	$27,50^{ab} \pm 0,29$	$7,24^{ab} \pm 0,09$	$0,32^{a} \pm 0,01$	$8,12^{ab} \pm 0,01$
8	1	85	$95,74^{abc} \pm 0,47$	$34,79^{ab} \pm 0,16$	$27,60^{ab} \pm 0,14$	$7,19^{ab} \pm 0,04$	$0,32^{a} \pm 0,01$	$8,16^{a} \pm 0,04$
9	3	85	$95,78^{abc} \pm 0,41$	$34,72^{ab} \pm 0,42$	$27,55^{ab} \pm 0,28$	$7,17^{ab} \pm 0,24$	$0,31^{a} \pm 0,01$	$8,11^{ab} \pm 0,04$
10	2	75	$93,46^{c} \pm 0,18$	$35,68^{a} \pm 0,05$	$28,39^{a} \pm 0,06$	$7,29^{ab} \pm 0,09$	$0,33^{a} \pm 0,01$	$8,12^{ab} \pm 0,09$
11	2	95	$96,54^{a} \pm 0,17$	$34,07^{b} \pm 0,04$	$27,09^{b} \pm 0,09$	$6,98^{b} \pm 0,12$	$0,32^{a} \pm 0,01$	$7,99^{b} \pm 0,04$
	Lait B		9,03 ± 0,03	36,35 ± 1,74	28,97 ± 1,61	7,38 ± 0,44	0,20 ± 0,02	8,21 ± 0,23
	Lait C		10,13 ± 0,09	42,62 ± 1,00	35,63 ± 1,42	6,99 ± 0,14	0,54 ± 0,16	6,92 ± 0,22

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant dans la même colonne sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

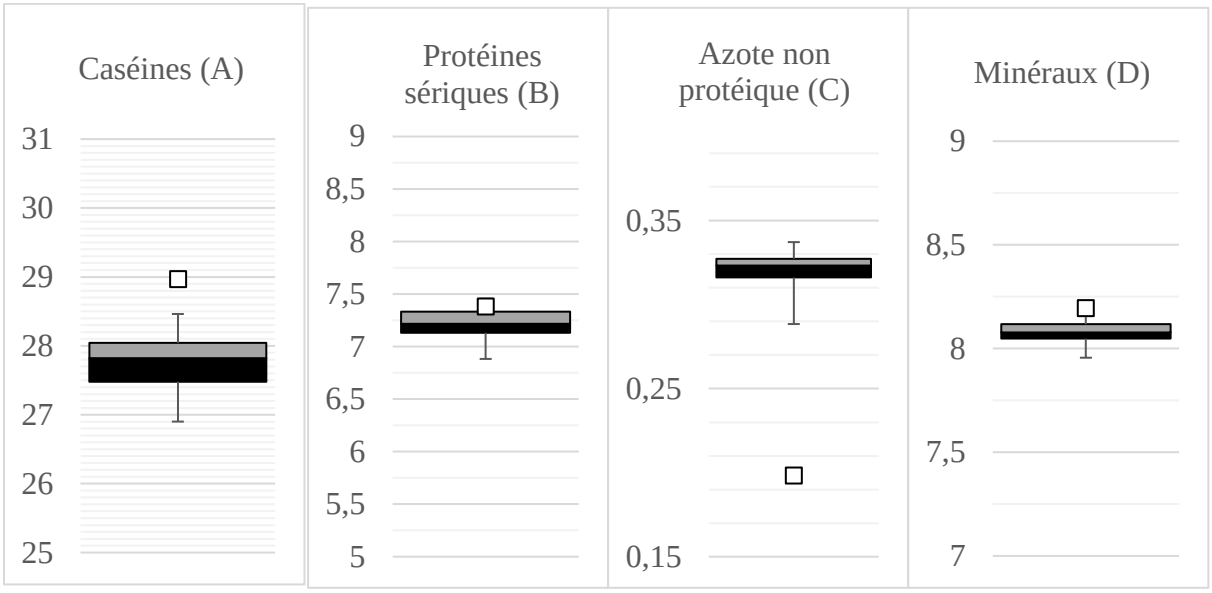


Figure IV-1. Diagrammes en boîte des teneurs en caséines (A), protéines sériques (B), azote non protéique (C) et minéraux (D) (% m/m, base sèche) des poudres et du lait frais (□).

IV.3.3.2 Modèles quadratiques obtenus à partir du plan d'expériences par la méthode de la surface de réponse

Les résultats des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres sont présentés dans les tableaux II-5, II-6, S. 2 et S. 3. Le traitement mathématique de ces résultats a permis de mettre en évidence que plusieurs propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres pouvaient être liées aux conditions de séchage par atomisation par une relation quadratique. Les modèles sont présentés dans le tableau IV-7.

IV.3.3.2.1 Effet des conditions de séchage sur la teneur en matière sèche et l'activité de l'eau des poudres

La teneur en matière sèche et l'activité de l'eau des poudres influencent directement la durée de conservation de celles-ci, car un excès d'eau peut entraîner des dégradations microbiologique et chimique. Ces deux propriétés physicochimiques ont également un impact significatif sur la sensibilité des poudres au mottage. En effet, l'activité de l'eau et la teneur en eau ont un effet plastifiant sur le lactose, ce qui diminue la Tg. Cela peut augmenter l'adhésivité de la surface des particules entre elles ou avec les parois de la tour de séchage, induisant leur agglomération ou une diminution du rendement, respectivement (Schuck, 2009).

Cette étude a montré que la teneur en matière sèche de la poudre est principalement influencée par la température de l'air de séchage à la sortie (T_S) : des poudres plus sèches sont obtenues à des températures de séchage plus élevées, comme l'illustre la Figure IV-2.A. En revanche, la pression de l'air de pulvérisation n'a pas eu d'effet perceptible. Le tableau IV-7 montre que la

teneur en matière sèche a été modélisée avec une bonne précision ($R^2 = 0,96$), confirmant l'effet significatif de la température de l'air de sortie (p-value de $\beta_T < 0,01$).

En ce qui concerne l'activité de l'eau, le modèle de prédiction est légèrement moins précis mais reste bon ($R^2 = 0,80$). Seule l'influence de T_S est significative (p-value de $\beta_T < 0,01$) : elle a un effet négatif sur l'activité de l'eau (Figure IV-2.B). Une pression d'air de pulvérisation plus élevée semble contribuer à diminuer l'activité de l'eau, probablement du fait d'une évaporation de l'eau facilitée pour les petites gouttelettes, obtenues lors de l'augmentation de la contrainte de cisaillement à forte pression (Petit et al., 2015).

Tableau IV-5. Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres de lait produites dans différentes conditions de séchage et des laits reconstitués correspondants (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées).

			Stockage		Reconstitution	Rhéologie des poudres			Couleur	
n°	**P_{air} (bar)**	**T_S (°C)**	**Activité de l'eau (-)**	**Hygroscopie (%)**	**Indice de solubilité (%)**	**Cohésion (kPa)**	**Compressibilité (%)**	**Taille des particules D50 (µm)**	**Luminosité L* (-)**	**Chromaticité C (-)**
1	1,3	77,9	$0,41^{a} \pm 0,01$	$5,77^{d} \pm 0,47$	$88,1^{a} \pm 0,6$	$2,45^{a} \pm 0,19$	$39,39^{b} \pm 1,06$	$9,65^{a} \pm 0,07$	$96,08^{abc} \pm 0,04$	$6,02^{bcd} \pm 0,02$
2	2,7	77,9	$0,40^{a} \pm 0,01$	$6,64^{bcd} \pm 0,21$	$89,2^{a} \pm 0,4$	$2,62^{a} \pm 0,14$	$44,40^{ab} \pm 2,32$	$7,16^{bc} \pm 0,04$	$96,32^{a} \pm 0,02$	$5,84^{cd} \pm 0,10$
3	1,3	92,1	$0,27^{abc} \pm 0,02$	$9,52^{abc} \pm 0,36$	$88,6^{a} \pm 3,0$	$2,26^{a} \pm 0,12$	$42,76^{ab} \pm 1,33$	$9,99^{a} \pm 0,17$	$95,45^{d} \pm 0,22$	$6,68^{a} \pm 0,03$
4	2,7	92,1	$0,24^{bc} \pm 0,01$	$10,16^{ab} \pm 0,18$	$85,0^{a} \pm 6,8$	$2,57^{a} \pm 0,04$	$48,12^{a} \pm 0,99$	$6,31^{c} \pm 0,07$	$96,18^{ab} \pm 0,04$	$5,87^{cd} \pm 0,03$
5	2	85	$0,30^{abc} \pm 0,01$	$8,22^{abcd} \pm 0,14$	$89,2^{a} \pm 0,3$	$2,43^{a} \pm 0,03$	$44,96^{ab} \pm 0,92$	$8,07^{b} \pm 0,16$	$95,88^{bc} \pm 0,11$	$5,58^{d} \pm 0,03$
6	2	85	$0,29^{abc} \pm 0 ,01$	$10,25^{a} \pm 1,27$	$87,0^{a} \pm 2,5$	$2,63^{a} \pm 0,09$	$45,14^{ab} \pm 1,03$	$7,84^{b} \pm 0,11$	$96,18^{ab} \pm 0,08$	$5,83^{cd} \pm 0,06$
7	2	85	$0,33^{abc} \pm 0,01$	$8,47^{abcd} \pm 0,21$	$92,5^{a} \pm 1,5$	$2,60^{a} \pm 0,18$	$44,35^{ab} \pm 1,13$	$7,49^{bc} \pm 0,07$	$95,98^{abc} \pm 0,14$	$6,24^{abc} \pm 0,05$
8	1	85	$0,30^{abc} \pm 0,01$	$10,44^{a} \pm 0,15$	$86,7^{a} \pm 1,2$	$2,46^{a} \pm 0,14$	$43,52^{ab} \pm 1,90$	$10,57^{a} \pm 0,28$	$95,92^{abc} \pm 0,07$	$6,49^{ab} \pm 0,05$
9	3	85	$0,24^{c} \pm 0,02$	$9,16^{abcd} \pm 0,52$	$87,6^{a} \pm 6,4$	$2,56^{a} \pm 0,04$	$48,28^{a} \pm 2,57$	$7,31^{bc} \pm 0,17$	$95,76^{cd} \pm 0,33$	$5,92^{cd} \pm 0,12$
10	2	75	$0,36^{ab} \pm 0,01$	$6,30^{cd} \pm 0,76$	$85,0^{a} \pm 2,0$	$2,67^{a} \pm 0,11$	$48,52^{a} \pm 0,13$	$7,99^{b} \pm 0,14$	$96,03^{abc} \pm 0,03$	$5,73^{d} \pm 0,05$
11	2	95	$0,26^{bc} \pm 0,02$	$11,21^{a} \pm 0,75$	$83,8^{a} \pm 5,7$	$2,52^{a} \pm 0,14$	$44,83^{ab} \pm 0,40$	$7,52^{bc} \pm 0,12$	$96,03^{abc} \pm 0,05$	$5,96^{cd} \pm 0,07$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant dans la même colonne sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Tableau IV-6. Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres de lait produites dans différentes conditions de séchage et des laits reconstitués correspondants (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées) (suite).

				Composition protéique détaillée			Gélification			
n°	**P_{air} (bar)**	**T_S (°C)**	**WPNI (mg de NCN par g de poudre à 95 % de matière sèche)**	**Teneur en α-LA + β-LG (% m/m, base sèche)**	**Teneur en caséines (% m/m, base sèche)**	**Taille des micelles (nm)**	**Logarithme du module élastique final log G'_∞ (-)**	**Temps de gélification final $t_{95\%}$ (s)**	**Capacité de rétention d'eau (%)**	**Point de gel $t_{G' > 1\ Pa}$ (s)**
1	1,3	77,9	$10,62^{abc} \pm 0,03$	$5,49^{ab} \pm 0,05$	$35,10^{a} \pm 1,21$	$216,1^{b} \pm 1,0$	$0,99^{d} \pm 0,01$	$3\ 992^{ab} \pm 298$	$58,28^{c} \pm 1,06$	$2\ 446^{a} \pm 36$
2	2,7	77,9	$10,97^{a} \pm 0,11$	$5,50^{ab} \pm 0,04$	$34,68^{a} \pm 1,66$	$224,1^{b} \pm 14,1$	$1,04^{cd} \pm 0,01$	$4\ 320^{ab} \pm 342$	$97,50^{a} \pm 0,55$	$2\ 440^{a} \pm 31$
3	1,3	92,1	$10,82^{abc} \pm 0,04$	$5,36^{ab} \pm 0,03$	$34,54^{a} \pm 1,56$	$228,9^{b} \pm 7,2$	$1,08^{cd} \pm 0,03$	$4\ 158^{ab} \pm 115$	$76,50^{b} \pm 1,30$	$2\ 406^{a} \pm 40$
4	2,7	92,1	$10,88^{ab} \pm 0,22$	$5,39^{ab} \pm 0,02$	$33,55^{a} \pm 2,31$	$239,1^{ab} \pm 18,9$	$1,29^{a} \pm 0,02$	$3\ 599^{b} \pm 25$	$98,55^{a} \pm 0,11$	$2\ 248^{a} \pm 3$
5	2	85	$10,47^{bc} \pm 0,08$	$5,53^{ab} \pm 0,05$	$35,35^{a} \pm 0,81$	$253,6^{a} \pm 5,4$	$1,02^{cd} \pm 0,01$	$4\ 545^{a} \pm 41$	$55,06^{c} \pm 1,03$	$2\ 461^{a} \pm 23$
6	2	85	$10,95^{a} \pm 0,08$	$5,54^{ab} \pm 0,02$	$35,18^{a} \pm 0,61$	$253,4^{a} \pm 4,2$	$1,00^{cd} \pm 0,02$	$4\ 236^{ab} \pm 255$	$56,46^{c} \pm 2,35$	$2\ 494^{a} \pm 173$
7	2	85	$10,78^{abc} \pm 0,14$	$5,54^{ab} \pm 0,02$	$35,32^{a} \pm 1,97$	$221,5^{b} \pm 2,1$	$1,08^{cd} \pm 0,07$	$4\ 372^{ab} \pm 546$	$98,69^{a} \pm 0,47$	$2\ 537^{a} \pm 279$
8	1	85	$10,70^{abc} \pm 0,06$	$5,46^{ab} \pm 0,03$	$33,91^{a} \pm 1,62$	$221,4^{b} \pm 1,0$	$1,22^{ab} \pm 0,13$	$4\ 147^{ab} \pm 615$	$98,58^{a} \pm 0,47$	$2\ 415^{a} \pm 284$
9	3	85	$10,68^{abc} \pm 0,36$	$5,61^{a} \pm 0,04$	$34,19^{a} \pm 0,71$	$224,3^{b} \pm 1,4$	$1,13^{bc} \pm 0,02$	$4\ 135^{ab} \pm 233$	$83,85^{b} \pm 4,24$	$2\ 373^{a} \pm 12$
10	2	75	$10,85^{abc} \pm 0,14$	$5,63^{a} \pm 0,02$	$35,08^{a} \pm 0,65$	$219,8^{b} \pm 2,4$	$0,98^{d} \pm 0,01$	$4\ 369^{ab} \pm 70$	$61,45^{c} \pm 2,48$	$2\ 494^{a} \pm 68$
11	2	95	$10,39^{c} \pm 0,18$	$5,31^{b} \pm 0,02$	$33,00^{a} \pm 0,91$	$234,8^{ab} \pm 11,9$	$1,09^{bcd} \pm 0,02$	$4\ 073^{ab} \pm 377$	$62,41^{c} \pm 0,91$	$2\ 325^{a} \pm 10$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant dans la même colonne sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Tableau IV-7. Paramètres des modèles quadratiques issus de l'étude par plan d'expériences (en gras : modèles représentés par la méthodologie de surface de réponse ; en grisé : modèles utilisés pour l'optimisation multicritère).

	β_0 (-)	β_P (-)	β_T (-)	β_{PP} (-)	β_{TT} (-)	β_{PT} (-)	Coefficient de détermination R^2 (-)	Coefficient de détermination ajusté R^2aj (-)
Teneur en matière sèche (%)	**95,201*** **	**0,071**	**1,183*** **	**0,189**	**-0,193**	**0,185**	**0,96**	**0,92**
Activité de l'eau (-)	**0,298*** **	**$-1{,}7 \times 10^{-2}$**	**$-5{,}5 \times 10^{-2}$** **		**$1{,}6 \times 10^{-2}$**		**0,80**	**0,71**
Cohésion (kPa)	**2,555*** **	**0,077 ***	**-0,060•**	**-0,041**			**0,62**	**0,46**
D50 (µm)	**7,764*** **	**-1,357*** **	**-0,147**	**0,563** **		**-0,311•**	**0,97**	**0,95**
D10 (µm)	3,423***	-0,390***		0,165•			0,79	0,73
D90 (µm)	21,368***	-2,324*	-0,384		-1,033	-1,225	0,67	0,46
Logarithme du module élastique final log G'_∞ (-)	**1,032*** **	**$2{,}0 \times 10^{-2}$**	**$6{,}2 \times 10^{-2}$***	**$7{,}2 \times 10^{-2}$***		**$4{,}3 \times 10^{-2}$**	**0,61**	**0,52**
Logarithme du module visqueux final log G''_∞ (-)	**0,547*** **	**$4{,}5 \times 10^{-2}$•**	**$6{,}1 \times 10^{-2}$***	**0,110** **		**$4{,}4 \times 10^{-2}$**	**0,88**	**0,80**
Temps de gélification final $t_{95\ \%}$ (s)	**4 382,14*** **	**-33,19**	**-123,12•**	**-165,66***	**-123,05**	**-230,51***	**0,82**	**0,65**
Temps au seuil de gélification $t_{G' > 1\ Pa}$ (s)	2 496,96***	-28,85*	-59,10**	-56,81**	-48,54*	-40,87*	0,93	0,86
Temps caractéristique de la gélification k (s)	2 432,17***	14,60	-56,53•	-115,93*	-56,24	-105,97*	0,86	0,72
Chromaticité C (-)	**5,885*** **	**-0,224***	**0,129**	**0,177•**		**-0,164**	**0,76**	**0,60**
Paramètre colorimétrique sur l'axe jaune-bleu b* (-)	5,702***	-0,221*	0,127	0,178•		-0,156	0,77	0,62
Teneur en α-lactalbumine (% m/m, base sèche)	1,472***		$-1{,}7 \times 10^{-2}$**		$-1{,}4 \times 10^{-2}$*		0,70	0,62
Teneur en β-lactoglobuline (% m/m, base sèche)	4,048***	$3{,}4 \times 10^{-2}$•	$-7{,}1 \times 10^{-2}$**		$-2{,}9 \times 10^{-2}$		0,79	0,70
Teneur en α-lactalbumine + β-lactoglobuline (% m/m, base sèche)	**5,520*** **	**$3{,}2 \times 10^{-2}$**	**$-8{,}8 \times 10^{-2}$** **		**$-4{,}3 \times 10^{-2}$•**		**0,79**	**0,71**
Teneur en caséine α (% m/m, base sèche)	12,489***	$-4{,}4 \times 10^{-2}$	-0,209**	-0,279**	0,252**	0,103	0,92	0,84
Teneur en caséine β (% m/m, base sèche)	16,332***	-0,301*	-0,242•	-0,240•			0,70	0,57
Teneur en caséines totales (% m/m, base sèche)	35,278***		-0,578**	-0,519*	-0,516*		0,80	0,71
Taille des micelles (nm)	242,78***		6,08	-9,55•	-7,32		0,54	0,34

Niveaux de significativité des coefficients : $p < 0.001$ (***), $p < 0.01$ (**), $p < 0.05$ (*), $p < 0.1$ (•). En gras, les modèles dont les graphiques en surface de réponse sont présentés ci-après. En grisé, les modèles servant pour l'optimisation multicritère.

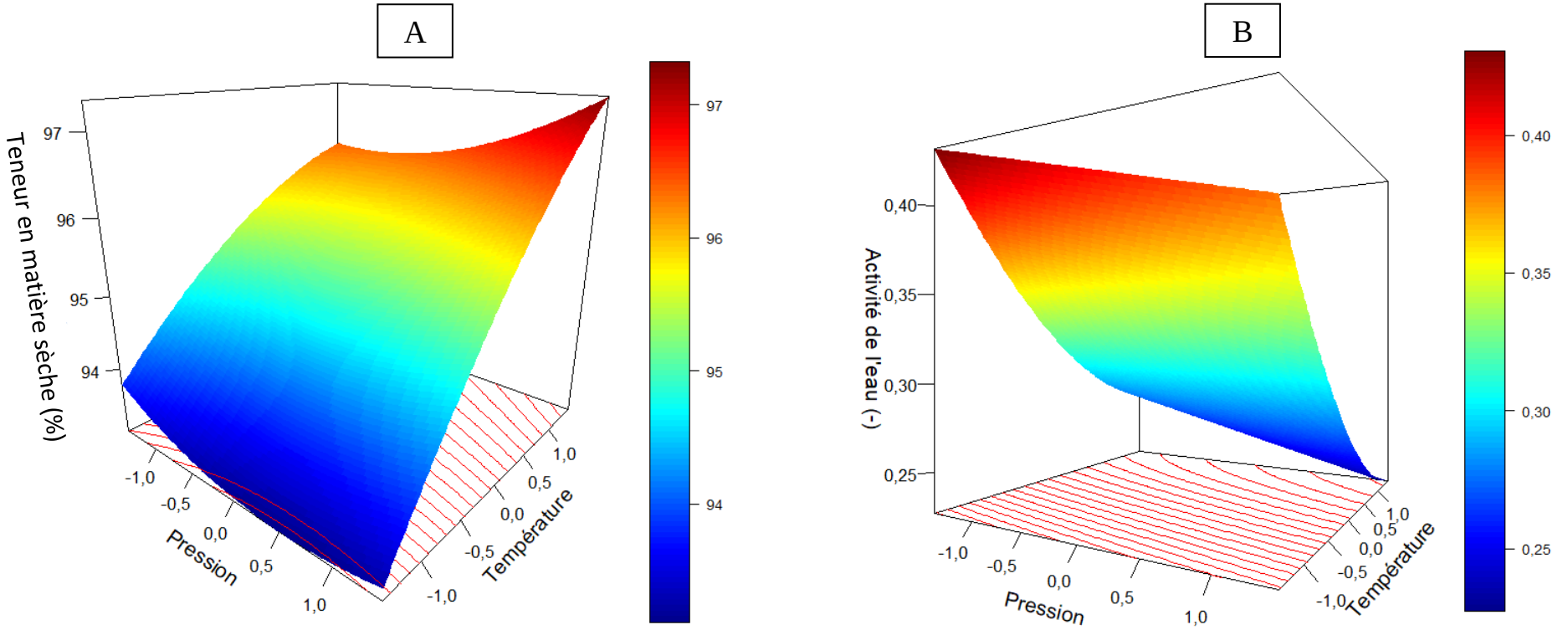


Figure IV-2. Surface de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression d'air de pulvérisation sur la teneur en matière sèche (A) et l'activité de l'eau (B) des poudres de lait écrémé (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées).

IV.3.3.2.2 Effet des conditions de séchage sur la cohésion des poudres

Le modèle quadratique pour la **cohésion** des poudres s'ajuste aux données avec une précision raisonnable (R^2 = 0,62) (tableau IV-7). La pression d'air de pulvérisation et la température de séchage exercent toutes deux une influence significative sur la cohésion (p-value de β_P < 0,05 et β_T < 0,1 ; respectivement). La pression reste néanmoins plus influente : la cohésion est plus importante pour les particules plus fines obtenues à une pression de pulvérisation plus élevée. Jan et al. (2017) ont montré que les petites particules ont une surface spécifique plus grande et s'amassent en formant moins de vides interparticulaires, ce qui intensifie les forces interparticulaires et augmente la cohésion. Dans une moindre mesure, la température de séchage est négativement corrélée à la cohésion des poudres, ce qui peut être lié à son impact sur la teneur en matière sèche. Par conséquent, pour améliorer l'écoulement lors des opérations de manutention et de stockage, il semble préférable de sécher le lait pulvérisé à faible pression et à une température élevée afin d'éviter une cohésion excessive due à la finesse des particules, tout en limitant la teneur en eau et l'adhésivité subséquente des particules (cf. Figure IV-3).

La cohésion des poudres produites lors de ces essais reste assez élevée par rapport aux poudres commerciales rapportées par Fournaise et al. (2020), avec des valeurs de 0,77 et 2,07 kPa pour les poudres de lait écrémé et demi-écrémé, respectivement. Cela peut être dû au fait que la taille des particules en production pilote est au moins trois fois plus petite que celle en production industrielle.

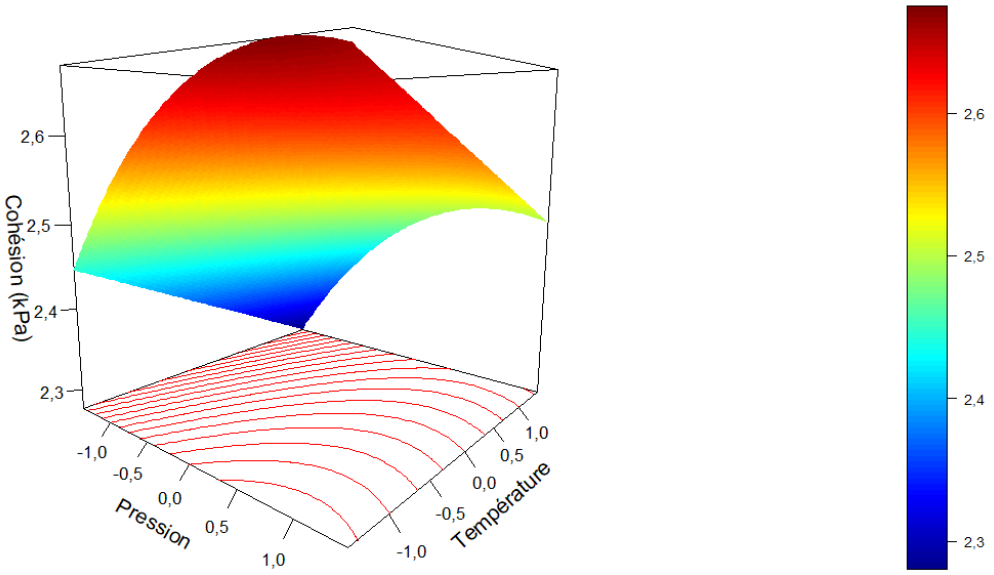


Figure IV-3 Surface de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression de pulvérisation sur la cohésion des poudres de lait écrémé (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées).

IV.3.3.2.3 Effet des conditions de séchage sur la gélification des laits reconstitués

Les propriétés de gélification des laits reconstitués varient beaucoup en fonction des conditions dans lesquelles ont été séchées les poudres. Tout d'abord, **log G'$_\infty$ et log G''$_\infty$** correspondant aux logarithmes des modules élastiques et visqueux finaux (c'est-à-dire lorsque le pallier de gélification est atteint) se révèlent être étroitement liés et présentent des tendances similaires entre les échantillons (tableaux IV-6 et IV-5). Les modèles quadratiques s'ajustent aux données avec une précision modérée pour log G'$_\infty$ ($R^2 = 0,50$) et bonne pour log G''$_\infty$ ($R^2 = 0,80$). log G'$_\infty$ et log G''$_\infty$ sont particulièrement bas pour les échantillons n^{os} 1 et 10, correspondant à une faible température de séchage et une pression basse à intermédiaire. Ces tendances sont confirmées par les modèles quadratiques (tableau IV-7), qui montrent un effet modéré, positif et linéaire de la température sur log G'$_\infty$ et log G''$_\infty$, mais surtout un effet quadratique de la pression. Les Figure IV-4.A et B présentent les surfaces de réponse pour log G'$_\infty$ et log G''$_\infty$ et confirme que les modules élastiques et visqueux finaux des gels sont minimaux à une pression d'air de pulvérisation moyenne (2 bars) et à basse température de séchage et maximaux à T_S et P_{air} élevés. En effet, la température de sortie de l'air a une grande influence sur le niveau de dénaturation des protéines sériques et donc sur leur capacité à s'intégrer dans le réseau des gels acides (Zouari et al., 2020). En particulier, un faible degré de dénaturation partielle des protéines sériques peut favoriser la formation de complexes avec les caséines, renforçant ainsi le réseau protéique (Lucey et al., 2022).

Le **temps de gélification final** $t_{95\,\%}$ est particulièrement court pour l'échantillon produit à T_S et P_{air} élevés (essai n^o 4), (cf. tableau IV-6) qui correspond aussi à l'échantillon ayant les modules élastique et visqueux finaux les plus élevés. Dans le modèle quadratique de $t_{95\,\%}$ (cf. tableau IV-7), le coefficient quadratique associé à la pression et le coefficient d'interaction montrent la plus grande significativité ($p < 0,05$), tandis que le coefficient linéaire lié à T_S indique également une contribution notable de la température ($p < 0,1$). La IV-4.C montre que $t_{95\,\%}$ est plus faible à faible pression et à basse température, tandis que la température a principalement un effet positif pour des pressions de pulvérisation élevées. En effet, une température plus élevée fournit plus d'énergie thermique aux gouttelettes, pouvant entraîner une dénaturation et une complexation des protéines, améliorant la fermeté des gels et nécessitant moins de temps pour atteindre l'état final du réseau protéique.

L'effet de la variation de pression sur le temps de gélification final s'est révélé assez intéressant. À faible pression, la gélification est plus rapide à faible T, tandis qu'à forte pression, la gélification est plus rapide à forte T_S. La cinétique de séchage, influencée par la taille des gouttelettes, doit avoir un impact sur les composants du lait. D'une part, les petites gouttelettes

ont un rapport surface/volume accru, ce qui accélère le phénomène de séchage en raison d'un vitesse d'évaporation de l'eau plus élevée (amélioration du transfert de masse). Ainsi, l'augmentation de la température à l'intérieur de la gouttelette pourrait se produire plus rapidement, provoquant une dénaturation et une complexation des protéines plus importante. D'autre part, une faible pression d'air entraîne la formation de gouttelettes plus grandes qui prennent plus de temps à s'évaporer, de sorte que le traitement thermique se fait à une température plus basse mais pendant des temps plus longs, ce qui peut également favoriser la dénaturation et la complexation des protéines (mais résultant probablement en des agrégats et complexes protéiques différents).

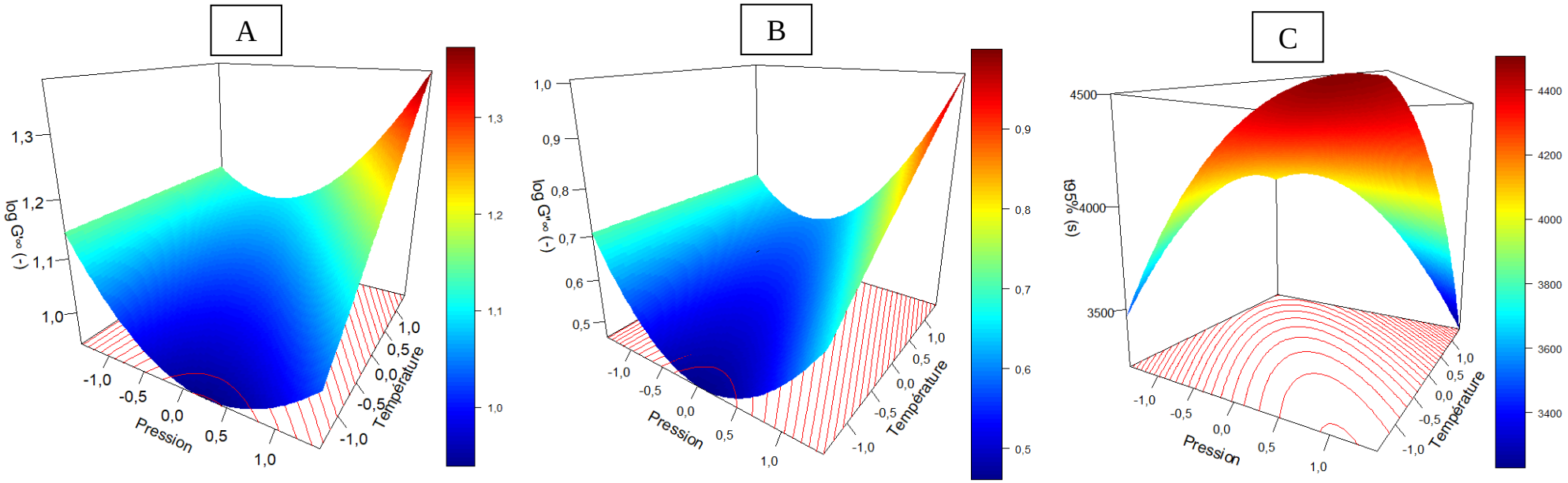


Figure IV-4. Surfaces de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression de pulvérisation sur le logarithme des modules visqueux et élastiques, log G''∞ (A), log G'∞ (B) et sur le temps de gélification final $t_{95\,\%}$ (C) (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées).

IV.3.3.2.4 Effet des conditions de séchage sur la couleur des poudres

L'impact des conditions de séchage par atomisation sur la **chromaticité** des poudres de lait est complexe, comme le montrent les nombreux paramètres significatifs du modèle : les coefficients linéaires et quadratiques pour la pression, le coefficient quadratique pour la température et le coefficient d'interaction. Comme illustré dans la Figure IV-5, la surface de réponse montre que la chromaticité de la poudre diminue avec l'augmentation de la pression et est davantage affectée par la température à basse pression. Des poudres plus fines (produites à forte pression) conduisent à une poudre plus claire, comme décrit précédemment par Pugliese et al. (2017). À haute pression, quelle que soit la température, la chromaticité ne varie pas beaucoup. Cependant, à basse pression, lorsque les gouttelettes sont plus grandes, l'augmentation de la température a un effet beaucoup plus marqué sur la cinétique de séchage. Une température de séchage plus élevée peut entraîner une formation rapide de croute en surface, une augmentation plus rapide de la température de surface en raison de sa nature plus solide, favorisant la formation de composés colorés par la réaction de Maillard (Felfoul et al., 2020; Ogolla et al., 2019; Rodrigues et al., 2020).

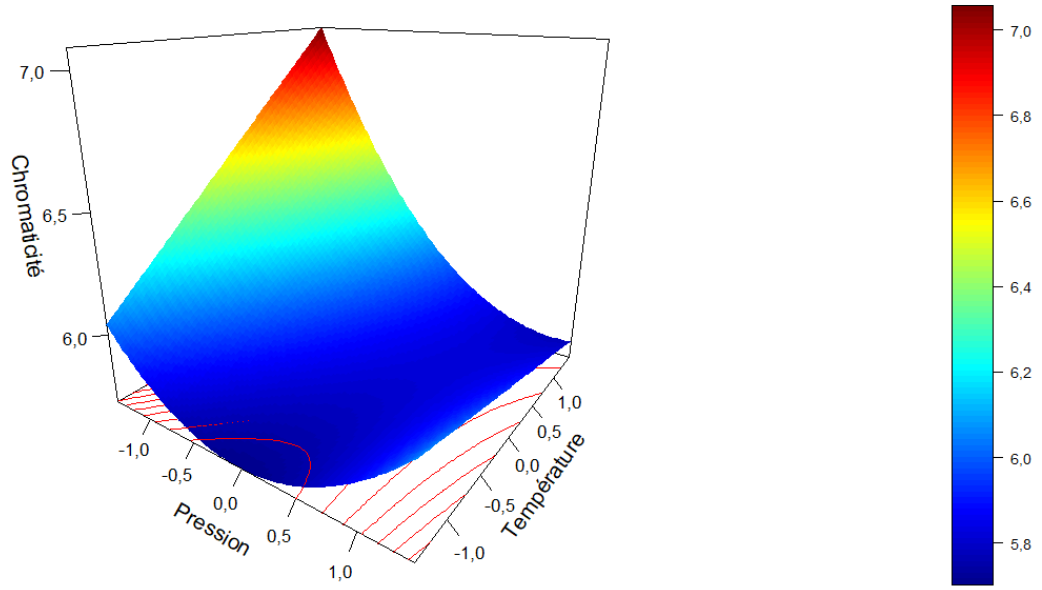


Figure IV-5 Surfaces de réponse des effets combinés de la température de l'air de sortie et de la pression de pulvérisation sur la chromaticité des poudres (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées).

IV.3.3.2.5 Effet des conditions de séchage sur la teneur en protéines

Lors du séchage par atomisation des produits laitiers, la **dénaturation des protéines sériques** peut être considérée comme un indicateur de la dégradation de composés nutritifs comme les protéines induisant des bienfaits pour la santé (telles que les immunoglobulines et les

lactoferrines) ou les bioproduits encapsulés (bactéries, enzymes, antioxydants) qui sont souvent thermosensibles. L'étude de la dénaturation des protéines sériques est aussi particulièrement intéressante pour expliquer les mécanismes liant les modifications de structures protéiques ayant lieu lors du séchage par atomisation et leur influence sur les propriétés fonctionnelles des poudres. Comme le montre la Figure IV-6, la teneur en protéines sériques natives (α-LA + β-LG) diminue avec la température de sortie. Ceci est confirmé par la modélisation présentée dans le tableau IV-7 qui montre l'effet linéaire négatif significatif ($p < 0,05$) de T_S. L'augmentation de T_S entraîne une augmentation des gouttelettes dont la température dépasse la température de dénaturation des protéines sériques (55 - 60 °C) (Petit et al., 2011; Relkin et Mulvihill, 1996; Schuck et al., 2013).

La dénaturation des PS pendant le séchage par atomisation a un effet critique qui affecte leurs propriétés fonctionnelles. Anandharamakrishnan et al. (2007) ont montré que des températures d'air de sortie plus basses, comprises entre 60 et 80 °C, entraînent une dénaturation et une perte de solubilité minimales des PS. Cependant, lorsque la température de séchage augmente jusqu'à 120 °C, on observe une augmentation significative de la dénaturation, en particulier pour la β-lactoglobuline. Par ailleurs, des débits d'alimentation plus élevés, liés à une température de sortie plus basse, conduisent à une perte d'activité des protéines sériques réduite (Jaskulski et al., 2017). Haque et al. (2015) ont mis en évidence la dénaturation irréversible des protéines pendant le séchage par atomisation, de par les changements dans la structure secondaire et l'exposition des régions hydrophobes, facilitant l'agrégation et la précipitation des protéines. Fang et al. (2012) ont corroboré ces résultats en observant une diminution de la solubilité des concentrés protéiques avec l'augmentation de la température de l'air d'entrée, attribuée à une dénaturation accrue des protéines ; les matériaux insolubles étaient, de manière inattendue, principalement constitués de caséines plutôt que de protéines sériques sensibles à la chaleur.

Des expériences supplémentaires doivent être réalisées pour comprendre le mécanisme de dénaturation des protéines sériques pendant le séchage par atomisation du lait.

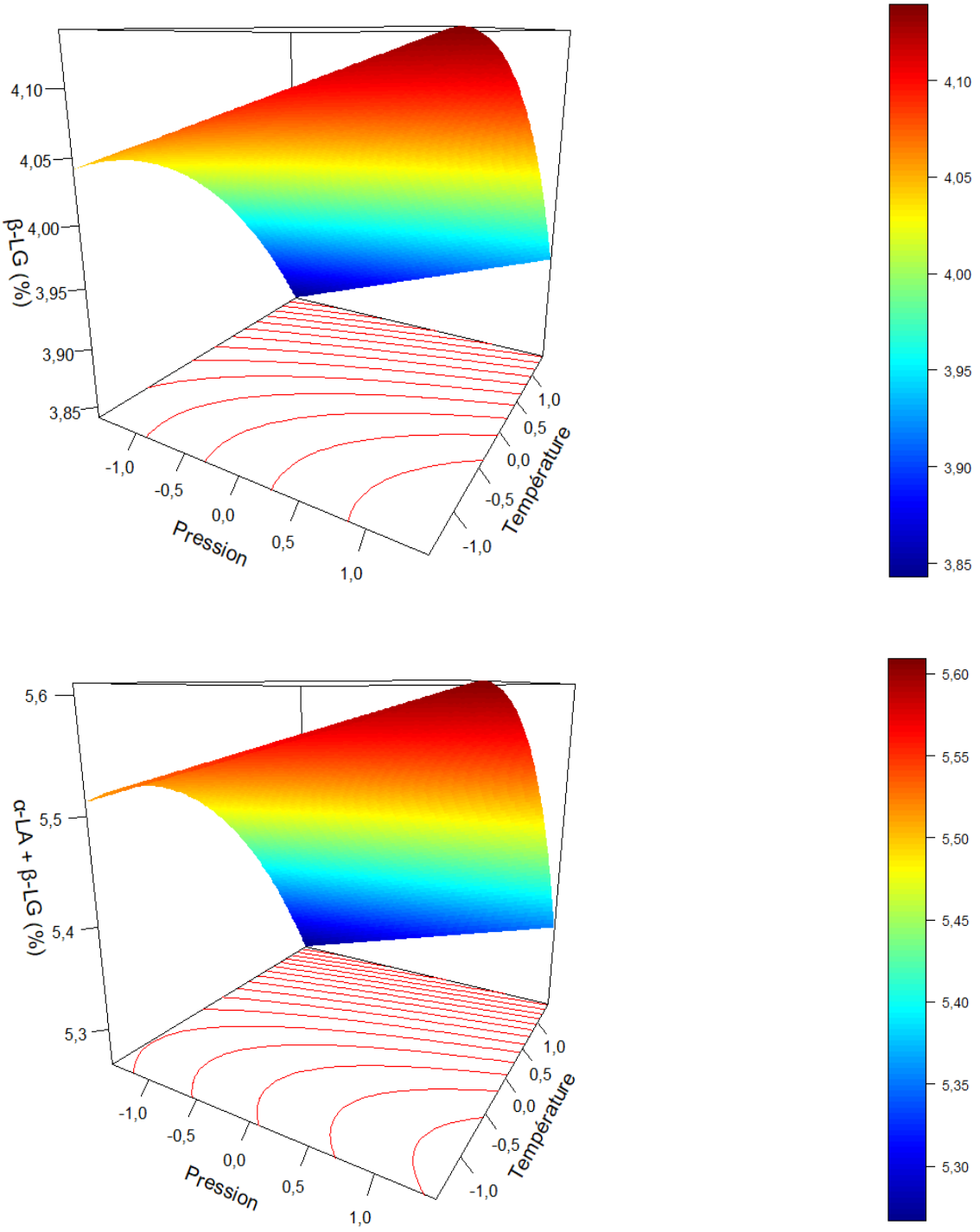


Figure IV-6. Surfaces de réponse de la combinaison de la température et de la pression de pulvérisation sur les teneurs en β-lactoglobuline seule (A) et la somme des teneurs en α-lactalbumine et β-lactoglobuline (B) (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées).

IV.3.3.2.6 Effet des conditions de séchage sur la taille des particules

Dans cette étude, la taille des particules varie de 6,31 à 10,57 µm, ce qui est plus petit que les poudres trouvées dans d'autres études (Deshwal et al., 2020; George et al., 2023), probablement car le lait a une faible teneur en matière sèche et donc une faible viscosité. En général, les

poudres séchées par atomisation ont un diamètre compris entre 10 et 250 µm, en fonction du type de lait, de sa composition, de sa concentration, des paramètres de la buse et de l'utilisation de lits fluidisés permettant d'augmenter la taille des particules. Le modèle de la taille des particules en fonction des conditions de séchage donne une bonne prédiction (R^2 = 0,97) (cf. tableau IV-7). Le coefficient linéaire associé à la pression montre qu'elle a une influence négative significative sur la taille médiane des particules en raison des gouttelettes de lait plus petites produites à une pression plus élevée (Jan et al., 2017 ; Nikolova et al., 2014 ; Nikolova et al., 2015 ; Pugliese et al., 2017 ; Zouari et al., 2021). La Figure IV-7 confirme cette tendance et montre que le plan d'expériences n'a pas révélé d'influence de la température de séchage.

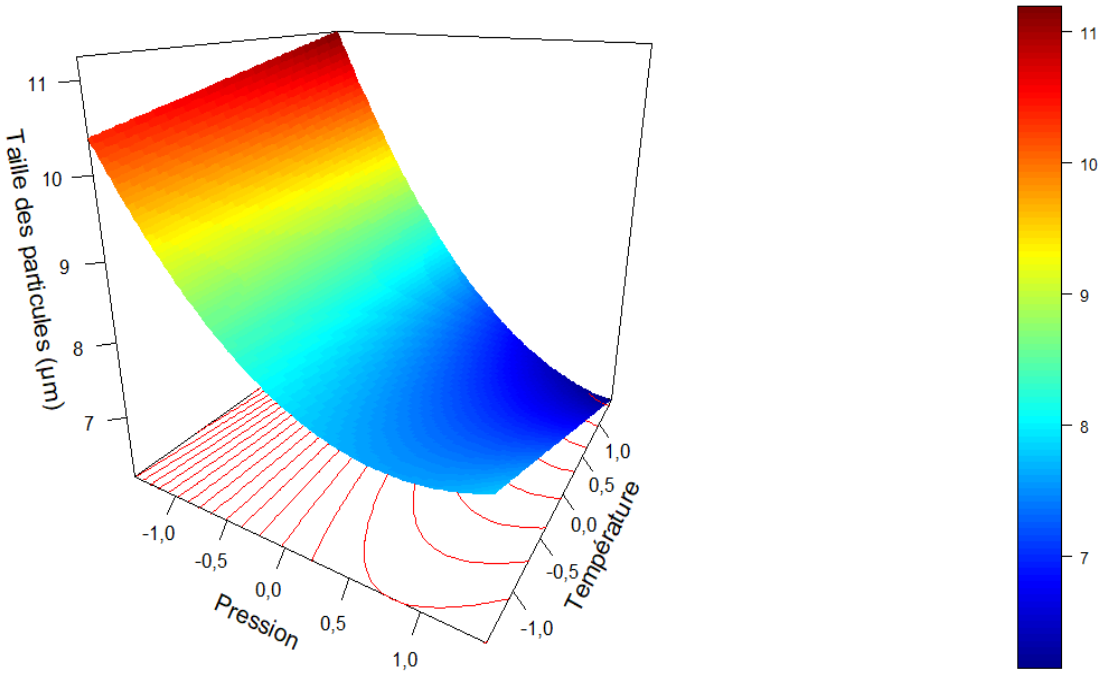


Figure IV-7. Surface de réponse de la combinaison de la température et de la pression de pulvérisation sur la taille médiane des particules de poudre (D50) (pression d'air de pulvérisation et température de l'air de sortie en variables codées).

IV.3.3.3 Analyse en composantes principales générale

Une analyse en composantes principales a été réalisée dans le but de résumer les corrélations entre toutes les variables étudiées et de tenter de mettre en évidence les mécanismes affectant le comportement des poudres. Le corrélogramme est présenté dans la Figure IV-8 et les coefficients de la matrice de corrélation de Pearson sont disponibles dans les tableaux S. 4 et S. 5. Ils permettent de visualiser les résultats obtenus pour toutes les variables, qu'elles soient bien ou peu expliquées. Comme montré précédemment, T_S a un impact plus important que P_{air} sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres. En particulier, une augmentation de T_S entraîne la production d'une poudre plus sèche, avec moins d'eau libre et une tendance à

capter plus d'eau de l'air environnant. En ce qui concerne les variations de composition, la température a un impact négatif sur la teneur en minéraux, en caséines et en protéines sériques natives , et un léger impact positif sur la taille des micelles, ce qui peut être dû à la complexation des protéines sériques à la surface des micelles. De plus, ceci est cohérent avec l'amélioration des propriétés gélifiantes observée (augmentation de la fermeté, diminution du temps de gélification) concomitante à la dénaturation des protéines sériques, qui a déjà été discutée dans la littérature. La T_S présente également une légère corrélation avec les propriétés rhéologiques des poudres ; une poudre plus sèche, et donc moins collante, conduit à un comportement rhéologique plus favorable (diminution de la cohésion et augmentation de l'aptitude à l'écoulement). Une diminution de la solubilité est également corrélée à une diminution de la teneur en caséine, qui se produit avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la température n'est donc pas favorable à la solubilité de la poudre. Comme prévu, la pression a un impact majeur sur la taille des particules de poudre. La taille des particules de poudre est un paramètre essentiel qui régit le comportement rhéologique de la poudre (compressibilité, cohésion) ainsi que sa couleur. Une poudre plus fine est défavorable à l'écoulement, mais conduit à des poudres moins colorées.

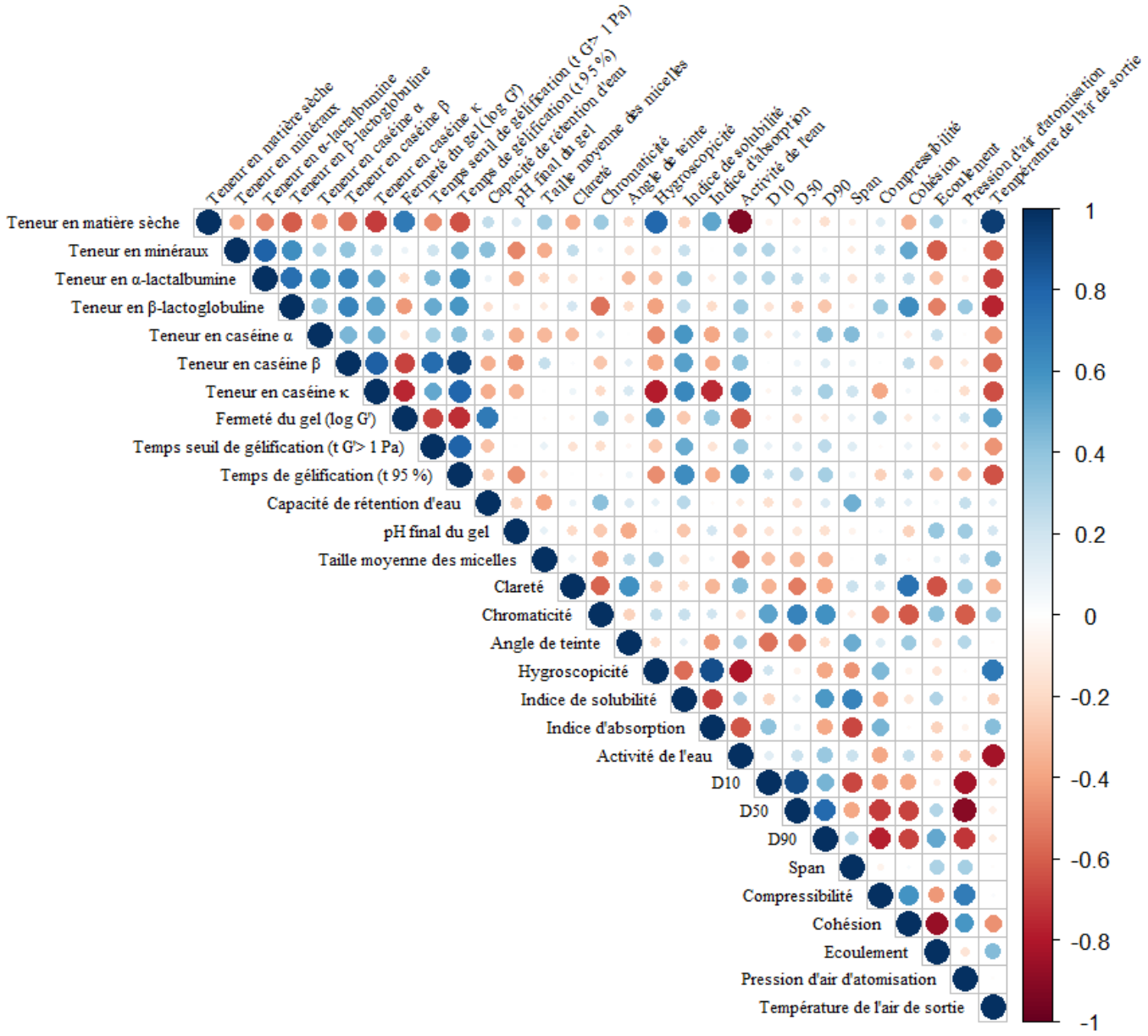


Figure IV-8. Corrélogramme de l'analyse en composantes principales de variables séléctionnées.

IV.3.3.4 Optimisations et validations

IV.3.3.4.1 Objectifs des optimisations et détermination des conditions de séchages optimales

Un algorithme génético-évolutionnaire a été utilisé pour identifier les conditions optimales de séchage par atomisation en termes de température de l'air de sortie et de pression de l'air de pulvérisation avec deux objectifs : améliorer les propriétés de gélification d'une part et la bioprotection des molécules d'intérêt d'autre part. Dans cette étude, le niveau de dénaturation des protéines sériques, les protéines les plus thermosensibles du lait, a été considéré comme un indicateur de l'impact négatif du séchage par atomisation sur les biomolécules. Les deux optimisations multi-objectifs ont été réalisées avec 4 critères, comme indiqué dans le tableau IV-8. Dans la première optimisation, la fermeté finale du gel log G''_{∞} et le temps de gélification ($t_{95\ \%}$) ont été choisis en raison du coefficient de détermination plus élevé de leur modèle quadratique et du fait qu'ils décrivent bien les propriétés de gélification. Dans la seconde optimisation, les teneurs en protéines sériques natives et en caséines ont été choisies car elles décrivent le degré de dénaturation des protéines et leur éventuelle complexation. Dans les optimisations, les deux autres critères sélectionnés sont la teneur en matière sèche (maximisée) et la cohésion de la poudre (minimisée) à des fins de conservation et d'aptitude à l'écoulement. Le tableau IV-8 présente aussi la gamme optimale pour chaque critère dans l'espace de Pareto. Ces différentes plages forment un espace optimisé, plus petit que celui du plan d'expériences. Les zones de Pareto pour chacune des deux approches d'optimisation sont illustrées à la Figure IV-9. et conduisent à des solutions très diverses.

Tableau IV-8. Paramètres des variables pour les deux ensembles d'optimisation multicritères et bornes des solutions optimales.

Numéro de l'approche multicritère	Principal objectif	Critères	Limites inférieures des critères	Limites supérieures des critères
1	Améliorer les propriétés de gélification	Fermeté finale du gel log (G''$_\infty$) (-)	0,61	1,01
		Temps de gélification final $t_{95\,\%}$ (s)	3 115	4 100
		Cohésion (kPa)	2,28	2,50
		Teneur en matière sèche (% m/m, en base sèche)	96,0	98,0
2	Minimiser la dénaturation des protéines	Teneur en protéines sériques natives (% m/m, en base sèche)	1,04	1,19
		Teneur en caséines (% m/m, en base sèche)	29,54	40,12
		Cohésion (kPa)	2,29	2,62
		Teneur en matière sèche (%)	94,0	98,1

L'antagonisme entre les différents critères d'optimisation est mis en évidence dans le tableau IV-9. Il est particulièrement évident pour l'optimisation n^o 2.

Tableau IV-9. Conditions de séchages optimales pour chaque critère dans le domaine expérimental : $P = [1\,;3\,]\ bar, T = [75\,;95\,]\ °C$.

Numéro de l'approche multicritère	Critères	Cible de l'optimisation	Pression optimale (bar)	Température optimale (°C)	Valeur du critère optimal
1	Fermeté finale du gel log (G''$_\infty$) (-)	Maximisation	3	95	0,76
1	Temps de gélification final $t_{95\,\%}$ (s)	Minimisation	3	95	3 115
1 et 2	Cohésion (kPa)	Minimisation	1	95	2,28
1 et 2	Teneur en matière sèche (%)	Maximisation	3	95	98,25
2	Teneur en protéines sériques (% m/m, en base sèche)	Maximisation	2,1	84,3	1,19
2	Teneur en caséines (% m/m, en base sèche)	Maximisation	2	77,1	40,12

L'algorithme génético-évolutionnaire (cf. partie III.5.2) a été utilisé pour obtenir les zones de Pareto pour les deux optimisations. Pour chaque zone, deux conditions de séchage optimisées ont été choisies en fonction des préférences et connaissances des utilisateurs, comme le montre la Figure IV-9. Les conditions optimales ont été déterminées en fonction de deux objectifs : améliorer les propriétés gélifiantes (essais 1α et 1β) et protéger les protéines sériques (essais 2α et 2β), tout en favorisant, dans les deux cas, la poudre la plus sèche et avec la cohésion la plus faible.

Pour la première optimisation (Figure IV-9.A), la zone de Pareto révèle que les conditions de séchage à basse pression (quelle que soit la température) ou à haute température (quelle que soit la pression) semblent conduire à une poudre ayant de bonnes propriétés de gélification. Pour l'optimisation des **propriétés de gélification**, les poudres optimales ont été produites à haute température (91,2 et 95 °C) et à haute ou basse pression (1 et 3 bar, respectivement). Comme montré précédemment, ces conditions permettent d'obtenir des poudres avec une teneur en matière sèche élevée, une faible cohésion, mais une dénaturation importante des protéines sériques, dont il a été montré qu'elle avait un impact positif sur la gélification acide. Pour la deuxième optimisation (Figure IV-9.B), la zone de Pareto montre une zone défavorable pour la protection des protéines sériques à haute température et basse pression. Concernant **l'optimisation de la protection des protéines thermosensibles**, les poudres optimales ont été produites à une température modérée (81,1 et 83,3 °C) et à une pression faible à modérée (1,2 et 2 bar, respectivement). Les compromis à température élevée de sortie d'air (cf. Figure IV-9) n'ont pas été retenus car ils sont théoriquement responsables d'une dénaturation trop importante des protéines sériques.

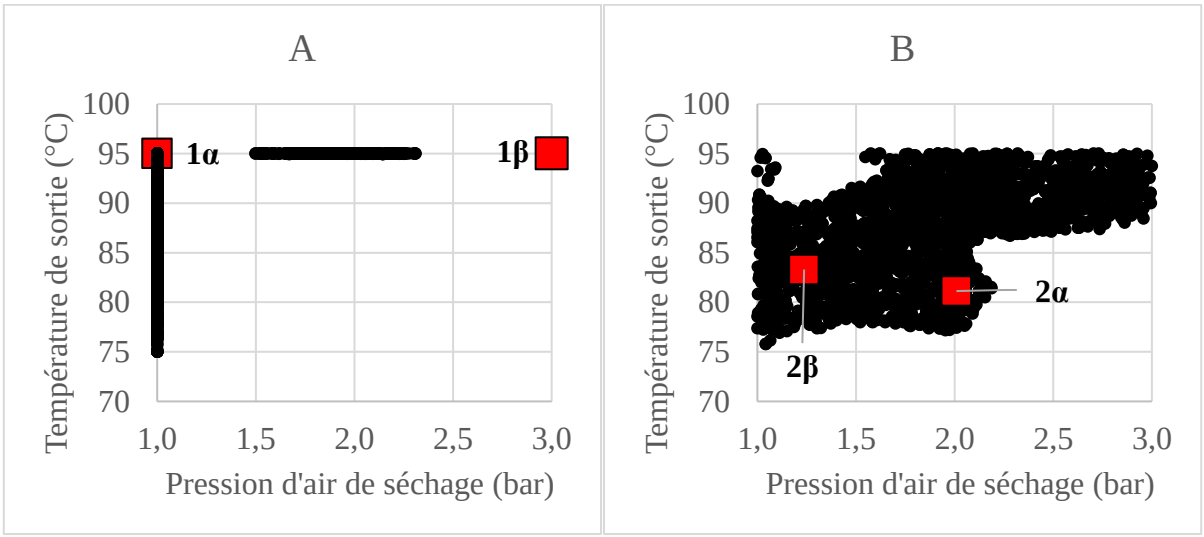


Figure IV-9. Zones de Pareto pour les deux optimisations multicritères : première approche concernant les propriétés gélifiantes (A) et deuxième approche concernant la protection de molécules thermosensibles (B) et conditions opératoires sélectionnées pour la validation expérimentale.

IV.3.3.4.2 Résultats des points optimaux et comparaison aux valeurs prédites

Les résultats des essais optimaux présentés dans le tableau IV-10 s'alignent généralement sur les tendances prédites, bien qu'ils nécessitent des ajustements pour tenir compte des variations de la composition du lait. Notamment, les expériences optimales ont été réalisées avec un lait ayant des niveaux plus élevés de teneurs en matière sèche et en protéines (cf. tableau IV-1). Par conséquent, les poudres optimales présentent des teneurs en matière sèche plus élevée et en eau libre plus faible (activité de l'eau plus faible).

La distribution de la taille des particules observée dans ces essais correspond bien aux valeurs théoriques. La comparaison des essais 1α et 2β, réalisés respectivement à 1 bar/91,2 °C et 1,2 bar/83,3 °C, suggère que des températures plus élevées entraînent une réduction de la taille des particules, probablement en raison d'une meilleure élimination de l'eau pendant le séchage à des températures élevées. Cependant, ce résultat ne correspond pas à la tendance mise en évidence par le plan d'expériences. Il est aussi possible que la buse de pulvérisation se colmate légèrement au cours du séchage, ou que les particules s'agglomèrent lors de leur récupération, de leur stockage ou de leur prélèvement pour analyse, ce qui modifierait la taille des particules obtenues. Les valeurs de cohésion des poudres ne sont pas significativement différentes, et sont généralement plus élevées qu'attendu, ce qui est probablement dû à la plus forte teneur en lipides du lait C. Concernant la chromaticité des poudres, elle est conforme aux tendances prédites avec des poudres plus foncées correspondant à des particules plus petites, produites à une pression plus faible.

Les propriétés de gélification sont supérieures aux valeurs prédites pour les points optimaux, ce qui peut être attribué à leur teneurs plus élevées en matière sèche et en protéines. Les essais 1α et 1β montrent une fermeté élevée et des temps de gélification intermédiaires à courts, associés à une diminution de la teneur en protéines sériques natives, en particulier la β-LG. Ceci est cohérent avec l'effet favorable de la dénaturation des protéines sur les propriétés gélifiantes observé précédemment. Les essais 2α et 2β montrent une bonne protection des protéines sériques, ainsi qu'une plus faible fermeté du gel et des temps de gélification intermédiaires à élevés.

Tableau IV-10. Valeurs prédites et expérimentales de certaines propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres dans les conditions de séchage par atomisation optimisées (couleurs claires à foncées : valeurs faibles à élevées).

Code de l'essai	P_{air} (bar)	T_S (°C)	Teneur en matière sèche (%)		Activité de l'eau a_w (-)		Cohésion (kPa)		Taille des particules D50 (µm)	
			Prédite	*Expérimentale*	*Prédite*	*Expérimentale*	*Prédite*	*Expérimentale*	*Prédite*	*Expérimentale*
1α	1	91,2	96,14	$97,59^{b} \pm 0,22$	0,29	$0,22^{b} \pm 0,03$	2,31	$3,93^{a} \pm 0,28$	11,07	$9,34^{b} \pm 0,17$
1β	3	95,0	97,33	$98,81^{a} \pm 0,25$	0,23	$0,16^{c} \pm 0,02$	2,50	$3,77^{a} \pm 0,55$	6,14	$6,09^{d} \pm 0,07$
2α	2	81,1	94,49	$96,17^{c} \pm 0,25$	0,33	$0,21^{b} \pm 0,02$	2,59	$3,79^{a} \pm 0,44$	7,85	$8,13^{c} \pm 0,07$
2β	1,2	83,3	95,12	$96,33^{c} \pm 0,24$	0,33	$0,28^{a} \pm 0,01$	2,43	$3,73^{a} \pm 0,28$	9,97	$12,68^{a} \pm 0,43$

Code de l'essai	P_{air} (bar)	T_S (°C)	Teneur en α-LA + β-LG (%)		Module élastique finale du gel log G'_{∞} (-)		Module visqueux final du gel log G''_{∞} (-)		Temps de gélification final $t_{95\%}$ (s)		Chromaticité (-)	
			Prédite	*Expérimentale*	*Prédite*	*Expérimentale*	*Prédite*	*Expérimentale*	*Prédit*	*Expérimental*	*Prédite*	*Expérimentale*
1α	1	91,2	5,36	$4,49^{a} \pm 0,01$	1,15	$1,68^{a} \pm 0,03$	0,70	$1,19^{a} \pm 0,02$	4181	$3\,832^{a} \pm 98$	6,87	$7,16^{b} \pm 0,05$
1β	3	95,0	5,35	$4,53^{a} \pm 0,03$	1,38	$1,67^{a} \pm 0,03$	1,00	$1,19^{a} \pm 0,04$	3122	$3\,480^{b} \pm 55$	5,78	$5,68^{a} \pm 0,09$
2α	2	81,1	5,55	$4,66^{a} \pm 0,02$	1,00	$1,36^{a} \pm 0,01$	0,51	$0,91^{b} \pm 0,01$	4412	$4\,206^{a} \pm 97$	5,81	$5,64^{c} \pm 0,02$
2β	1,2	83,3	5,50	$4,62^{a} \pm 0,04$	1,10	$1,44^{a} \pm 0,03$	0,63	$0,98^{b} \pm 0,01$	4167	$3\,785^{a} \pm 56$	6,29	$8,06^{c} \pm 0,01$

La nuance de gris correspond au classement entre les 4 poudres pour chaque colonne séparément (P_{air} = pression de l'air de séchage, T_s = température de l'air de sortie, α-LA = α-lactalbumine, β-LG = β-lactoglobuline ; log G'_{∞} = logarithme du module visqueux final, log G''_{∞} = logarithme du module élastique final).

IV.3.4 Conclusion

En conclusion, cette étude met en lumière l'influence de la température de l'air de sortie et de la pression de pulvérisation sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles de la poudre de lait écrémé. Les résultats soulignent la corrélation directe entre la température de l'air de sortie et des aspects critiques tels que la conservation, l'intégrité des protéines, l’écoulement, la capacité de gélification et la couleur. Les modifications protéiques induites par ces paramètres offrent des opportunités pour améliorer la capacité de gélification, tandis que les ajustements de la pression de pulvérisation influent sur la taille des particules, modifiant ainsi à la fois le comportement rhéologique et la couleur de la poudre.

L'utilisation combinée de la méthodologie de la surface de réponse et de l’optimisation multicritère via l’algorithme génético-évolutionnaire permet de prédire efficacement le comportement des poudres et du lait reconstitué en fonction de diverses propriétés physicochimiques et fonctionnelles et, ainsi, de répondre aux demandes variées des industriels. Cependant, il est important de reconnaître les limites de cette étude, réalisée à l’échelle pilote et ne tenant pas compte des variations de composition du lait. En effet, les compositions différentes des laits influencent de manière significative les propriétés des poudres et des laits reconstitués. Cet aspect sera étudié dans la prochaine partie IV.6 « Étude de l’effet de la composition sur les propriétés des poudres ».

Néanmoins, les connaissances acquises grâce à cette étude sont encourageantes pour le contrôle et l'optimisation des fonctionnalités de la poudre, et offrent des perspectives prometteuses pour des applications sur mesure dans divers domaines industriels.

IV.4 Étude des propriétés physicochimiques et de gélification des laits frais, décongelé et reconstitués

IV.4.1 Introduction

Au cours du procédé de transformation, le lait écrémé subit diverses opérations pouvant altérer ses propriétés intrinsèques. Cette étude vise à comparer les propriétés physicochimiques du lait sous trois formes distinctes : frais, décongelé et reconstitué à partir de poudres obtenues par séchage par atomisation ainsi que les caractéristiques des gels acides résultants. L'objectif est de mieux comprendre comment ces transformations influencent les caractéristiques du lait et des gels, apportant ainsi des informations importantes dans le cadre de ce travail de thèse. S'il était plutôt rare pour des industriels laitiers de congeler le lait avant utilisation, ce procédé est dorénavant envisagé afin de faire face à des excédents de production, à prévenir des pénuries et à gérer la saisonnalité de la production (Alinovi et al., 2020 ; Moreno et Emata, 2022). Dans le domaine de la recherche scientifique, la congélation du lait est particulièrement courante afin de réaliser des études de grande ampleur sur un même lot de lait ou de réaliser des analyses différées.

IV.4.2 Méthode

Le lait B écrémé a été analysé frais (non congelé) (LB_F), après congélation à –20 °C et décongélation (LB_D) et après reconstitution des poudres de lait écrémé produites dans la partie IV.3 précédente (LB_R) telle que le montre la Figure IV-10.

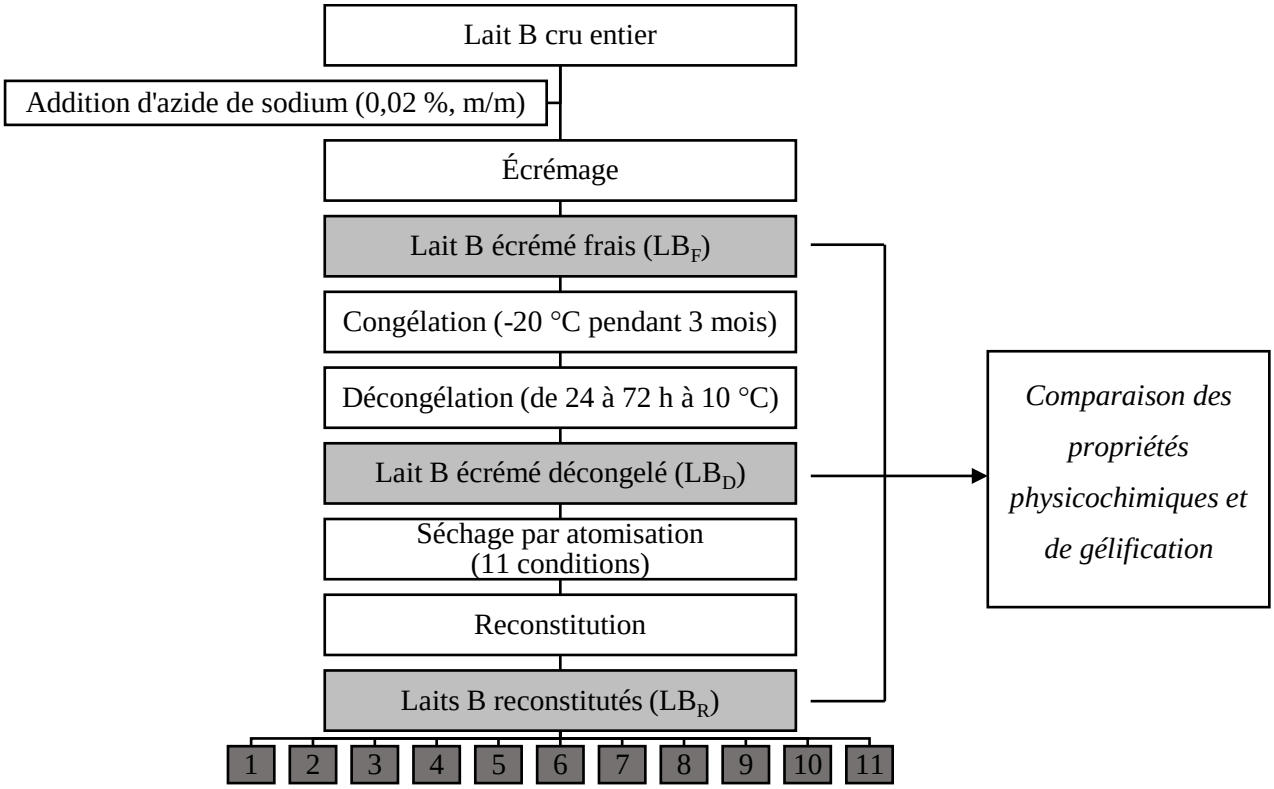


Figure IV-10. Préparation et étude des propriétés du lait frais, décongelés et reconstitués.

IV.4.3 Résultats et discussion

IV.4.3.1 Taille des micelles de caséines des laits frais, décongelé et reconstitués

Les tailles moyennes des micelles des LB_F, LB_D et LB_R sont présentées dans la Figure IV-11. La taille des micelles du LB_F (202,6 ± 3,6 nm) se situe dans la gamme attendue de 150 à 230 nm (Etske Bijl et al., 2014; Day et al., 2015; de Kruif et Huppertz, 2012; Fox et Brodkorb, 2008b). Les micelles du LB_D (260 nm) étaient plus grandes que celles du lait frais (203 nm), ce qui témoigne de changements dans la structure des micelles au cours des étapes de congélation/décongélation. Cela pourrait être dû à une perte de solubilité des caséines qui se regroupent en structures plus grandes, ou des changements dans les équilibres minéraux affectant la structure des micelles. De plus, le séchage par atomisation entraine également une augmentation de la taille des micelles dans les LB_R ; ce procédé pourrait favoriser la complexation de PS et/ou de CN avec les micelles de CN. Les LB_R avaient des micelles plus petites (de 220 à 235 nm) que le LB_D (260 nm), montrant que le séchage par atomisation a eu tendance à réduire la taille des micelles pour la rapprocher de celle du LB_F.

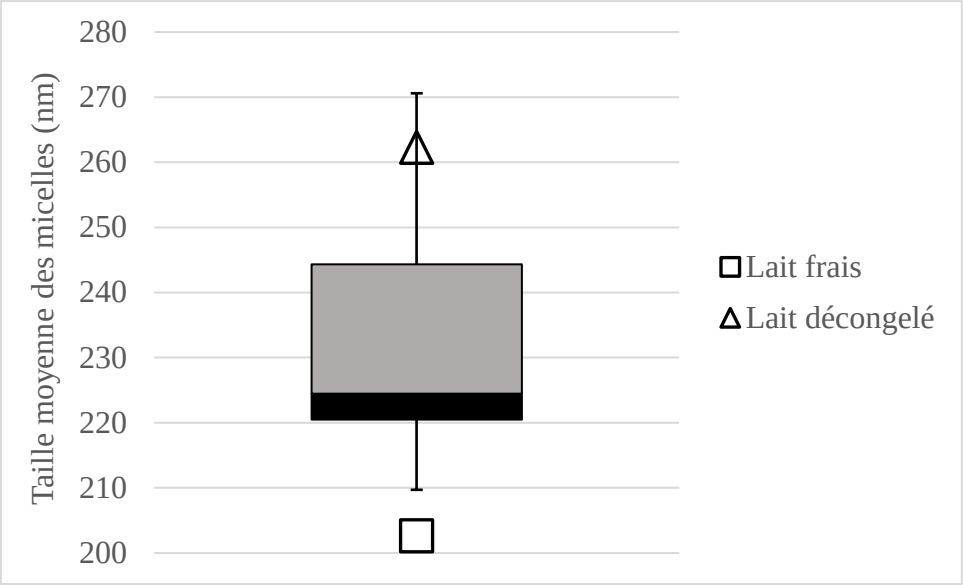


Figure IV-11. Taille moyenne des micelles des laits reconstitués à partir de poudres (diagramme en boîte), frais (□) et décongelé (Δ).

IV.4.3.2 Comparaison des propriétés de gélification des laits frais, décongelés et reconstitués

Les propriétés de gélification acide des laits frais, décongelé et reconstitués ont été comparées. L'évolution temporelle du logarithme du module élastique des gels acides a révélé des comportements rhéologiques distincts pour chaque type de lait, comme le montre les variations de temps de début et de fin de gélification et de la valeur finale du logarithme du module élastique log G'$_\infty$. Dans la Figure IV-12, la courbe de gélification des LB_R (■) est la courbe moyenne des résultats de gélification des onze LB_R (réalisés en tripliquat), tandis que les courbes du LB_F (●) et du LB_D (▲) correspondent à la moyenne de trois répétitions. La cinétique de gélification des laits frais et décongelés présente un degré élevé de similitude jusqu'à 2 800 s, indiquant un début de gélification comparable jusqu'au point de gélification (log G' = 0). Toutefois, une déviation notable se produit par la suite, la valeur de log G' du LB_F devenant plus élevée que celle du LB_D, ce qui suggère que la capacité de gélification est réduite par la congélation suivie de la décongélation, conduisant à un réseau protéique plus fragile. Ce phénomène peut être attribué aux changements dans la structure des micelles de CN et l'équilibre entre phases soluble et colloïdale des minéraux induits par le processus de congélation et de décongélation. En outre, les LB_F et LB_D ont des temps de fin de gélification $t_{95\,\%}$ proches (4 734 et 4 634 s, respectivement).

La corrélation avec les résultats relatifs à la taille des micelles (cf. Figure IV-11) confirme ces conclusions, révélant que les micelles de plus petite taille du LB_F et des LB_R sont plus aptes à former un réseau protéique plus structuré (Glantz et al., 2010).

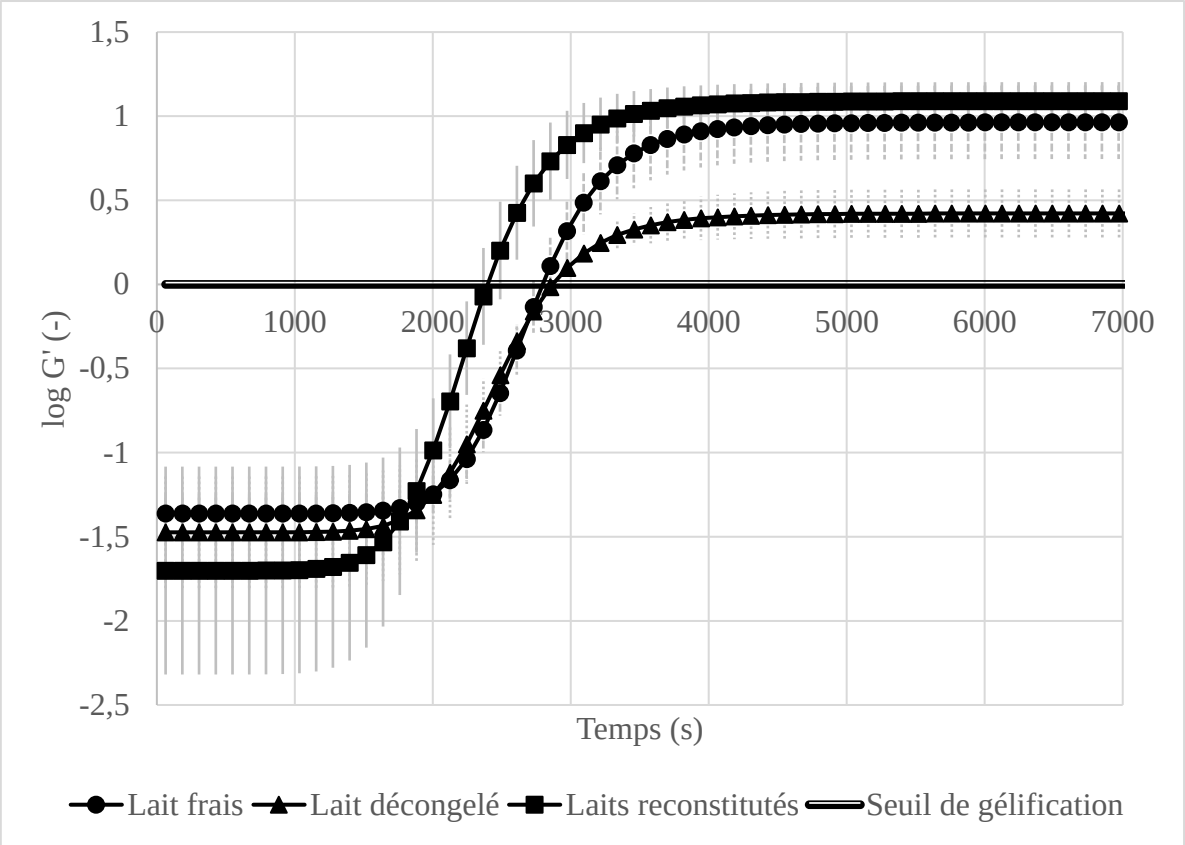


Figure IV-12. Cinétique de gélification (rhéologie oscillatoire) des laits reconstitués, décongelé et frais.

Les LB_R présentent une cinétique de gélification légèrement plus rapide (temps de gélification moyen d'environ 2 350 s) que le LB_F et le LB_D, ce qui peut être dû aux changements structurels des protéines induits par le séchage par atomisation. Les protéines modifiées peuvent présenter une cinétique de gélification accrue lorsqu'elles sont exposées à des conditions acides, ce qui affecte à la fois le début de la gélification (déstabilisation des micelles) et les propriétés finales du gel. La formation de complexes entre PS et CN pourrait en être la cause principale (Anema et al., 2004; Lucey et al., 1997, 1998). Cette hypothèse est étayée par le fait que les LB_R contenaient moins de PS et de CN natives que le LB_D (cf. tableau IV-11) et le LB_F (cf. Figure IV-1), mais présentaient une cinétique de gélification plus rapide dans la plupart des conditions de séchage par atomisation.

Tableau IV-11. Teneurs en α-LA, β-LG, CN κ, CN α et CN β dans les laits reconstitués et décongelé.

Échantillon	Teneur (% m/m, base sèche)						
	α-lactalbumine	β-lactoglobuline	α-lactalbumine + β-lactoglobuline	Caséine κ	Caséine α	Caséine β	Caséines totales
LB_R	1,46 ± 0,02	4,03 ± 0,08	5,49 ± 0,10	6,44 ± 0,28	12,10 ± 0,50	15,99 ± 0,69	34,53 ± 1,38
LB_D	1,47 ± 0,01	4,20 ± 0.05	5,68 ± 0,06	7,00 ± 0,63	12,76 ± 1,76	19,98 ± 1,16	39,74 ± 2,92

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant dans la même colonne sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Outre la formation plus rapide du gel, les gels issus des LB_R présentent également une fermeté finale plus élevée, 1,09 Pa en moyenne pour les LB_R contre 0,42 Pa pour le LB_D. Le séchage par atomisation semble restaurer la capacité du lait à former des gels acides fermes, qui avait été perdue après le prétraitement par congélation/décongélation. La fermeté des gels acides préparés à partir de LB_R est même légèrement supérieure à celle des gels acides préparés à partir de LB_F. Lorsqu'elles sont soumises à la chaleur, les PS peuvent interagir avec la surface des micelles de CN, ce qui entraîne la formation de complexes entre les PS dénaturées et les CN κ, fournissant une zone de réticulation préférentielle et entraînant la formation d'un réseau protéique plus dense lors de la gélification acide (Lucey et Horne, 2018). En outre, les micelles de CN des LB_R sont modérément plus grandes que celles du LB_F (cf. Figure IV-11), probablement en raison de la formation et de l'agrégation de complexes PS/CN autour de la micelle.

IV.4.4 Conclusion

Cette étude a permis d'étudier les différences de propriétés des laits frais, décongelés et reconstitués après séchage par atomisation et de mettre ainsi en évidence l'impact de ces procédés sur les protéines et les minéraux du lait, jouant un rôle majeur dans la gélification acide. Le lait frais, qui sert ici de référence, a une composition et des tailles de micelles standards. Durant la congélation et la décongélation, les composés laitiers subissent d'importants réarrangements et les équilibres minéraux sont déstabilisés. Cela se traduit par une diminution des teneurs en PS et en CN, une augmentation de la taille des micelles du fait de l'agrégation protéique, une diminution de la capacité de gélification (temps de gel élevé et fermeté finale faible) et une désorganisation du réseau protéique gélifié. La congélation est un procédé néfaste pour la fonctionnalité de gélification acide du lait, et ceci doit être pris en considération quand ce moyen de conservation est utilisé, notamment pour gérer les excédents laitiers, faire face à des incidents sur les lignes de production et éviter les pertes. Cependant, le séchage par atomisation du lait décongelé suivi de la reconstitution du lait semble permettre de retrouver les fonctionnalités perdues lors de la congélation. Les laits reconstitués ont un temps de gel faible, une fermeté finale élevée et une taille de micelles proche de celles composant le lait frais. Enfin, on constate que le pH final des gels issus de laits reconstitués est plus faible, donc plus acides que ceux des gels de laits décongelés. Ceci est en accord avec une acidification plus poussée et une modification du pH isoélectrique des caséines due à la possible complexation avec des PS.

IV.5 Séparation des protéines laitières par filtration membranaire

IV.5.1 Introduction

La microfiltration membranaire a été mise en œuvre pour séparer les différentes fractions protéiques du lait afin de faire varier la composition des laits séchés par atomisation. Plusieurs essais ont été réalisés pour définir les paramètres de filtration, déterminer la composition des fractions obtenues et les rendements de filtration atteignables, permettant ainsi de dimensionner l'étude. Il a été constaté qu'il était nécessaire de minimiser la pression transmembranaire pour limiter le colmatage, de maximiser la surface de filtration en utilisant quatre membranes et d'assurer la maintenance de la pompe à piston afin de limiter les à-coups du débit de circulation et donc de la pression transmembranaire, qui contribuent au colmatage. Les essais présentés dans cette partie sont détaillés dans la Figure IV-13 et ont été réalisés après des essais préliminaires qui ne sont pas présentés ici. Le lait A', conservé un an à –20 °C a été utilisé pour les FM n^{os} 1 et 2 (cf. IV.5.2). La filtration membranaire n^{o} 3 (cf. IV.5.3) a été réalisée en 4 fois lors de jours différents ; la première sur le lait D.1 le jour de la première collecte, la seconde sur le lait D.1 le lendemain de la première collecte, la troisième sur le lait D.2 le jour de la seconde collecte et la quatrième sur le lait D.2 le lendemain de la seconde collecte. Des échantillons des laits D.1 et D.2 ont été mélangés dans leurs proportions respectives pour former le lait D. Les rétentats et perméats obtenus pendant les 4 jours de FM ont été mélangés pour former le rétentat et le perméat issus du lait D, respectivement. Le lait A' a des teneurs en protéines et minéraux inférieures à celle du lait D et une teneur en azote non protéique deux fois plus élevée.

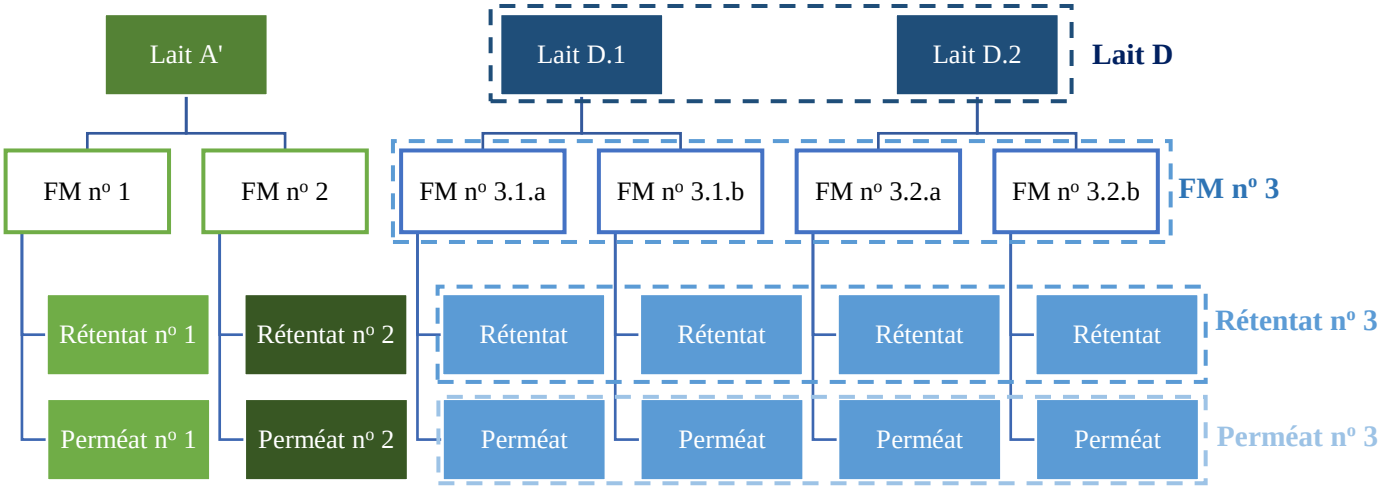


Figure IV-13. Schéma d'étude des essais de filtration membranaire.

IV.5.2 Filtration membranaire de lait écrémé : effet du débit de recirculation

L'objectif de cette partie est d'étudier l'impact du débit de recirculation en rétentat sur le débit de perméat, son évolution au cours du temps, l'évolution de la pression transmembranaire et la composition des fractions obtenues, témoignant de l'efficacité de la séparation. Au cours de la FM, le débit de perméat diminue principalement du fait de la formation d'une couche de dépôt à la surface de la membrane (réversible par déstabilisation du système par augmentation ponctuelle du débit de recirculation), du colmatage des pores (irréversible sans nettoyage) et de l'augmentation de la viscosité du liquide filtré. Deux débits de recirculation ont été étudiés **200 L/h (n° 1) et 800 L/h (n° 2)** en utilisant quatre membranes en céramique montées en série représentant une surface de filtration totale de 0,2 m². Il a été choisi de régler la pression transmembranaire initiale au minimum à 0,1 bar (vanne complètement desserrée), car celle-ci atteint la valeur recommandée par le constructeur (≈ 1 bar) naturellement du fait du colmatage des membranes et de l'augmentation de la viscosité du rétentat. L'augmentation du débit de recirculation permet, en principe, d'augmenter les turbulences dans la conduite et de limiter la formation d'une couche de dépôt obstruant les pores, ce qui contribue à l'amélioration du débit de perméation. Les deux expériences de filtration ont été réalisées avec le lait A', qui a été décongelé après environ 1 an de stockage à –20 °C.

Le tableau IV-12 présente les principaux paramètres des essais de filtrations exploratoires (**n°s 1 et 2**) réalisées à des débits différents ainsi que l'essai n° 3 qui sera discuté dans la partie suivante. L'essai n° 1, à faible débit, a été mené sur une masse de lait plus faible et un temps plus long que l'essai n° 2. Il présente aussi un facteur de réduction volumique (FCV) plus faible et donc un rendement de filtration moindre. Les pertes sont assez similaires pour les deux filtrations (environ 0,52 kg) et correspondent au volume mort de fluide dans la tuyauterie du pilote de filtration membranaire.

Tableau IV-12. Paramètres des filtrations membranaires.

Essai de microfiltration	**n° 1**	**n° 2**	**n° 3**
Débit de recirculation (L/h)	200	800	800
Masse de lait mise en œuvre (kg)	5,60	9,81	121,11
Masse de rétentat (kg)	3,84	4,24	49,20
Masse de perméat (kg)	1,26	5,02	67,91
Pertes (kg)	0,50	0,54	4,00
Pertes (%)	8,9	5,5	3,3
Temps de filtration (h)	4	1,67	4 × 8,52
FCV final (-)	1,29	2,05	2,46
Flux de perméat moyen (g/h)	318	2 724	1 920
Pression transmembranaire initiale (bar)	0,1	0,1	0,1
Pression transmembranaire finale (bar)	0,5	2	2,5

IV.5.2.1 Évolution du débit de perméat et de la pression transmembranaire au cours de la filtration

La Figure IV-14 présente les suivis de la masse de perméat soutirée et de la pression transmembranaire au cours des essais **n°s 1 et 2** de filtration membranaire. La **masse cumulée de perméat soutirée** évolue de manière linéaire, mais présente une pente beaucoup plus importante pour la filtration à fort débit. Après 100 min de filtration, 600 g de perméat sont soutirés pour l'essai n° 1 contre 4 500 g pour l'essai n° 2. La filtration à fort débit conduit à un débit de perméat plus important (2 724 g/h) qu'à bas débit (318 g/h).

Dans le cas de l'essai à bas débit (FM n° 1), la **pression transmembranaire**, initialement réglée à 0,1 bar, reste constante pendant environ 1 h, avant de croître de manière linéaire. Ceci explique le faible débit de perméat constaté. Lorsque le débit de recirculation est plus important (FM n° 2), la pression transmembranaire initiale est plus importante, entrainant un débit de perméat plus important et donc une concentration rapide du rétentat et une augmentation de sa viscosité. L'augmentation de la viscosité du fluide filtré accroît la pression transmembranaire, qui commence à augmenter dès le début de la filtration, d'abord fortement, puis de manière plus modérée.

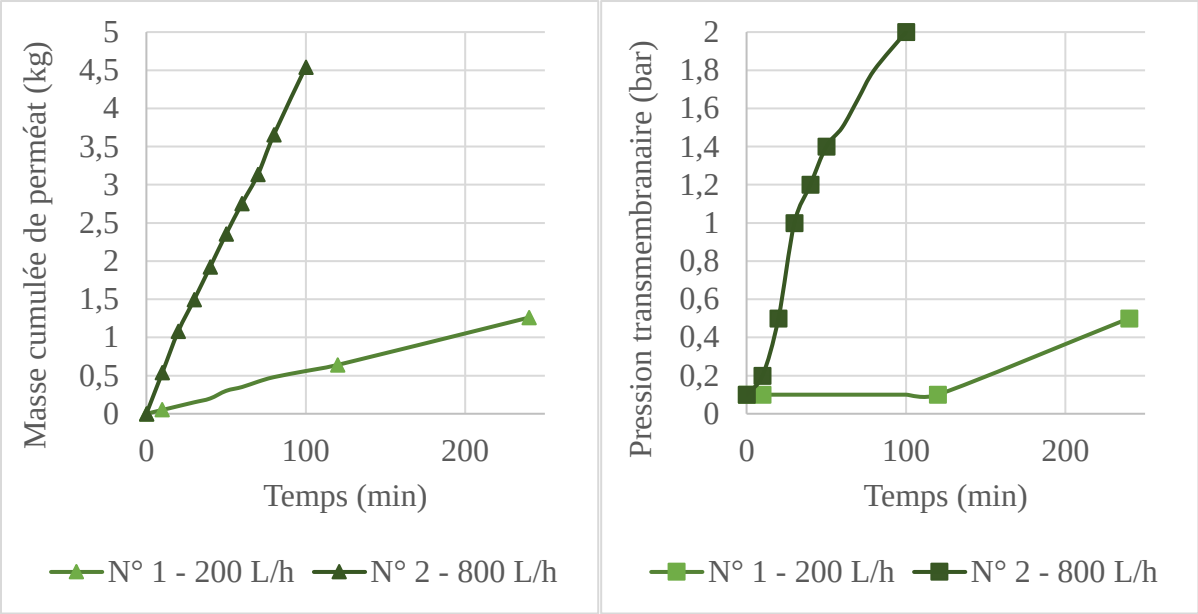


Figure IV-14. Évolution de la masse cumulée de perméat et de la pression transmembranaire lors des microfiltrations n^{os} 1 et 2.

IV.5.2.2 Teneur en matière sèche

La Figure IV-15 présente les teneurs en matière sèche du lait A' utilisé pour les FM n^{os} 1 et 2, ainsi que celles des rétentats et perméats obtenus à la fin de la filtration (après 4 et 1,67 h pour les filtrations n^{os} 1 et 2, respectivement).

Le lait A' a une teneur en matière sèche de 9,23 ± 0,09 % et conduit à des **rétentats** dont la teneur en matière sèche a augmenté de 0,66 % pour la FM n^{o} 1 et de 3,5 % pour la FM n^{o} 2 (cf. Figure IV-15). Concernant le **perméat**, la teneur en matière sèche est de 5,37 % pour la FM n^{o} 1 et de 5,93 % pour la FM n^{o} 2. L'augmentation de la teneur en matière sèche du rétentat et du perméat dans la filtration n^{o} 2 montre que celle-ci a été plus efficace. Une quantité d'eau et de matière sèche plus importante a été évacuée dans le perméat, conduisant à une concentration du rétentat et à une meilleure séparation des composés.

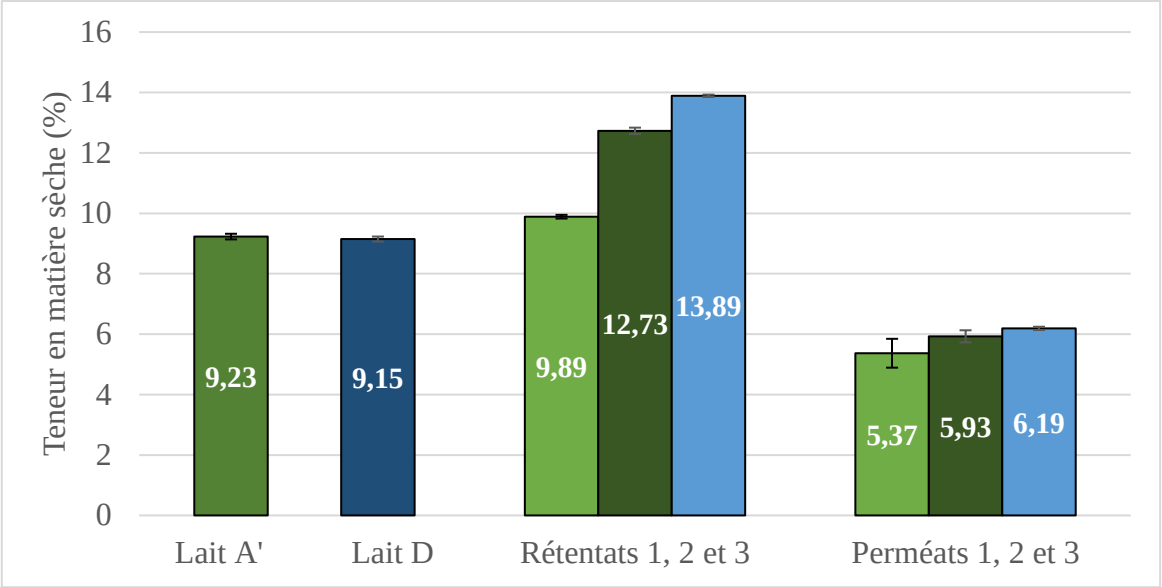


Figure IV-15. Teneurs en matière sèche des laits A' et D utilisés pour la filtration, des rétentats et perméats finaux des microfiltrations n° 1, 2 et 3.

Il est important de noter que la composition du perméat soutiré évolue en fonction de l'avancement du procédé. Durant la FM n° 1, le premier lot de perméat, prélevé de 0 à 120 min, a une teneur en matière sèche de 5,04 ± 0,46 % tandis que le second lot, prélevé de 120 min à 240 min, a une teneur en matière sèche de 5,70 ± 0,17 %. Il semble cohérent que la teneur en matière sèche du perméat augmente au cours de la filtration ; en effet, le flux d'eau dans le perméat est plus important en début de filtration car le fluide à filtrer est moins concentré, ce qui conduit à un perméat plus dilué. La Figure IV-16 montre l'évolution de la teneur en matière sèche dans le perméat et le rétentat de la **FM n° 2**. La teneur en matière sèche du rétentat augmente de manière importante tandis que celle du perméat augmente de manière plus modérée car le flux d'eau diminue légèrement au cours de la filtration.

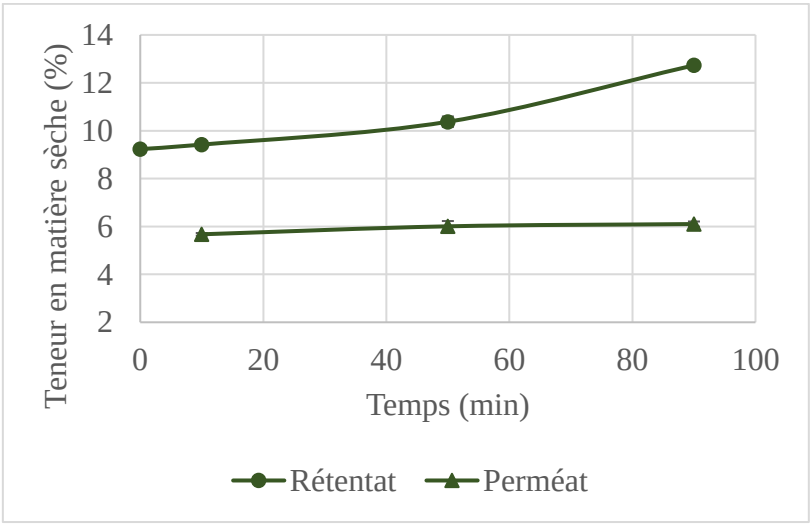


Figure IV-16. Évolution de la teneur en matière sèche dans le perméat et le rétentat de la microfiltration n° 2.

IV.5.2.3 Teneur en minéraux

Lors d'une filtration membranaire, il convient d'obtenir un **rétentat** présentant une teneur en matière sèche maximale témoignant d'un FCV élevé, ainsi qu'une teneur en minéraux minimale, indiquant qu'une fraction importante de minéraux solubles a été soutirée dans le perméat. Dans le **perméat**, il convient d'obtenir une teneur en minéraux maximale et une teneur en matière sèche minimale. La **teneur en minéraux en base sèche** doit donc être **minimale** dans le **rétentat** et **maximale** dans le **perméat**.

La Figure IV-15 présente les teneurs en minéraux du lait A' utilisé pour les FM n^{os} 1 et 2, ainsi que celles des rétentats et perméats obtenus à la fin de la filtration (après 4 et 1,67 h pour les filtrations n^{os} 1 et 2, respectivement). La teneur en minéraux en base sèche du **lait A'** est de 7,59 ± 0,18 %. La Figure IV-17 montre que les teneurs en minéraux en base sèche des **rétentats** n^{os} 1 et 2 sont assez similaires et diminuent légèrement par rapport au lait A', du fait de la diminution de la teneur en minéraux couplée à l'augmentation de la teneur en matière sèche. Concernant la teneur en minéraux en base sèche des **perméats**, on peut voir qu'elle est très élevée pour la filtration n^{o} 1, ce qui s'explique par une teneur en matière sèche légèrement plus faible et une perméation plus importante des minéraux solubles. Une filtration à fort débit permet d'atteindre plus rapidement le facteur de concentration volumique souhaité mais semble nuire au passage des minéraux dans le perméat.

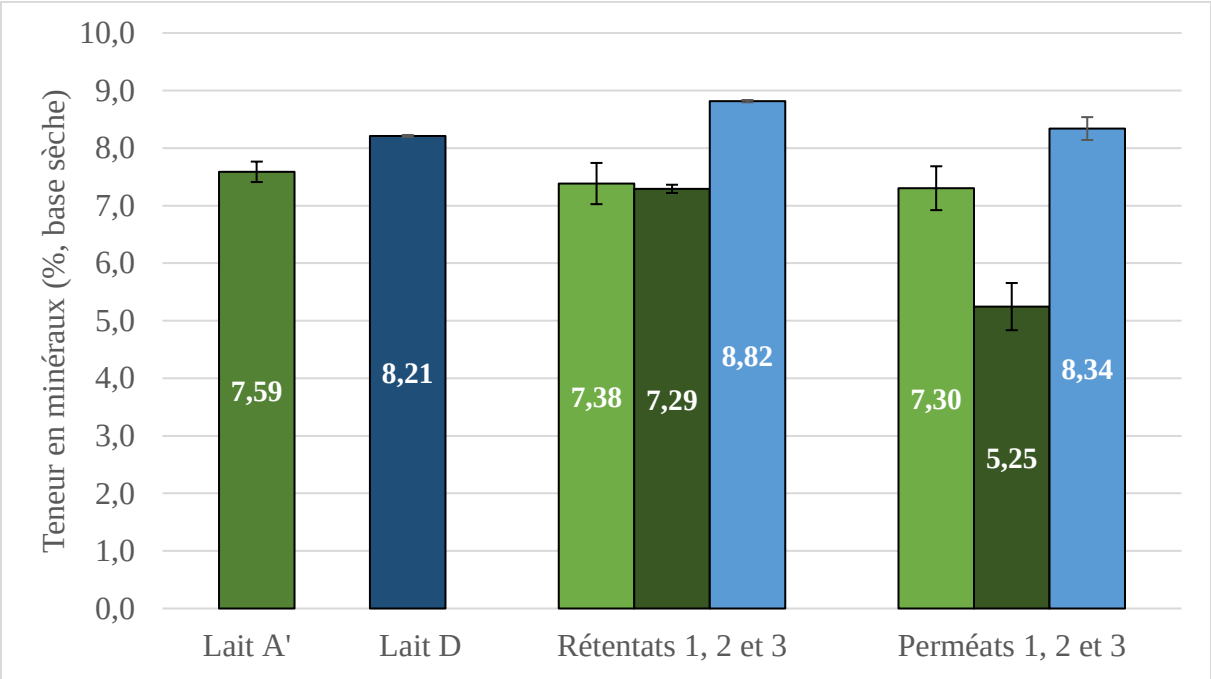


Figure IV-17. Teneur en minéraux en base sèche des laits A' et D utilisés pour la filtration et des rétentats et perméats finaux des microfiltrations n^{o} 1, 2 et 3.

IV.5.2.4 Teneur en protéines

Les teneurs en protéines des fractions obtenues lors des FM n^{os}1 et 2 ont été mesurées afin de quantifier l'efficacité de la séparation protéique. La Figure IV-18 montre que le rétentat n^{o} 1 a une composition protéique assez similaire à celle du lait A' tandis que le rétentat n^{o} 2 est plus concentré en CN. Les perméats contiennent essentiellement des protéines sériques ; en particulier la concentration en PS du perméat n^{o} 2 est plus importante que celle du perméat n^{o} 1. La filtration membranaire à plus fort débit permet donc une meilleure séparation des protéines sériques. Ceci est probablement dû à la plus grande pression transmembranaire qui améliore le passage des protéines sériques, de petite taille, à travers la membrane.

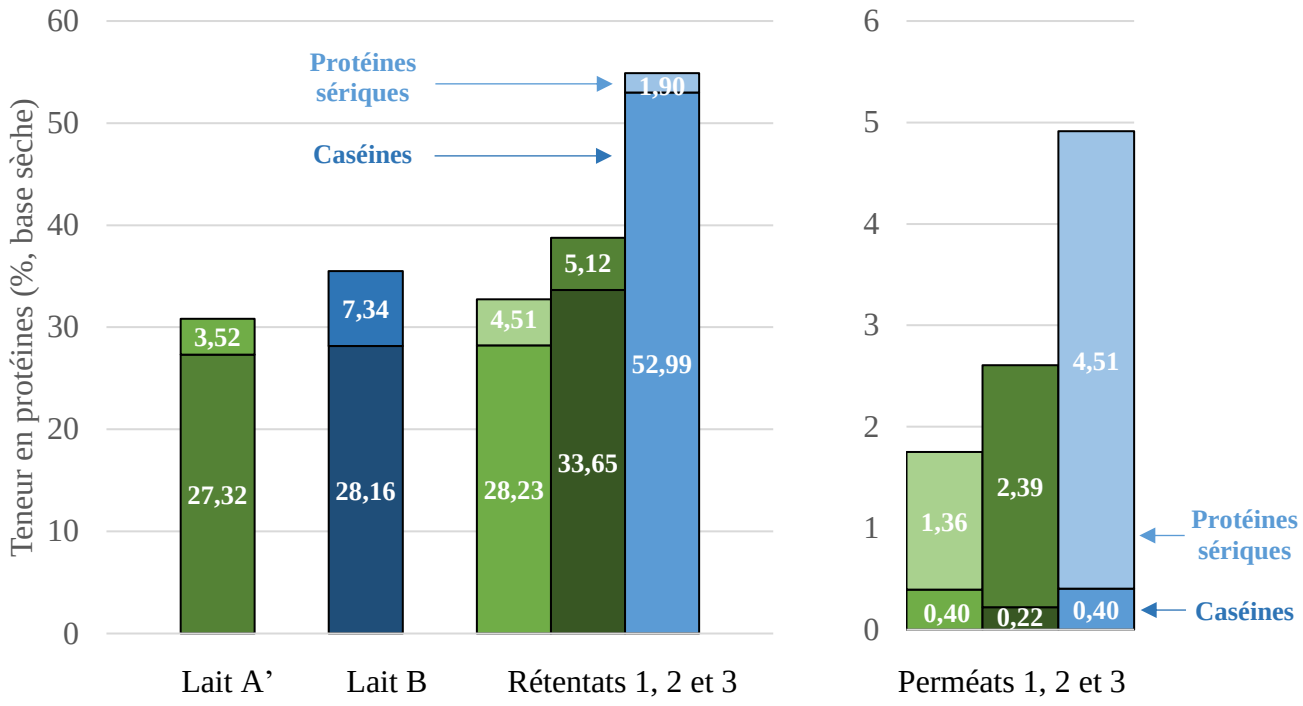


Figure IV-18. Teneurs en protéines, caséines et protéines sériques dans les laits B' et E et dans les rétentats et perméats des microfiltrations n^{os} 1, 2 et 3 (partie supérieure = protéines sériques ; partie inférieure = caséines).

La Figure IV-19 présente l'évolution des teneurs en protéines totales, caséines, protéines sériques et azote non protéique au cours de la FM n^{o} 2. Dans le **rétentat**, la teneur en caséines en base sèche augmente au cours du temps, tandis que celle en protéines sériques reste constante. Dans le perméat, la teneur en PS en base sèche augmente au cours du temps et est bien supérieure à la teneur en CN en base sèche. Plus la filtration progresse, plus la pression transmembranaire augmente et est susceptible d'entraîner les caséines solubles ou sous forme de petits agrégats à travers la membrane ainsi que les PS.

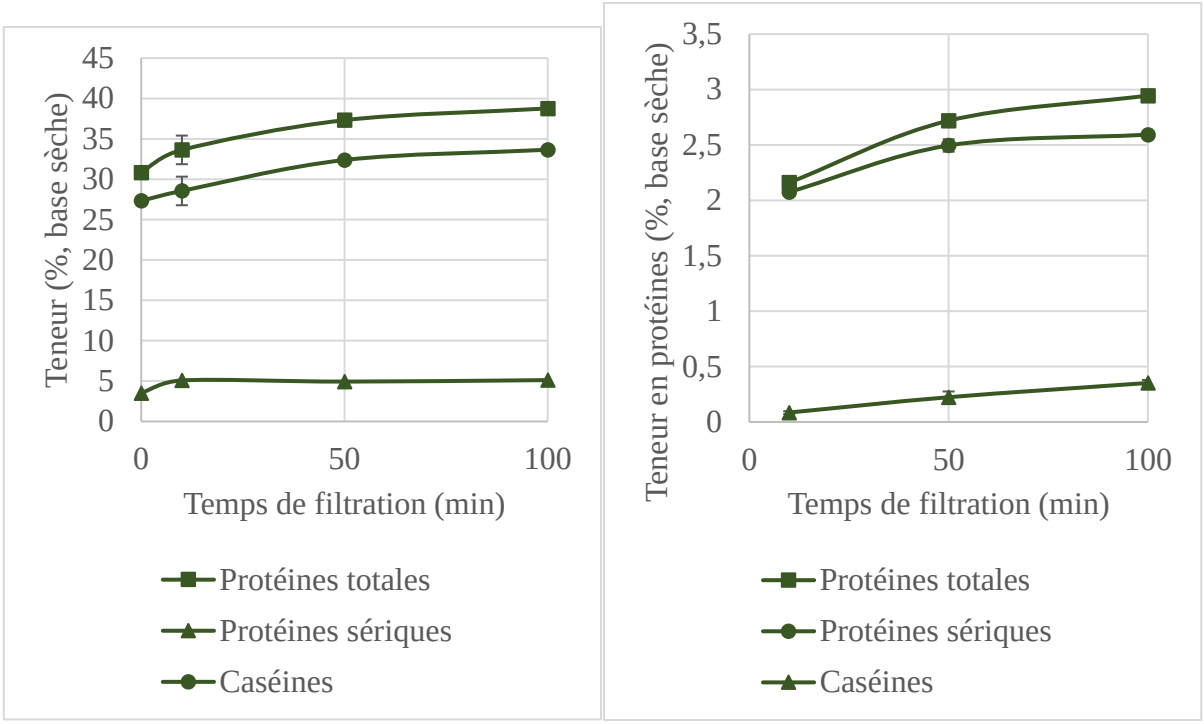


Figure IV-19. Évolution des teneurs en protéines totales, protéines sériques et caséines dans le rétentat (A) et le perméat (B) de la microfiltration n° 2.

L'augmentation du débit de recirculation du rétentat permet d'augmenter le débit initial de perméat, d'accélérer la concentration et l'augmentation de la viscosité du rétentat, ce qui contribue à augmenter la pression transmembranaire et donc le débit de perméat. Le facteur de concentration volumique désiré est atteint plus rapidement à un fort débit de recirculation du rétentat. Ceci est confirmé par l'atteinte d'une teneur en matière sèche plus importante dans le rétentat n° 2 par rapport au rétentat n° 1.

La séparation des minéraux solubles et colloïdaux n'est pas aussi efficace qu'attendue lors de la filtration à fort débit (n° 2), car la teneur en minéraux en base sèche du perméat est plus faible que lors de la filtration à faible débit (n° 1). Cependant, la teneur en protéines sériques dans le perméat n° 2 est très satisfaisante et montre que l'augmentation du débit de recirculation permet une meilleure séparation des protéines.

IV.5.3 Filtration membranaire de lait écrémé : production des fractions protéiques par microfiltration en vue des essais de séchage par atomisation

La filtration membranaire est réalisée à plus grande échelle afin de produire une quantité suffisante de fractions protéiques nécessaires à la réalisation d'essais de séchage par atomisation. Les différentes fractions de lait, perméat et rétentat produites seront mélangés en proportions variées de manière à réaliser des mix bruts à compositions protéiques ajustées (cf. partie IV.6).

IV.5.3.1.1 Ajustement de la méthode de microfiltration

Un débit de **800 L/h** est utilisé afin de limiter la formation d'une couche de dépôt à la surface de la membrane. Une **dilution régulière du rétentat** est aussi mise en œuvre afin de limiter le colmatage et maintenir le débit de perméation : un volume de lait écrémé équivalent au volume de perméat soutiré est ajouté au rétentat à intervalles de temps réguliers (≈ 20 min). Cette dilution a pour effet de ralentir l'augmentation de la viscosité du fluide qui se produit lors du soutirage de l'eau dans le perméat et de maintenir le débit de perméation. En effet, d'après la loi de Darcy, ce flux est inversement proportionnel à la viscosité du fluide. Il est aussi intéressant de limiter l'augmentation de la viscosité du rétentat car elle contribue à l'augmentation de la pression transmembranaire qui entraîne le colmatage des pores de la membrane.

Pour rappel (cf. Figure IV-13), la filtration membranaire n^{o} 3 a été réalisée sur deux laits (D.1 et D.2) collectés à 7 jours d'intervalle et qui ont été écrémés et filtrés dans les 2 jours après leur collecte. Les deux laits ont été filtrés en deux fois, le lendemain (D.1.a, D.2.a) et le surlendemain (D.1.b, D.2.b) de la journée de collecte et d'écrémage. Les laits, rétentats et perméats obtenus ont ensuite été mélangés pour n'obtenir qu'un lot de chaque (lait D, rétentat n^{o} 3, perméat n^{o} 3). Ils ont été congelés dans des sachets en polypropylène scellés par lot d'un kilogramme.

IV.5.3.1.2 Évolutions du débit de perméat

Les évolutions des débits de perméat sont présentées dans la Figure IV-20. Les débits moyens des FM D.1.a, D.1.b, D.2.a et D.2.b sont de 1 716, 2 214, 2 082 et 1 680 g/h, respectivement. Le débit moyen de la FM n^{o} 3 (1 920 g/h) est plus faible que celui de la FM n^{o} 2 (2 724 g/h) ce qui peut être dû à la teneur en protéines plus importante du lait D par rapport au lait A'.

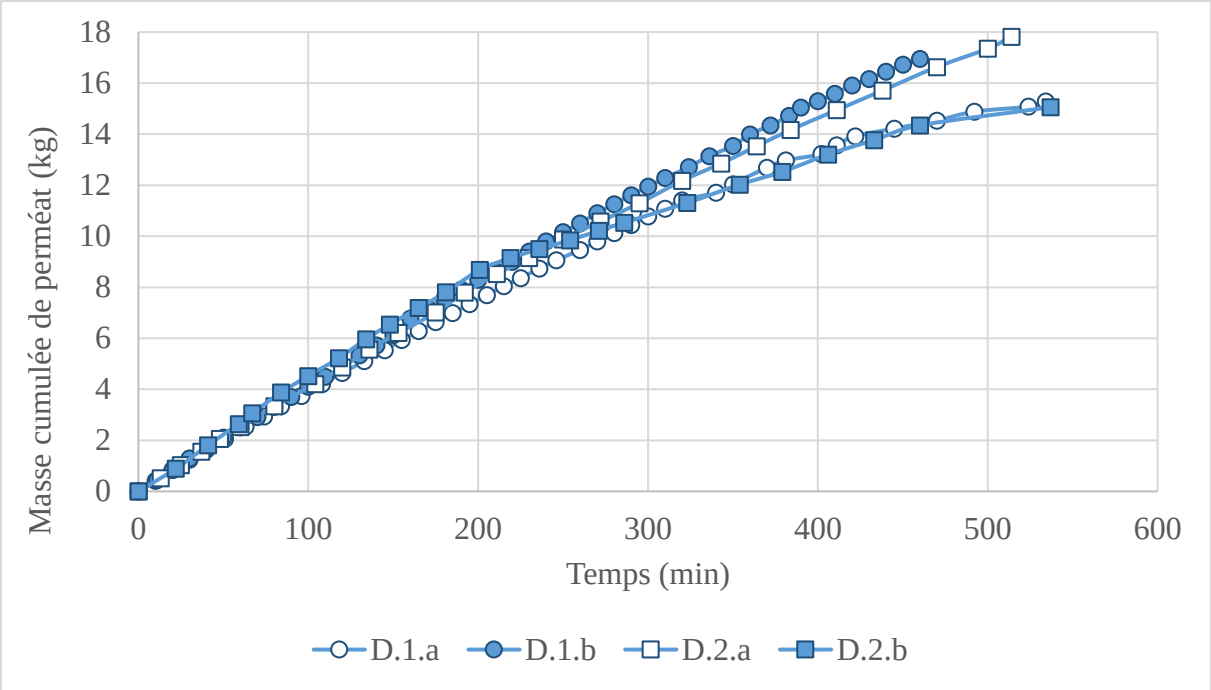


Figure IV-20. Évolution de la masse de perméat soutirée au cours du temps lors des filtrations des laits D.1.a (○), D.1.b (●), D.2.a (□) et D.2.b (■).

IV.5.3.1.3 Composition des fractions

Le tableau IV-13 présente les compositions du lait D, du rétentat n° 3 et du perméat n° 3. Le lait D utilisé lors de la FM n° 3 a une teneur en matière sèche similaire à celui du lait A' utilisé dans la FM n° 2 (9,15 % et 9,23 %, respectivement). Les teneurs en matière sèche du rétentat 3 et du perméat 3 (13,89 % et 6,19 %) sont supérieurs à ceux du rétentat 2 et du perméat 2 (12,73 % et 5,93 %, respectivement) du fait d'un FCV plus important dans la FM n° 3 (cf. tableau IV-12).

Tableau IV-13. Composition du lait, du rétentat et du perméat utilisés pour la production des mix bruts à compositions variées.

	Lait D	Rétentat 3	Perméat 3
Teneur en matière sèche (%)	9,15 ± 0,08	13,89 ± 0,04	6,19 ± 0,05
Teneur en minéraux (% m/m, base sèche)	8,21 ± 0,02	8,81 ± 0,02	8,34 ± 0,20
Teneur en lipides (% m/m, base sèche)	1,94 ± 0,01	3,93 ± 0,01	0,15 ± 0,02
Teneur en lactose (% m/m, base sèche)	54,04 ± 0,24	32,14 ± 0,25	86,28 ± 0,25
Teneur en protéines totales (% m/m, base sèche)	35,50 ± 0,15	54,89 ± 0,05	4,91 ± 0,10
Dont caséines (% m/m, base sèche)	28,16 ± 0,15	46,15 ± 0,05	0,40 ± 0,10
Dont protéines sériques (% m/m, base sèche)	7,34 ± 0,07	8,74 ± 0,24	4,51 ± 0,03
Teneur en azote non protéique (% m/m, base sèche)	0,306 ± 0,003	0,226 ± 0,003	0,469 ± 0,009

La teneur en minéraux en base sèche du lait D est plus élevée (8,21 %) que pour le lait A' (7,59 %). De ce fait, il est normal que le rétentat des FM n° 3 contienne plus de minéraux en base sèche (8,81 %) que celui de la FM n° 2 (6,02 %). Cependant, on note que le perméat n° 3 est bien plus concentré en minéraux en base sèche (8,34 %) que le perméat 2 (4,90 %), malgré une teneur en matière sèche légèrement plus importante dans le perméat n° 3, ce qui indique une meilleure séparation des minéraux lors de la FM n° 3. Ceci peut être dû à la congélation/ décongélation du lait A' qui pourrait favoriser l'insolubilisation des phosphates de calcium et déplacer leur équilibre vers la phase colloïdale. La dilution régulière du rétentat lors de la FM n° 3 a aussi pu limiter l'augmentation de la concentration de la phase colloïdale, maintenir l'équilibre minéral entre les phases soluble et colloïdale et ainsi favoriser le passage des minéraux dans le perméat.

Le débit de perméat moyen lors de la FM n° 3 est de 1 920 g/h et est légèrement plus faible que lors de la FM n° 2. Il est possible que cette différence provienne de l'état des membranes qui étaient presque neuves lors de la FM n° 2, ainsi que du plus faible temps de filtration par rapport à la FM n° 3.

La filtration membranaire n° 3 avec dilution régulière du rétentat a permis de filtrer d'importantes quantités de lait en limitant la diminution du débit de perméation causée par la concentration du rétentat et le colmatage. La teneur en minéraux dans le perméat n° 3 est particulièrement importante et le FCV du rétentat atteint 2,46, ce qui est très satisfaisant.

IV.5.4 Conclusion

La filtration membranaire permet la séparation des composés laitiers en deux phases : le rétentat, concentré en caséines et en minéraux colloïdaux, et le perméat, liquide dilué contenant les protéines sériques, le lactose et les minéraux solubles. C'est un procédé dépendant de nombreux paramètres, notamment de l'état des membranes de filtration, qui est susceptible de varier et est difficile à contrôler malgré des protocoles de nettoyage et d'équilibrage rigoureux. Il est important de maximiser la surface de filtration, contrôler la température du fluide et de trouver le meilleur couple de débit de recirculation et de pression transmembranaire. Dans cette étude, les opérations de filtration se sont révélées satisfaisantes, en termes de volume traité et d'efficacité de la séparation. La filtration n° 3, effectuée sur plus de 120 kg de lait, a permis de produire d'importants volumes de rétentat et de perméat pour la réalisation de mix bruts à compositions protéiques variées dont l'étude fait l'objet de la partie IV.6 suivante.

IV.6 Étude de l'effet de la composition protéique du mix laitier sur les propriétés des poudres

IV.6.1 Introduction

Comme évoqué plus tôt dans la partie de bibliographie II.3.5, la composition du lait a un impact majeur sur les propriétés des poudres laitières et des mix reconstitués résultants. La composition peut varier de manière naturelle en fonction de la saison, de la race bovine ou de l'alimentation. En plus de ces variations naturelles, la composition du lait peut être modifiée intentionnellement pour répondre à des besoins spécifiques de l'industrie laitière et des consommateurs. Ces modifications peuvent être réalisées par des méthodes chimiques, telles que la précipitation différentielle pour séparer et concentrer les protéines, et l'utilisation d'enzymes comme la lactase pour délactoser le lait. D'autres enzymes peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés fonctionnelles et nutritionnelles du lait. Des méthodes physiques sont également employées pour ajuster la composition du lait. La filtration sur membrane, par exemple, permet de concentrer les protéines et d'éliminer certaines impuretés, tandis que l'électrodialyse permet d'ajuster la teneur en minéraux en éliminant des ions spécifiques. Dans cette étude, la microfiltration membranaire est utilisée pour produire des mix bruts dont la composition est ajustée, en particulier la teneur en protéines et le ratio caséines/protéines sériques. Les connaissances sur l'effet de la composition sur les propriétés des poudres laitières et des mix reconstitués permettront d'optimiser les procédés de formulation en fonction des besoins spécifiques des utilisateurs.

IV.6.2 Démarche expérimentale

Afin d'étudier l'impact de la composition du lait sur les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres, six mélanges (appelés par la suite « mix bruts ») de lait, de rétentat de FM, de perméat de FM et d'eau déminéralisée en proportions variées sont réalisés puis séchés par atomisation. Le tableau IV-14 ci-dessous présente les compositions théoriques des mix bruts. Il a été choisi de produire des mix bruts à une teneur en matière sèche constante, correspondant à celui mesuré pour le lait écrémé (9,15 %). Le mix brut n^{o} 1 ne contient que du lait écrémé n'ayant subi aucun traitement de microfiltration et sert de contrôle. En le comparant au mix brut n^{o} 2 (mélange de perméat et de rétentat dans des proportions telles que la composition protéique s'approche le plus de celle du lait) il est possible d'identifier l'impact du traitement de microfiltration sur la matrice laitière et sur les propriétés résultantes du mix reconstitué et de la poudre. Les mix bruts n^{os} 3, 4, 5 et 6 correspondent à des mélanges de lait,

de rétentat et d'eau déminéralisée présentant un ratio caséines/protéines sériques croissant. En effet, le ratio caséines/protéines sériques est déterminant pour de nombreuses fonctionnalités du lait et des poudres (gélification, écoulement, conservation et stabilité thermique). L'augmentation de la teneur en protéines s'accompagne d'une diminution de la teneur en lactose, afin de conserver la teneur en matière sèche du mix brut constante.

Tableau IV-14. Formulations des mix bruts séchés par atomisation et compositions théoriques.

n° mix brut	1	2	3	4	4	6
			Formulation			
Masse lait (kg)	12,00	0,00	9,00	6,00	3,00	0,00
Masse de perméat (kg)	0,00	7,39	0,00	0,00	0,00	0,00
Masse de rétentat (kg)	0,00	4,61	1,98	3,95	5,93	7,90
Masse d'eau (kg)	0,00	0,00	1,02	2,05	3,07	4,10
Masse totale (kg)	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
			Composition théorique			
Teneur en matière sèche (%)	9,15	9,15	9,15	9,15	9,15	9,15
Teneur en protéines totales (% m/m, base humide)	3,25	3,12	3,69	4,13	4,58	5,02
Dont teneur en caséines (% m/m, base humide)	2,58	2,48	2,99	3,40	3,81	4,22
Dont teneur en protéines sériques (% m/m, base humide)	0,67	0,64	0,70	0,74	0,77	0,80
Teneur en lactose (% m/m, base humide)	4,86	5,12	4,41	3,97	3,53	3,08
Teneur en minéraux (% m/m, base humide)	0,77	0,78	0,78	0,79	0,80	0,81
Teneur en lipides (% m/m, base humide)	0,27	0,23	0,26	0,25	0,24	0,24
Ratio caséines/protéines sériques (-)	3,83	3,88	4,24	4,62	4,96	5,28

Les échantillons de lait, rétentat et perméat ont été congelés dans des sachets en polypropylène scellés par lot d'un kilogramme et stockés à –20 °C. La veille du séchage par atomisation, ils ont été décongelés dans un bain d'eau à 40 °C pendant environ 30 min et conservés à 4 °C une nuit. Deux heures avant le séchage, la formulation est réalisée puis le mix brut est mélangé sous agitation à 25 °C, pendant au moins une heure avant le séchage. Les différents échantillons analysés sont présentés dans la Figure IV-21. Dans la suite de cette étude, les valeurs théoriques sont présentées en rouge et sont calculées à partir des formulations effectuées et des compositions connues de chacun des ingrédients. Les résultats correspondant au mix brut avant séchage sont indiqués en vert, ceux correspondant aux mix reconstitués à partir de poudres en bleu foncé et ceux correspondant aux poudres en bleu clair.

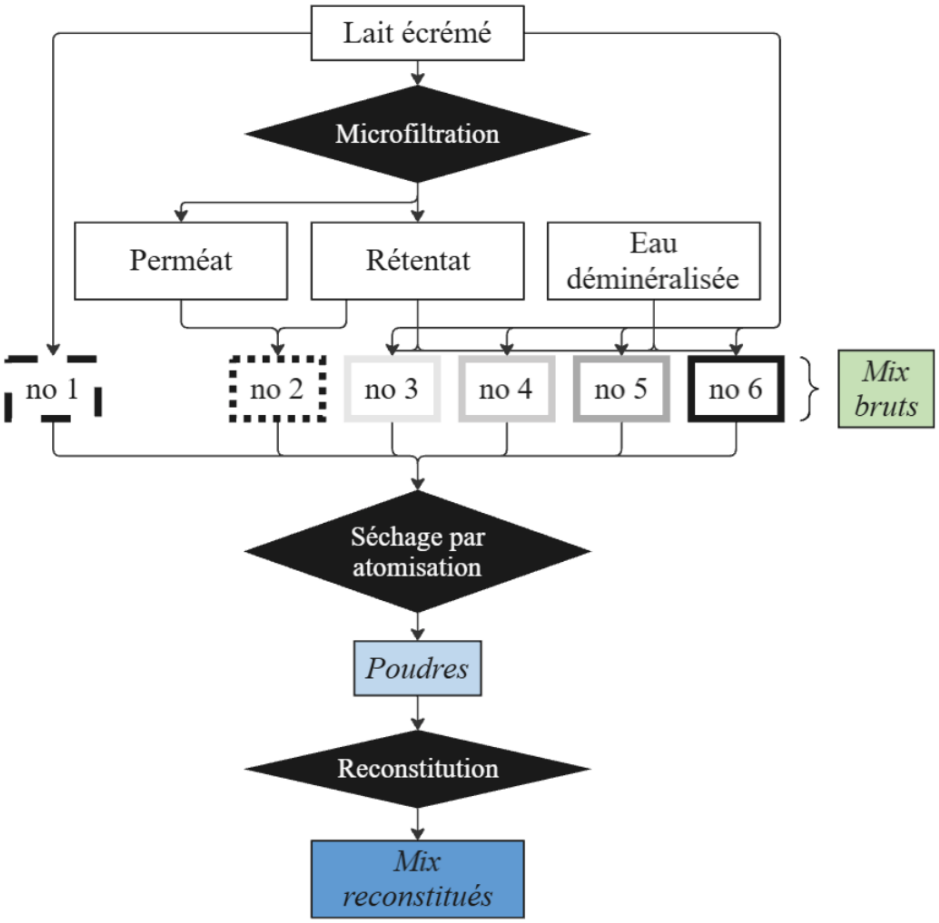


Figure IV-21 : Préparation des mix bruts et étude de l'effet de la composition sur les propriétés des poudres.

IV.6.3 Résultats et discussion

IV.6.3.1 Composition des mix bruts et des mix reconstitués

Les compositions des mix bruts et des mix reconstitués sont présentées dans les tableaux S. 6 et S. 7, disponibles en annexes.

IV.6.3.1.1 Teneur en matière sèche

Les résultats présentés dans la Figure IV-22 montrent que les teneurs en matière sèche des mix bruts se rapprochent généralement de la valeur théorique de 9,15 %. Les mix reconstitués ont été préparés en utilisant une quantité de poudre visant à obtenir une teneur en matière sèche de 9,15 %. Cette valeur a été atteinte pour les échantillons 2, 3, 5 et 6, tandis que l'échantillon n° 1 s'est révélé légèrement déviant. Il est crucial de prendre en compte cette variabilité de la teneur en matière sèche lors de l'analyse des caractéristiques telles que la capacité de rétention d'eau et la gélification.

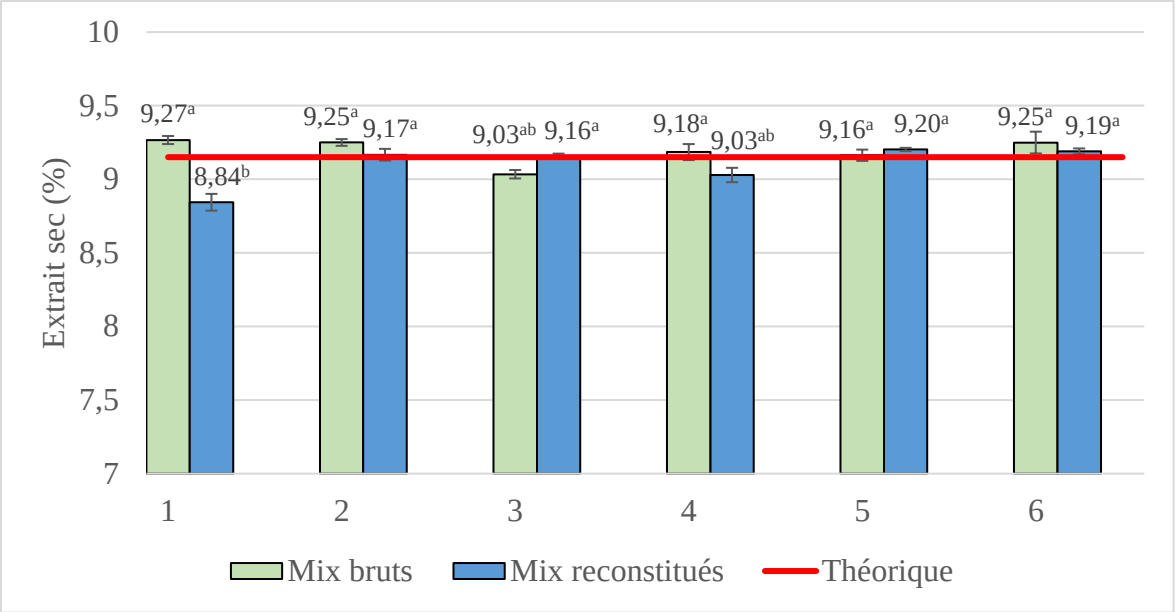


Figure IV-22. Teneurs en matière sèche réelles et théorique des mix bruts et reconstitués.

Les moyennes avec des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$)

IV.6.3.1.2 Teneur en minéraux

La Figure IV-23 illustre les teneurs en minéraux en base sèche des échantillons des mix bruts et des mix reconstitués, ainsi que le détail des proportions de minéraux solubles et micellaires (uniquement pour les mix reconstitués). Les différents échantillons montrent des teneurs en minéraux relativement similaires, mais les résultats sont généralement plus faibles qu'attendu et susceptibles de varier du fait de l'imprécision de cette mesure. Comme attendu, la teneur en minéraux est plus faible dans l'échantillon non microfiltré (n° 1). Les résultats révèlent aussi une augmentation de la proportion de minéraux micellaires dans les échantillons n^{os} 3 à 6 par rapport aux échantillons n^{os} 1 et 2 (lait non microfiltré et mix brut microfiltré mimant la composition du lait), ce qui pourrait s'expliquer par l'augmentation de la quantité de rétentat, qui est appauvri en minéraux solubles, dans la formulation de ces mix bruts.

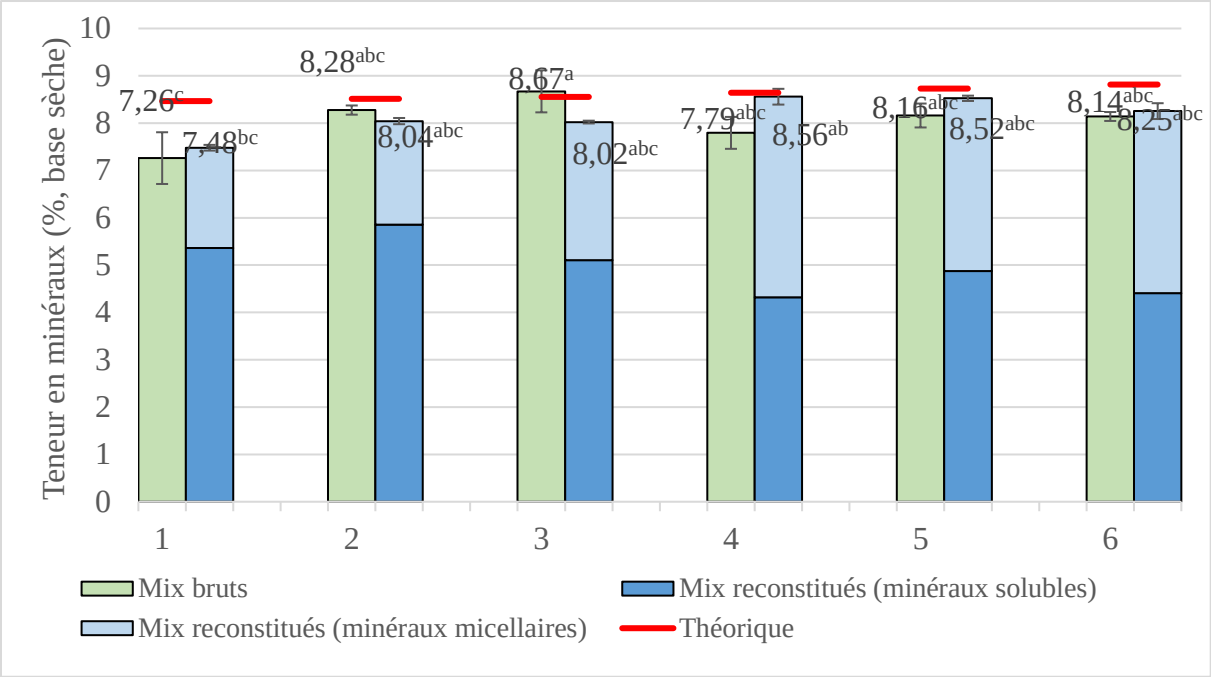


Figure IV-23. Teneur en minéraux totaux, minéraux solubles et minéraux colloïdaux dans les mix bruts et reconstitués.

Les moyennes avec des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Une analyse approfondie des teneurs en différents minéraux est présentée dans la Figure IV-24 et révèle une bonne corrélation entre les valeurs attendues et mesurées (cf. tableau S. 12). La teneur en minéraux augmente de l'échantillon n° 3 au n° 6 et est minimale pour l'échantillon n° 1. Les principaux minéraux présents dans le perméat sont le potassium (K^+) et le sodium (Na^+), tandis que le rétentat contient principalement des phosphates (PO_4^{3-}), du calcium (Ca^{2+}), et des minéraux mineurs comme le magnésium (Mg^{2+}), le manganèse (Mn^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}) (cf. tableau S. 13). L'échantillon n° 2 présente une teneur en minéraux similaire à celle du lait, mais avec une légère augmentation des minéraux provenant du perméat (K^+ et Na^+). Les échantillons n°s 3 à 6 montrent des niveaux croissants des principaux minéraux du rétentat.

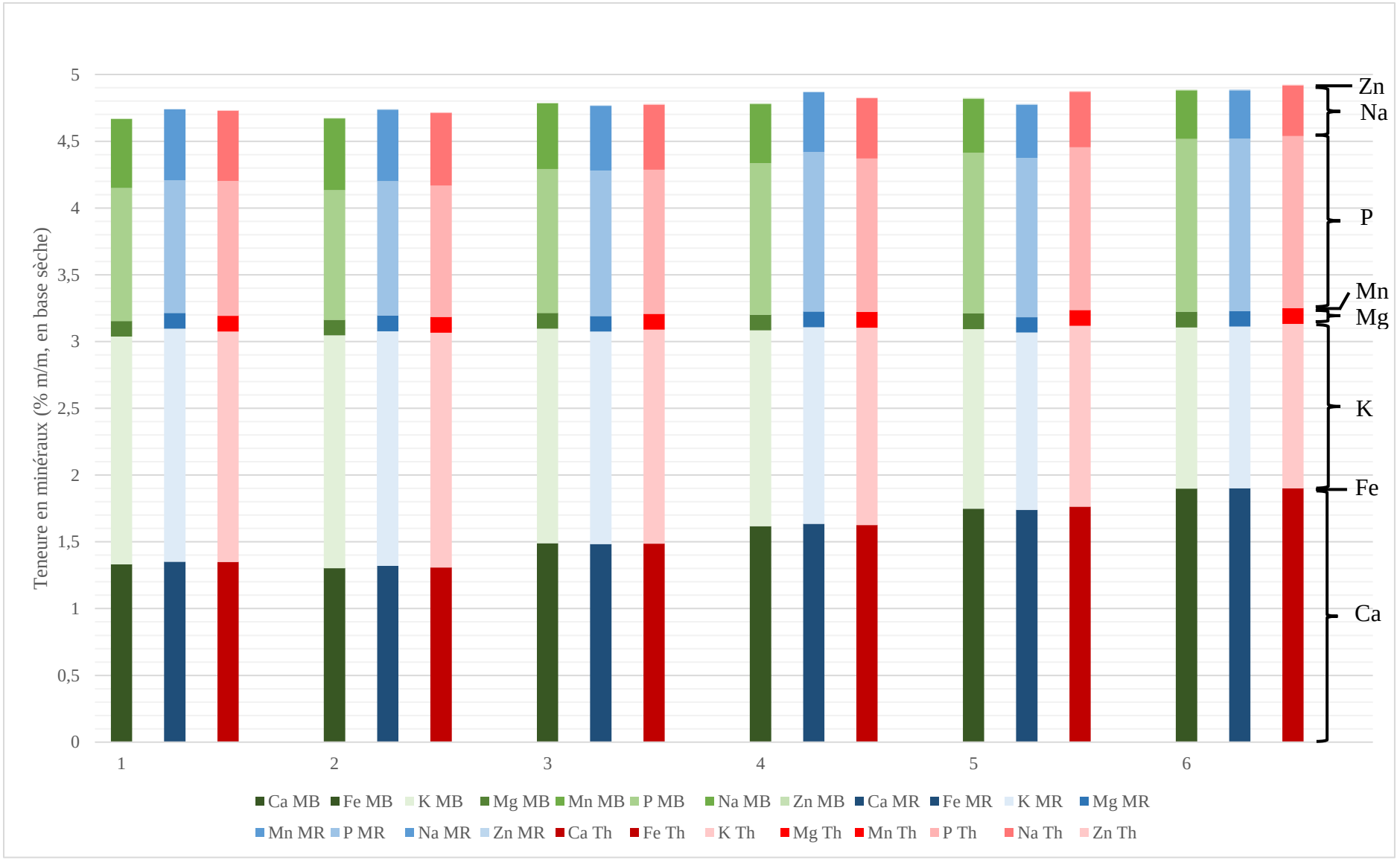


Figure IV-24. Teneurs détaillées en minéraux dans les mix bruts (MB) et reconstitués (MR) et valeurs théoriques (Th).

IV.6.3.1.3 Teneur en protéines

Les teneurs en protéines des mix bruts et reconstitués obtenues par la méthode de Kjeldahl sont présentées dans la Figure IV-25 et sont généralement proches des valeurs théoriques. Les teneurs en protéines sériques ne révèlent pas de différences significatives, tandis que les teneurs en caséines sont significativement plus grandes pour l'échantillon n° 6. Les échantillons n°s 3, 4, 5, et 6 présentent une augmentation progressive des teneurs en protéines et les échantillons n°s 1 et 2 ont des teneurs assez faibles et semblables. Après le processus de séchage, les teneurs en protéines des mix reconstitués sont plus faibles pour les échantillons n°s 1 et 2, mais ne sont pas significativement plus faibles pour les autres échantillons.

Les ratios caséines/protéines sériques sont présentés dans le tableau IV-15 et la tendance est similaires pour les mix bruts, les mix reconstitués et les valeurs théoriques. L'augmentation du ratio CN/PS entre les échantillons de n°s 3 à 6 est dû à l'augmentation de la teneur en CN ; la teneur en PS évoluant peu. Cependant, pour le mix reconstitué n° 1, ce ratio est nettement plus faible que ce qui était attendu, malgré des teneurs en protéines totales conformes. Ce résultat inattendu pourrait provenir d'une précipitation insuffisante des caséines causée par un manque d'homogénéité de l'échantillon ou un problème de calibration lors de l'analyse de cet échantillon. Les analyses par HPLC présentées dans la partie suivante permettront de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

L'analyse des poudres par spectrophotométrie à transformée de Fourier (cf. IV.6.3.3. Propriétés des poudres) permettra aussi de confirmer les différences de composition des mix reconstitués à partir de poudres.

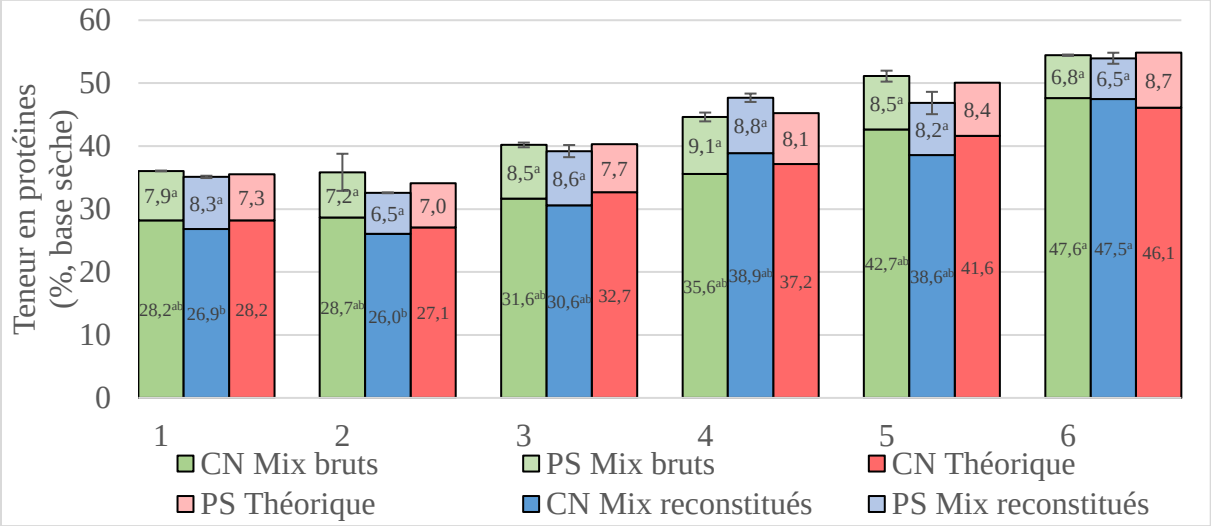


Figure IV-25. Teneurs en caséines (CN) et en protéines sériques (PS) dans les mix bruts (MB), les mix reconstitués (MR) et valeurs théoriques (méthode Kjeldahl).

Les moyennes des teneurs en protéines sériques et en caséines ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$). Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur les teneurs en protéines totales.

Tableau IV-15. Ratio caséines/protéines sériques dans les mix bruts et les mix reconstitués et valeurs théoriques (méthode de Kjeldahl).

N^{os}	Mix bruts	Mix reconstitués	Théorique
1	3,6	3,3	3,9
2	4,0	4,0	3,9
3	3,7	3,5	4,3
4	3,9	4,4	4,6
5	5,0	4,7	4,9
6	7,0	7,3	5,3

IV.6.3.1.3.1 Composition en caséines

Les résultats obtenus par HPLC (cf. Figure IV-26) montrent une tendance similaire à celle obtenue par la méthode de Kjeldahl. La teneur globale en caséines est semblable pour les échantillons n^{os} 1 et 2 et augmente de l'échantillon n^{o} 3 au n° 6. Cette analyse indique une augmentation des caséines α, β et κ de l'échantillon n^{o} 1 à l'échantillon n^{o} 6, à l'exception de la caséine β qui est légèrement plus faible dans l'échantillon n^{o} 2 et pourrait provenir d'une rétention de la caséine β dans la couche de dépôt durant la microfiltration (Schopf et al., 2020). Les teneurs en caséines ne sont pas significativement différentes entre les mix bruts et les mix reconstitués, ce qui suggère que le processus de séchage par atomisation n'a pas d'impact notable sur la teneur en caséines.

Il convient de noter que les teneurs en caséines mesurées par HPLC sont surestimées, ce qui peut s'expliquer par le niveau de pureté des solutions de standards. En effet, la pureté minimale de ces standards est de 70 % ce qui entraîne une surestimation des valeurs obtenues à partir de la courbe de calibration.

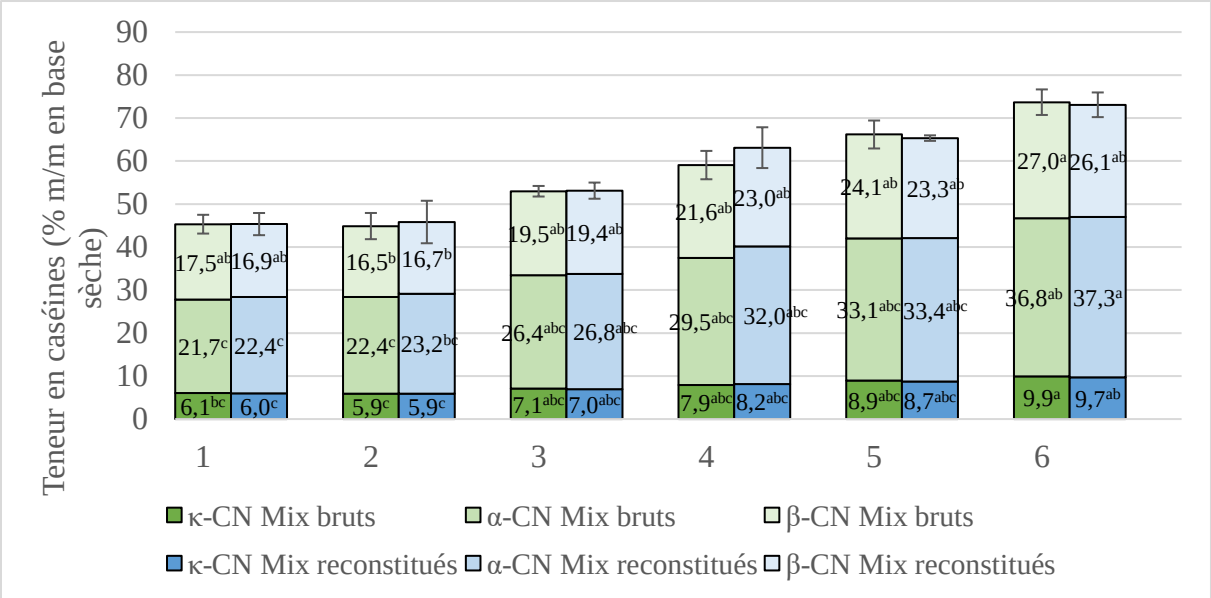


Figure IV-26. Composition en caséines (α, β et κ) dans les mix bruts et les mix reconstitués.

Les moyennes des teneurs en caséines α, β et κ ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey (p < 0,05 ; n = 3 Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur les teneurs en caséines totales.

La Figure IV-27 indique que les proportions en caséines α, β et κ sont conservées dans tous les échantillons et que seule la teneur globale en caséines est modifiée.

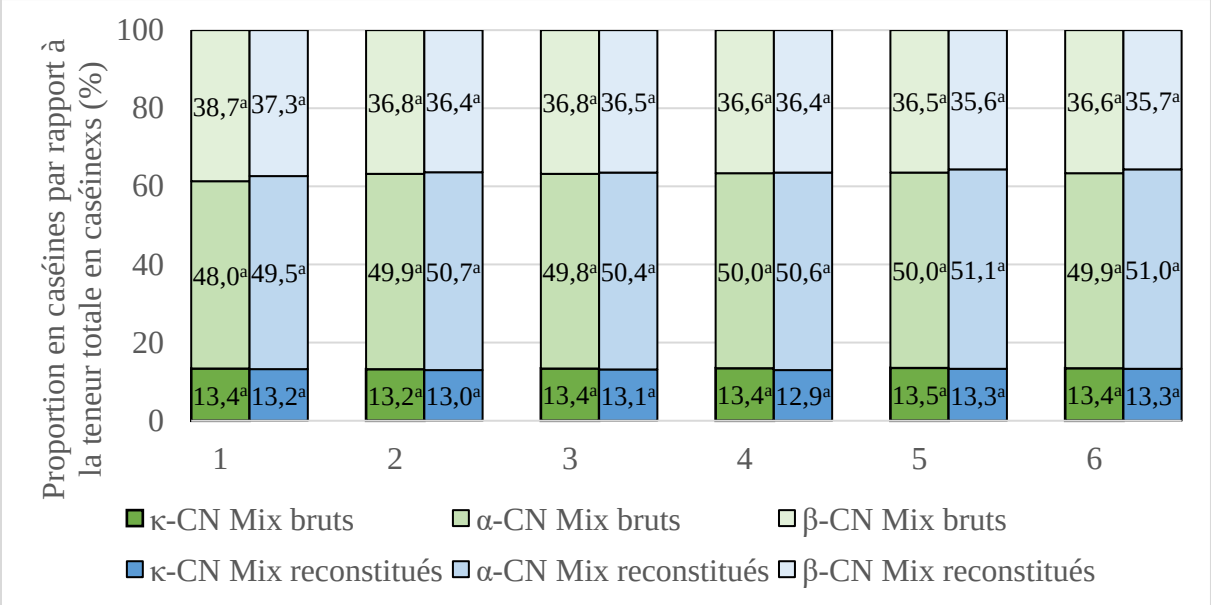


Figure IV-27. Proportions en caséines α, β et κ par rapport à la teneur en caséines totales dans les mix bruts et les mix reconstitués.

Les moyennes des proportions de caséines α, β et κ par rapport à la teneur en caséines totales ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey (p < 0,05 ; n = 3).

IV.6.3.1.3.2 Composition en protéines sériques natives

La Figure IV-28 montre que la teneur en protéines sériques natives (α-lactalbumine et β-lactoglobuline) dans les mix bruts augmente progressivement de l'échantillon n° 1 au n° 6, mais beaucoup moins que la teneur en caséines. Cela explique l'augmentation progressive du ratio caséines/protéines sériques. Une diminution de la teneur en protéines sériques natives est généralement observée après le séchage par atomisation (mix reconstitués), témoignant d'une modification (dégradation ou complexation) de ces protéines. Cette diminution semble plus importante lorsque la teneur en PS dans le mix brut est plus élevée (échantillons n^{os} 3 à 6). Cela peut s'expliquer par le fait que des concentrations plus élevées en caséines permettent d'intensifier les interactions entre caséines et protéines sériques, favorisant leur complexation et la diminution des teneurs en PS natives. L'échantillon n° 2, dont la teneur en PS initiale dans le mix brut est similaire à celle du lait, présente une perte de PS assez importante. Ceci peut être dû à la plus forte teneur en lactose, susceptible de réagir avec les protéines par la réaction de Maillard.

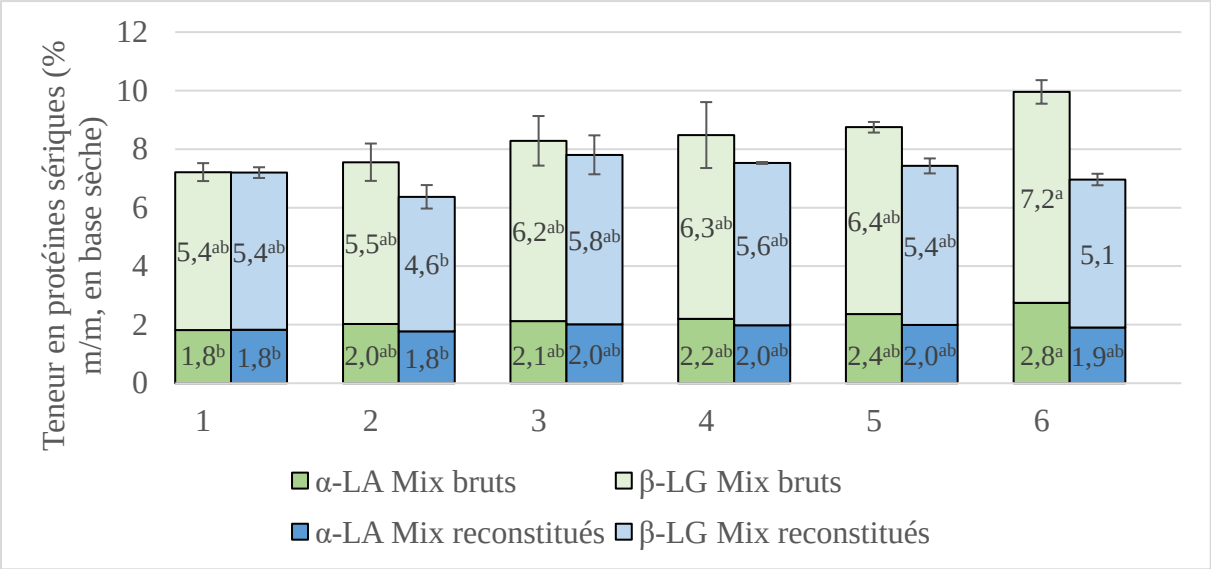


Figure IV-28. Teneurs détaillées en protéines sériques (α-lactalbumine et β-lactoglobuline) dans les mix et les mix reconstitués.

Les moyennes des teneurs en protéines sériques (α-lactalbumine et β-lactoglobuline séparément) ayant des exposants différents, sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$). Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur les teneurs en protéines sériques totales.

IV.6.3.1.4 Teneur en lipides

Les résultats montrent que la teneur en lipides est nettement inférieure aux valeurs prédites. Cette divergence peut être liée au fait que les teneurs en lipides théoriques ont été calculées à partir d'analyses faites sur le lait frais, tandis que les valeurs présentées dans la Figure IV-29 sont issues de mesures effectuées sur les mix reconstitués. La congélation préalable du lait peut

avoir entraîné la cristallisation des matières grasses, empêchant leur réintégration correcte lors de la formulation des mix bruts. De plus, lors du séchage par atomisation, les lipides peuvent s'être dissociés de la phase aqueuse, notamment en raison de la coalescence des globules gras provoquée par l'agitation modérée du lait avant son séchage. Par ailleurs, le séchage à haute température peut entraîner des pertes de lipides par oxydation et collage préférentiel sur les parois. Les teneurs en lipides observées varient entre 1,0 et 1,7 % (m/m) en base sèche, ce qui est relativement bas et conforme à la classification de lait écrémé. Ces légères différences de teneur en matière grasse ne sont pas significatives mais pourront être prises en compte lors de l'analyse des caractéristiques fonctionnelles des mix reconstitués et des poudres de lait.

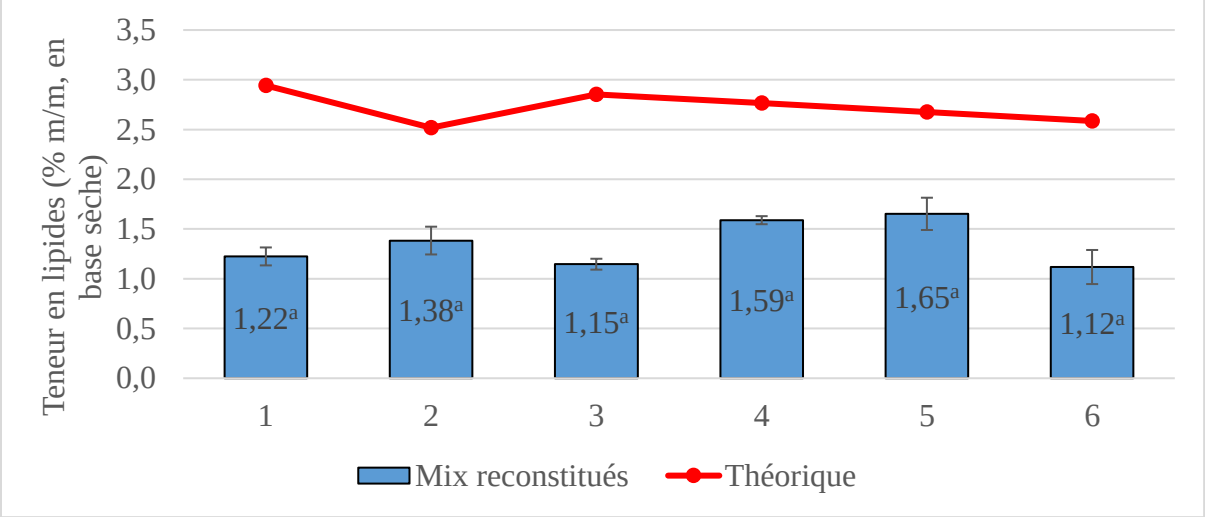


Figure IV-29. Teneur en lipides dans les mix reconstitués et valeurs théoriques.

Les moyennes des teneurs en lipides ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Les teneurs en matière sèche des mix bruts sont très proches de la valeur théorique de 9,15 %. C'est aussi le cas pour les mix reconstitués, hormis pour les échantillons n^{os} 1 et 4 pour lesquels les teneurs en matière sèche étaient légèrement plus faibles. La teneur en minéraux augmente de l'échantillon n^{o} 1 au n^{o} 6.

Les principaux minéraux du perméat sont le potassium et le sodium, tandis que le rétentat contient surtout des phosphates, du calcium, et des minéraux mineurs comme le magnésium. Les échantillons n^{os} 3 à 6 présentent une augmentation des teneurs en minéraux du rétentat du fait de la plus proportion croissante en rétentat dans leur formulation. L'échantillon n^{o} 2 présente une augmentation des teneurs en minéraux du perméat.

Les teneurs en caséines des mix bruts n^{os} 3 à 6 augmentent avec une conservation des proportions relatives en caséines α, β et κ. Le mix brut n^{o} 2, témoin microfiltré mimant la composition du lait (mix brut n^{o} 1), présente une légère diminution de la teneur en caséine

β, probablement en raison d'une rétention de cette protéine dans la couche de dépôt pendant la microfiltration. Les teneurs en protéines sériques natives croissent de l'échantillons n° 2 à 6 dans les mix bruts, et elles diminuent dans les échantillons de mix reconstitués, d'autant plus que la teneur en protéines sériques natives initiale est importante (mix reconstitués n^{os} 3 à 6). Le mix reconstitué n° 2 témoigne aussi d'une diminution de la teneur en protéines sériques natives, probablement du fait d'une teneur accrue en lactose. La teneur en lipides ne présente pas de différence significative.

IV.6.3.2 Propriétés des mix bruts et des mix reconstitués

Les propriétés des mix bruts et des mix reconstitués sont présentées dans les tableaux S. 8 et S. 9 disponibles en annexes.

IV.6.3.2.1 Viscosité des mix

Les résultats présentés sur la Figure IV-30 indiquent une corrélation positive entre la teneur en protéines et la viscosité des mix, confirmant l'effet viscosant des protéines. Notamment, cette augmentation de viscosité s'est produite alors que la teneur en matière sèche a été maintenue constante entre les échantillons, suggérant que l'impact des protéines sur la viscosité ne dépend pas uniquement de la concentration totale en matières solides, mais aussi du type de composant en suspension. L'augmentation du nombre de micelles de caséines induit une augmentation de la viscosité car la suspension contient un plus grand nombre de particules.

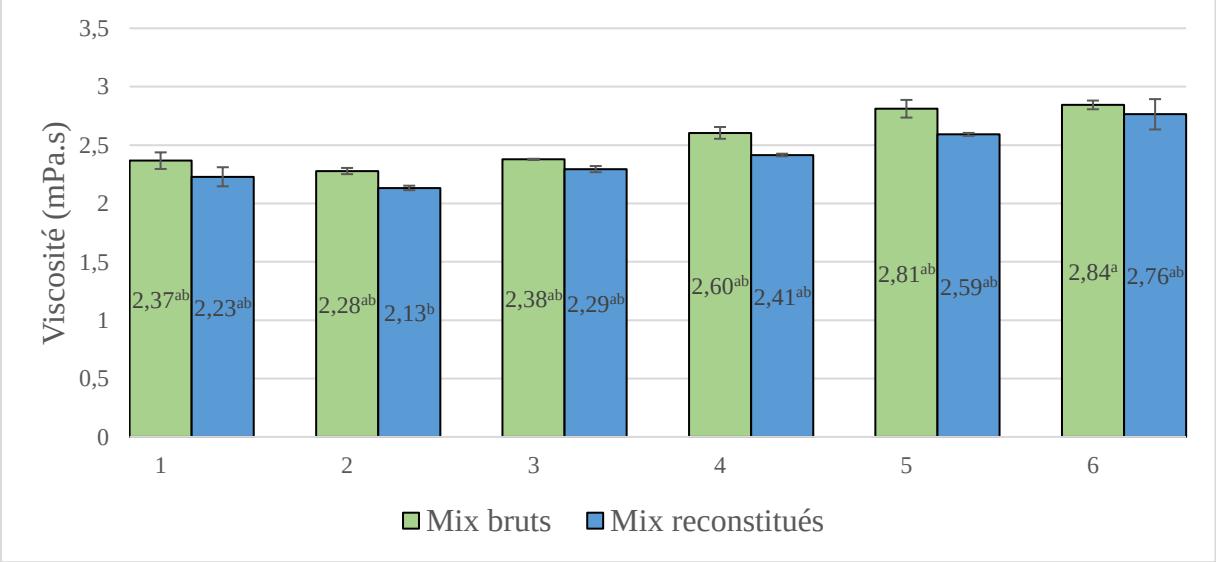


Figure IV-30. Viscosité des mix bruts et reconstitués.

Les moyennes des viscosités des mix ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

La Figure IV-30 montre aussi que la viscosité varie peu entre les mix bruts et les mix reconstitués, malgré une légère tendance à la baisse dans les mix reconstitués. Ceci pourrait être dû à une légère diminution de la teneur en matière sèche des poudres lors de cette analyse, du fait de la reprise en eau des poudres après une longue conservation, même dans des sacs scellés ; ceci entrainant une diminution de la teneur en matière sèche des mix reconstitués et donc de leur viscosité. La diminution de la viscosité pourrait aussi être liée à l'augmentation du pH constatée pour les mix reconstitués (voir partie suivante) ainsi qu'à une modification de l'équilibre minéral, diminuant ainsi les interactions entre caséines.

IV.6.3.2.2 pH

Premièrement, il est observé que parmi les échantillons de mix bruts ou de mix reconstitués, le pH de l'échantillon n^{o} 1 (lait) est toujours le plus élevé (cf. Figure IV-31). Le pH tend à diminuer à mesure que la teneur en minéraux des mix bruts augmente, mais les différences ne sont pas significatives. La diminution du pH dans les échantillons n^{os} 1 à 5 est peut-être associée à une réduction des minéraux alcalinisants (comme le potassium et le sodium) et à une augmentation des minéraux acidifiants (comme les phosphates), ce qui peut entraîner une acidification de l'environnement. Selon Graet et Brulé (1993), le pH diminue avec l'augmentation de la concentration de minéraux solubles tels que le calcium, le phosphore et le magnésium. Ceci est particulièrement vrai pour le mix bruts n^{o} 2 qui a un pH significativement plus faible que le mix bruts n^{o} 1. Il est possible que les échantillons n^{os} 4 et 6 ne montrent pas une baisse aussi nette du pH en raison de la distribution des minéraux entre les phases soluble et colloïdale. En effet, ces deux échantillons contiennent une proportion de minéraux solubles inférieure à celle des autres échantillons, ce qui pourrait limiter l'acidification du milieu causée par les minéraux (cf. Figure IV-23). Une augmentation du pH dans les mix reconstitués pourrait être attribuée à la réduction des minéraux solubles, en particulier l'insolubilisation des minéraux acidifiants comme les phosphates, suite au séchage par atomisation.

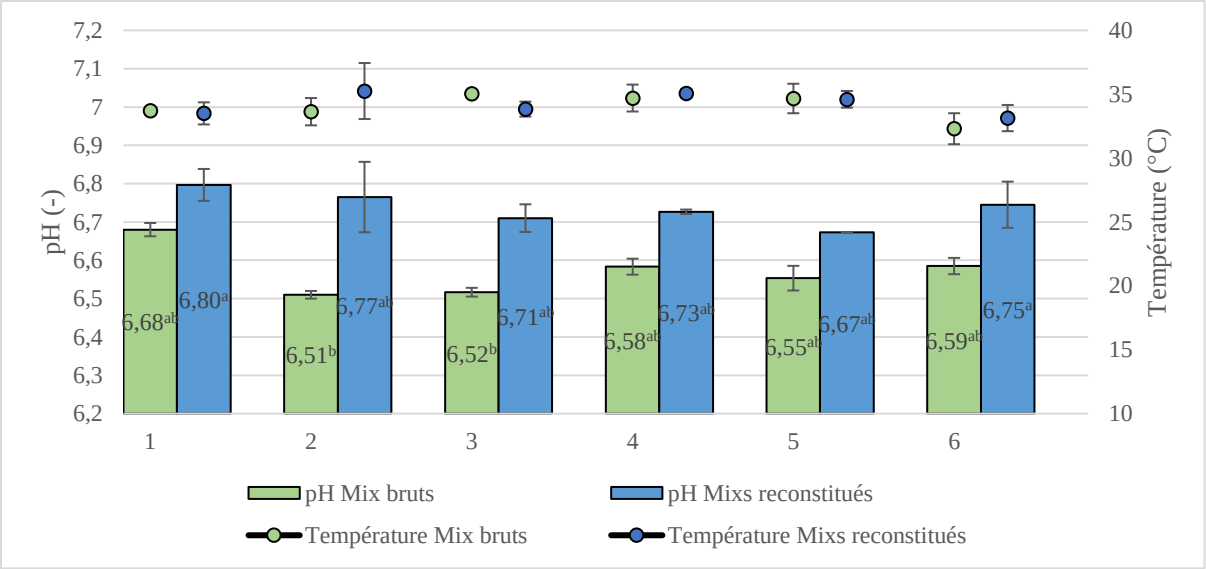


Figure IV-31. pH des mix bruts et des mix reconstitués et températures de mesure du pH.

Les moyennes des pH ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.2.3 Potentiel zêta

Le potentiel zêta des micelles de caséines en suspension est défini comme la différence de potentiel entre la surface et la phase continue et fournit une mesure de la charge nette de la surface. Il dépend de la particule (taille, forme, structure et composition chimique) et du milieu qui l'entoure (nature et concentration des ions, pH) (cf. Figure IV-33). Cette mesure indique le degré de répulsion ou d'attraction électrostatique entre les particules et renseigne directement sur la stabilité du système.

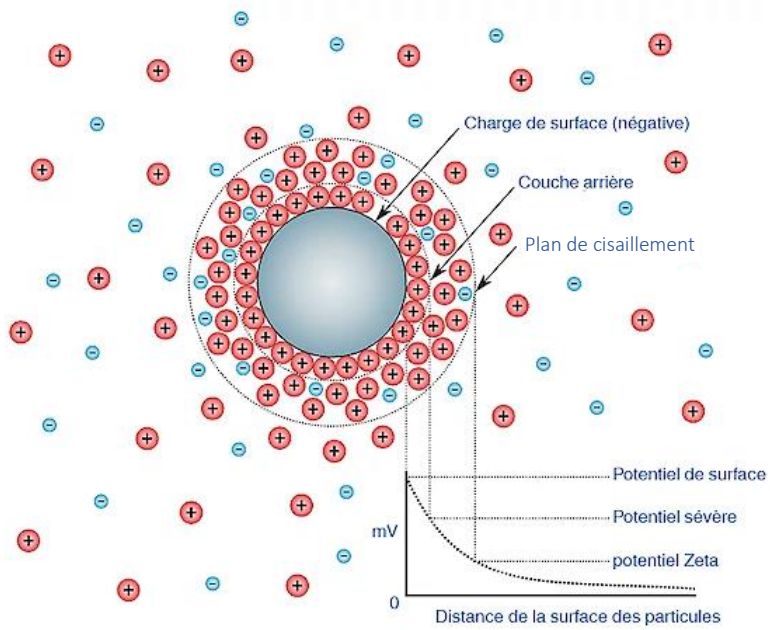


Figure IV-32. Charges électriques de la micelle de caséine et potentiel zêta (llc, 2018).

La Figure IV-33 révèle une nette augmentation du potentiel zêta entre les échantillons n^{os} 1 à 6. Cette augmentation peut être attribuée au pH légèrement décroissant, qui tend à accroître la charge positive des groupements, et par conséquent, la charge nette des protéines, selon Bouzid et al. (2008). L'augmentation de la teneur en caséines et en protéines sériques peut conduire à la liaison de ces protéines à la surface des micelles de caséines, modifiant ainsi la charge électrique globale de ces structures. Cette augmentation de la teneur en caséines, et donc de la densité des micelles de caséines, peut aussi favoriser une plus grande proximité entre les micelles et réduire la charge de surface, comme illustré dans la Figure IV-34.

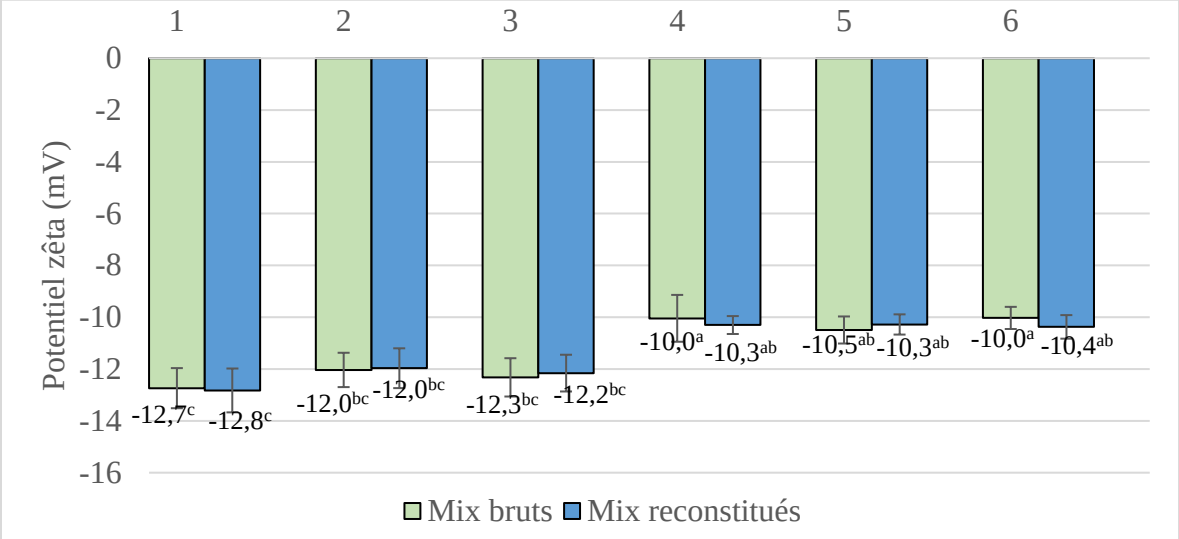


Figure IV-33. Potentiel zêta des mix bruts et des mix reconstitués.

Les moyennes des potentiel zêta ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

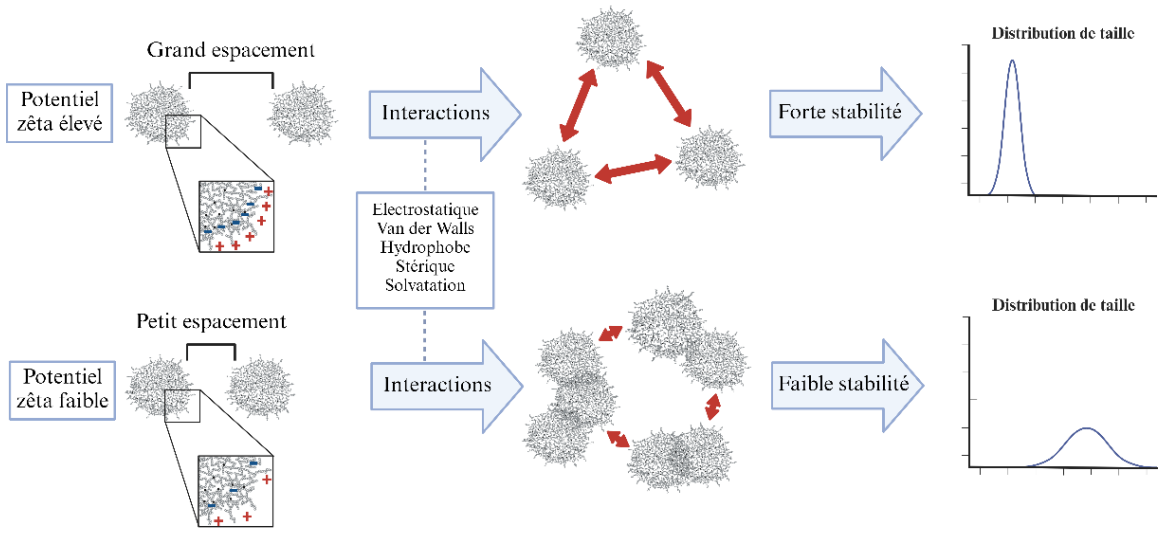


Figure IV-34. Diagramme des interactions entre particules impactant la stabilité et la distribution de taille des particules d'un système (adapté de Cano-Sarmiento et al., 2018).

De plus, des changements dans la composition ionique de la solution peuvent également faire varier le potentiel zêta. Les échantillons n^{os} 4 à 6 se distinguent par leur richesse en minéraux, susceptibles d'écranter la surface des micelles par la formation d'une double couche électronique, altérant ainsi les interactions électrostatiques. En particulier, l'augmentation de la teneur en calcium pourrait expliquer une diminution du potentiel (Cano-Sarmiento et al., 2018). Aucune différence significative de potentiel zêta n'est observée entre les mix bruts et les mix reconstitués. Cependant, plusieurs études suggèrent que la complexation des CN κ avec les PS à la surface des micelles de caséines pendant les traitements thermiques pourrait diminuer la charge électrique de la surface micellaire (Mahomud et al., 2021) (cf. Figure IV-32).

IV.6.3.2.4 Taille des micelles de caséines

La Figure IV-35 montre que l'augmentation de la taille des micelles de caséines est liée à l'augmentation de la teneur en protéines (échantillons n^{os} 1 à 6). La plus forte teneur en protéines et donc en caséines engendre un plus grand nombre de caséines disponibles pour former de nouvelles micelles ou pour rejoindre des micelles existantes. La forte densité de micelles de caséines réduit les distances entre les micelles, diminuant les forces de répulsions électrostatiques (potentiel zêta plus grand) et rend les micelles plus susceptibles d'interagir et de s'agglomérer (cf. Figure IV-34). Cette faible répulsion favorise la formation de micelles plus grandes. De plus, l'augmentation de la teneur en minéraux peut également jouer un rôle dans l'accroissement des interactions et de l'agglomération des protéines, car elle favorise la formation de ponts phosphocalciques, ce qui contribue à augmenter la taille des micelles et à une plus grande instabilité globale du système.

L'augmentation de la teneur en CN s'accompagne également d'une augmentation de la teneur en PS, qui peuvent s'associer à la surface des micelles, renforçant ainsi la probabilité de formation de micelles plus grandes. Cela semble particulièrement probable dans le cas des mix reconstitués, où une partie des protéines sériques pourrait se lier aux CN κ à la surface des micelles, contribuant à leur croissance. Cette hypothèse est en accord avec la tendance visible dans la Figure IV-35 où les micelles sont généralement plus grandes dans les mix reconstitués.

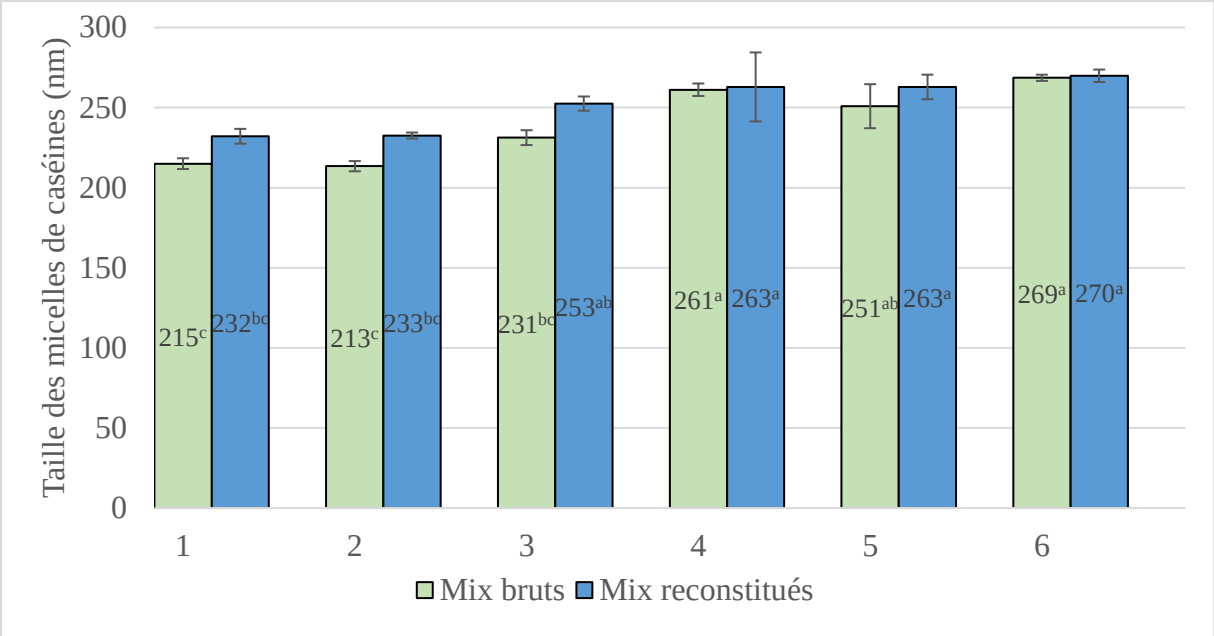


Figure IV-35. Tailles des micelles de caséines des mix bruts et des mix reconstitués.

Les moyennes des tailles des micelles de caséines ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Les interactions entre les teneurs en protéines et en minéraux, leur répartition entre les phases soluble et colloïdale, et leurs effets sur le pH, le potentiel zêta, et la taille des micelles de caséines sont complexes. L'augmentation de la teneur en protéines peut être liée à une augmentation du nombre de micelles en suspension induisant une proximité entre les micelles et une augmentation de leur diamètre moyen. L'augmentation de la taille des micelles peut aussi être due à des réarrangements micellaires favorisés par un environnement minéral plus riche. Les échantillons qui présentent des niveaux plus élevés de protéines et de minéraux ont tendance à avoir un pH plus bas et un potentiel zêta plus faible en valeur absolue, ce qui témoigne d'une plus grande instabilité.

Une teneur plus élevée en protéines et en minéraux dans les mélanges augmente la viscosité et la taille des micelles de caséine. Le mélange microfiltré (n° 2) présente une légère diminution de la caséine β et des changements dans la distribution des minéraux, ce qui entraîne une diminution de la viscosité, du pH et du potentiel zêta.

La comparaison entre les mix bruts et les mix reconstitués révèle que le séchage par atomisation affecte la taille des micelles de caséine et le pH, tandis que la teneur en caséine et le potentiel zêta restent inchangés.

IV.6.3.2.5 Gélification

IV.6.3.2.5.1 Rhéologie oscillatoire

Les analyses de gélification des mix bruts et des mix reconstitués sont présentées dans la Figure IV-36. Les paramètres n, k, le temps de gélification final $t_{95\,\%}$ et le point de gélification $t_{G' > 1\ Pa}$ concernent la cinétique de gélification, tandis que log G'_{∞} témoigne de la fermeté finale du gel formé.

- Comme le montre la Figure IV-36.A, la **fermeté** augmente avec la teneur en protéines (échantillons n^{os} 1, 3, 4, 5 et 6), atteignant un plateau pour les échantillons n^{os} 5 et 6. La présence accrue des protéines favorise un réseau plus robuste et la hausse des teneurs en minéraux comme le calcium et les phosphates renforce la formation de ponts phosphocalciques, ce qui améliore la cohésion entre les micelles de caséine, réduisant ainsi leur mobilité relative et augmentant la fermeté du gel. De plus, l'augmentation de la taille des micelles de caséines de l'échantillon n^{o} 1 à 6 a un effet bénéfique sur la structure du réseau.

  La comparaison de la fermeté des échantillons n^{o} 1 (lait) et 2 montre que malgré des compositions similaires, l'échantillon n^{o} 2 présente une fermeté presque deux fois supérieure à celle de l'échantillon n^{o} 1. Le traitement de microfiltration couplé à un traitement à 50 °C a pu entrainer une augmentation de la teneur en minéraux, une modification structurelle des protéines et même une complexation entre les CN et les PS, pouvant être responsables de l'amélioration de la fermeté de l'échantillon microfiltré.

  Aucune différence significative de fermeté n'est observée entre les mix bruts et les mix reconstitués. La perte en PS natives observée après le séchage par atomisation (cf. tableau S. 7), en particulier pour les échantillons les plus concentrés en protéines, ne semble pas avoir d'effet sur les propriétés de gélification.
- Les paramètres **k** et $\mathbf{t_{G' > 1\ Pa}}$ renseignent sur le temps de début de gélification et suivent tous les deux la même tendance. De manière générale, le **temps de gélification** diminue lorsque la teneur en protéines (et minéraux) augmente : la forte concentration en micelles de caséines et leur proximité accrue favorise leur interaction et peut conduire à un début de gélification plus rapide. Un potentiel zêta élevé dans les échantillons n^{os} 4 à 6, signe d'instabilité, aboutit à une agrégation plus rapide. L'échantillon n^{o} 1 gélifie plus tard que son homologue microfiltré (n^{o} 2), ce qui est en accord avec son plus faible potentiel zêta, témoin de la plus grande stabilité de ses micelles de caséines.

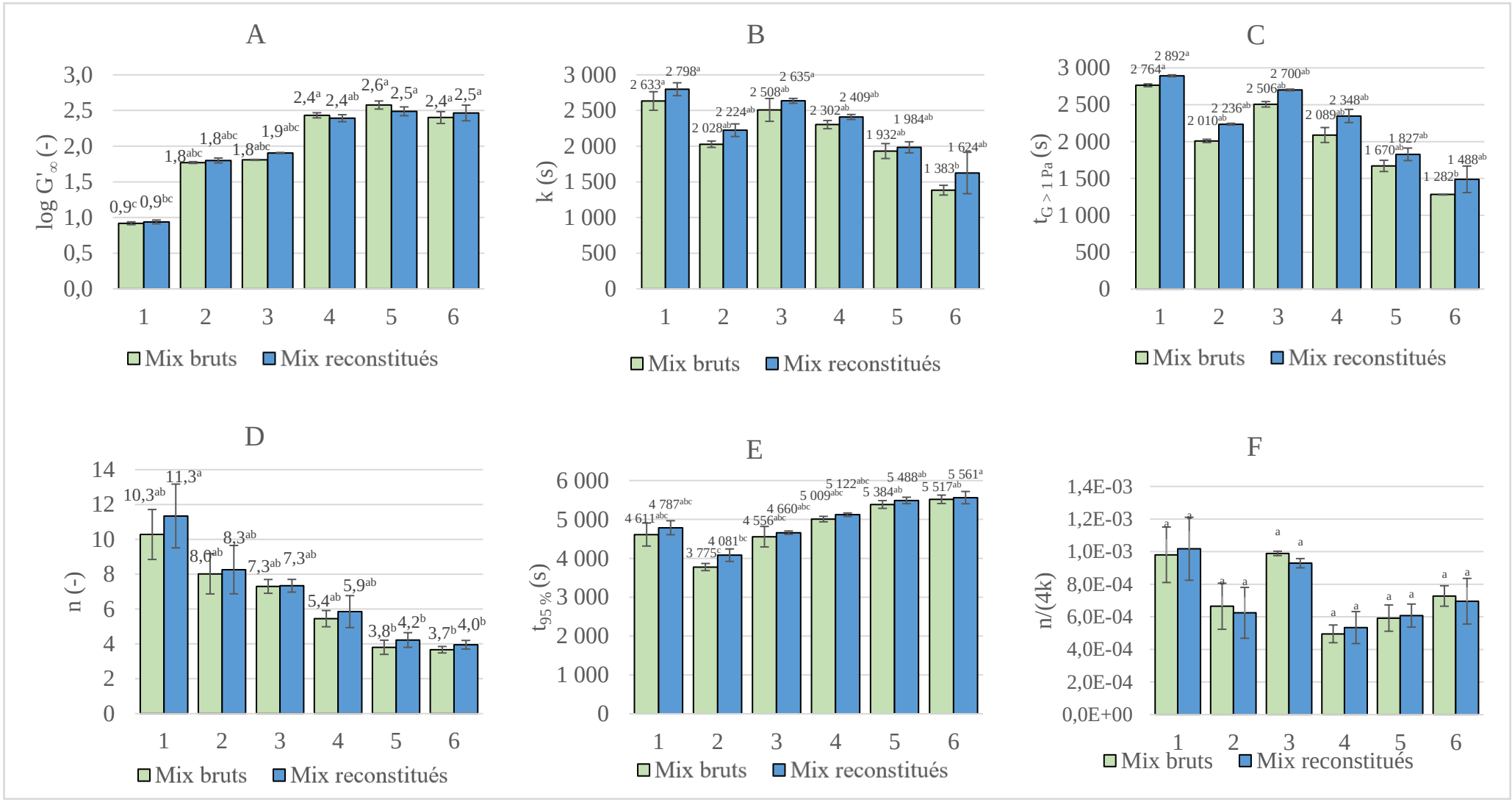


Figure IV-36. Paramètres de gélification des mix bruts et des mix reconstitués : n (A), k (B), log G'∞ (C), $t_{95\,\%}$ (D), $t_{G' > 1\,Pa}$ (E) et n/(4k) (F).

Les moyennes ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

- Le paramètre n mesure la rapidité de formation du gel après le début de la gélification. La Figure IV-36.D montre que n diminue à mesure que la teneur en protéines augmente, ce qui suggère que les réseaux à forte teneur en protéines prennent plus de temps à se structurer. Cela peut s'expliquer par la plus grande complexité du réseau, la nécessité d'une réorganisation des chaînes protéiques et des ajustements de charge pour stabiliser le gel. Le pouvoir tampon des caséines peut également rallonger le processus de neutralisation des charges et de stabilisation des interactions et donc la formation complète du gel. Ceci est en accord avec les résultats de la Figure IV-36.E qui montre une augmentation de $t_{95\,\%}$ avec la teneur en protéines. Le paramètre cinétique « n » est plus grand pour l'échantillon n^{o} 1 que pour l'échantillon n^{o} 2, montrant que le gel n^{o} 1 est long à se former durant la phase initiale de la gélification mais se structure plus rapidement par la suite. Ceci est confirmé par un n/(4k) plus faible pour l'échantillon n^{o} 2.

IV.6.3.2.5.2 Suivi de l'acidification

La Figure IV-37.A montre que le pH de gélification augmente avec la teneur en protéines. Lorsque le lait contient plus de protéines, les micelles de caséines portent une charge initiale plus élevée (cf. Figure IV-33) et sont plus proches, ce qui signifie qu'une diminution plus modérée du pH suffit pour neutraliser ces charges et déclencher l'agrégation des protéines. Le temps pour atteindre le pH isoélectrique est aussi plus court (Figure IV-37.B).

Les protéines ont également des groupements fonctionnels qui peuvent neutraliser les ions hydrogène. Plus la teneur en protéines du mix brut est élevée, plus son pouvoir tampon est important, limitant ainsi l'acidification. Par conséquent, le pH final du gel est également plus élevé, comme le montre la Figure IV-37.C.

Une concentration accrue en caséines peut entraîner des interactions plus fortes entre les micelles, favorisant ainsi l'agrégation à des pH plus élevés. Cela peut être dû à une plus grande densité de micelles, ce qui augmente la probabilité d'interactions et de coagulation, même avant d'atteindre le pH isoélectrique habituel (4,6). Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus en rhéologie oscillatoire, montrant une gélification plus rapide avec l'augmentation de la teneur en caséines.

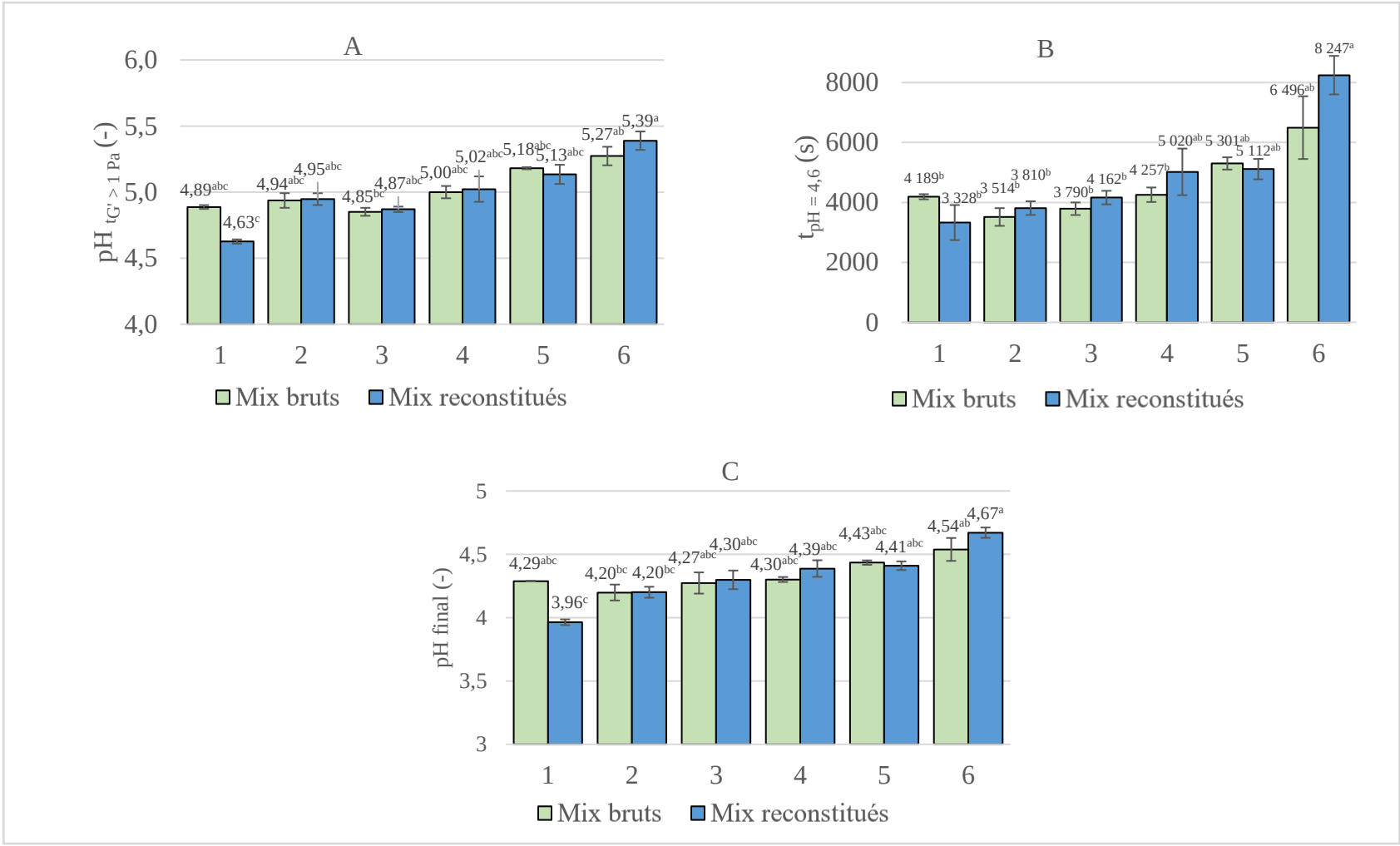


Figure IV-37. pH final (A), pH à $t_{G' > 1\ Pa}$ (B) et $t_{pH = 4,6}$ (C) des gels produits à partir des mix reconstitués (vert) et des mix bruts (bleu).

Les moyennes ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.2.5.3 Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau des mix bruts et des mix reconstitués est présentée dans la Figure IV-38. Pour les mix bruts, aucune tendance claire n'est observée, tandis que pour les mix reconstitués, la capacité de rétention d'eau tend à diminuer avec l'augmentation de la teneur en protéines mais les différences ne sont pas significatives. Cela peut être attribué à une contraction du gel et à une synérèse plus prononcée à mesure que la teneur en protéines augmente. Les mix reconstitués ont une meilleure capacité de rétention d'eau que les mix bruts. L'effet du séchage par atomisation et de la possible complexation des protéines sériques avec les caséines pourrait expliquer cette augmentation de la capacité du gel à retenir l'eau.

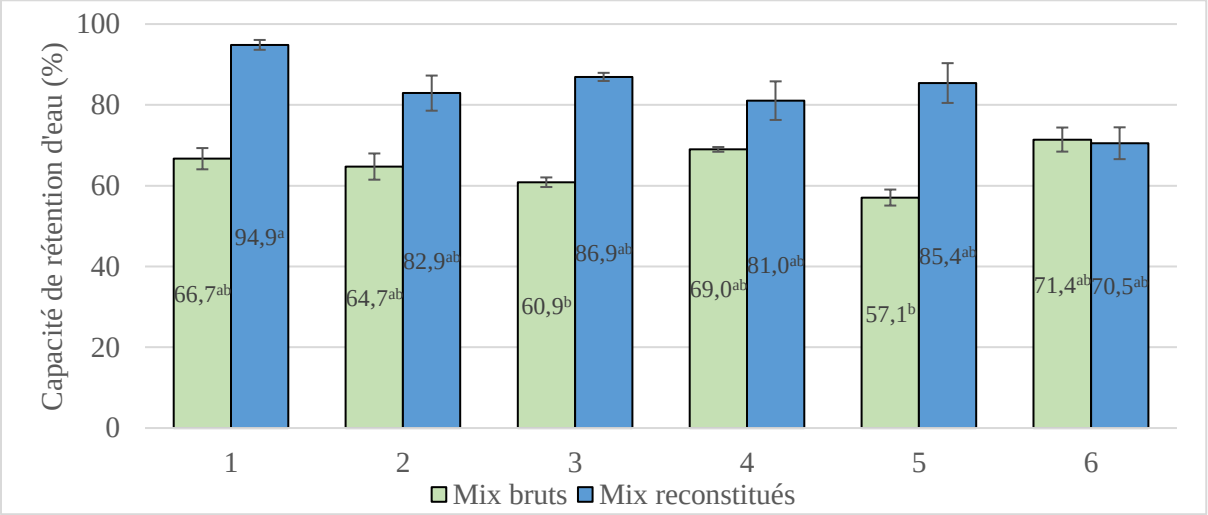


Figure IV-38. Capacité de rétention d'eau des gels produits à partir des mix bruts et des mix reconstitués.

Les moyennes des capacités de rétention d'eau ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.2.5.4 Morphologie des gels acides des mix reconstitués

Les gels ont été obtenus par gélification acide des mix reconstitués et les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont présentées dans les Figures IV-39 et IV-40. Les gels n^{os} 1 et 2 sont assez similaires et ont une structure globulaire en amas. Le gel n^{o} 1 possède quelques petits (≈ 1 µm) et gros (≈ 10 µm) pores et une structure très homogène et lisse qui diffèrent des gels obtenus à partir d'un mix brut ayant subi une microfiltration. Le gel n^{o} 2 possède un plus grand nombre de pores que le gel n^{o} 1. Les gels n^{os} 3 à 6 ont tendance à passer d'une structure globulaire à une structure de plus en plus filandreuse et contractée à mesure que la teneur en protéines augmente. Les gels n^{os} 3 à 6 possèdent de nombreux petits pores à l'intérieur d'un réseau serré.

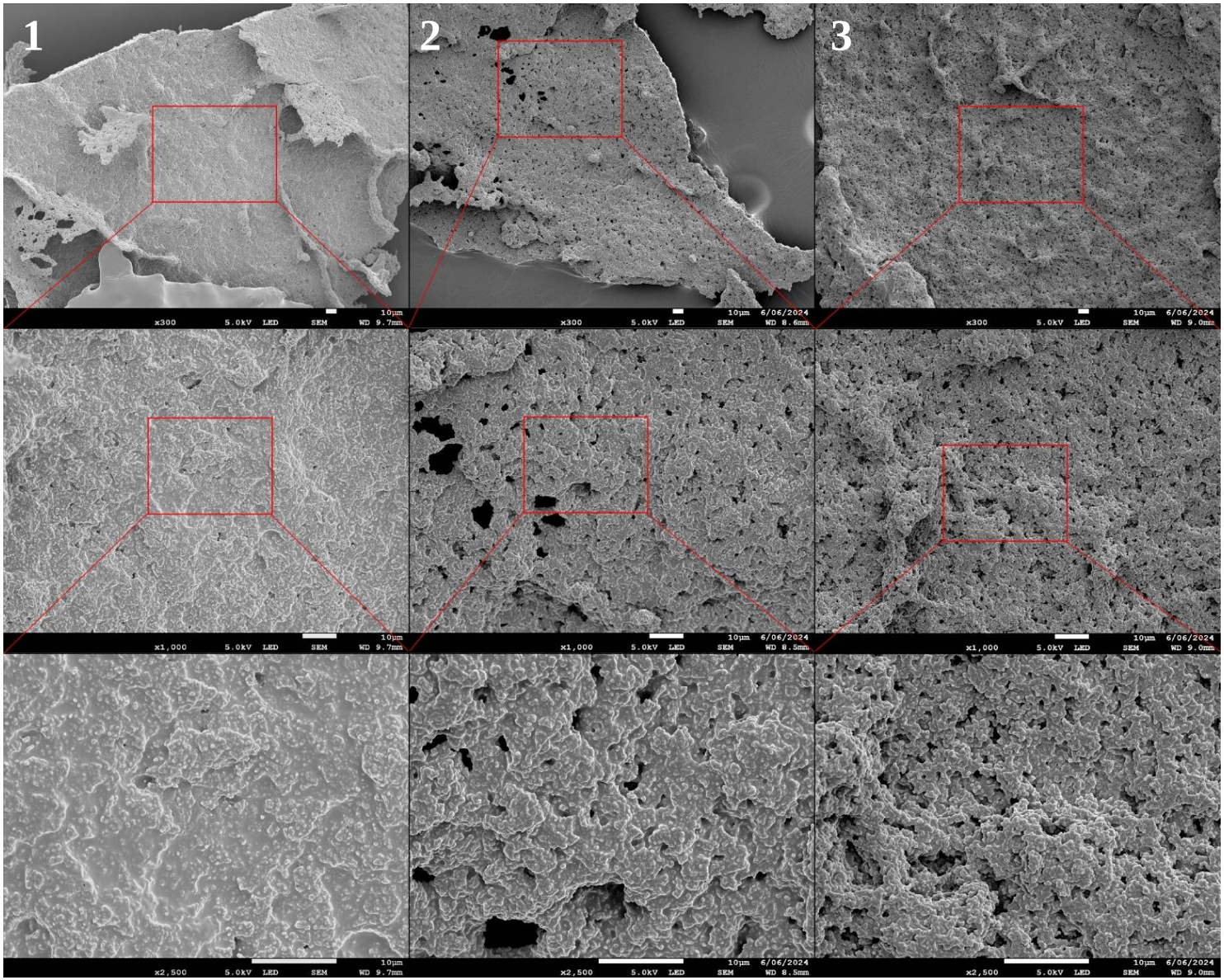


Figure IV-39. Gels acides des mix reconstitués nº 1, 2 et 3 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 1 000 × et 2 500 ×).

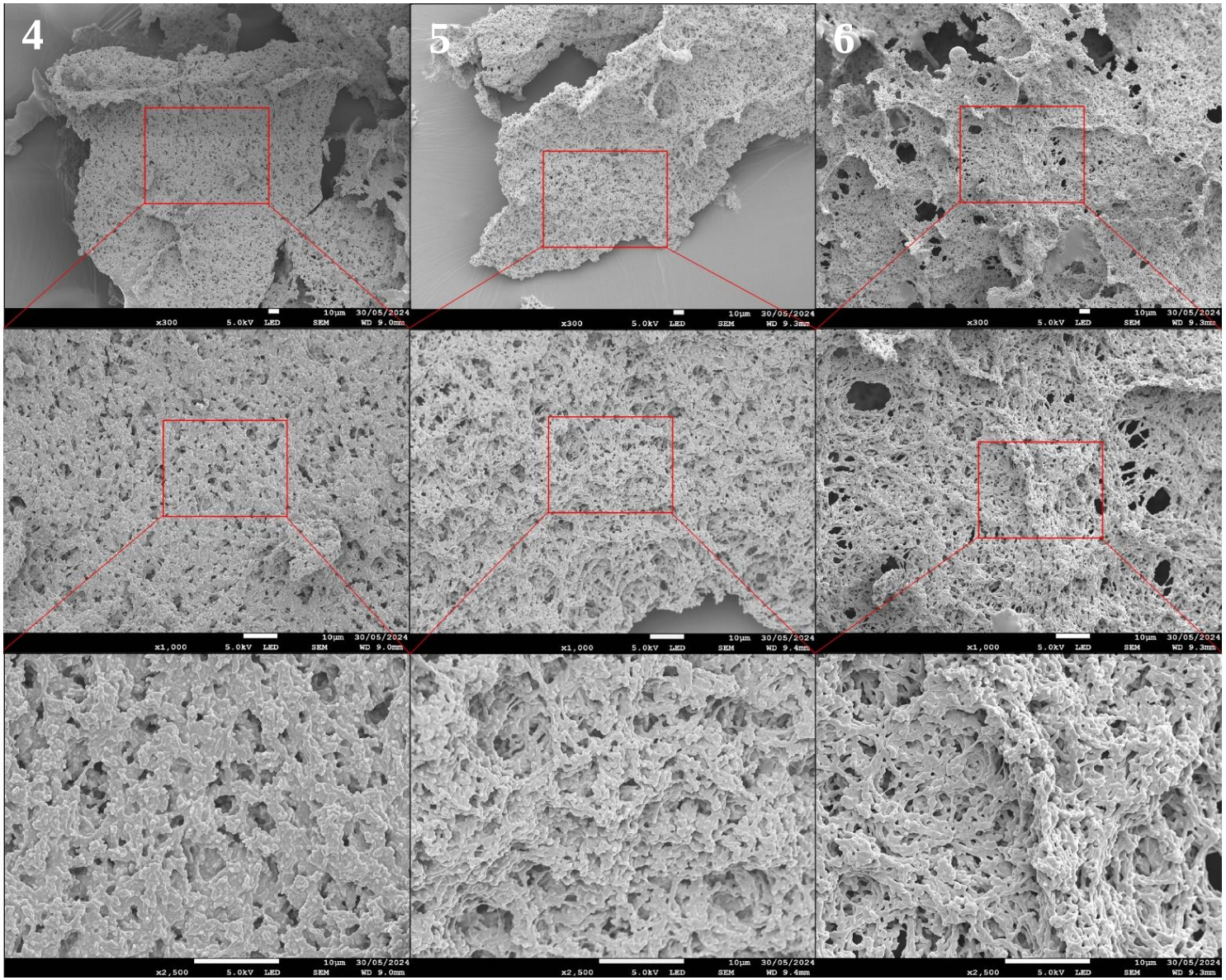


Figure IV-40. Gels acides des mix reconstitués nº 4, 5 et 6 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 1 000 × et 2 500 ×).

La cryo-MEB présente un avantage majeur par rapport au MEB classique, car elle permet de conserver la structure initiale des gels, évitant ainsi la formation de cristaux d'eau et des artefacts associés à l'étape de dessiccation. Les échantillons n° 1, 2 et 6 présentent des différences structurelles entre les observations réalisées par MEB et cryo-MEB, mettant en évidence la complémentarité de ces techniques. Pour le gel n° 1, le MEB montre une structure homogène et lisse avec des pores de tailles variées, et le cryo-MEB (cf. Figure IV-41) révèle aussi une surface globalement lisse avec des zones poreuses contenant des pores principalement sphériques et de petite taille, la porosité globale étant modérée. Concernant le gel n° 2, le MEB met en évidence une structure globulaire plus poreuse que le gel n° 1 . L'imagerie du gel n° 2 par cryo-MEB (cf. Figure IV-42) montre des résultats similaires avec une surface granuleuse, des pores plus grands que le gel n° 1 et de forme allongée, soulignant une porosité plus marquée mais mieux définie. Pour le gel n° 6, le MEB révèle une structure filandreuse, dense et contractée, avec de nombreux petits pores répartis dans le réseau ; en cryo-MEB (cf. Figure IV-43), la structure apparaît encore plus granuleuse, avec des pores sphériques contractés de faible dimension. Notamment, les pores de grande taille (1 à 10 μm) visibles au MEB ne sont pas observés en cryo-MEB, probablement en raison d'une prise de vue à une magnification plus importante. Cette comparaison montre que la cryo-MEB permet une analyse plus fine et fidèle des caractéristiques de la microstructure des gels, tandis que le MEB donne une vue d'ensemble utile mais sujette à des artefacts de préparation.

L'augmentation de la teneur en protéines et en minéraux contribue à la formation de gels plus fermes. Ceux-ci commencent à gélifier plus tôt du fait du plus grand nombre de micelles de caséines disponibles et de leur proximité, mais le temps de structuration final du gel est probablement plus long du fait de réarrangements importants du réseau protéique. Le pH de gélification augmente avec la teneur en protéines, du fait de la charge initiale plus élevée des micelles, d'une plus grande capacité tampon et d'interactions renforcées. La morphologie des gels acides présente une évolution notable avec l'augmentation de la teneur en protéines et en minéraux : les pores sont plus gros et la structure est plus filandreuse et effilée.

La capacité de rétention d'eau des mix reconstitués diminue à mesure que la teneur en protéines augmente, ce qui peut résulter d'une contraction accrue du gel. De plus, les mix reconstitués retiennent plus d'eau que les mix bruts, probablement en raison de modifications structurelles du réseau dues à la complexation des protéines sériques. Le réseau protéique qui était globulaire, homogène et lisse pour le lait n'ayant pas subi de microfiltration devient plus poreux et moins lisse lorsque le mix brut est issu de produits de la microfiltration (n° 2).

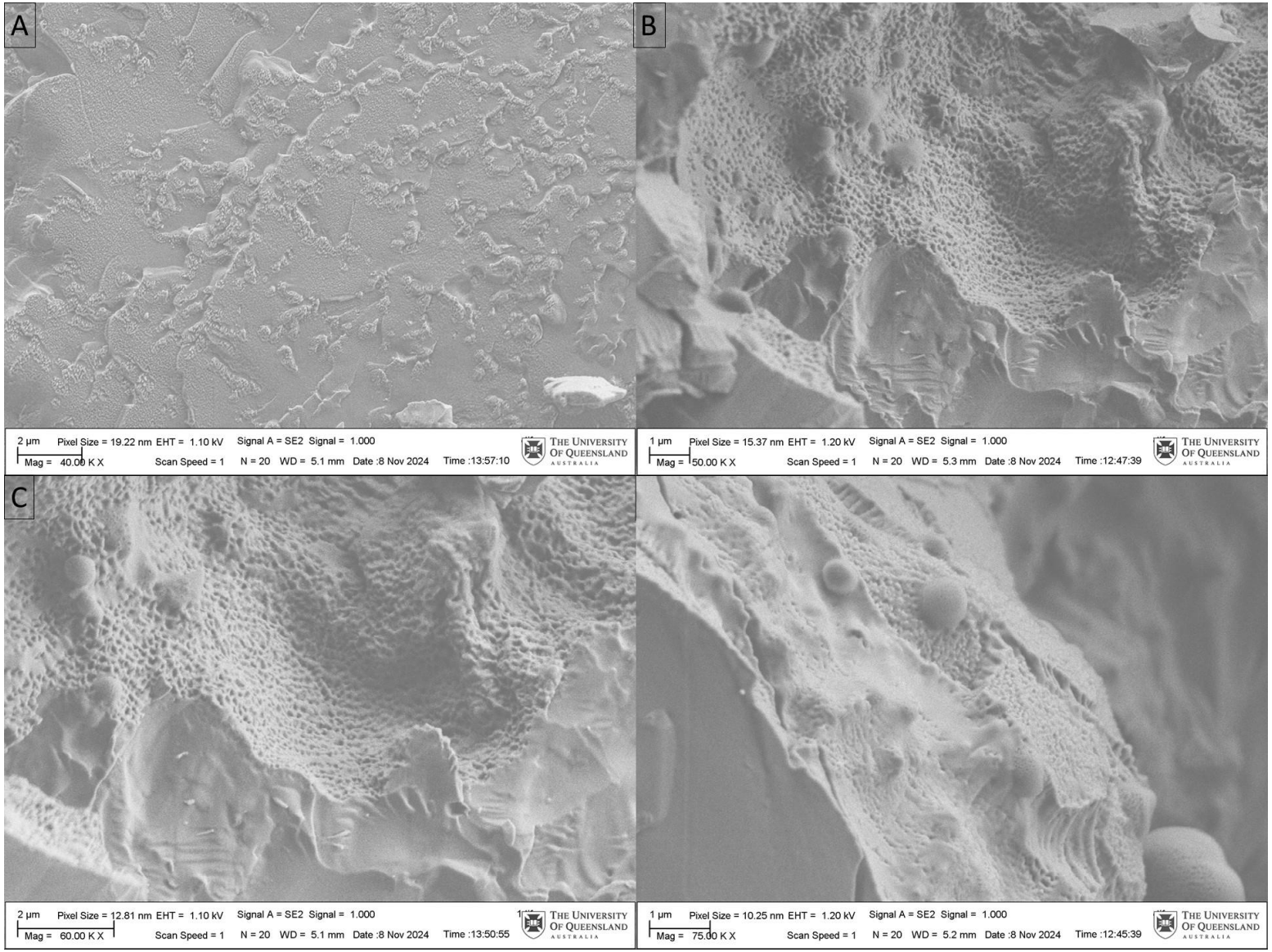


Figure IV-41. Gel acide du mix reconstitué nº 1 en cryo-microscopie électronique à balayage (grossissements de 40 000 × (A), 50 000 × (B), 60 000 × (C) et 75 000× (D)).

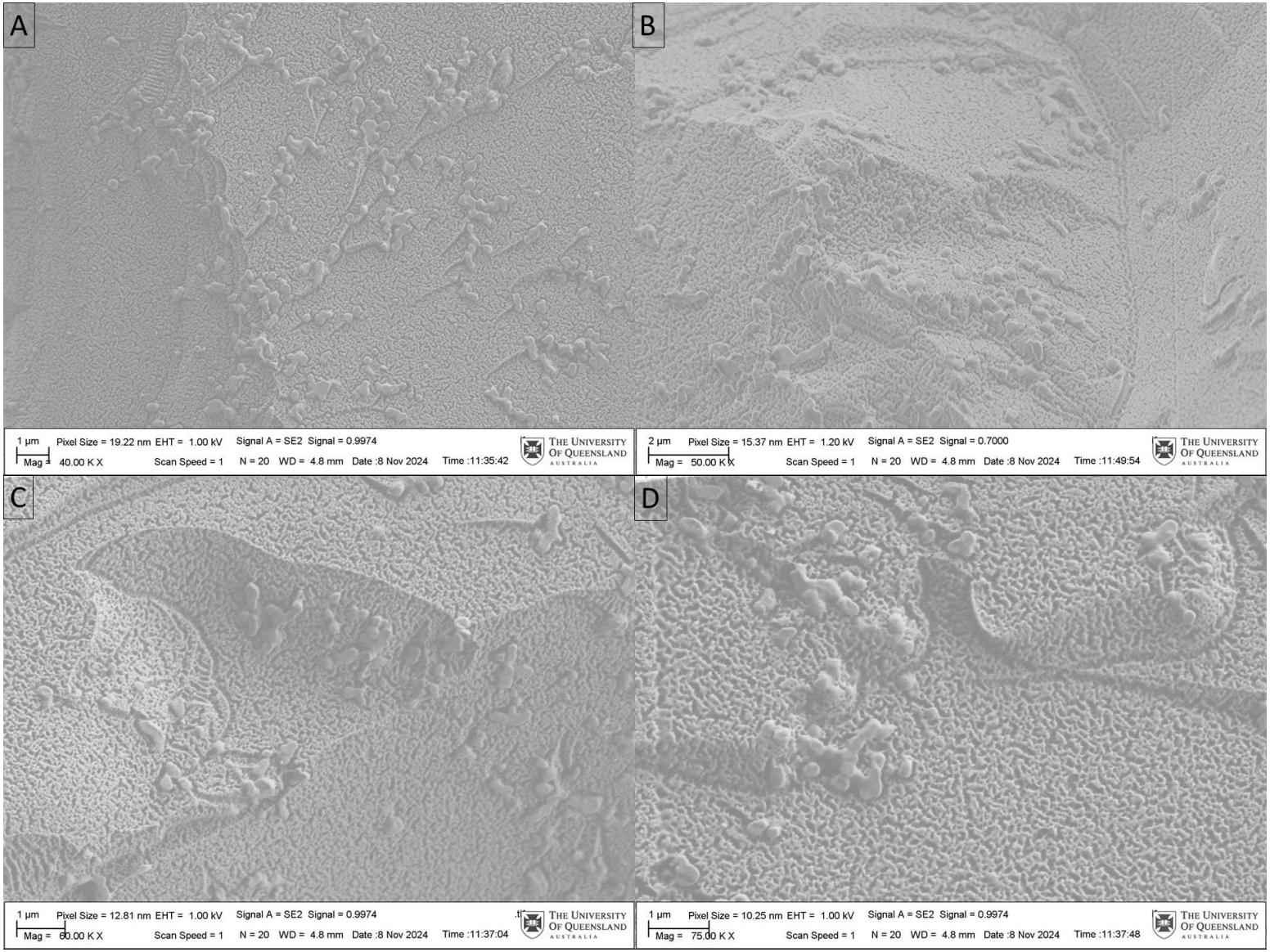


Figure IV-42. Gel acide du mix reconstitué nº 2 en cryo-microscopie électronique à balayage (grossissements de 40 000 × (A), 50 000 × (B), 60 000 × (C) et 75 000× (D)).

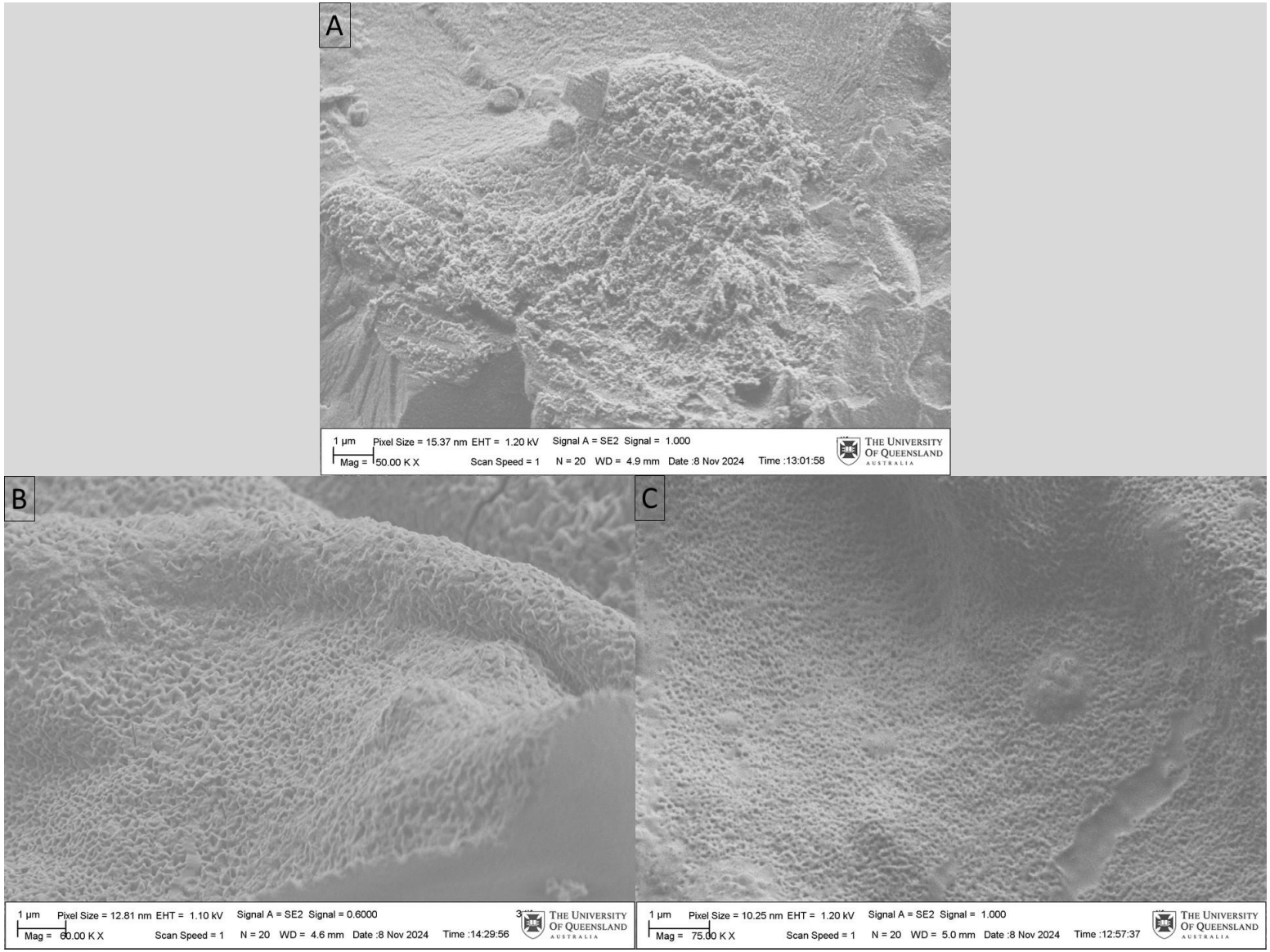


Figure IV-43. Gel acide du mix reconstitué nº 6 en cryo-microscopie électronique à balayage (grossissements de 50 000 × (A), 60 000 × (B) et 75 000 × (C)).

IV.6.3.3 Propriétés des poudres

Les propriétés des poudres sont présentées dans les tableaux S. 10 et S. 11 disponibles en annexes.

IV.6.3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Figure IV-44.A présente les spectres infrarouges à transformée de Fourier des 6 échantillons et la Figure IV-44.B présente les spectres des échantillons n^{os} 2 à 6, normalisés par rapport à l'échantillon n^{o} 1 (lait). Les spectres ont une allure typique pour des échantillons de lait et présentent des différences de hauteurs de pics en fonction de la formulation du mix brut. Comme identifié sur la Figure IV-44.A, les pics des groupements amides I et II, caractéristiques des protéines sont principalement situés de 1 700 à 1 400 cm^{-1}, tandis que ceux du lactose, des minéraux et des groupements amides III des protéines se trouvent plus bas dans le spectre (de 900 à 1 400 cm^{-1}) (Boiani et al., 2018; Lei et al., 2010) ; certains composants peuvent aussi se superposer du fait de la présence de liaisons similaires dans les molécules.

La Figure IV-44.B montre que l'échantillon n^{o} 2 (vert) a une teneur en protéines plus faible que l'échantillon n^{o} 1. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse des protéines par la méthode de Kjeldahl (cf. Figure IV-25) qui montre que la teneur en protéines est légèrement plus basse. Au contraire, la teneur en lactose et/ou minéraux est plus importante que dans le lait ; l'analyse de la teneur en minéraux ayant donné des résultats similaires pour les échantillons n^{os} 1 et 2 (cf. Figure IV-24), il est possible que l'augmentation de la teneur en lactose prédomine sur le spectre et correspond à la composition théorique annoncée (cf. tableau IV-14).

Concernant les échantillons n^{os} 3 à 6, la Figure IV-44.B met en évidence une augmentation de la teneur en protéines (1 400 – 1 700 cm^{-1}) et une diminution de la teneur en lactose.

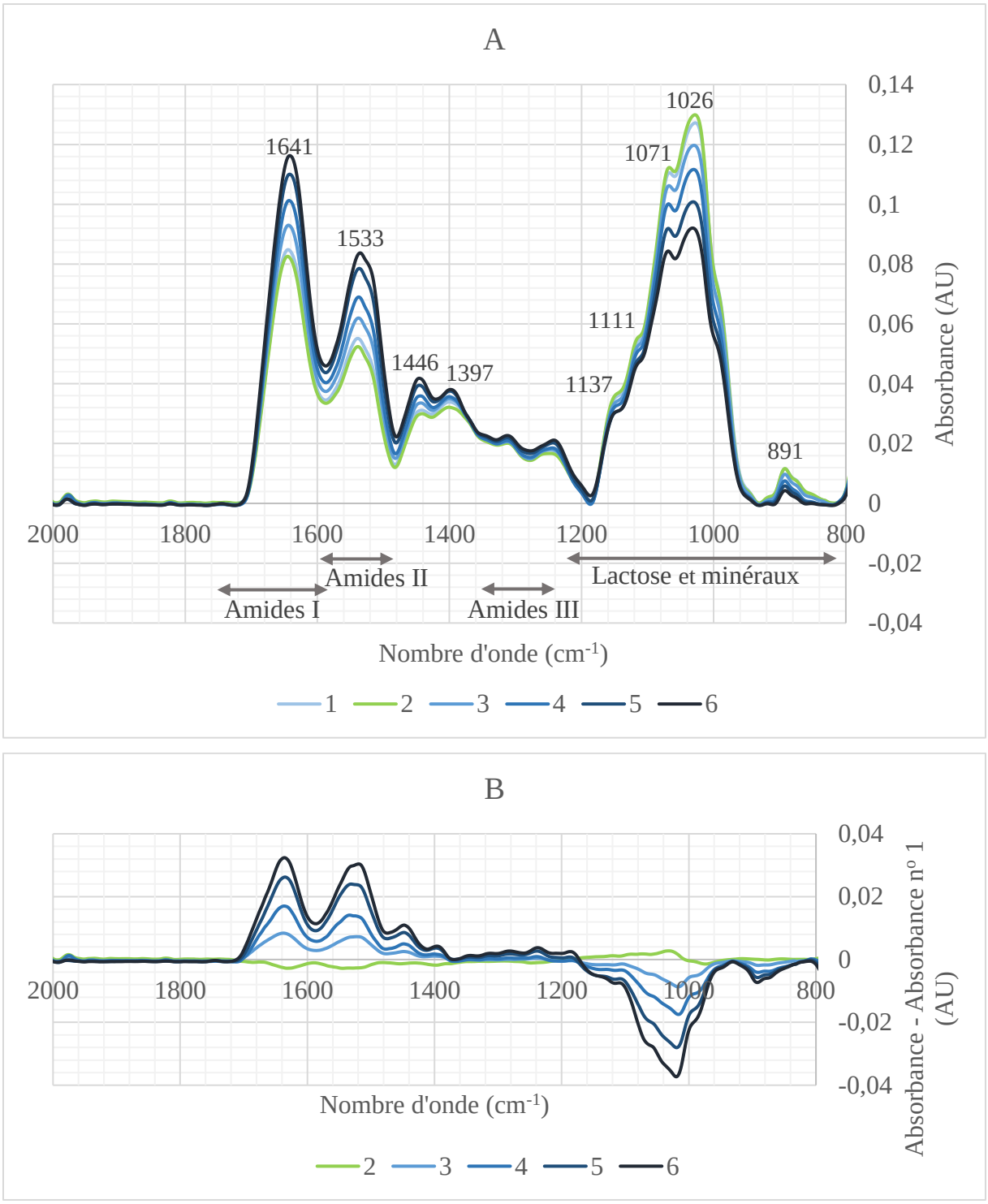


Figure IV-44. Spectres infrarouges à transformée de Fourier des poudres nos 1 à 6 (A) et des poudres nos 2 à 6 standardisées par rapport à la poudre no 1 (B).

IV.6.3.3.2 Conservation

IV.6.3.3.2.1 Teneur en matière sèche

Les teneurs en matière sèche mesurées immédiatement après le séchage et après une période de conservation de 6 mois sont illustrées dans la Figure IV-45. Après production, la teneur en

matière sèche présente une large gamme, variant de 93,9 à 97,4 %. L'échantillon n° 1 (lait) a la teneur en matière sèche la plus élevée, suggérant une efficacité de séchage supérieure. Cela pourrait être dû à une capacité d'évaporation accrue lors de ce premier essai, probablement liée à la maintenance du ventilateur effectuée juste avant cette série de séchage par atomisation. En outre, cet échantillon présente une viscosité inférieure à celles des échantillons n° 3 à 6, ce qui peut entraîner la production de gouttelettes plus fines par la buse bi-fluide et favoriser le séchage.

Après 6 mois de stockage, les poudres ont réabsorbé de l'eau en raison des ouvertures occasionnelles des sachets pour des tests expérimentaux. La teneur en matière sèche tend à se stabiliser entre 91,20 et 92,53 % pour l'ensemble des poudres.

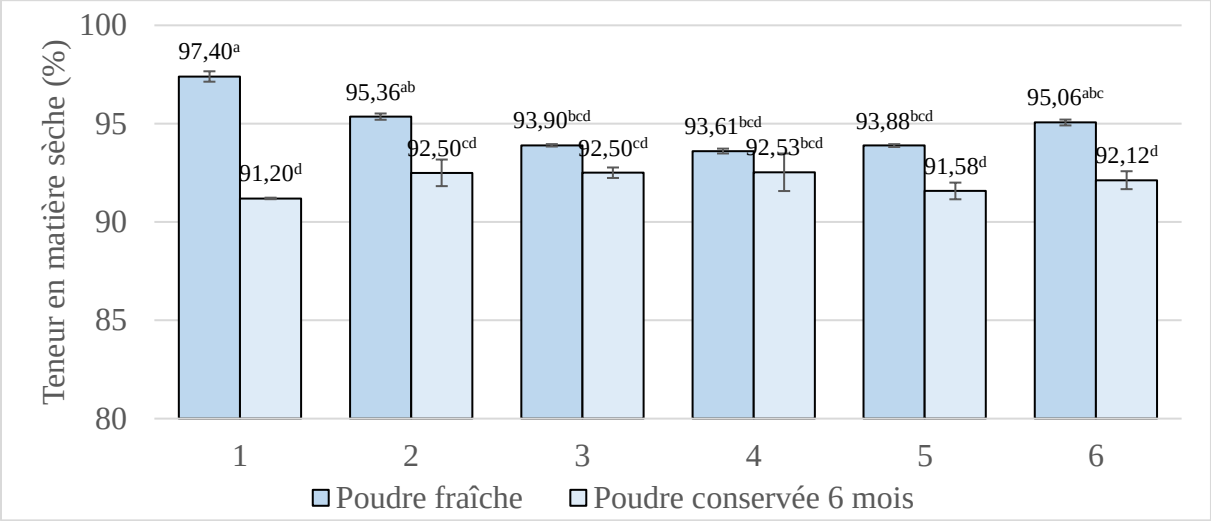


Figure IV-45. Teneurs en matière sèche des poudres fraîche et après 6 mois de stockage.

Les moyennes des teneurs en matière sèche ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.3.2.2 Activité de l'eau

La Figure IV-46 révèle une faible variabilité de l'activité de l'eau entre les échantillons, rendant difficile l'établissement d'une tendance par rapport à la composition des mélanges. L'activité de l'eau est aussi fortement influencée par les conditions de séchage, en particulier par la température et l'humidité de l'air utilisé pour le séchage, qui ont pu varier au cours de cette étude.

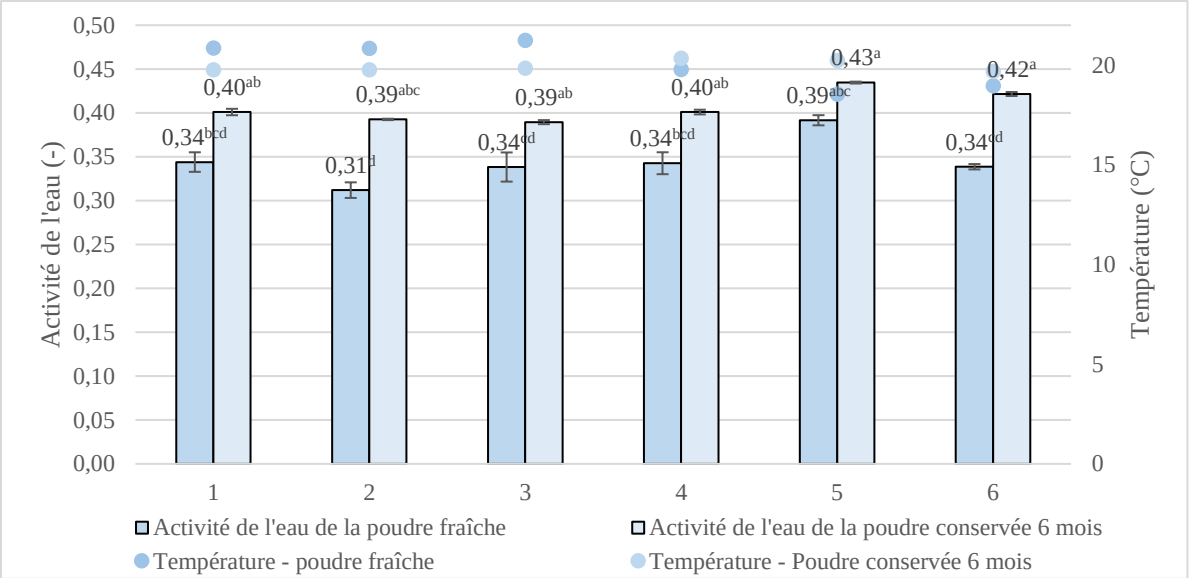


Figure IV-46. Activité de l'eau des poudres après production et après 6 mois de stockage et température de mesure.

Les moyennes des activités de l'eau ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.3.2.3 Hygroscopie

La Figure IV-47 illustre les résultats obtenus pour l'hygroscopie des poudres, c'est-à-dire leur capacité à absorber l'humidité de l'air environnant. L'échantillon n° 6 présente un résultat aberrant qui pourrait s'expliquer par une modification non contrôlée de la température de stockage. Pour les autres échantillons, l'hygroscopie diminue avec l'augmentation de la teneur en protéines, ce qui coïncide avec une réduction de la teneur en lactose. En effet, le lactose est une molécule fortement hydrophile qui a tendance à capter l'eau, et se trouvant généralement à la surface des particules de poudre, en raison de la cinétique de séchage rapide.

La réduction de l'hygroscopie pourrait également être liée à la baisse de la teneur en protéines sériques dans les mix reconstitués, comme indiqué dans la Figure IV-28. Les protéines sériques qui sont complexées ou dénaturées pourraient avoir une capacité réduite à lier l'eau. Enfin, on note que l'hygroscopie des poudres suit la même tendance que l'activité de l'eau de la poudre fraîche : une plus faible activité de l'eau correspond à une poudre plus hygroscopique.

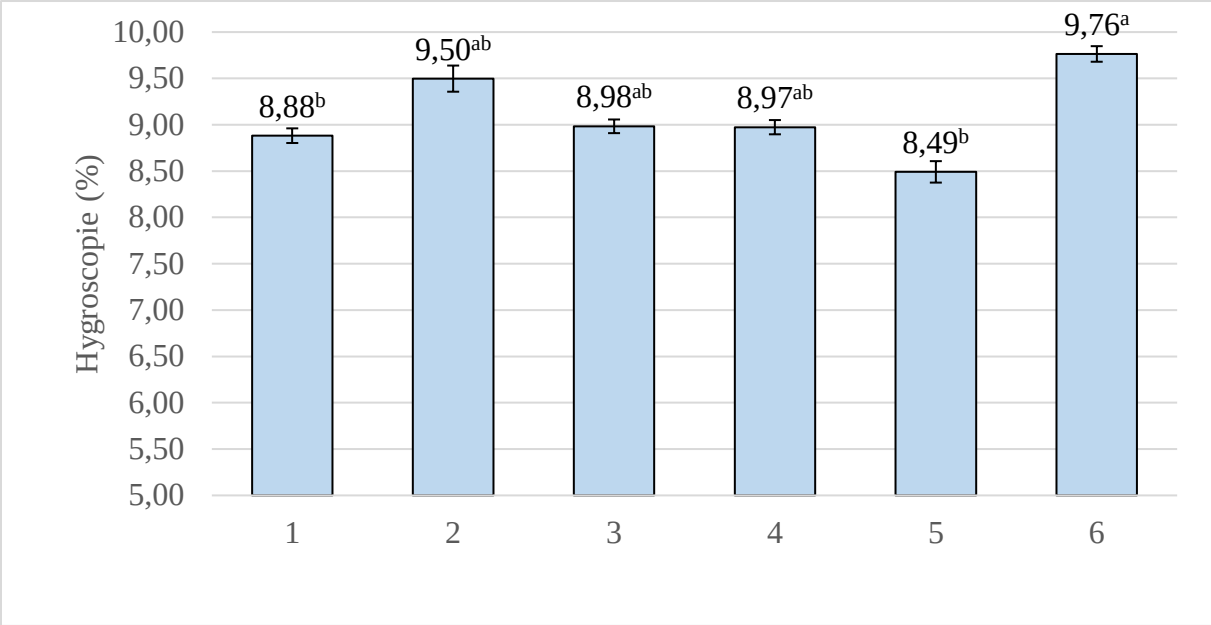


Figure IV-47. Hygroscopie des poudres.

Les moyennes des hygroscopies ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.3.3 Propriétés structurelles et mécaniques des poudres

IV.6.3.3.3.1 Densité vraie

Les densités vraies des poudres sont présentées dans la Figure IV-48. La poudre de lait (n° 1) qui n'a pas subi de traitement de microfiltration a une densité significativement supérieure aux autres échantillons, tandis que celle de la poudre n° 2 est significativement plus faible ce qui pourrait être dû à une plus forte proportion d'air occlus car les particules ont des tailles similaires (cf. partie suivante). Les poudres n°s 3 à 6 ont des densités vraies similaires.

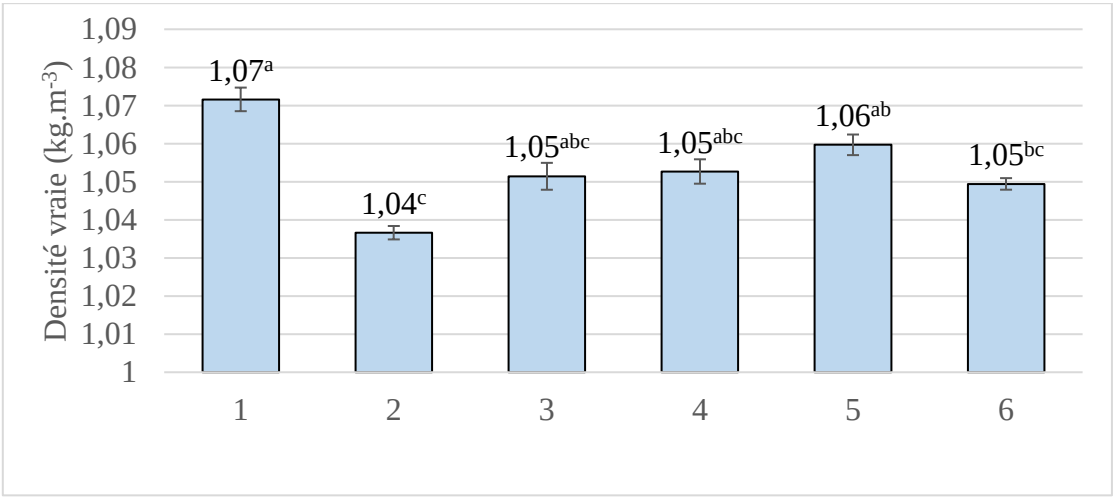


Figure IV-48. Densité vraie des poudres.

Les moyennes des densités vraies ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.3.3.2 Granulométrie

La Figure IV-49 montre que la taille des particules de poudre varie peu entre les échantillons n^{os} 1 à 6. La taille médiane diffère d'environ 1 µm au maximum. Les échantillons n^{os} 5 et 6 ont des particules légèrement plus grandes que les autres, ce qui pourrait s'expliquer par une viscosité plus élevée du mélange, entraînant la formation de gouttelettes de plus grande taille, et donc de particules plus grandes. Cependant, cette légère augmentation de la taille pour les échantillons n^{os} 5 et 6 ne s'accompagne pas d'un changement de densité vraie.

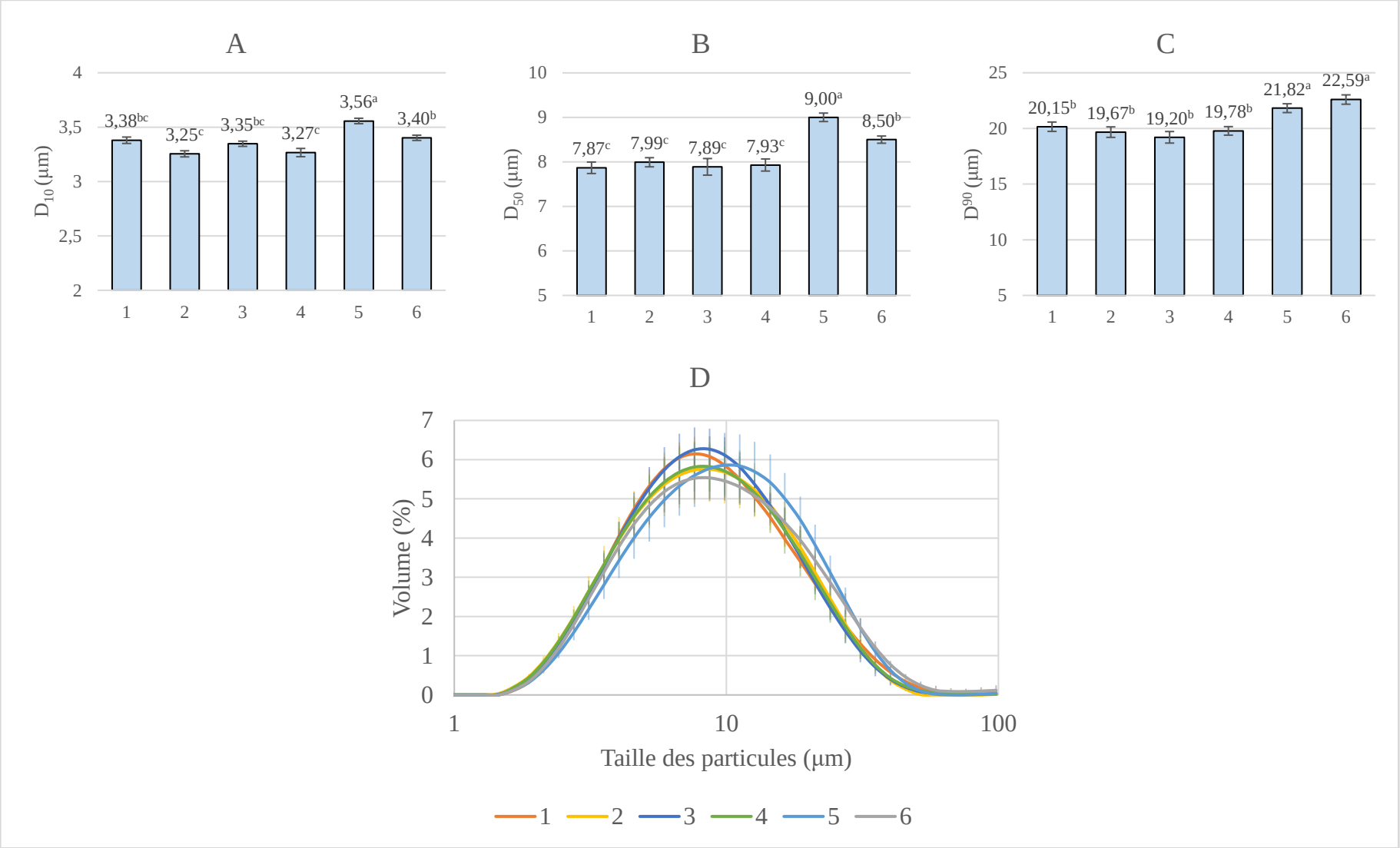


Figure IV-49. D_{10} (A), D_{50} (B), D_{90} (C) et distribution de la taille des particules de poudre (en volume) (D).

Les moyennes des D_{10}, D_{50} et D_{90} ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.3.3.3 Rhéologie des poudres

La **compressibilité** des poudres de lait est présentée dans la Figure IV-50.A et varie entre 36,9 et 48,9 %, indiquant que toutes les poudres peuvent être considérées comme très compressibles. Ceci est dû aux petites tailles de particules obtenues sur la tour de séchage pilote. Cependant, la compressibilité augmente avec la concentration en protéines. Cette tendance n'est pas liée à la taille des particules, car les particules les plus grandes (n^{os} 5 et 6) ne sont pas associées à de faibles compressibilités. Cela pourrait être dû à des différences morphologiques entre les poudres. Les particules des poudres moins riches en protéines et avec un ratio caséines / protéines sériques plus faible seraient plus sphériques (Fournaise et al., 2021) et plus lisses (Kelly et al., 2015), permettant un meilleur tassement initial avant le test de compressibilité, et réduisant ainsi l'espace disponible pour une compression supplémentaire.

La **cohésion** des poudres varie de 2,06 à 2,80 kPa indiquant que les poudres sont cohésives. La Figure IV-50.B montre que l'échantillon n^{o} 2 est légèrement plus cohésif que le n^{o} 1 probablement du fait d'une plus forte teneur en lactose rendant la poudre collante (Fitzpatrick et al., 2005). L'augmentation de la teneur en protéines s'accompagne d'une augmentation de la cohésion de la poudre. Encore une fois, la morphologie de la particules pourrait être mise en cause : la surface pourrait être plus irrégulière, offrant davantage de points de contacts et d'interactions interparticulaires, augmentant ainsi la cohésion (Felfoul et al., 2021; Fu et al., 2012). L'énergie spécifique (SE), souvent associée à la cohésion et aux propriétés intrinsèques et de surface, varie peu entre les échantillons (cf. Figure IV-50.C). Les valeurs sont élevées (entre 10,1 et 11,5 mJ/g) témoignant d'une mauvaise aptitude à l'écoulement.

Le facteur d'écoulement (FF) des poudres est plutôt faible (1,81 à 2,25), ce qui est en accord avec les premiers paramètres rhéologiques étudiés. La Figure IV-50.D montre que l'écoulement diminue légèrement à mesure que la teneur en protéines augmente (échantillons n^{os} 1, 3, 4, 5 et 6). L'énergie d'écoulement (BFE), qui mesure l'énergie nécessaire pour mettre la poudre en mouvement, augmente avec la teneur en protéines (cf. Figure IV-50.E). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour le facteur d'écoulement (FF).

La diminution de la teneur en lactose (hygroscopique et collant) de l'échantillon n^{o} 3 au 6 n'a pas d'effet positif sur l'écoulement ou la cohésion comme l'on pourrait s'y attendre. L'augmentation de la teneur en caséines, pourrait entraîner la formation d'interactions hydrophobes supplémentaires. De plus, l'augmentation de la teneur en protéines sériques, pouvant s'associer au CN, permettrait la formation d'un plus grand nombre de complexes hygroscopiques contribuant ainsi à l'augmentation de la cohésion et de la compressibilité, tout en réduisant la fluidité.

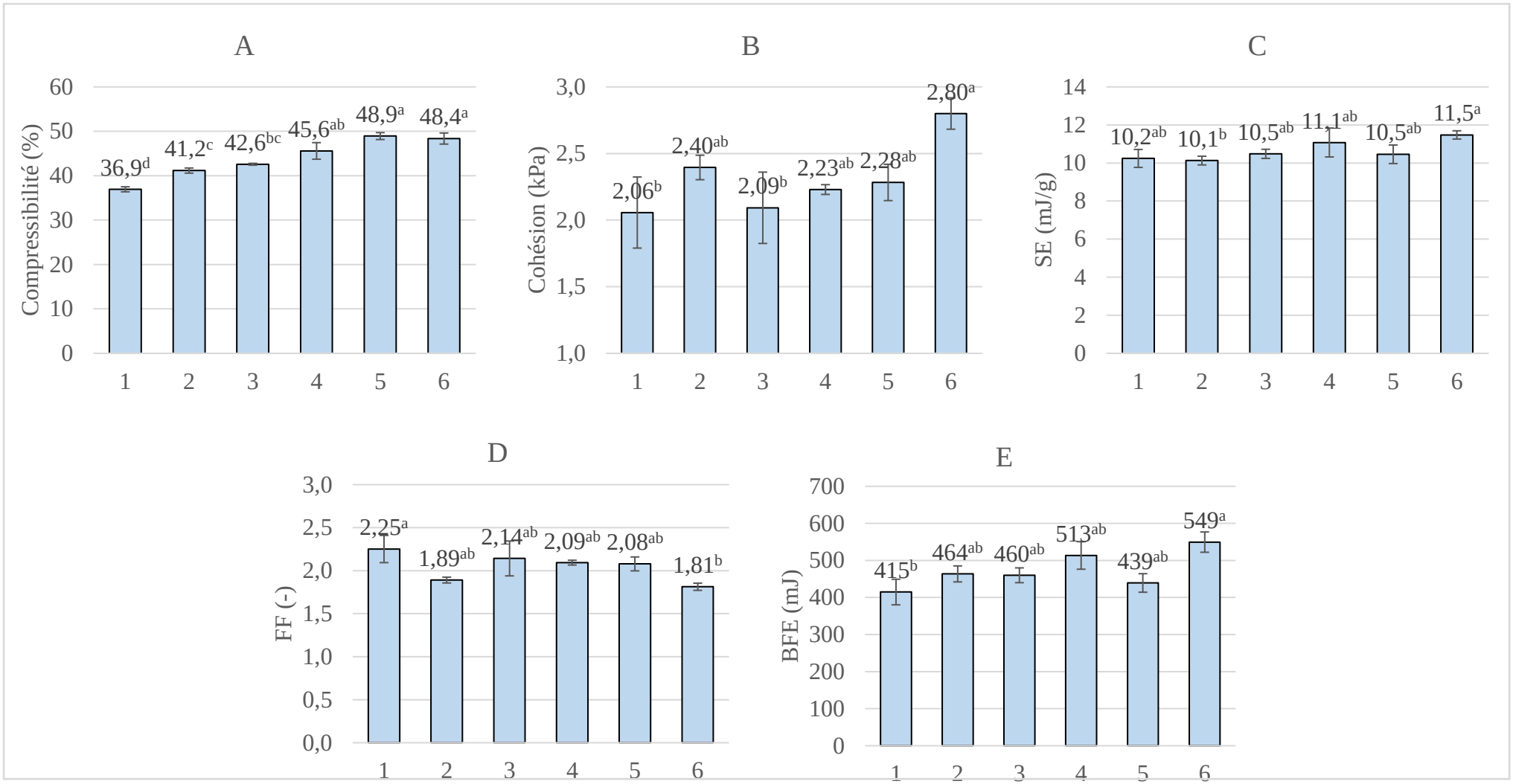


Figure IV-50. Compressibilité (A), énergie spécifique (B), cohésion (C), facteur d'écoulement (D) et énergie d'écoulement (E).

Les moyennes des propriétés rhéologiques ayant des lettres différentes en exposant, sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

IV.6.3.3.3.4 Morphologie des poudres

Les particules de poudres de lait peuvent avoir des morphologies variées : d'une forme sphérique à une forme « dégonflée », avec une surface lisse ou flétrie en fonction des conditions de production et de la composition du lait (cf. II.3. Propriétés des poudres). L'ensemble des poudres ont des particules de morphologie dégonflée avec une proportion plus ou moins importante de particules sphériques (cf. Figures IV-51 et IV-52). Les poudres n^{os} 1 et 2 présentent de nombreuses particules sphériques, en particulier la poudre n^{o} 2. Ces deux poudres ont des formulations typiques de laits, mais diffèrent dans leur teneur en minéraux et en lactose; l'échantillon n^{o} 2 présente une teneur légèrement plus importante en minéraux (Na^+ et K^+) et en lactose pouvant refléter une composition surfacique différente et entrainer un flétrissement de la surface (Kelly et al., 2015; V. Mistry et al., 1992). Les poudres n^{os} 3 à 6 présentent une sphéricité décroissante probablement due à l'effet de l'augmentation de la teneur en protéines et du ratio CN/PS. L'impact négatif de la teneur en protéines sur la sphéricité a déjà été mis en évidence (Fournaise, et al., 2021). Les échantillons n^{os} 4, 5 et 6 présentent de petites particules de poudre (de 1 à 4 μm) implantées dans les zones creuses des particules à la morphologie dégonflée. Cela pourrait augmenter le caractère irrégulier de ces particules. Ces conclusions sont en accord avec les résultats de rhéologie des poudres. Les poudres riches en protéines, ont un écoulement légèrement plus faible et une compressibilité plus importante qui peut s'expliquer par leur forme moins sphérique.

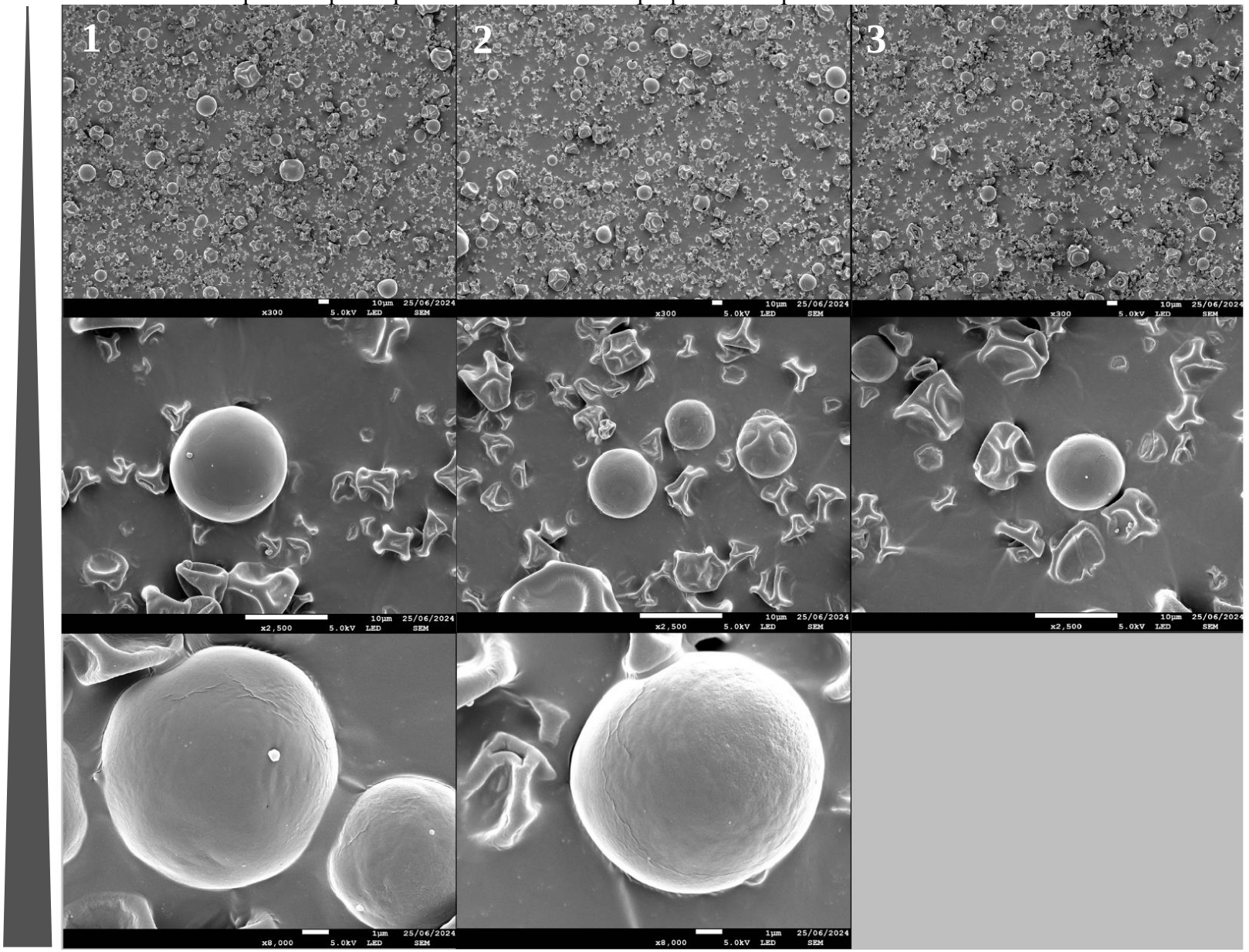


Figure IV-51. Poudres de lait écrémé n^{os} 1, 2 et 3 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 2 500 × et 8 000 ×).

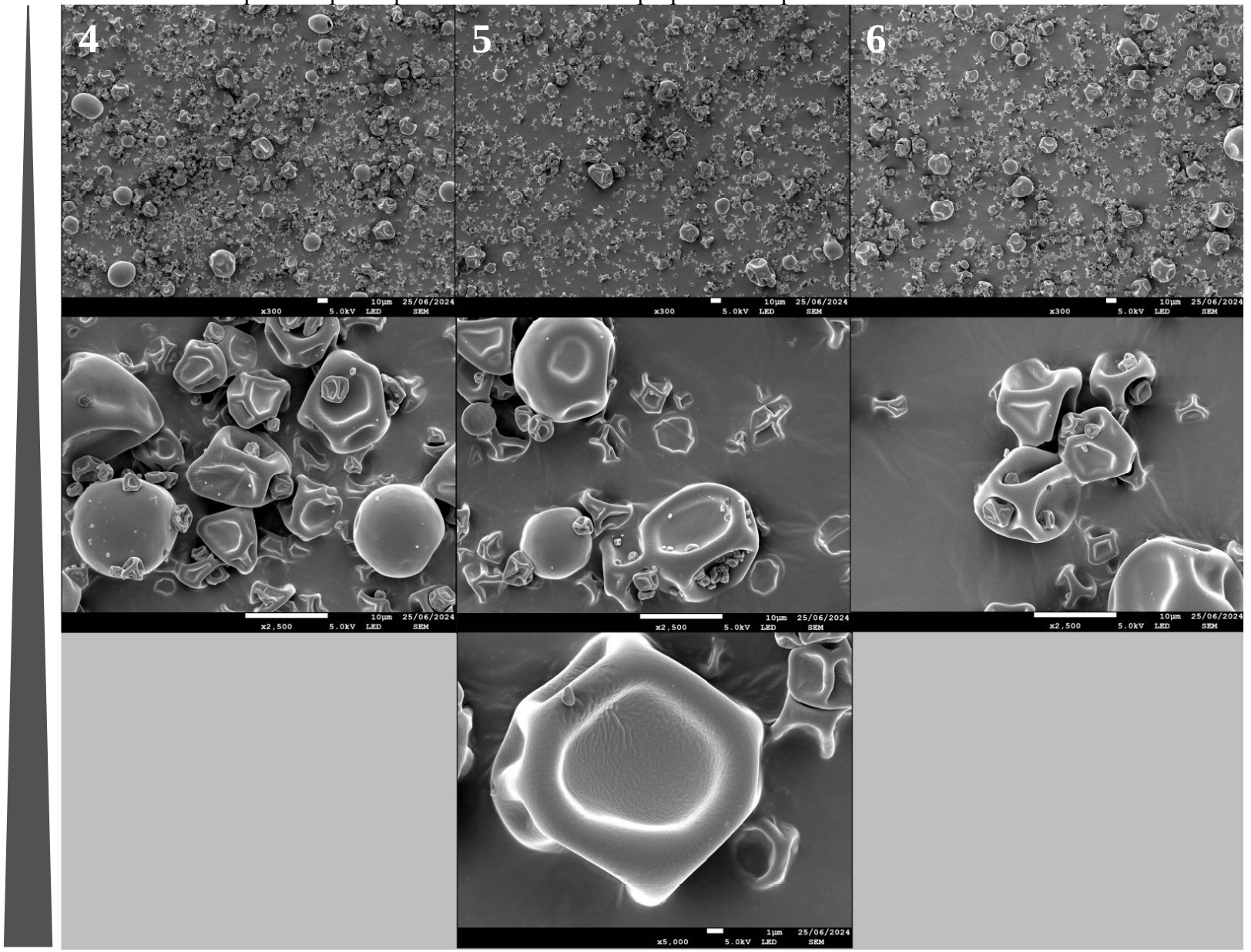


Figure IV-52. Poudres de lait écrémé n^{os} 4, 5 et 6 (de gauche à droite) en microscopie électronique à balayage (de haut en bas : grossissements de 300 ×, 2 500 × et 5 000 ×).

IV.6.3.3.4 Colorimétrie

Toutes les poudres analysées présentent une couleur blanche à jaune clair, avec des variations subtiles, comme le montrent les Figures IV-53 et IV-54. L'intensité de la saturation, exprimée en termes de chromaticité et de luminosité diminuent progressivement des échantillons n^{os} 2 à 6. Cette diminution pourrait être due à la diminution de la proportion de lait dans les formulations, ce qui réduit la concentration en riboflavine, une substance qui donne sa couleur jaune au lait. En effet, le rétentat ne contient pas de riboflavine car ce dernier est filtré dans le perméat. L'échantillon n^{o} 2 a une chromaticité élevée mais légèrement inférieure à celle du lait : cela peut être dû à la dégradation de la riboflavine après son extraction dans le perméat. Ceci est en accord avec les résultats de la IV-54.B qui montre une diminution de b*, caractéristique de la couleur jaune. En ce qui concerne l'angle de teinte, on observe qu'il diminue à mesure que la teneur en protéines augmente, et se stabilise pour l'échantillon n^{o} 6 (voir IV-53.B) qui a donc une couleur très proche de l'échantillon n^{o} 5. Selon la IV-54.B, les échantillons n^{os} 5 et 6 sont plus foncés que les échantillons n^{os} 1, 2, 3 et 4, même si les variations restent relativement faibles. Les différences observées pourraient être liées à une taille de particules, une teneur en eau, une activité de l'eau et une hygroscopicité légèrement plus importante pour les échantillons n^{os} 5 et 6.

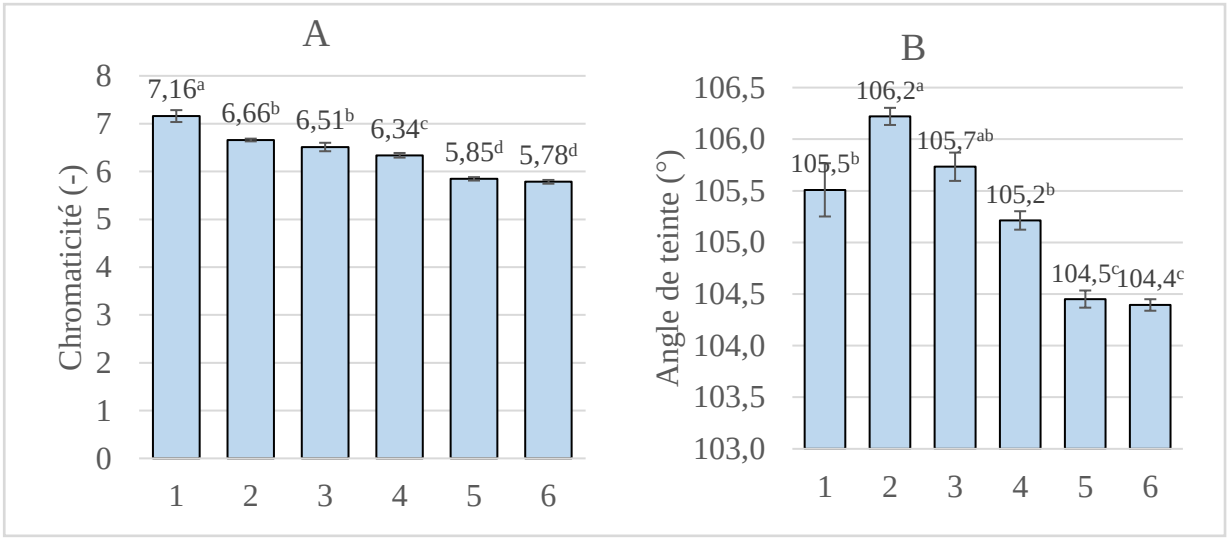


Figure IV-53. Chromaticité et angle de teinte des poudres.

Les moyennes des chromaticités et angles de teinte ayant des exposants différents sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

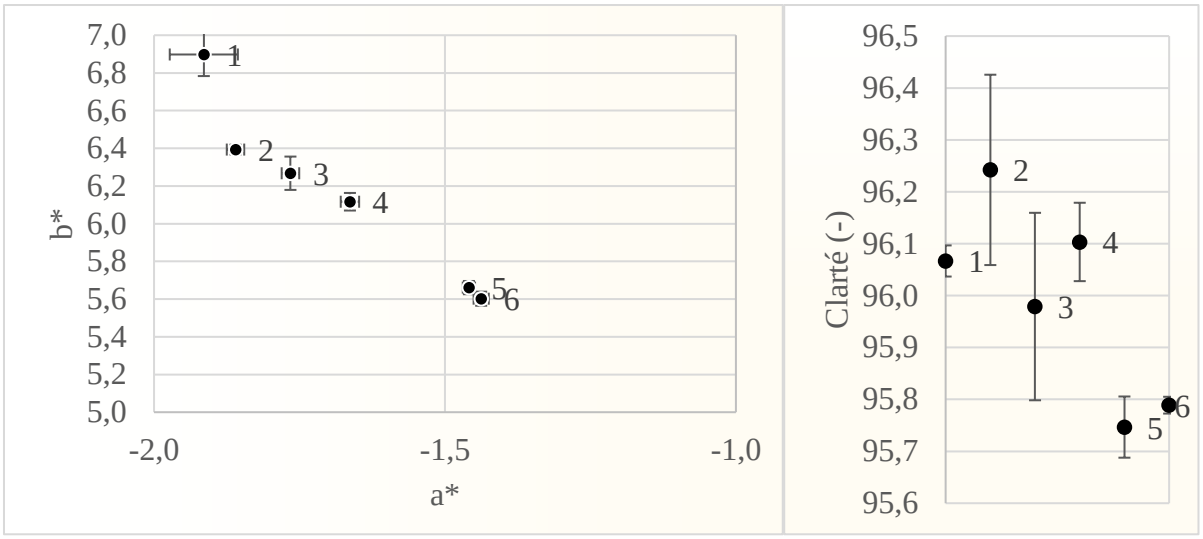


*Figure IV-54. Représentation de la couleur des poudres dans le repère a*b* et luminosité des poudres.*

IV.6.3.3.5 Reconstitution

IV.6.3.3.5.1 Suivi de la reconstitution par conductimétrie

La IV-55.A, B et C montre que l'augmentation de la teneur en protéines (échantillons n° 3 à 6) influence modérément les propriétés de reconstitution. Le temps nécessaire pour démarrer la reconstitution augmente (valeur de $\mathbf{k_r}$ augmentée), tout comme le temps pour atteindre l'état final (valeur de $\mathbf{n_r/(4k_r)}$ diminuée et $\mathbf{t_{95\ \%,r}}$ augmentée). Cela indique une réduction de la mouillabilité et de la solubilité. La poudre qui se reconstitue le plus rapidement, affichant le rapport $n_r/(4k_r)$ le plus élevé, est l'échantillon n° 2 (IV-55.B). Cela pourrait être attribué à sa teneur élevée en lactose et en minéraux solubles, ce qui favorise sa reconstitution (Gaiani et al., 2010; McSweeney et al., 2020; Richard et al., 2012).

Le paramètre $\mathbf{n_r}$ donne une indication de la cinétique de reconstitution une fois passée la phase de mouillage. Encore une fois, les échantillons n^{os} 1 et 2 se solubilisent plus rapidement, que les échantillons n^{os} 3 à 6 qui ont une cinétique de reconstitution similaire, cf. IV-55.D.

La **conductivité finale** du mix reconstitué dépend de la concentration des espèces chargées. Les Figures IV-55.E et IV-56.A mettent en évidence que la conductivité finale diminue de l'échantillon n° 1 à 6, probablement du fait de l'augmentation de la teneur en minéraux solubles. En effet, les échantillons sont de plus en plus concentrés en rétentat qui est dépourvu de minéraux solubles. Cette mesure est donc complémentaire de l'analyse des minéraux solubles qui avait montré une légère diminution de la teneur en minéraux solubles de l'échantillon n° 1 au 6 (cf. Figure IV-23). L'augmentation de la teneur en protéines va de pair avec une augmentation globale de la teneur en minéraux, mais ces derniers semblent principalement piégés dans la micelle de caséines.

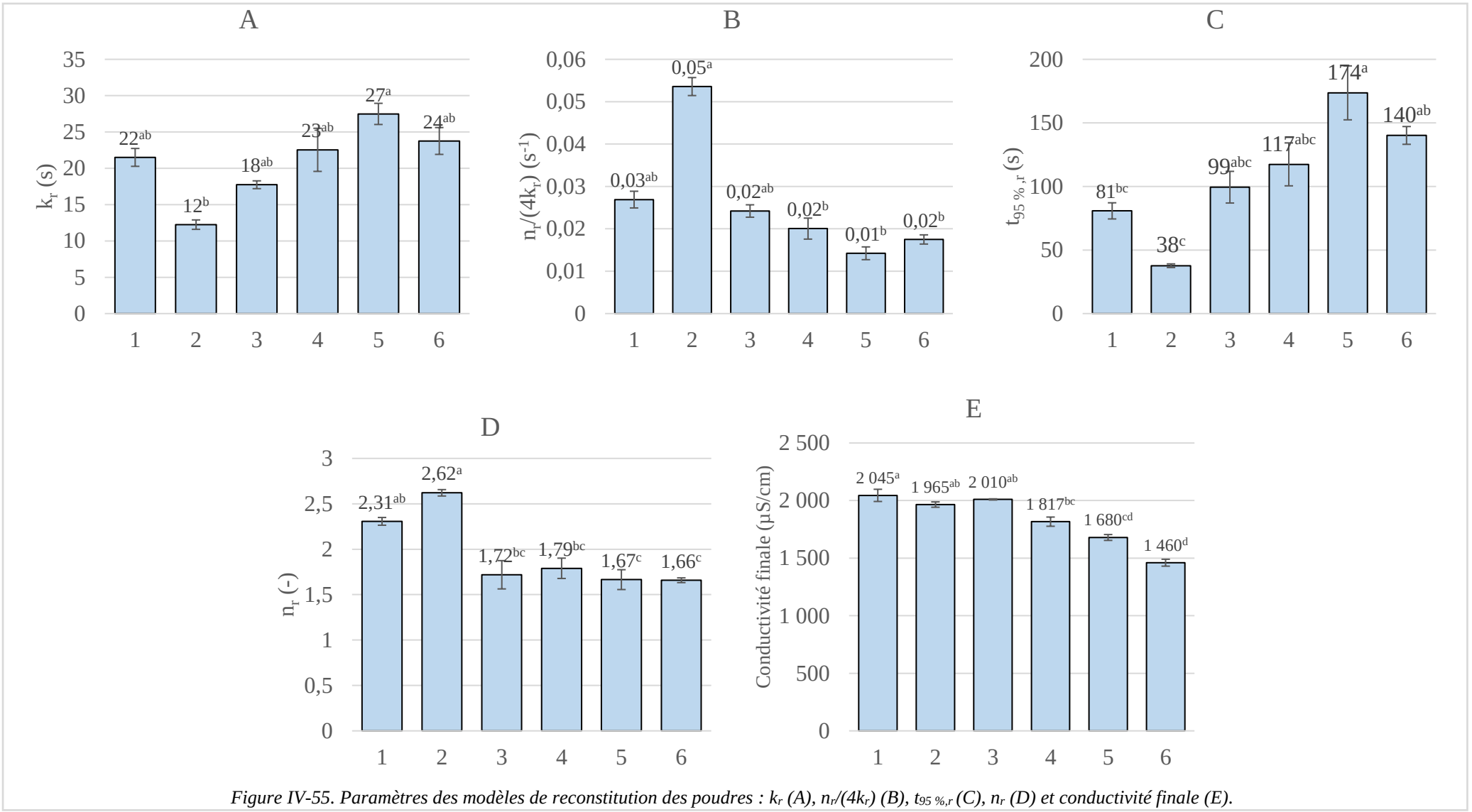


Figure IV-55. Paramètres des modèles de reconstitution des poudres : k_r (A), $n_r/(4k_r)$ (B), $t_{95\,\%,r}$ (C), n_r (D) et conductivité finale (E).

Les moyennes des propriétés de reconstitution ayant des lettres différentes en exposant, sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

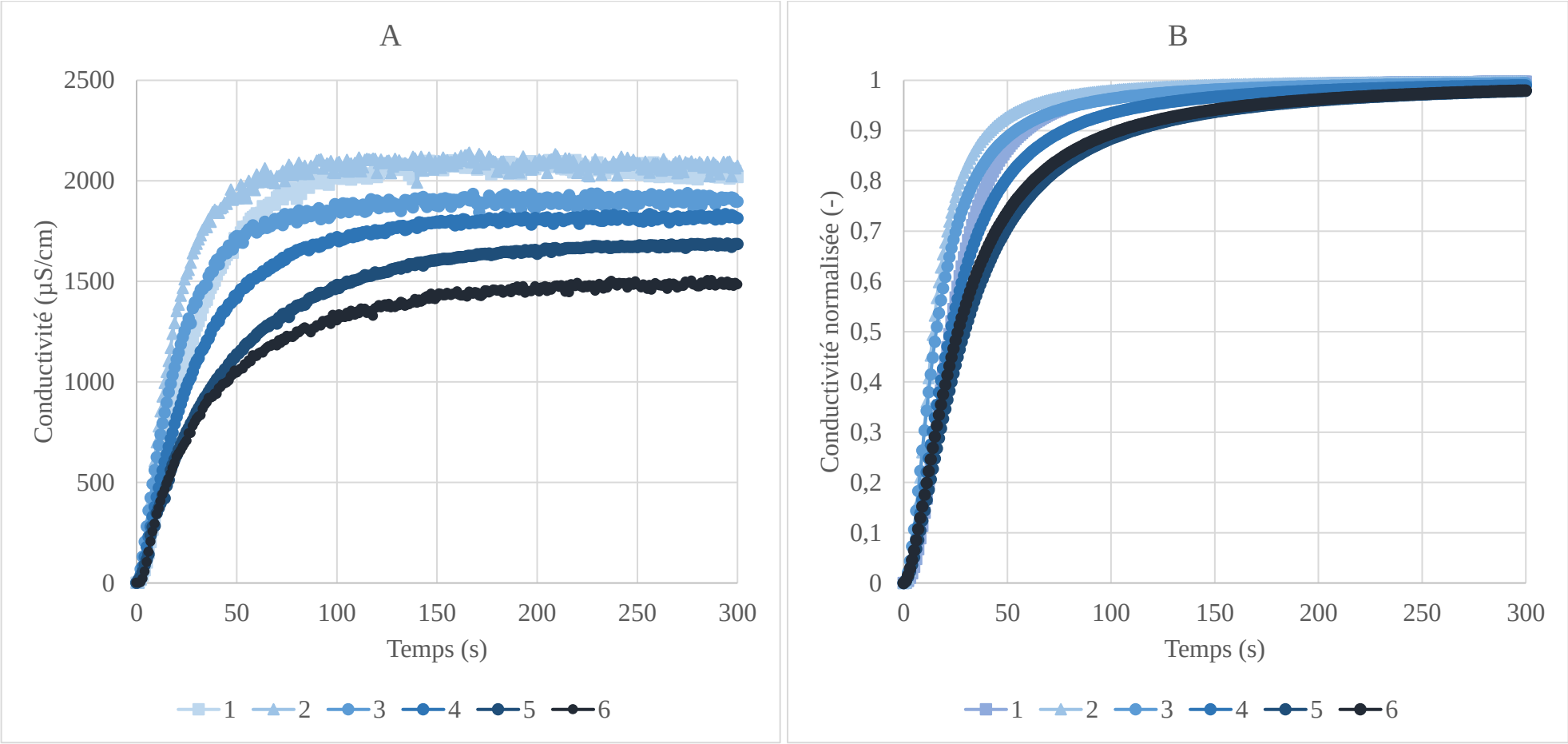


Figure IV-56. Évolution de la conductivité (A) et de la conductivité normalisée (B) durant les essais de reconstitution des poudres.

IV.6.3.3.5.2 Indice de solubilité

La Figure IV-57 présente les résultats obtenus pour l'indice de solubilité des poudres mais ne permet pas de distinguer de différences significatives entre les échantillons. Seul l'échantillon n° 2 semble présenter une solubilité plus importante. Cette tendance correspond cependant à celle trouvée pour k et $t_{95\ \%,\ r}$, indiquant qu'une reconstitution rapide est principalement liée à une meilleure solubilité.

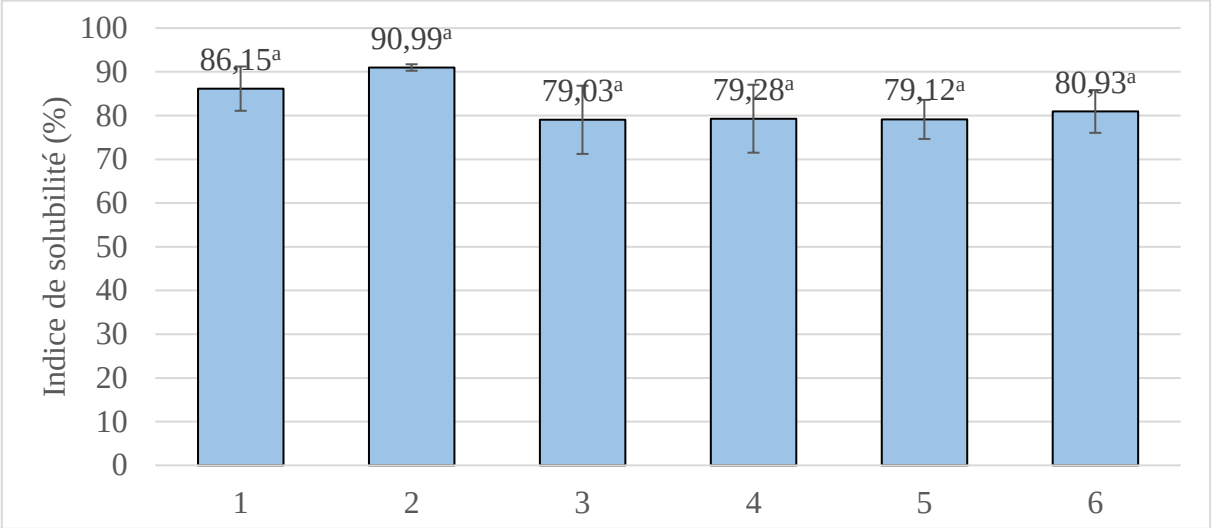


Figure IV-57. Indices de solubilité des poudres.

Les moyennes des indices de solubilité ayant des lettres différentes en exposant sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Les poudres produites à partir de mix bruts à différentes compositions présente des différences significatives en termes de propriétés physicochimiques et fonctionnelles. Ces variations sont dues aux modifications des propriétés du mix brut d'origine (telles que la viscosité, le pH, le potentiel zêta ou la taille des micelles), qui peuvent influencer la cinétique de séchage, la taille des particules, leur morphologie ainsi que la répartition des composés en surface et dans le cœur de la particule. L'ensemble de ces paramètres joue un rôle déterminant dans les propriétés fonctionnelles des poudres. L'effet de la microfiltration et du traitement thermique associé sur des propriétés clés comme l'écoulement ou la reconstitution a pu être mis en évidence par comparaison des échantillons n^{os} 1 et 2.

IV.6.3.4 Analyses en composantes principales

Les corrélogrammes des analyses en composantes principales des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix bruts, des mix reconstitués et de la combinaison des mix reconstitués et des poudres sont présentés dans les Figures IV-58, IV-59 et V-1, respectivement. Ces figures présentent les valeurs des coefficients de corrélation de Pearson sous forme de cercles de tailles et de couleurs variables (plus la taille augmente, plus la valeur absolue du coefficient est

grande ; en rouge : coefficients négatifs ; en bleu : coefficients positifs). Les valeurs des coefficients de corrélation de Pearson correspondantes sont présentées dans les tableaux S. 14, S. 15, S. 16 et S. 17 en annexes.

IV.6.3.4.1 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix bruts

Comme l'illustre la IV-58, une gélification précoce (k faible) et rapide (n élevé) des mix bruts est associée à un pH de gélification élevé, une acidification plus lente ($t_{G' > 1\ Pa}$ et $t_{pH = 4,6}$ faibles) ainsi qu'à un pH final du gel élevé. Ces phénomènes sont attribués à une teneur plus élevée en protéines et un ratio CN/PS plus important. De plus, ces paramètres sont positivement corrélés à la taille des micelles et au potentiel zêta, entraînant une instabilité de la suspension. La viscosité accrue des mix bruts riches en protéines pourrait contribuer à limiter la mobilité moléculaire et ralentir les réarrangements structuraux. Le pH initial plus élevé des mix bruts est inversement corrélé à la teneur en minéraux totaux, mais ne semble pas avoir d'effet sur les propriétés de gélification des mix bruts. Aucune corrélation n'a été observée en ce qui concerne la capacité de rétention d'eau.

IV.6.3.4.2 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués

Pour les mix reconstitués, la IV-59 révèle que de nombreux paramètres montrent des corrélations similaires à celles observées pour les mix bruts. Cependant, de nouvelles corrélations émergent, mettant en évidence l'impact du séchage par atomisation. Par exemple, la teneur en caséines dans les mix reconstitués exerce une influence particulièrement marquée sur les propriétés du gel, comme cela a été observé pour les mix bruts. En revanche, les protéines sériques ne présentent pas les mêmes corrélations qu'auparavant. Dans les mix bruts, les protéines sériques étaient fortement corrélées aux caséines, ce qui masquait leur influence sur d'autres propriétés. Pour les mix reconstitués, le séchage par atomisation semble avoir eu un effet négatif sur la teneur en protéines sériques en provoquant leur dénaturation. Par conséquent, les protéines sériques sont maintenant décorrélées des caséines, ce qui permettrait de mettre en évidence l'effet de leur dénaturation sur d'autres propriétés. Des différences sont également observées dans les corrélations liées à l'α-LA et la β-LG, ce qui confirme cette hypothèse.

Une diminution de la teneur en **β-LG** native favorise une gélification plus précoce (k et $t_{pH = 4,6}$ faibles), tandis qu'une réduction de la teneur en **α-LA** native accélère la cinétique de formation du gel (n élevé), mais prolonge le temps de gélification final ($t_{95\ \%}$) et diminue la fermeté du gel. La teneur en **α-LA** semble influencer positivement la taille des micelles de caséines et le potentiel zêta, tout en ayant un effet négatif sur le pH initial du lait. En revanche, la teneur en β-LG semble exercer une influence positive sur la capacité de rétention d'eau. La **capacité de**

rétention d'eau du gel est par ailleurs fortement corrélée à l'ensemble des paramètres de gélification des mix reconstitués, contrairement au mix bruts. En effet, les gels de mix reconstitués, riches en protéines, sont à la fois plus fermes, gélifient plus tard à un pH plus élevé et présentent une capacité de rétention d'eau plus faible, indicative d'une synérèse accrue. La **teneur en minéraux totaux** des mix reconstitués montre des corrélations beaucoup plus marquées avec les autres paramètres par rapport aux mix bruts. Elle semble avoir un effet positif sur le point de gélification, mais induit une cinétique de gélification plus lente, aboutissant à un gel plus ferme. Par ailleurs, la teneur en minéraux pourrait aussi avoir un effet négatif sur le pH. Enfin, le **pH** montre des corrélations avec la taille des micelles de caséines et leur potentiel zêta ainsi qu'avec les paramètres de gélification des mix reconstitués (n et log G'$_\infty$), contrairement à ce qui a été observé pour les mix bruts. Ceci confirme la modification du pouvoir tampon des caséines du fait du séchage par atomisation.

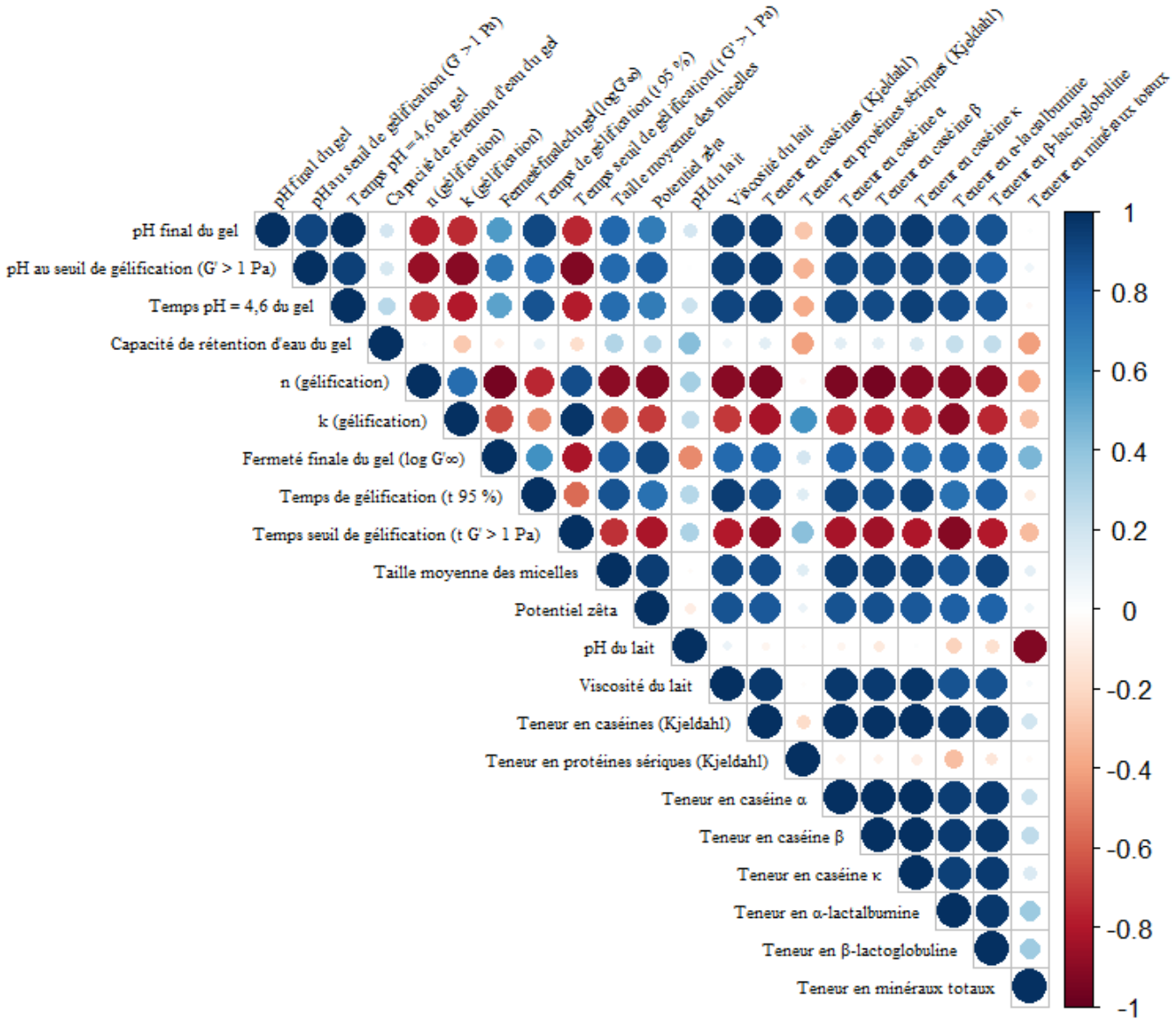


Figure IV-58. Corrélogramme des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix bruts.

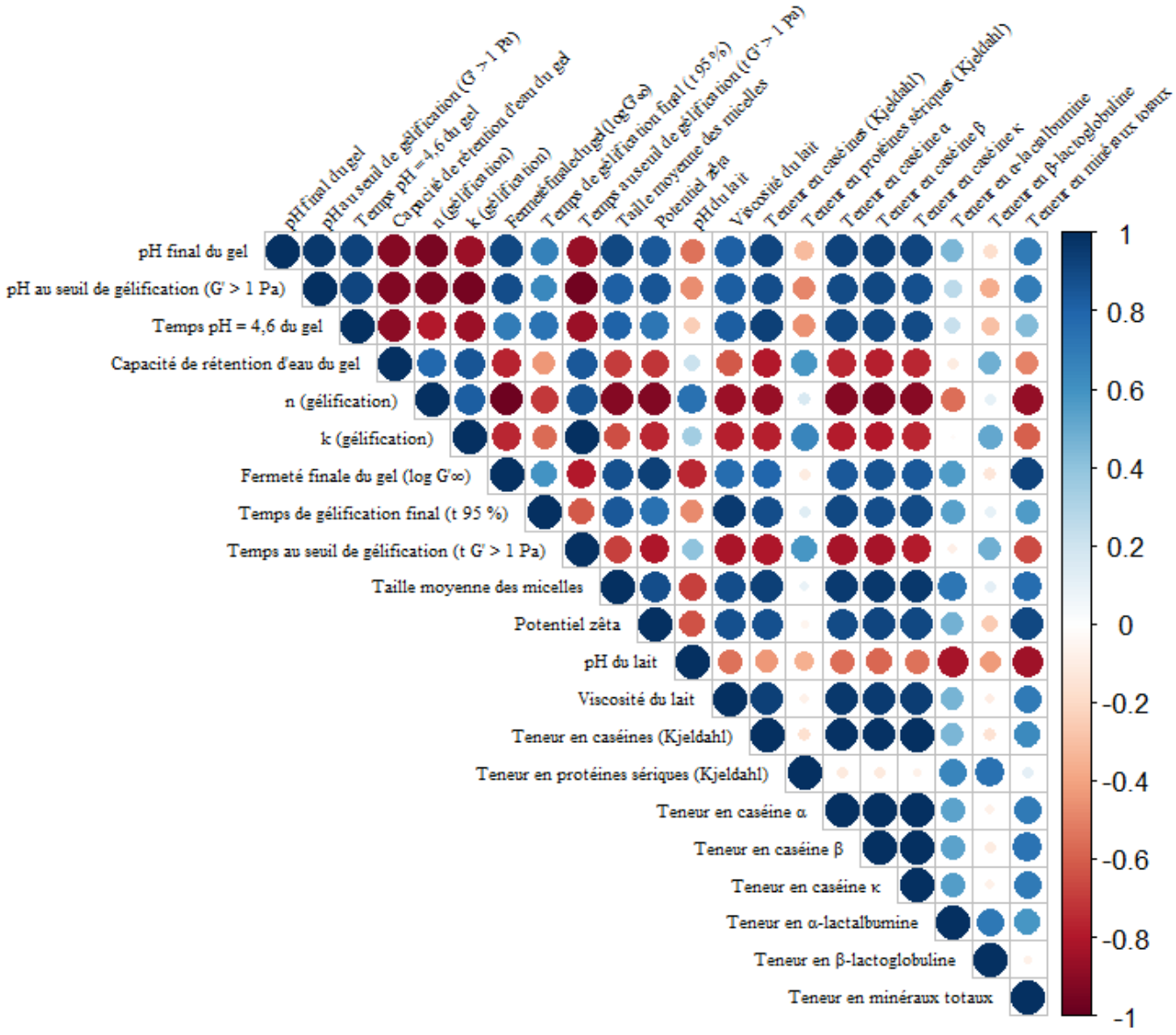


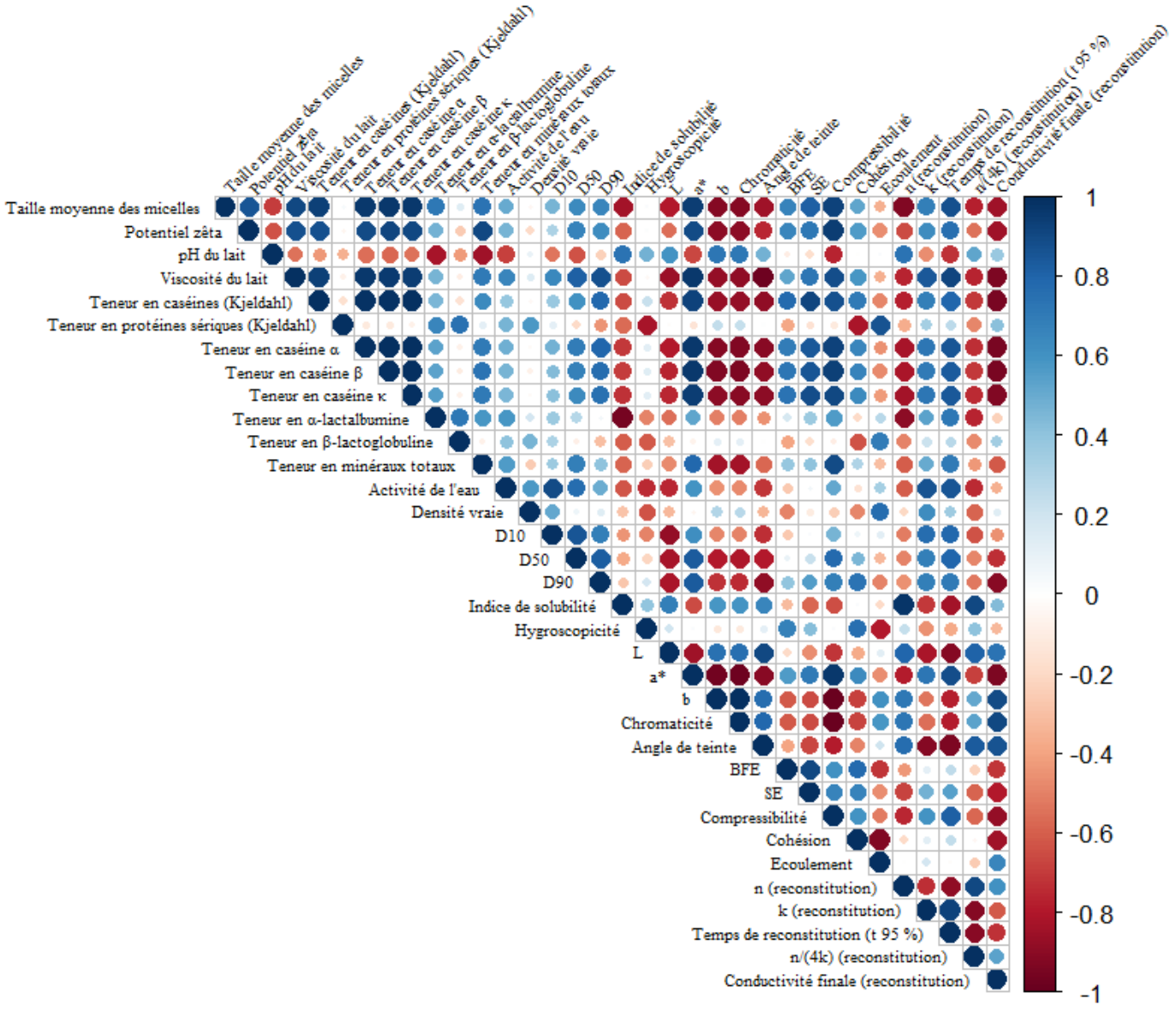
Figure IV-59. Corrélogramme des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués.

IV.6.3.4.3 Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués et des poudres

La V-1 présente un corrélogramme reliant les propriétés des poudres et des mix reconstitués. En ce qui concerne l’écoulement, celui-ci est négativement corrélé à la cohésion et la compressibilité. L’écoulement est favorisé pour les poudres peu hygroscopiques, c’est-à-dire celles qui absorbent peu d’eau de l’air ambiant. La cohésion est plus élevée dans le cas des particules hygroscopiques, qui contiennent davantage de caséines et sont de plus grande taille. Cela suggère que la composition joue un rôle plus déterminant que la taille des particules dans la cohésion des poudres obtenues à l’échelle pilote. Par ailleurs, la compressibilité est positivement corrélée à la cohésion.

La couleur des particules de poudre semble dépendre à la fois de leur taille et de leur composition. La chromaticité augmente (les couleurs deviennent plus vives) à mesure que la teneur en caséines diminue, ce qui est également associé aux particules les plus fines, ayant une meilleure capacité d'absorption de la lumière. Une augmentation de la teneur en caséines influence également l'angle de teinte : la teinte de la poudre s'éloigne du jaune (diminution de b*) pour tendre vers le blanc (a* tend vers 0).

La solubilité de la poudre est inversement corrélée à la teneur en protéines, et la reconstitution est plus rapide lorsque la teneur en caséines diminue.


Taille moyenne des micelles
Potentiel zêta
pH du lait
Viscosité du lait
Teneur en caséines (Kjeldahl)
Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)
Teneur en caséine α
Teneur en caséine β
Teneur en caséine κ
Teneur en α-lactalbumine
Teneur en β-lactoglobuline
Teneur en minéraux totaux
Activité de l'eau
Densité vraie
D10
D50
D90
Indice de solubilité
Hygroscopicité
L
a*
b
Chromaticité
Angle de teinte
BFE
SE
Compressibilité
Cohésion
Ecoulement
n (reconstitution)
k (reconstitution)
Temps de reconstitution (t 95 %)
n/(4k) (reconstitution)
Conductivité finale (reconstitution)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1

Chapitre V :Figure V-1. Corrélogramme des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués et des poudres.

V.1.1 Conclusion

Des poudres ont été produites à partir de mix bruts à différentes compositions, tout en maintenant une teneur en matière sèche constante. L'échantillon n^{o} 1 est un lait non traité par microfiltration. L'échantillon n^{o} 2 est constitué d'un mélange de perméat et de rétentat de microfiltration, permettant de rétablir la composition protéique initiale du lait. Les échantillons n^{os} 3 à 6 contiennent des quantités décroissantes de lait, remplacées par un mélange de rétentat et d'eau dans des proportions telles que la teneur en matière reste constante.

Des différences dans les propriétés des mix bruts, des mix reconstitués (gélification, taille des micelles) et dans les comportements des poudres (stockage, reconstitution) ont été relevées, démontrant que la modification de composition en utilisant la filtration membranaire est une méthode efficace pour moduler ces propriétés.

Une plus grande teneur en protéines et en minéraux dans les mélanges augmente la viscosité, la taille des micelles de caséine et la fermeté des gels, accélérant l'agrégation et formant des structures plus solides et fibreuses. Ces modifications élèvent aussi le pH de gélification et améliorent la capacité tampon, grâce à des micelles plus volumineuses et des interactions protéiques renforcées par le calcium et les phosphates.

La teneur en matière sèche, l'activité de l'eau et l'hygroscopicité des poudres sont influencées par les conditions de séchage, notamment la température et l'humidité, et dépendent de la teneur en protéines sériques (plus hydrophiles). La taille des particules augmente légèrement pour une teneur en protéines accrue, mais sans lien clair avec la densité, qui semble déterminée par d'autres facteurs comme la teneur en autres constituants ou la morphologie. La compressibilité des poudres croît avec la teneur en protéines, en raison de particules plus irrégulières et moins sphériques. La reconstitution des poudres ralentit à mesure que la teneur en caséine augmente et celle en lactose diminue, réduisant la mouillabilité et la solubilité, bien que les échantillons riches en protéines (n^{os} 3 à 6) se reconstituent à des vitesses similaires après le mouillage initial.

La microfiltration influencerait la teneur en caséine β ainsi que les équilibres minéraux, modifiant les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mélanges, notamment en améliorant leur capacité de gélification. En revanche, le séchage par atomisation affecterait principalement la teneur en protéines sériques natives, avec un impact moindre sur les propriétés de gélification.

Chapitre VI : Conclusion générale et perspectives

VI.1 Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'optimisation multicritère des propriétés fonctionnelles des poudres laitières obtenues par séchage par atomisation. Le séchage par atomisation est un procédé industriel de référence pour la production de poudres laitières, dont les propriétés doivent répondre à des critères stricts de qualité et de performance, notamment en termes de reconstitution, de solubilité, d'écoulement et de conservation. L'objectif principal de ce travail a été d'explorer l'influence des paramètres de séchage ainsi que de la composition du mix brut sur les caractéristiques physicochimiques et fonctionnelles des poudres, afin d'élaborer des modèles prédictifs permettant d'optimiser ces propriétés. La pertinence de ces résultats est non seulement d'ordre scientifique, en termes de compréhension des mécanismes reliant les paramètres de séchages et la composition aux propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres, mais également d'intérêt industriel pour le développement de poudres répondant à des besoins spécifiques dans différents secteurs, de l'agroalimentaire à l'industrie pharmaceutique.

VI.2 Résultats

VI.2.1 Impact des conditions de séchage

Ces travaux ont mis en lumière l'effet déterminant des conditions de séchage sur les propriétés des poudres laitières, en particulier, la température de l'air de séchage à la sortie et la pression de l'air de pulvérisation. Les résultats ont montré que l'élévation de la température de l'air de sortie affecte directement la teneur en eau résiduelle, l'intégrité des protéines et la couleur des poudres, notamment via la dénaturation des protéines associée à la réaction de Maillard. Ces phénomènes, tout en pouvant altérer les propriétés sensorielles et nutritionnelles (perte de bioactivité de molécules encapsulées), se sont révélés intéressants pour améliorer la capacité de gélification acide des poudres laitières. En parallèle, l'ajustement de la pression de pulvérisation modifie la taille des particules, influençant non seulement le comportement d'écoulement et de compressibilité des poudres, mais aussi leur apparence, notamment en termes de couleur.

L'optimisation multifonctionnelle, réalisée à partir des modèles quadratiques issus d'un plan d'expériences en utilisant un algorithme génético-évolutionnaire, a permis de cibler deux axes principaux : d'une part, la réduction de la dénaturation protéique comme témoin à des fins de protection de molécules bioactives ou des bactéries encapsulées, et d'autre part, l'amélioration de la capacité de gélification acide. Ces objectifs ont été atteints, bien que la variabilité saisonnière de la composition du lait ait présenté une limite importante pour l'optimisation.

Sur le plan des propriétés de gélification, la réduction de la teneur en protéines sériques natives avec l'augmentation de la température de séchage a montré un effet positif sur la vitesse de gélification, favorisant une meilleure rétention d'eau et une fermeté accrue des gels. L'analyse par microscopie électronique à balayage a révélé que de meilleures propriétés de gélification étaient associées à des structures de gel plus régulières, avec des pores plus petits, confirmant ainsi l'impact de la composition protéique sur la microstructure des gels acides.

En conclusion, ces résultats ont mis en évidence des synergies complexes, soulignant l'importance de maîtriser l'ensemble des variables du processus pour obtenir des poudres présentant des propriétés optimales, tout en tenant compte des défis liés à la variabilité de la composition du lait. Ces travaux offrent ainsi des perspectives prometteuses pour le développement de poudres laitières adaptées à des applications spécifiques, tout en proposant des solutions pour mieux maîtriser les impacts des paramètres de séchage et de la composition laitière sur les propriétés finales des produits.

VI.2.2 Impact de la composition

La seconde étude a porté sur l'impact de la composition du mix brut sur les propriétés fonctionnelles des poudres obtenues, mais aussi sur l'effet de la microfiltration et du séchage par atomisation sur les propriétés des laits. Le lait est un système colloïdal complexe dont la composition, en particulier en protéines (caséines et protéines sériques), influence considérablement les propriétés du lait ainsi que des poudres résultantes. Afin de mieux comprendre ces effets, la microfiltration membranaire a été utilisée pour modifier la composition protéique du mix brut, permettant ainsi d'étudier l'influence de différents ratios caséines/protéines sériques.

Les résultats ont montré que l'enrichissement en protéines et l'augmentation de la proportion de caséines par rapport aux protéines sériques contribuent à la formation de gels acides plus fermes. En revanche, une proportion accrue de protéines sériques conduit à des poudres présentant une meilleure solubilité, mais également une plus grande fragilité vis-à-vis des traitements thermiques, avec une tendance accrue à la dénaturation protéique. Ces observations sont en accord avec la littérature, qui suggère que les caséines, de par leur structure micellaire, confèrent aux poudres une plus grande stabilité face aux contraintes mécanique et thermique, tandis que les protéines sériques, notamment la β-lactoglobuline, sont plus sensibles aux variations de température et tendent à former des agrégats irréversibles lors du séchage.

La **microfiltration** engendre une légère diminution de la caséine β et des modifications dans la répartition des minéraux, ce qui entraîne une baisse de la viscosité, du pH et du potentiel zêta. Le gel issu du mix brut microfiltré (n^{o} 2) est plus ferme que la référence non microfiltrée, gélifie plus rapidement et présente une structure plus poreuse. La poudre issue du lait microfiltré est plus hygroscopique, se réhydrate plus vite, a une meilleure fluidité et une surface plus ridée, tous ces aspects étant très certainement influencés par le cisaillement, le traitement thermique et la modification de l'environnement des composés laitiers induits par la microfiltration.

Le **séchage par atomisation** affecte la teneur en protéines sériques natives, la taille des micelles de caséine et le pH, tandis que la teneur en caséine et le potentiel zêta restent inchangés. Contrairement aux résultats observés dans des études précédentes, l'impact de la dénaturation des protéines sériques natives provoquée par le séchage par atomisation sur les propriétés de gélification des mix reconstitués s'est avéré limité, probablement en raison des températures de séchage relativement modérées utilisées dans cette étude.

L'augmentation de la **teneur en protéines**, en **minéraux** et du **ratio CN/PS** dans les mix bruts contribue à une augmentation de la viscosité, de la taille des micelles de caséines et de la fermeté

des gels, entraînant une agrégation plus rapide et des structures de gel plus résistantes et fibreuses. Ces changements augmentent également le pH de gélification et le pouvoir tampon, probablement du fait de l'augmentation de la taille des micelles et des interactions protéiques renforcées par le calcium et les phosphates. On observe une légère augmentation de la taille des particules avec la teneur en protéines. La compressibilité des poudres s'accroît avec la teneur en protéines, probablement en raison de la forme irrégulière et de la faible sphéricité des particules riches en protéines. Par ailleurs, la vitesse de reconstitution des poudres diminue lorsque la teneur en caséines augmente et que celle en lactose diminue, ce qui reflète une réduction de leur mouillabilité et solubilité.

Ces résultats ouvrent des pistes intéressantes pour le développement de formulations spécifiques visant à optimiser les caractéristiques des poudres en fonction de leur application finale.

VI.3 Perspectives de la thèse

D’un point de vue fondamental, ces travaux soulignent la nécessité d’approfondir la compréhension des mécanismes physicochimiques à l’œuvre durant le séchage par atomisation, notamment les interactions entre les protéines, les lipides et les autres composants mineurs tels que les sels minéraux. Une exploration plus détaillée de l’influence d’autres traitements, tels que l’homogénéisation, la préconcentration, ou l’agglomération sur les propriétés fonctionnelles serait également d’un grand intérêt. De plus, la modélisation fine des phénomènes thermiques et de transfert de masse au cours de l’atomisation pourrait permettre de développer des outils prédictifs robustes, capables de guider le choix des conditions opératoires en fonction des spécifications du produit final.

Bien que les résultats obtenus aient permis de mieux comprendre les interactions entre les paramètres de séchage par atomisation et les propriétés fonctionnelles des poudres laitières, plusieurs pistes d’amélioration peuvent être envisagées, notamment au niveau du pilote de séchage disponible au laboratoire. Une première amélioration consisterait à perfectionner le contrôle de la qualité de l’air d’entrée, en particulier l’humidité relative de l’air d’entrée qui influence directement la stabilité et la composition finale des poudres. Pour cela, un module de déshumidification de l'air a été récemment acquis. Le contrôle de la capacité d’extraction de l’air et une meilleure fiabilité de la puissance du ventilateur permettraient également d’ajuster plus précisément les conditions de séchage, tout en améliorant son uniformité et la qualité des poudres obtenues. De plus, l’optimisation du procédé d’extraction des fines, combinée à une meilleure gestion de l’évaporation, permettrait d’accroître l’efficacité énergétique du processus et de réduire les pertes de produit.

Il serait également pertinent de réaliser une preuve de concept en encapsulant des composés bioactifs de petite taille, étant donné que l’unité pilote permet de produire des particules d’environ 10 µm. L’encapsulation d’enzymes, comme la lactase, pourrait constituer une expérience intéressante, en particulier sur l’aspect de la protection des biomolécules évoquée dans ces travaux. La réalisation de ces essais permettrait de valider l'efficacité de l'encapsulation et d’évaluer la préservation de l’activité enzymatique, en tant qu’exemple de bioactivité, au cours du séchage.

Sur le plan analytique, il serait intéressant de retravailler certaines méthodes utilisées, notamment en développant une nouvelle méthode HPLC plus écoresponsable, en cherchant à réduire la consommation de solvants organiques. Des techniques d'analyse moins consommatrices de solvants pourraient non seulement diminuer les coûts, mais aussi réduire l'impact environnemental du processus. De nouvelles analyses pourraient être mises en œuvre pour approfondir notre compréhension des propriétés des poudres laitières. Par exemple, l'analyse de la teneur en lactose et le contrôle de la lactosylation permettraient d'évaluer l'impact de ce phénomène sur la qualité des poudres, tandis que l'étude de la dégradation des lipides serait essentielle pour mieux comprendre les mécanismes de rancissement et de conservation. L'analyse de la composition de surface des particules de poudre, via des techniques comme la spectroscopie, fournirait des informations précieuses sur la répartition des composants à la surface des particules, un facteur clé dans le comportement de la poudre lors de sa reconstitution.

Enfin, la mesure de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle permettrait de mieux prédire la stabilité à long terme des poudres laitières. Ce paramètre, qui correspond à la température à laquelle la poudre passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux, est crucial pour la conservation des propriétés fonctionnelles et la prévention du collage et de l'agglomération lors du stockage. Ces perspectives d'amélioration, tant sur le plan technique qu'analytique, ouvrent des opportunités pour améliorer encore davantage le processus de séchage par atomisation et la qualité des poudres produites.

Des perspectives supplémentaires résident dans l'exploitation de nouvelles technologies de séchage émergentes, telle que le séchage par pulsations électriques, pour améliorer l'efficacité énergétique du processus et améliorer les propriétés des poudres.

Finalement, ce travail contribue à une meilleure compréhension des relations entre les paramètres de séchage, la composition du lait et les propriétés fonctionnelles des poudres, tout en proposant des solutions concrètes pour l'amélioration des procédés industriels de production de poudres laitières.

Chapitre VII : Références

AFNOR. (2005). Dried milk and dried milk products — Determination of insolubility index. ISO 8156:2005. https://www.iso.org/standard/42069.html

AFNOR. (2014). Milk and milk products — Determination of nitrogen content — Part 1: Kjeldahl principle and crude protein calculation. ISO 8968-1:2014. https://www.iso.org/fr/standard/61020.html

AFNOR. (2016). Milk and milk products — Determination of nitrogen content — Part 4: Determination of protein and non-protein nitrogen content and true protein content calculation (Reference method). ISO 8968-4:2016. https://www.iso.org/standard/60386.html

AFNOR. (2017). Produits agricoles et alimentaires - Détermination de l'activité de l'eau. ISO 5537:2017. https://www.iso.org/standard/35215.html

AFNOR. (2022). Lait, produits laitiers secs et crème — Détermination de la teneur en matière grasse — Méthode gravimétrique ISO 23318:2022. https://www.iso.org/fr/standard/75226.html

AFNOR. (2023). Dried milk and dried milk products — Determination of moisture content (reference method). ISO 5537:2023. https://www.iso.org/standard/84796.html

Aguilar, C. A. et Ziegler, G. R. (1994). Physical and Microscopic Characterization of Dry Whole Milk with Altered Lactose Content. 2. Effect of Lactose Crystallization. *Journal of dairy science*, *77*(5), 1198-1204. https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(94)77058-2

Aguilar, C. et Ziegler, G. (1993). Lactose Crystallization in Spray-Dried Milk Powders Exposed to Isobutanol. *Food Structure*, *12*(1). https://digitalcommons.usu.edu/foodmicrostructure/vol12/iss1/5

Akbulut Çakır, Ç. et Teker, E. (2022). A comparison of the acid gelation properties of nonfat cow, sheep, and goat milk with standardized protein contents. *Journal of Food Processing and Preservation*, *46*(6), e16014. https://doi.org/10.1111/jfpp.16014

Alinovi, M., Mucchetti, G., Wiking, L. et Corredig, M. (2020). Freezing as a solution to preserve the quality of dairy products: the case of milk, curds and cheese. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *61*(20), 3340-3360. https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1798348

Amalfitano, N., Cipolat-Gotet, C., Cecchinato, A., Malacarne, M., Summer, A. et Bittante, G. (2019). Milk protein fractions strongly affect the patterns of coagulation, curd firming, and syneresis. *Journal of Dairy Science*, *102*(4), 2903-2917. https://doi.org/10.3168/jds.2018-15524

Anandharamakrishnan, C., Rielly, C. D. et Stapley, A. G. F. (2007). Effects of Process Variables on the Denaturation of Whey Proteins during Spray Drying. *Drying Technology*, *25*(5), 799-807. https://doi.org/10.1080/07373930701370175

Anandharamakrishnan, C., Rielly, C. D. et Stapley, A. G. F. (2008). Loss of solubility of α-lactalbumin and β-lactoglobulin during the spray drying of whey proteins. *LWT - Food Science and Technology*, *41*(2), 270-277. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.03.004

Anekella, K. et Orsat, V. (2013). Optimization of microencapsulation of probiotics in raspberry juice by spray drying. *LWT - Food Science and Technology*, *50*(1), 17-24. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.08.003

Anema, S. G. (2022). Denaturation of α-lactalbumin and bovine serum albumin in pressure-treated reconstituted skim milk. *Food Chemistry Advances*, *1*, 100002. https://doi.org/10.1016/j.focha.2021.100002

Anema, S. G., Lee, S. K., Lowe, E. K. et Klostermeyer, H. (2004). Rheological Properties of Acid Gels Prepared from Heated pH-Adjusted Skim Milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*(2), 337-343. https://doi.org/10.1021/jf034972c

Anema, S. G. et Li, Y. (2003). Effect of pH on the Association of Denatured Whey Proteins with Casein Micelles in Heated Reconstituted Skim Milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(6), 1640-1646. https://doi.org/10.1021/jf025673a

Aralbayev, N., Dikhanbayeva, F., Yusof, Y. A. B., Tayeva, A. et Smailova, Z. (2021). Devising optimal technological parameters for spray drying to produce whole camel milk powder. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, *4*(11(112)), 82-91. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.238686

Asaduzzaman, M., Mahomud, M. S. et Haque, M. E. (2021). Heat-Induced Interaction of Milk Proteins: Impact on Yoghurt Structure. *International Journal of Food Science*, *2021*, 1-10. https://doi.org/10.1155/2021/5569917

Beaubier, S., Defaix, C., Albe-Slabi, S., Aymes, A., Galet, O., Fournier, F. et Kapel, R. (2022). Multiobjective decision making strategy for selective albumin extraction from a rapeseed cold-pressed meal based on Rough Set approach. *Food and Bioproducts Processing*, *133*, 34-44. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.02.005

Bijl, E., Van Valenberg, H. J. F., Huppertz, T. et Van Hooijdonk, A. C. M. (2013). Protein, casein, and micellar salts in milk: Current content and historical perspectives. *Journal of Dairy Science*, *96*(9), 5455-5464. https://doi.org/10.3168/jds.2012-6497

Bijl, Etske, de Vries, R., van Valenberg, H., Huppertz, T. et van Hooijdonk, T. (2014). Factors influencing casein micelle size in milk of individual cows: Genetic variants and

glycosylation of κ-casein. *International Dairy Journal*, *34*(1), 135-141. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2013.08.001

Birchal, V. S., Passos, M. L., Wildhagen, G. R. S. et Mujumdar, A. S. (2005). Effect of Spray-Dryer Operating Variables on the Whole Milk Powder Quality. *Drying Technology*, *23*(3), 611-636. https://doi.org/10.1081/DRT-200054153

Bobe, G., Beitz, D. C., Freeman, A. E. et Lindberg, G. L. (1998). Separation and Quantification of Bovine Milk Proteins by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*(2), 458-463. https://doi.org/10.1021/jf970499p

Boiani, M., FitzGerald, R. J. et Kelly, P. M. (2018). Technical note: Fourier transform infrared spectral analysis in tandem with 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy elaborates detailed insights into phosphate partitioning during skimmed milk microfiltration and diafiltration. *Journal of Dairy Science*, *101*(12), 10750-10758. https://doi.org/10.3168/jds.2018-14749

Bonfatti, V., Grigoletto, L., Cecchinato, A., Gallo, L. et Carnier, P. (2008). Validation of a new reversed-phase high-performance liquid chromatography method for separation and quantification of bovine milk protein genetic variants. *Journal of Chromatography A*, *1195*(1-2), 101-106. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.04.075

Bordin, G., Cordeiro Raposo, F., de la Calle, B. et Rodriguez, A. R. (2001). Identification and quantification of major bovine milk proteins by liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *928*(1), 63-76. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01097-4

Brignier, N. (2014). *Optimisation du procédé de séchage par atomisation de produits laitiers*.

Broyard, C. et Gaucheron, F. (2015). Modifications of structures and functions of caseins: a scientific and technological challenge. *Dairy Science & Technology*, *95*(6), 831-862. https://doi.org/10.1007/s13594-015-0220-y

Buera, P., Schebor, C. et Elizalde, B. (2005). Effects of carbohydrate crystallization on stability of dehydrated foods and ingredient formulations. *Journal of Food Engineering*, *67*(1), 157-165. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.052

Burgain, J., Petit, J., Scher, J., Rasch, R., Bhandari, B. et Gaiani, C. (2017). Surface chemistry and microscopy of food powders. *Progress in Surface Science*, *92*(4), 409-429. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2017.07.002

Burgain, J., Scher, J., Petit, J., Francius, G. et Gaiani, C. (2016). Links between particle surface hardening and rehydration impairment during micellar casein powder storage. *Food Hydrocolloids*, *61*, 277-285. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.05.021

Cândido de Souza, W. F., Souza do Amaral, C. R. et Lima da Silva Bernardino, P. D. (2021). The addition of skim milk powder and dairy cream influences the physicochemical properties and the sensory acceptance of concentrated Greek-style yogurt. *International Journal of Gastronomy and Food Science, 24,* 100349. https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2021.100349

Cano-Sarmiento, C., Téllez-Medina, D. I., Viveros-Contreras, R., Cornejo-Mazón, M., Figueroa-Hernández, C. Y., García-Armenta, E., Alamilla-Beltrán, L., García, H. S. et Gutiérrez-López, G. F. (2018). Zeta Potential of Food Matrices. *Food Engineering Reviews*, *10*(3), 113-138. https://doi.org/10.1007/s12393-018-9176-z

Carter, B. G., Cheng, N., Kapoor, R., Meletharayil, G. H. et Drake, M. A. (2021). Invited review: Microfiltration-derived casein and whey proteins from milk. *Journal of Dairy Science, 104*(3), 2465-2479. https://doi.org/10.3168/jds.2020-18811

Cayot, P., laitière (Paris), A. pour le développement de la recherche dans l'industrie et Lorient, D. (1997). *Structures et technofonctions des protéines du lait*. Tec & Doc Lavoisier.

Cenini, V. L., Gallagher, L., McKerr, G., McCarthy, N. A., McSweeney, D. J., Auty, M. A. E. et O'Hagan, B. M. G. (2020). A novel approach for dynamic *in-situ* surface characterisation of milk protein concentrate hydration and reconstitution using an environmental scanning electron microscope. *Food Hydrocolloids, 108,* 105881. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105881

Christophe, O. S., Grelet, C., Bertozzi, C., Veselko, D., Lecomte, C., Höeckels, P., Werner, A., Auer, F.-J., Gengler, N., Dehareng, F. et Soyeurt, H. (2021). Multiple Breeds and Countries' Predictions of Mineral Contents in Milk from Milk Mid-Infrared Spectrometry. *Foods, 10*(9), 2235. https://doi.org/10.3390/foods10092235

Codex Alimentarius - Lait et produits laitiers. (2011) (2e éd). OMS.

Comment Fonctionne Une Écrémeuse? (2018, 27 septembre). *Milky Day Blog*. https://milkyday.fr/blog/2018/09/27/comment-fonctionne-une-ecremeuse/

Corredig, M., Nair, P. K., Li, Y., Eshpari, H. et Zhao, Z. (2019). *Invited review:* Understanding the behavior of caseins in milk concentrates. *Journal of Dairy Science, 102*(6), 4772-4782. https://doi.org/10.3168/jds.2018-15943

Crowley, S. V., Desautel, B., Gazi, I., Kelly, A. L., Huppertz, T. et O'Mahony, J. A. (2015). Rehydration characteristics of milk protein concentrate powders. *Journal of Food Engineering, 149,* 105-113. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.09.033

Crowley, S. V., Gazi, I., Kelly, A. L., Huppertz, T. et O'Mahony, J. A. (2014). Influence of protein concentration on the physical characteristics and flow properties of milk protein

concentrate powders. *Journal of Food Engineering*, *135*, 31-38. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.03.005

Dávila-Caraballo, G., Serrato-Márquez, E., Grimaldo-Rivas, M., Chuck-Hernandez, C., Vega-Cantú, Y., Ortega-Alonzo, S., Coronado-Cerda, E. et Urrutia-Baca, V. (2024). Evaluation of freezing, ultra-cold freezing, and freeze-drying on the main components of human breast milk. *Journal of Food Composition and Analysis*, *136*, 106712. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106712

Day, L., Williams, R. P. W., Otter, D. et Augustin, M. A. (2015). Casein polymorphism heterogeneity influences casein micelle size in milk of individual cows. *Journal of Dairy Science*, *98*(6), 3633-3644. https://doi.org/10.3168/jds.2014-9285

Décret n°55-952 (1955). https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000521435/

Deeth, H. et Lewis, M. (2014). Practical consequences of calcium addition to and removal from milk and milk products. *International Journal of Dairy Technology*, *68*. https://doi.org/10.1111/1471-0307.12188

de Kruif, C. G. K. et Huppertz, T. (2012). Casein micelles: size distribution in milks from individual cows. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *60*(18), 4649-4655. https://doi.org/10.1021/jf301397w

Del Angel, C. R. et Dalgleish, D. G. (2006). Structures and some properties of soluble protein complexes formed by the heating of reconstituted skim milk powder. *Food Research International*, *39*(4), 472-479. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.09.010

Delikanli, B. et Ozcan, T. (2014). Effects of various whey proteins on the physicochemical and textural properties of set type nonfat yoghurt. *International Journal of Dairy Technology*, *67*(4), 495-503. https://doi.org/10.1111/1471-0307.12142

DePeters, E. J. et Ferguson, J. D. (1992). Nonprotein nitrogen and protein distribution in the milk of cows. *Journal of Dairy Science*, *75*(11), 3192-3209. https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(92)78085-0

Deshwal, G. K., Singh, A. K., Kumar, D. et Sharma, H. (2020). Effect of spray and freeze drying on physico-chemical, functional, moisture sorption and morphological characteristics of camel milk powder. *LWT*, *134*, 110117. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110117

Duangchuen, J., Pathaveerat, S., Noypitak, S. et Jermwongruttanachai, P. (2020). Effect of Spray Drying Air Temperature to the Changes of Properties of Skimmed Coconut Milk Powder. *Applied Science and Engineering Progress*. https://doi.org/10.14416/j.asep.2020.04.009

Dumpler, J., Wohlschläger, H. et Kulozik, U. (2017). Dissociation and coagulation of caseins and whey proteins in concentrated skim milk heated by direct steam injection. *Dairy Science & Technology*, *96*(6), 807-826. https://doi.org/10.1007/s13594-016-0304-3

Écrémeuses. (s. d.). *Elecrem*. https://www.elecrem.com/fabrication-elecrem/ecremeuses/

Enferad, S., Petit, J., Gaiani, C., Falk, V., Burgain, J., Kiesgen De Richter, S. et Jenny, M. (2021). Effect of particle size and formulation on powder rheology. *Particulate Science and Technology*, *39*(3), 362-370. https://doi.org/10.1080/02726351.2020.1738605

Fang, Y., Rogers, S., Selomulya, C. et Chen, X. D. (2012). Functionality of milk protein concentrate: Effect of spray drying temperature. *Biochemical Engineering Journal*, *62*, 101-105. https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.05.007

FAO. (2022). *Dairy market review: Emerging trends and outlook 2022*.

Felfoul, I., Bouazizi, A., Burgain, J., Perroud, C., Gaiani, C., Scher, J., Attia, H. et Petit, J. (2023). Enzymatic coagulation of raw and reconstituted skim dromedary and cows' milk powders: Kinetics, rheological and morphological properties. *International Dairy Journal*, *137*, 105509. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2022.105509

Felfoul, I., Burgain, J., Perroud, C., Gaiani, C., Scher, J., Attia, H. et Petit, J. (2020). Impact of spray-drying conditions on physicochemical properties and rehydration ability of skim dromedary and cow's milk powders. *Drying Technology*, 1-13. https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1828448

Felfoul, I., Burgain, J., Perroud, C., Gaiani, C., Scher, J., Attia, H. et Petit, J. (2021). Impact of spray-drying conditions on flow properties of skim dromedary and cow's milk powders using the FT4 powder rheometer. *Journal of Food Processing and Preservation*, *45*(6). https://doi.org/10.1111/jfpp.15566

Felix Da Silva, D., Ahrné, L., Ipsen, R. et Hougaard, A. B. (2018). Casein-Based Powders: Characteristics and Rehydration Properties: Casein-based powders…. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *17*(1), 240-254. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12319

Ferrer, M. A., Alexander, M. et Corredig, M. (2011). Does ultrafiltration have a lasting effect on the physico-chemical properties of the casein micelles? *Dairy Science & Technology*, *91*(2), 151-170. https://doi.org/10.1007/s13594-011-0002-0

Fitzpatrick, J., Barry, K., Delaney, C. et Keogh, K. (2005). Assessment of the flowability of spray-dried milk powders for chocolate manufacture. *Le Lait*, *85*(4-5), 269-277.

Fitzpatrick, J. J., Barry, K., Cerqueira, P. S. M., Iqbal, T., O'Neill, J. et Roos, Y. H. (2007). Effect of composition and storage conditions on the flowability of dairy powders. *International Dairy Journal, 17*(4), 383-392. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2006.04.010

Fitzpatrick, J., van Lauwe, A., Coursol, M., O'Brien, A., Fitzpatrick, K. L., Ji, J. et Miao, S. (2016). Investigation of the rehydration behaviour of food powders by comparing the behaviour of twelve powders with different properties. *Powder Technology, 297*, 340-348. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.04.036

Fonteix, C., Massebeuf, S., Pla, F. et Kiss, L. N. (2004). Multicriteria optimization of an emulsion polymerization process. *European Journal of Operational Research, 153*(2), 350-359. https://doi.org/10.1016/S0377-2217(03)00157-7

Fournaise, T. (2022, 4 juillet). *Étude multiéchelle des phénomènes de reconstitution de poudres issues d'agroressources* [these de doctorat, Université de Lorraine]. https://theses.fr/2022LORR0100

Fournaise, T., Burgain, J., Perroud, C., Scher, J., Gaiani, C. et Petit, J. (2020). Impact of formulation on reconstitution and flowability of spray-dried milk powders. *Powder Technology, 372*, 107-116. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.085

Fournaise, T., Burgain, J., Perroud-Thomassin, C. et Petit, J. (2021). Impact of the whey protein/casein ratio on the reconstitution and flow properties of spray-dried dairy protein powders. *Powder Technology, 391*, 275-281. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.06.026

Fournaise, T., Petit, J. et Gaiani, C. (2021). Main powder physicochemical characteristics influencing their reconstitution behavior. *Powder Technology*, *383*, 65-73. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.01.056

Fox, P. F. et Brodkorb, A. (2008a). The casein micelle: Historical aspects, current concepts and significance. *International Dairy Journal, 18*(7), 677-684. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2008.03.002

Fox, P. F. et Brodkorb, A. (2008b). The casein micelle: Historical aspects, current concepts and significance. *International Dairy Journal, 18*(7), 677-684. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2008.03.002

France, T., Kelly, A., Crowley, S. et O'Mahony, J. (2021). Cold Microfiltration as an Enabler of Sustainable Dairy Protein Ingredient Innovation. *Foods, 10,* 2091. https://doi.org/10.3390/foods10092091

Freeman, R. (2007). Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. *Powder Technology*, *174*(1), 25-33. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.016

Freeman, R. E., Cooke, J. R. et Schneider, L. C. R. (2009). Measuring shear properties and normal stresses generated within a rotational shear cell for consolidated and non-consolidated powders. *Powder Technology*, *190*(1), 65-69. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.084

Freeman Technology. (2013). FT4 protocoles.

Fu, X., Huck, D., Makein, L., Armstrong, B., Willen, U. et Freeman, T. (2012). Effect of particle shape and size on flow properties of lactose powders. *Particuology*, *10*(2), 203-208. https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.11.003

Gaiani, C., Ehrhardt, J. J., Scher, J., Hardy, J., Desobry, S. et 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. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.02.015

Gaiani, C., Morand, M., Sanchez, C., Tehrany, E. A., Jacquot, M., Schuck, P., Jeantet, R. et Scher, J. (2010). How surface composition of high milk proteins powders is influenced by spray-drying temperature. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, *75*(1), 377-384. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.09.016

Gaiani, C., Schuck, P., Scher, J., Desobry, S. et Banon, S. (2007). Dairy Powder Rehydration: Influence of Protein State, Incorporation Mode, and Agglomeration. *Journal of Dairy Science*, *90*(2), 570-581. https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(07)71540-0

Gail, B. (1856, 19 août). Improvement in concentration of milk. https://patents.google.com/patent/US15553A/en

Garczewska-Murzyn, A., Smoczyński, M., Kotowska, N. et Kiełczewska, K. (2022). Effect of buttermilk and skimmed milk powder on the properties of low-fat yoghurt. *Journal of Food Science and Technology*, *59*(6), 2160-2167. https://doi.org/10.1007/s13197-021-05227-w

Gauche, C., Tomazi, T., Barreto, P. L. M., Ogliari, P. J. et Bordignon-Luiz, M. T. (2009). Physical properties of yoghurt manufactured with milk whey and transglutaminase. *LWT - Food Science and Technology*, *42*(1), 239-243. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.05.023

Gaucheron, F. (2005). The minerals of milk. *Reproduction Nutrition Development*, *45*(4), 473-483. https://doi.org/10.1051/rnd:2005030

Gazi, I. et Huppertz, T. (2015). Influence of protein content and storage conditions on the solubility of caseins and whey proteins in milk protein concentrates. *International Dairy Journal*, *46*, 22-30. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2014.09.009

George, S., Thomas, A., Kumar, M. V. P., Kamdod, A. S., Rajput, A., T, J. J. et Abdullah, S. (2023). Impact of processing parameters on the quality attributes of spray-dried powders: a

review. *European Food Research and Technology*, *249*(2), 241-257. https://doi.org/10.1007/s00217-022-04170-0

Gésan-Guiziou, G., Jimenez-Lopez, A., Lambrouin, F. et Rabiller-Baudry, M. (2013, novembre). *Microfiltration tangentielle (0.1 µm) de lait écrémé : rôle interactions électrostatiques sur le fractionnement de protéines laitières*. Paris, France (p. np). https://hal.science/hal-01354025

Gianfrancesco, A. (2009). *Séchage par atomisation : propriétés de collage des particules en relation avec l'agglomération*. AgroParisTech.

Glantz, M., Devold, T. G., Vegarud, G. E., Lindmark Månsson, H., Stålhammar, H. et Paulsson, M. (2010). Importance of casein micelle size and milk composition for milk gelation. *Journal of Dairy Science*, *93*(4), 1444-1451. https://doi.org/10.3168/jds.2009-2856

Gnagne, E. H., Petit, J., Gaiani, C., Scher, J. et Amani, G. N. (2017). Characterisation of flow properties of foutou and foufou flours, staple foods in West Africa, using the FT4 powder rheometer. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *11*(3), 1128-1136. https://doi.org/10.1007/s11694-017-9489-2

Gomez, F. et Saleh, K. (2015). Mise en œuvre des poudres - Séchage par atomisation. Procédé. *Médicaments et produits pharmaceutiques*. https://doi.org/10.51257/a-v1-j2257

Graet, Y. L. et Brulé, G. (1993). Les équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique. *Le Lait*, *73*(1), 51-60. https://doi.org/10.1051/lait:199312

Guerin, J., Petit, J., Burgain, J., Borges, F., Bhandari, B., Perroud, C., Desobry, S., Scher, J. et Gaiani, C. (2017). Lactobacillus rhamnosus GG encapsulation by spray-drying: Milk proteins clotting control to produce innovative matrices. *Journal of Food Engineering*, *193*, 10-19. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.08.008

Guyomarc'h, F., Queguiner, C., Law, A. J. R., Horne, D. S. et Dalgleish, D. G. (2003). Role of the Soluble and Micelle-Bound Heat-Induced Protein Aggregates on Network Formation in Acid Skim Milk Gels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(26), 7743-7750. https://doi.org/10.1021/jf030201x

Guyomarc'h, F., Warin, F., Donald Muir, D. et Leaver, J. (2000). Lactosylation of milk proteins during the manufacture and storage of skim milk powders. *International Dairy Journal*, *10*(12), 863-872. https://doi.org/10.1016/S0958-6946(01)00020-6

Habte, H., Dintwa, E., Wawire, M., Sila, D. et Seifu, E. (2018). Effect of operating parameters on the surface and physico-chemical properties of spray-dried camel milk powders. *Food and Bioproducts Processing*, *112*. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.09.010

Habtegebriel, H., Edward, D., Wawire, M., Sila, D. et Seifu, E. (2018). Effect of operating parameters on the surface and physico-chemical properties of spray-dried camel milk powders. *Food and Bioproducts Processing, 112*, 137-149. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.09.010

Haque, M. A., Chen, J., Aldred, P. et Adhikari, B. (2015). Denaturation and Physical Characteristics of Spray-Dried Whey Protein Isolate Powders Produced in the Presence and Absence of Lactose, Trehalose, and Polysorbate-80. *Drying Technology, 33*(10), 1243-1254. https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1023311

Hauser, M. et Amamcharla, J. K. (2016). Novel methods to study the effect of protein content and dissolution temperature on the solubility of milk protein concentrate: Focused beam reflectance and ultrasonic flaw detector-based methods. *Journal of Dairy Science, 99*(5), 3334-3344. https://doi.org/10.3168/jds.2015-10541

Henriques, M. H. F., Gomes, D. M. G. S., Borges, A. R. et Pereira, C. J. D. (2020). Liquid whey protein concentrates as primary raw material for acid dairy gels. *Food Science and Technology, 40*(2), 361-369. https://doi.org/10.1590/fst.43218

Hindmarsh, J. P. et Watkinson, P. (2017). Experimental evidence for previously unclassified calcium phosphate structures in the casein micelle. *Journal of Dairy Science, 100*(9), 6938-6948. https://doi.org/10.3168/jds.2017-12623

Ho, T. M., Ton, T. T., Gaiani, C., Bhandari, B. R. et Bansal, N. (2021). Changes in surface chemical composition relating to rehydration properties of spray-dried camel milk powder during accelerated storage. *Food Chemistry, 361*, 130136. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130136

Holt, C. (1992). Structure and stability of bovine casein micelles. *Advances in Protein Chemistry, 43*, 63-151. https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60554-9

Holt, C. et Horne, D. (1996). The hairy casein micelle: Evolution of the concept and its implications for dairy processing. *Neth. Milk Dairy J., 50*, 1-27.

Hunziker, O. F. (1920). *Condensed milk and milk powder*. La Grange, Illinous, The author. http://archive.org/details/condmilkpowder00hunzrich

Innocente, N., Biasutti, M. et Blecker, C. (2011). HPLC profile and dynamic surface properties of the proteose–peptone fraction from bovine milk and from whey protein concentrate. *International Dairy Journal, 21*(4), 222-228. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2010.11.004

Jacob, M., Nöbel, S., Jaros, D. et Rohm, H. (2011). Physical properties of acid milk gels: Acidification rate significantly interacts with cross-linking and heat treatment of milk. *Food Hydrocolloids*, *25*(5), 928-934. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.09.003

Jan, S., Ghoroi, C. et Saxena, D. C. (2017). Effect of particle size, shape and surface roughness on bulk and shear properties of rice flour. *Journal of Cereal Science*, *76*, 215-221. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.04.015

Jaskulski, M., Atuonwu, J. C., Tran, T. T. H., Stapley, A. G. F. et Tsotsas, E. (2017). Predictive CFD modeling of whey protein denaturation in skim milk spray drying powder production. *Advanced Powder Technology*, *28*(12), 3140-3147. https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.09.026

Jenike, A. (1964). *Storage and flow of solids. Bulletin No. 123; Vol. 53, No. 26, November 1964 - UNT Digital Library*. https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1067072/

Ji, J., Fitzpatrick, J., Cronin, K., Maguire, P., Zhang, H. et Miao, S. (2016). Rehydration behaviours of high protein dairy powders: The influence of agglomeration on wettability, dispersibility and solubility. *Food Hydrocolloids*, *58*, 194-203. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.02.030

Jørgensen, C. E., Abrahamsen, R. K., Rukke, E.-O., Johansen, A.-G., Schüller, R. B. et Skeie, S. B. (2016). Optimization of protein fractionation by skim milk microfiltration: Choice of ceramic membrane pore size and filtration temperature. *Journal of Dairy Science*, *99*(8), 6164-6179. https://doi.org/10.3168/jds.2016-11090

Jumper, J., Evans, R., Pritzel, A., Green, T., Figurnov, M., Ronneberger, O., Tunyasuvunakool, K., Bates, R., Žídek, A., Potapenko, A., Bridgland, A., Meyer, C., Kohl, S. A. A., Ballard, A. J., Cowie, A., Romera-Paredes, B., Nikolov, S., Jain, R., Adler, J., … Hassabis, D. (2021). Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold. *Nature*, *596*(7873), 583-589. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03819-2

Kalyankar, S. D., Deshmukh, M. A., Chopde, S. S., Khedkar, C. D., Lule, V. K. et Deosarkar, S. S. (2016). Milk Powder. Dans *Encyclopedia of Food and Health* (p. 724-728). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00465-7

Karam, M. C., Gaiani, C., Barbar, R., Hosri, C. et Scher, J. (2012). Effect of dairy powder rehydration state on gel formation during yogurt process. *Journal of Dairy Research*, *79*(3), 280-286. https://doi.org/10.1017/S0022029912000131

Karam, M.-C. (2013). *Réhydratation des protéines laitières dans un milieu complexe : influence de l'état d'hydratation sur les propriétés texturales des gels acides*.

Kelly, G. M., O'Mahony, J. A., Kelly, A. L., Huppertz, T., Kennedy, D. et O'Callaghan, D. J. (2015). Influence of protein concentration on surface composition and physico-chemical properties of spray-dried milk protein concentrate powders. *International Dairy Journal, 51*, 34-40. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2015.07.001

Keogh, K., Twomey, M., O'Kennedy, B. et Mulvihill, D. (2002). Effect of milk composition on spray-dried high-fat milk powders and their use in chocolate. *Le Lait, 82*(4), 531-539. https://doi.org/10.1051/lait:2002030

Kim, E. H.-J., Chen, X. D. et Pearce, D. (2002). Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 26*(3), 197-212. https://doi.org/10.1016/S0927-7765(01)00334-4

Kim, E. H.-J., Chen, X. D. et Pearce, D. (2005). Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces, 46*(3), 182-187. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.11.005

Kim, E. H.-J., Chen, X. D. et Pearce, D. (2009a). Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 2. Effects of spray drying conditions on the surface composition. *Journal of Food Engineering, 94*(2), 169-181. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.020

Kim, E. H.-J., Chen, X. D. et Pearce, D. (2009b). Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 2. Effects of spray drying conditions on the surface composition. *Journal of Food Engineering, 94*(2), 169-181. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.020

Kljajevic, N. V., Jovanovic, S. T., Miloradovic, Z. N., Macej, O. D., Vucic, T. R. et Zdravkovic, I. R. (2016). Influence of the frozen storage period on the coagulation properties of caprine milk. *International Dairy Journal, 58*, 36-38. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2015.12.008

Koifman, N. et Talmon, Y. (2021). Cryogenic Electron Microscopy Methodologies as Analytical Tools for the Study of Self-Assembled Pharmaceutics. *Pharmaceutics, 13*(7), 1015. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13071015

Kommineni, A. (s. d.). Production of Calcium Reduced Micellar Casein Concentrate Powders and Their Use in Process Cheese Products.

Labbe, J. P., Quemerais, A., Michel, F. et Daufin, G. (1990). Fouling of inorganic membranes during whey ultrafiltration: Analytical methodology. *Journal of Membrane Science, 51*(3), 293-307. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80352-X

Lakemond, C. M. M. et van Vliet, T. (2008). Acid skim milk gels: The gelation process as affected by preheating pH. *International Dairy Journal*, *18*(5), 574-584. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2007.11.001

Lanotte, L., Boissel, F., Schuck, P., Jeantet, R. et Le Floch-Fouéré, C. (2018). Drying-induced mechanisms of skin formation in mixtures of high protein dairy powders. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *553*, 20-27. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.020

Laursen, A. K., Rovers, T. A. M., Ipsen, R. et Ahrné, L. (2022). Texture and microstructure of heat and acid induced gels from buffalo and cow milk: Effect of thermal treatment and fat content of milk. *International Dairy Journal*, *129*, 105299. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2021.105299

LEGARTO, J., Gelé, M., Ferlay, A., Hurtaud, C., LAGRIFFOUL, G., PALHIÈRE, I., Peyraud, jean-louis, Rouillé, B. et BRUNSCHWIG, P. (2014). Effets des conduites d'élevage sur la production de lait, las taux butyreux et protéique et la composition en acides gras du lait de vache... *INRAE Productions Animales*, *27*, 269-282. https://doi.org/10.20870/productions-animales.2014.27.4.3073

Lei, Y., Zhou, Q., Zhang, Y., Chen, J., Sun, S. et Noda, I. (2010). Analysis of crystallized lactose in milk powder by Fourier-transform infrared spectroscopy combined with two-dimensional correlation infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, *974*(1), 88-93. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.030

Les Produits Laitiers. (2010, 14 septembre). *Le lait, son circuit de fabrication*. Les produits laitiers. https://www.produits-laitiers.com/le-lait-un-produit-varie-avec-differentes-saveurs/

llc, A. (2018, 23 novembre). *le potentiel zêta des nanobulles*. https://www.acniti.com/fr/technologie/zeta-potential-ultrafine-bubbles/

Lucey, J. A., Munro, P. A. et Singh, H. (1998). Rheological Properties and Microstructure of Acid Milk Gels as Affected by Fat Content and Heat Treatment. *Journal of Food Science*, *63*(4), 660-664. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1998.tb15807.x

Lucey, J A, Munro, P. A. et Singh, H. (1999). Effects of heat treatment and whey protein addition on the rheological properties and structure of acid skim milk gels. *International Dairy Journal*.

Lucey, John A. et Horne, D. S. (2018). Perspectives on casein interactions. *International Dairy Journal*, *85*, 56-65. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2018.04.010

Lucey, John A., Tamehana, M., Singh, H. et Munro, P. A. (1998). Effect of interactions between denatured whey proteins and casein micelles on the formation and rheological

properties of acid skim milk gels. *Journal of Dairy Research*, *65*(4), 555-567. https://doi.org/10.1017/S0022029998003057

Lucey, John A., Tamehana, M., Singh, H. et Munro, P. A. (2000). Rheological properties of milk gels formed by a combination of rennet and glucono-δ-lactone. *Journal of Dairy Research*, *67*(3), 415-427. https://doi.org/10.1017/S0022029900004246

Lucey, John A., Teo, C. T., Munro, P. A. et Singh, H. (1997). Rheological properties at small (dynamic) and large (yield) deformations of acid gels made from heated milk. *Journal of Dairy Research*, *64*(4), 591-600. https://doi.org/10.1017/S0022029997002380

Lucey, John A., Wilbanks, D. J. et Horne, D. S. (2022). Impact of heat treatment of milk on acid gelation. *International Dairy Journal*, *125*, 105222. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2021.105222

Ma, L., Yang, Y., Chen, J., Wang, J. et Bu, D. (2017). A rapid analytical method of major milk proteins by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Animal Science Journal*, *88*(10), 1623-1628. https://doi.org/10.1111/asj.12804

Magri, G., Franzé, S., Musazzi, U. M., Selmin, F. et Cilurzo, F. (2019). Data on spray-drying processing to optimize the yield of materials sensitive to heat and moisture content. *Data in Brief*, *23*, 103792. https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.103792

Mahomud, Md. S., Haque, M. A., Akhter, N. et Asaduzzaman, M. (2021). Effect of milk pH at heating on protein complex formation and ultimate gel properties of free-fat yoghurt. *Journal of Food Science and Technology*, *58*(5), 1969-1978. https://doi.org/10.1007/s13197-020-04708-8

Mahomud, Md. S., Katsuno, N. et Nishizu, T. (2017). Formation of soluble protein complexes and yoghurt properties influenced by the addition of whey protein concentrate. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *44*, 173-180. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.05.010

Maidannyk, V., McSweeney, D. J., Hogan, S. A., Miao, S., Montgomery, S., Auty, M. A. E. et McCarthy, N. A. (2020). Water sorption and hydration in spray-dried milk protein powders: Selected physicochemical properties. *Food Chemistry*, *304*, 125418. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125418

Marchin, S., Putaux, J.-L., Pignon, F. et Léonil, J. (2007). Effects of the environmental factors on the casein micelle structure studied by cryo transmission electron microscopy and small-angle x-ray scattering/ultrasmall-angle x-ray scattering. *The Journal of Chemical Physics*, *126*(4), 045101. https://doi.org/10.1063/1.2409933

McCarthy, N. A., Gee, V. L., Hickey, D. K., Kelly, A. L., O'Mahony, J. A. et Fenelon, M. A. (2013). Effect of protein content on the physical stability and microstructure of a model infant formula. *International Dairy Journal*, *29*(1), 53-59. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2012.10.004

McMahon, D. et Oommen, B. (2008). Supramolecular structure of the casein micelle. *Journal of Dairy Science*, *91*(5), 1709-1721. https://doi.org/10.3168/jds.2007-0819

McSweeney, D. (2022). *Innovative Processing Strategies for the Development of Highly-Dispersible, Protein-Enriched Dairy Powders*.

McSweeney, D., Aydogdu, T., Hailu, Y., O'Mahony, J. et McCarthy, N. (2022). Heat treatment of liquid ultrafiltration concentrate influences the physical and functional properties of milk protein concentrate powders. *International Dairy Journal*, *133*, 105403. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2022.105403

McSweeney, D., Maidannyk, V., Montgomery, S., O'Mahony, J. et McCarthy, N. (2020). The Influence of Composition and Manufacturing Approach on the Physical and Rehydration Properties of Milk Protein Concentrate Powders. *Foods (Basel, Switzerland)*, *9*(2), 236. https://doi.org/10.3390/foods9020236

McSweeney, P. et Fox, P. (2009). *Advanced Dairy Chemistry: Volume 3: Lactose, Water, Salts and Minor Constituents*. Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-84865-5

McSweeney, P. et Fox, P. (2013). *Advanced Dairy Chemistry: Volume 1A: Proteins: Basic Aspects, 4th Edition*. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4714-6

McSweeney, P., Fox, P. et O'Mahony, J. A. (2020). *Advanced Dairy Chemistry, Volume 2: Lipids*. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48686-0

Mekmene, O. (2010, 7 janvier). *Comportement de la fraction minérale laitière en fonction des conditions physico-chimiques : de la précipitation des sels de phosphates de calcium à la prédiction des équilibres minéraux du lait* [phdthesis, AGROCAMPUS OUEST]. https://hal.inrae.fr/tel-02823628

Mimouni, A., Deeth, H. C., Whittaker, A. K., Gidley, M. J. et Bhandari, B. R. (2010). Rehydration of high-protein-containing dairy powder: Slow- and fast-dissolving components and storage effects. *Dairy Science & Technology*, *90*(2-3), 335-344. https://doi.org/10.1051/dst/2010002

Mistry, V., Hassan, H. et Robison, D. (1992). Effect of Lactose and Protein on the Microstructure of Dried Milk. *Food Structure*, *11*(1). https://digitalcommons.usu.edu/foodmicrostructure/vol11/iss1/8

Mistry, V. V. et Hassan, H. N. (1992). Manufacture of Nonfat Yogurt from a High Milk Protein Powder1. *Journal of Dairy Science*, *75*(4), 947-957. https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(92)77835-7

Mitchell, W. R., Forny, L., Althaus, T. O., Niederreiter, G., Palzer, S., Hounslow, M. J. et Salman, A. D. (2015). Mapping the rate-limiting regimes of food powder reconstitution in a standard mixing vessel. *Powder Technology*, *270*, 520-527. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.014

Mitra, H., Pushpadass, H. A., Franklin, M. E. E., Ambrose, R. P. K., Ghoroi, C. et Battula, S. N. (2017). Influence of moisture content on the flow properties of *basundi* mix. *Powder Technology*, *312*, 133-143. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.039

Mootse, H., Pisponen, A., Pajumägi, S., Polikarpus, A., Tatar, V. et Poikalainen, V. (2014). Investigation of Casein Micelle Particle Size Distribution in Raw Milk of Estonian Holstein Dairy Cows, *12*(3), 753-758.

Moreno, Ma. C. et Emata, O. (2022). Effects of Refrigeration, Freezing and Blast Freezing on Quality of Raw Cow's Milk, *20*, 241-255. https://doi.org/10.61310/mndjstecbe.1096.22

Moreno, Ma. C. et Emata, O. (2023). Physicochemical compositions of fluid milk products made from refrigerated, frozen-thawed, and blast frozen-thawed cow's milk.

Muniglia, L., Nandor Kiss, L., Fonteix, C. et Marc, I. (2004). Multicriteria optimization of a single-cell oil production. *European Journal of Operational Research, 153*(2), 360-369. https://doi.org/10.1016/S0377-2217(03)00158-9

Musembei, L. M., Bett, R. C., Gachuiri, C. K., Mbondo, B. K. et Kibegwa, F. M. (2021). Effects of freezing as a post-harvest storage technique on quality of Friesian crossbred cattle milk. *African Journal of Food Science, 15*(7), 298-303. https://doi.org/10.5897/AJFS2021.2118

Nature teaches democracy. (1842, 21 mai). *Sydney Free Press*, 3.

Nese, C., Palugan, L., Cerea, M. et Pinto, J. F. (2020). Preparation and characterization of a powder manufactured by spray drying milk based formulations for the delivery of theophylline for pediatric use. *International Journal of Pharmaceutics*, *580*, 119227. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119227

Neves, M. I. L., Desobry-Banon, S., Perrone, I. T., Desobry, S. et Petit, J. (2019). Encapsulation of curcumin in milk powders by spray-drying: Physicochemistry, rehydration properties, and stability during storage. *Powder Technology*, *345*, 601-607. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.01.049

Newton, W. (1835). *Preparing and preserving milk*. https://wellcomecollection.org/works/a85t2djs/items

Nguyen, A. T.-B., Nigen, M., Jimenez, L., Ait-Abderahim, H., Cunault, C., Marchesseau, S. et Picart-Palmade, L. (2018). A multi-scale approach to identify the role of heat treatment, milk protein composition and starter culture on the gel formation and the texture defects of acid milk gel. *Food Hydrocolloids*, *85*, 299-310. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.016

Nijdam, J. J. et Langrish, T. A. G. (2006). The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. *Journal of Food Engineering*, *77*(4), 919-925. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.08.020

Nikolova, Y., Petit, J., Gianfrancesco, A., Sanders, C. F. W., Scher, J. et Gaiani, C. (2015). Impact of Spray-Drying Process Parameters on Dairy Powder Surface Composition and Properties. *Drying Technology*, *33*(13), 1654-1661. https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1060494

Nikolova, Y., Petit, J., Sanders, C., Gianfrancesco, A., Desbenoit, N., Frache, G., Francius, G., Scher, J. et Gaiani, C. (2014). Is it possible to modulate the structure of skim milk particle through drying process and parameters? *Journal of Food Engineering*, *142*, 179-189. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.05.026

Nikolova, Y., Petit, J., Sanders, C., Gianfrancesco, A., Scher, J. et Gaiani, C. (2015). Toward a better determination of dairy powders surface composition through XPS matrices development. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *125*, 12-20. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.009

Nishanthi, M., Chandrapala, J. et Vasiljevic, T. (2018). Physical properties of selected spray dried whey protein concentrate powders during storage. *Journal of Food Engineering*, *219*, 111-120. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.021

Norwood, E.-A., Pezennec, S., Burgain, J., Briard-Bion, V., Schuck, P., Croguennec, T., Jeantet, R. et Le Floch-Fouéré, C. (2017). Crucial role of remaining lactose in whey protein isolate powders during storage. *Journal of Food Engineering*, *195*, 206-216. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.10.010

Nyrop, E. (1937, 20 juillet). Atomizer for atomizing liquids, emulsions, dispersions, and the like. https://patents.google.com/patent/US2087627A/en?assignee=nyrop&before=priority:19331231&after=priority:19330101&oq=nyrop+1933

Observatoire économique de l'achat public. (2009, juillet). Spécification technique de l'achat public: laits et produits laitiers. https://www.economie.gouv.fr/files/directions_services/daj/marches_publics/oeap/gem/produits_laitiers/produits_laitiers.pdf

Ogolla, J. A., Kulig, B., Bădulescu, L., Okoth, M. W., Esper, G., Breitenbach, J., Hensel, O. et Sturm, B. (2019). Influence of Inlet Drying Air Temperature and Milk Flow Rate on the Physical, Optical and Thermal Properties of Spray-Dried Camel Milk Powders. *Food and Bioprocess Technology*, *12*(5), 751-768. https://doi.org/10.1007/s11947-019-2243-5

Padma Ishwarya, S. et Anandharamakrishnan, C. (2017). Spray Drying. Dans C. Anandharamakrishnan (dir.), *Handbook of Drying for Dairy Products* (p. 57-94). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9781118930526.ch5

Park, C. W., Stout, M. A. et Drake, M. (2016). The effect of spray-drying parameters on the flavor of nonfat dry milk and milk protein concentrate 70. *Journal of Dairy Science*, *99*(12), 9598-9610. https://doi.org/10.3168/jds.2016-11692

Pazzola, M., Stocco, G., Paschino, P., Dettori, M. L., Cipolat-Gotet, C., Bittante, G. et Vacca, G. M. (2018). Modeling of coagulation, curd firming, and syneresis of goat milk from 6 breeds. *Journal of Dairy Science*, *101*(8), 7027-7039. https://doi.org/10.3168/jds.2018-14397

Percy. (1872, 9 avril). Improvement in drying and concentrating liquid substances by atomizing. https://patents.google.com/patent/US125406A/en

Petit, J., Herbig, A.-L., Moreau, A. et Delaplace, G. (2011). Influence of calcium on β-lactoglobulin denaturation kinetics: Implications in unfolding and aggregation mechanisms. *Journal of Dairy Science*, *94*(12), 5794-5810. https://doi.org/10.3168/jds.2011-4470

Petit, Jeremy, Méjean, S., Accart, P., Galet, L., Schuck, P., Le Floch-Fouéré, C., Delaplace, G. et Jeantet, R. (2015). A dimensional analysis approach for modelling the size of droplets formed by bi-fluid atomisation. *Journal of Food Engineering*, *149*, 237-247. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.10.022

Pirtle, T. R. (1926). *History of the dairy industry* (Mojonnier Bros Compagny). https://www.biodiversitylibrary.org/bibliography/184547

Pugliese, A., Cabassi, G., Chiavaro, E., Paciulli, M., Carini, E. et Mucchetti, G. (2017). Physical characterization of whole and skim dried milk powders. *Journal of Food Science and Technology*, *54*(11), 3433-3442. https://doi.org/10.1007/s13197-017-2795-1

Relkin, P. et Mulvihill, D. M. (1996). Thermal unfolding of β-lactoglobulin, α-lactalbumin, and bovine serum albumin. A thermodynamic approach. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *36*(6), 565-601. https://doi.org/10.1080/10408399609527740

Renhe, I. R. T. (2017, janvier). *Effect of microfiltration on heat stabiity of milk concentrates* [University of Guelph]. http://hdl.handle.net/10214/10199

Résultats de contrôle laitier - France 2022. (2023, 10 juillet). Institut de l'Élevage. https://idele.fr/detail-article/resultats-de-controle-laitier-france-2022

Richard, B., Le Page, J.-F., Schuck, P., André, C., Jeantet, R. et Delaplace, G. (2013). Towards a better control of dairy powder rehydration processes. *International Dairy Journal, 31*, 18-28. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2012.07.007

Richard, B., Toubal, M., Le Page, J.-F., Nassar, G., Radziszewski, E., Nongaillard, B., Debreyne, P., Schuck, P., Jeantet, R. et Delaplace, G. (2012). Ultrasound tests in a stirred vessel to evaluate the reconstitution ability of dairy powders. *Innovative Food Science & Emerging Technologies, 16*, 233-242. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.06.007

Robinson, R. K. (dir.). (1994). *Robinson: Modern Dairy Technology*. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2057-3

Rodrigues, L., Paiva, G., Lisboa, H. M., Pasquali, M., Gusmão, R., Duarte, M. E., Cavalcanti-Mata, M. E. et Abrantes, T. (2020). Impact of Spray Drying Parameters on Lactose-Free Milk Powder Properties and Composition. *Journal of Agricultural Studies*, *8*(3), 32-49. https://doi.org/10.5296/jas.v8i3.15886

Rupp, L. S., Molitor, M. S. et Lucey, J. A. (2018). Effect of processing methods and protein content of the concentrate on the properties of milk protein concentrate with 80% protein. *Journal of Dairy Science*, *101*(9), 7702-7713. https://doi.org/10.3168/jds.2018-14383

S, P. et Chinnaswamy, A. (2017). Spray Drying (p. 57-94). https://doi.org/10.1002/9781118930526.ch5

Sadek, C., Li, H., Schuck, P., Fallourd, Y., Pradeau, N., Le Floch-Fouéré, C. et Jeantet, R. (2014). To What Extent Do Whey and Casein Micelle Proteins Influence the Morphology and Properties of the Resulting Powder? *Drying Technology*, *32*(13), 1540-1551. https://doi.org/10.1080/07373937.2014.915554

Schiffer, S., Scheidler, E., Kiefer, T. et Kulozik, U. (2021). Effect of Temperature, Added Calcium and pH on the Equilibrium of Caseins between Micellar State and Milk Serum. *Foods*, *10*(4), 822. https://doi.org/10.3390/foods10040822

Schopf, R., Schork, N., Amling, E., Nirschl, H., Guthausen, G. et Kulozik, U. (2020). Structural Characterisation of Deposit Layer during Milk Protein Microfiltration by Means of In-Situ MRI and Compositional Analysis. *Membranes*, *10*(4), 59. https://doi.org/10.3390/membranes10040059

Schuck, P. (2009). 2 - Understanding the factors affecting spray-dried dairy powder properties and behavior. Dans M. Corredig (dir.), *Dairy-Derived Ingredients* (p. 24-50). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9781845697198.1.24

Schuck, P., Piot, M., Méjean, S., Fauquant, J., Brulé, G. et Maubois, J. L. (1994). Déshydratation des laits enrichis en caséine micellaire par microfiltration; comparaison des propriétés des poudres obtenues avec celles d'une poudre de lait ultra-propre. *Le Lait*, *74*(1), 47-63. https://doi.org/10.1051/lait:199415

Schuck, Pierre. (2011). Modifications des propriétés fonctionnelles des poudres de protéines laitières: Impact de la concentration et du séchage.

Schuck, Pierre, Dolivet, A. et Jeantet, R. (2012). *Analytical Methods for food and dairy powders*. Wiley-Blackwell.

Schuck, Pierre, Dolivet, A., Méjean, S. et Jeantet, R. (2008). Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. *Dairy Science & Technology*, *88*(1), 45-52. https://doi.org/10.1051/dst:2007007

Schuck, Pierre, le Floch-Fouere, C. et Jeantet, R. (2013). Changes in Functional Properties of Milk Protein Powders: Effects of Vacuum Concentration and Drying. *Drying Technology*, *31*(13-14), 1578-1591. https://doi.org/10.1080/07373937.2013.816316

Schuck, Pierre, Mejean, S., Dolivet, A., Gaiani, C., Banon, S., Scher, J. et Jeantet, R. (2007). Water transfer during rehydration of micellar casein powders. *Le Lait*, *87*(4-5), 425-432. https://doi.org/10.1051/lait:2007016

Sharma, A., Jana, A. H. et Chavan, R. S. (2012). Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications-A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *11*(5), 518-528. https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2012.00199.x

Shrestha, A., Howes, T., Adhikari, B., Wood, B. et Bhandari, B. (2007). Effect of protein concentration on the surface composition, water sorption and glass transition temperature of spray-dried skim milk powders. *Food Chemistry*, *104*, 1436-1444. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.02.015

Silva, J. V. C. et O'Mahony, J. A. (2017). Flowability and wetting behaviour of milk protein ingredients as influenced by powder composition, particle size and microstructure. *International Journal of Dairy Technology*, *70*(2), 277-286. https://doi.org/10.1111/1471-0307.12368

Skanderby, M., Westergaard, V., Partridge, A. et Muir, D. D. (2009). Dried Milk Products. Dans A. Y. Tamime (dir.), *Dairy Powders and Concentrated Products* (p. 180-234). Wiley-Blackwell. https://doi.org/10.1002/9781444322729.ch5

Snappe, J.-J., Lepoudere, A. et Sredzinski, N. (2010). Protéines laitières. *Techniques de l'ingénieur*. https://doi.org/10.51257/a-v1-f4820

Soyeurt, H., Bruwier, D., Romnee, J.-M., Gengler, N., Bertozzi, C., Veselko, D. et Dardenne, P. (2009). Potential estimation of major mineral contents in cow milk using mid-infrared spectrometry. *Journal of Dairy Science*, *92*(6), 2444-2454. https://doi.org/10.3168/jds.2008-1734

Stocco, G., Pazzola, M., Dettori, M. L., Paschino, P., Bittante, G. et Vacca, G. M. (2018). Effect of composition on coagulation, curd firming, and syneresis of goat milk. *Journal of Dairy Science*, *101*(11), 9693-9702. https://doi.org/10.3168/jds.2018-15027

Tamime, A. Y. et Robinson, R. K. (2000). *Yoghurt: Science and Technology*. *Tamime and Robinson's Yoghurt: Science and Technology* (p. 808).

Tamime, A. Y. et Robinson, R. K. (2007). *Tamime and Robinson's Yoghurt: Science and Technology*. *Tamime and Robinson's Yoghurt: Science and Technology* (p. 808).

Tham, T. W. Y., Xu, X., Yeoh, A. T. H. et Zhou, W. (2017). Investigation of caking by fat bridging in aged infant formula. *Food Chemistry*, *218*, 30-39. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.043

Thomas, M. (2004, 1 janvier). *Influence de l'activité de l'eau sur les interactions lactose / β-lactoglobuline de poudres laitières modèles lyophilisées* [these de doctorat, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL]. https://theses.fr/2004INPL065N

Tidona, F., Alinovi, M., Francolino, S., Brusa, G., Ghiglietti, R., Locci, F., Mucchetti, G. et Giraffa, G. (2021). Partial substitution of 40 g/100 g fresh milk with reconstituted low heat skim milk powder in high-moisture mozzarella cheese production: Rheological and water-related properties. *LWT*, *137*, 110391. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110391

Tribst, A. (2021a). Preservation of raw sheep milk: Strategies, consequences, and final impact on dairy products, *5*(2).

Tribst, A. (2021b). Preservation of raw sheep milk: Strategies, consequences, and final impact on dairy products, *5*(2).

Tribst, A. A. L., Falcade, L. T. P., Ribeiro, L. R., Leite Júnior, B. R. D. C. et Oliveira, M. M. D. (2019). Impact of extended refrigerated storage and freezing/thawing storage combination on physicochemical and microstructural characteristics of raw whole and skimmed sheep milk. *International Dairy Journal*, *94*, 29-37. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.02.013

U.H.Joardder (Omar), M., Karim, A., Kumar, C. et Brown, R. (2015). *Porosity : Establishing the Relationship between Drying Parameters and Dried Food Quality. Springer*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23045-0

Varadi, M., Bertoni, D., Magana, P., Paramval, U., Pidruchna, I., Radhakrishnan, M., Tsenkov, M., Nair, S., Mirdita, M., Yeo, J., Kovalevskiy, O., Tunyasuvunakool, K., Laydon, A., Žídek, A., Tomlinson, H., Hariharan, D., Abrahamson, J., Green, T., Jumper, J., … Velankar, S. (2024). AlphaFold Protein Structure Database in 2024: providing structure coverage for over 214 million protein sequences. *Nucleic Acids Research*, *52*(D1), D368-D375. https://doi.org/10.1093/nar/gkad1011

Vasbinder, A. J., Alting, A. C. et de Kruif, K. G. (2003). Quantification of heat-induced casein–whey protein interactions in milk and its relation to gelation kinetics. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *31*(1), 115-123. https://doi.org/10.1016/S0927-7765(03)00048-1

Vignola, C. L. et Québec, F. de technologie laitière du. (2010). *Science et technologie du lait : transformation du lait*. Presses Internationales Polytechniques.

Vignolles, M.-L., Jeantet, R., Lopez, C. et Schuck, P. (2007). Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product. A review. *Le Lait*, *87*(3), 187-236. https://doi.org/10.1051/lait:2007010

Vollenbroek, J., Hebbink, G. A., Ziffels, S. et Steckel, H. (2010). Determination of low levels of amorphous content in inhalation grade lactose by moisture sorption isotherms. *International Journal of Pharmaceutics*, *395*(1-2), 62-70. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.04.035

Walstra, P., Walstra, P., Wouters, J. T. M. et Geurts, T. J. (2005). *Dairy Science and Technology* (2e éd.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420028010

Walstra, Pieter. (1999). Casein sub-micelles: do they exist? *International Dairy Journal*, *9*(3), 189-192. https://doi.org/10.1016/S0958-6946(99)00059-X

Walstra, Pieter et Jenness, R. (1984). *Dairy chemistry and physics* (Wiley).

Wang, F. et Mutukumira, A. N. (2022). Microencapsulation of *Limosilactobacillus reuteri* DPC16 by spray drying using different encapsulation wall materials. *Journal of Food Processing and Preservation*, *46*(10). https://doi.org/10.1111/jfpp.16880

Wang, L., He, Y., Swanson, C. S., He, Q., Mintah, B. K., Gao, E., Zheng, X. et He, M. (2020). Optimization of Medium Composition and Culture Conditions for Cell Multiplication of a High Quality Milk Beer Fermentation Yeast (Kluyveromyces marxianus). *Food Science and Technology Research*, *26*(3), 351-361. https://doi.org/10.3136/fstr.26.351

Yao, Y., Zhao, G., Yan, Y., Mu, H., Jin, Q., Zou, X. et Wang, X. (2015). Milk fat globules by confocal Raman microscopy: Differences in human, bovine and caprine milk. *Food Research International*, *80*. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.12.017

Yetismeyen, A. et Deveci, O. (2000). Some quality characteristics of spray dried skim milk powders produced by two different atomizers. *Milchwissenschaft*, *55*, 210-212.

Zhou, Z. et Langrish, T. (2022). Color formation and Maillard reactions during the spray drying process of skim milk and model systems. *Journal of Food Process Engineering*, *45*(1). https://doi.org/10.1111/jfpe.13936

Zouari, A., Briard-Bion, V., Schuck, P., Gaucheron, F., Delaplace, G., Attia, H. et Ayadi, M. (2020). Changes in physical and biochemical properties of spray dried camel and bovine milk powders. *LWT- Food Science and Technology*, 109437. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109437

Zouari, A., Lajnaf, R., Lopez, C., Schuck, P., Attia, H. et Ayadi, M. A. (2021). Physicochemical, techno-functional, and fat melting properties of spray-dried camel and bovine milk powders. *Journal of Food Science*, *86*(1), 103-111. https://doi.org/10.1111/1750-3841.15550

Zouari, A., Marchesseau, S., Chevalier-Lucia, D., Raffard, G., Ayadi, M. A. et Picart-Palmade, L. (2018). Acid gelation of raw and reconstituted spray-dried dromedary milk: A dynamic approach of gel structuring. *International Dairy Journal*, *81*, 95-103. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2018.01.009

Zouari, A., Mtibaa, I., Triki, M., Jridi, M., Zidi, D., Attia, H. et Ayadi, M. A. (2020). Effect of spray-drying parameters on the solubility and the bulk density of camel milk powder: A response surface methodology approach. *International Journal of Dairy Technology*, *73*(3), 616-624. https://doi.org/10.1111/1471-0307.12690

Zouari, A., Perrone, Í., Schuck, P., Gaucheron, F., Dolivet, A., Attia, H. et Ayadi, M. (2018). Effect of outlet drying temperature and milk fat content on the physicochemical characteristics of spray-dried camel milk powder. *Drying Technology*, *37*, 1-10. https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1526189

Chapitre VIII : Annexes

VIII.1Types d'interactions moléculaires

Les interactions intra- et inter-moléculaires non covalentes ont respectivement lieu au sein d'une même molécule ou entre molécules. Elles sont de plusieurs types (cf. Figure S. 1) :

- Les liaisons hydrogène (A) entre un groupement donneur faiblement acide (ici -OH) et un atome accepteur (ici, l'oxygène lié au carbone par une simple liaison dans le groupement -COOH).
- Les interactions hydrophobes (B et C) entre des groupements non polaires (comme certains noyaux aromatiques ou chaines carbonées).
- Les forces de van der Waals (D) entre des molécules électriquement neutres qui présentent des variations temporaires ou permanentes dans la distribution des charges électriques.
- Les interactions électrostatiques (E) entre deux groupements ioniques de charges opposées (interaction attractive) ou identiques (interaction répulsive).

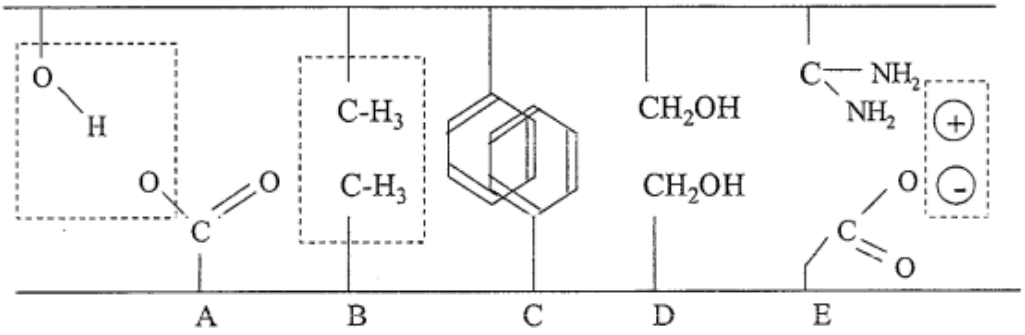


Figure S. 1. Forces intra- et inter-moléculaires non covalentes : liaisons hydrogène (A), interactions hydrophobes (B et C), forces de Van der Waals (D) et interactions électrostatiques (E).

VIII.2 Méthodes HPLC

VIII.2.1 Essais d'analyse des protéines laitières sur une colonne C8 à bas débit

Les méthodes de chromatographie liquide haute performance (HPLC) permettant l'analyse simultanée des protéines laitières sont principalement réalisées sur des colonnes C18 avec des débits de solvants élevés (de 1 à 1,2 mL/min). Il a été envisagé de développer une autre méthode HPLC permettant de réduire la consommation de solvant tout en conservant une bonne résolution des pics chromatographiques permettant l'analyse qualitative mais aussi quantitative des protéines laitières. Ainsi, l'utilisation d'une colonne C8 avec un débit réduit de 0,2 mL/min

a été explorée pour la caractérisation des protéines laitières. Divers gradients d'élution ont été testés, comme illustré dans la Figure S. 2, par modifications successives selon les chromatogrammes obtenus afin d'optimiser la séparation des protéines laitières.

Cependant, ces essais n'ont pas permis d'atteindre une qualité de séparation comparable à celle obtenue avec la colonne C18 et aucune méthode n'a pu être validée. Ces tests ont été réalisés sur des échantillons de lait plutôt que sur des standards, en raison de leur disponibilité limitée à ce moment-là, ce qui a pu affecter la qualité de la séparation et l'identification de gradients d'élution efficaces.

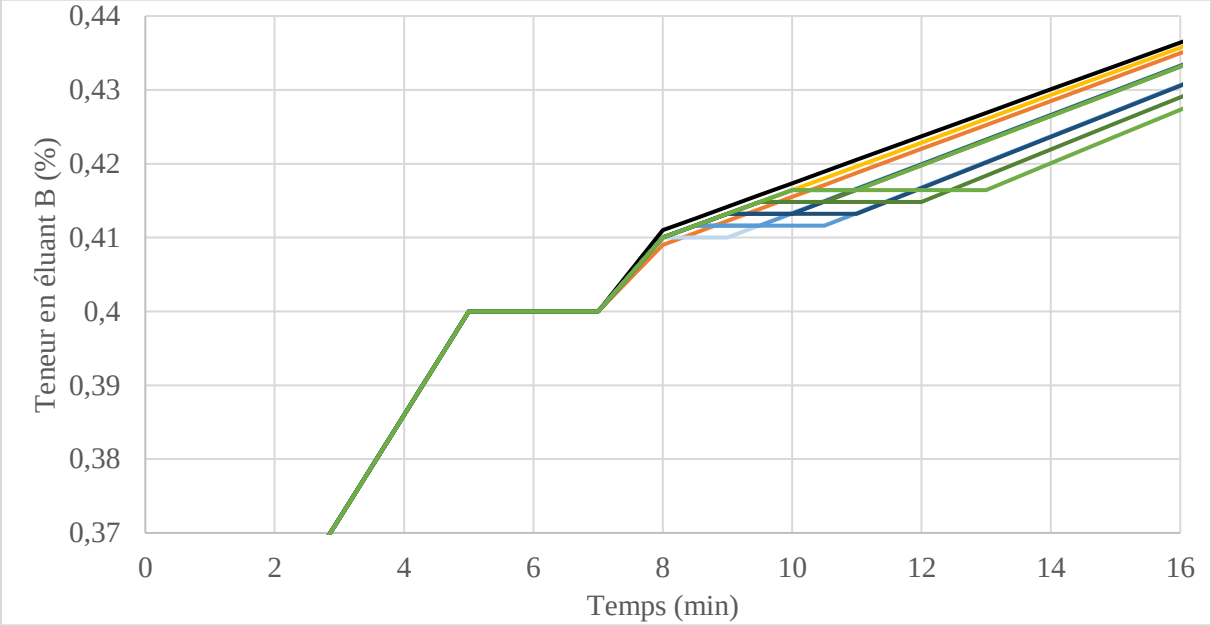


Figure S. 2. Gradients d'élution mis en œuvre durant la mise au point d'une nouvelle méthode de chromatographie liquide haute performance.

VIII.2.2 Impact du type d'acide utilisé dans les solvants d'élution

Dans la partie IV.3, l'acide trichloroacétique (TCA) a été utilisé à 0,1 % (v/v) dans les solvants d'élution pour la chromatographie liquide haute performance (HPLC), tandis que dans la partie IV.6, c'est l'acide trifluoroacétique (TFA) qui a été utilisé. Le TFA est couramment utilisé en tant que réactif d'appariement d'ions pour l'HPLC.

La Figure S. 3 présentent les chromatogrammes d'un lait obtenus par la méthode A (détermination de la teneur en caséines par dénaturation totale des protéines de l'échantillon de lait) avec des solvants contenant du TCA (cf. Figure S. 3.A) et du TFA (cf. Figure S. 3.B). La Figure S. 4 présente les chromatogrammes d'un perméat de microfiltration obtenus par la méthode B (détermination de la teneur en protéines sériques par précipitation des caséines, centrifugation et filtration) avec des solvants contenant du TCA (cf. Figure S. 4.A) et du TFA (cf. Figure S. 4.B). L'utilisation du TFA diminue considérablement les temps de rétention des

protéines et entraine une augmentation de l'intensité des pics. De plus, l'analyse chromatographique avec le TFA semble permettre une meilleure distinction des différentes sous-espèces de caséines, notamment α et β. Le TFA est donc à privilégier dans les solvants d'élution. La méthode pourrait cependant être améliorée pour obtenir une meilleure séparation des protéines. Plusieurs ajustements peuvent être envisagés : optimiser la phase mobile (ajustement du pH, de la proportion de solvant ou d'acide), affiner le gradient d'élution, utiliser une colonne à résolution plus élevée et ajuster la température de la colonne.

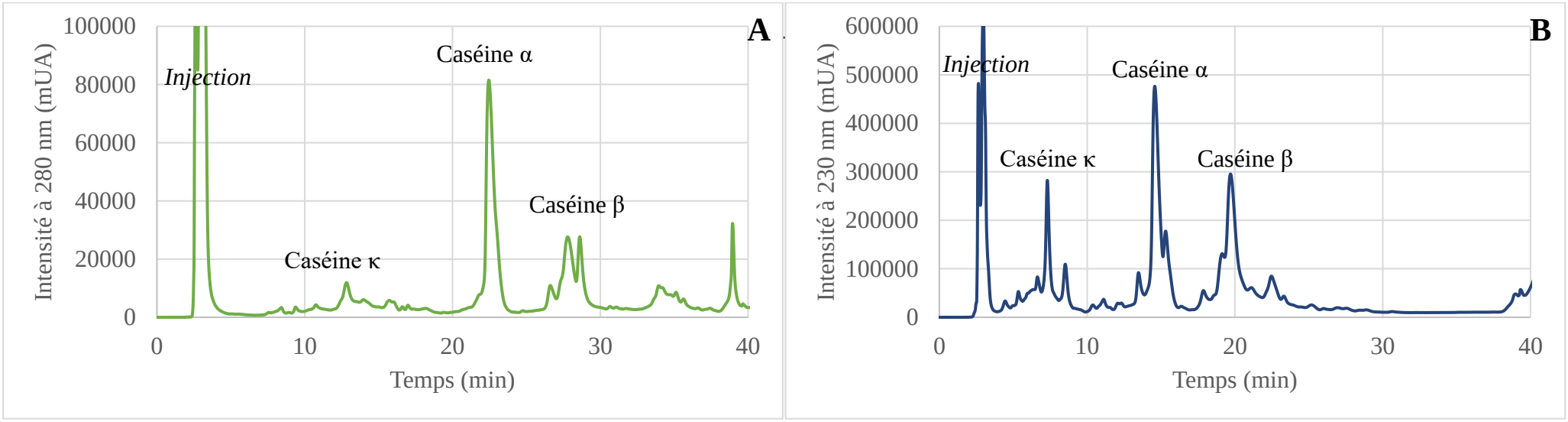


Figure S. 3. Chromatogrammes d'un lait écrémé analysé en chromatographie liquide haute performance par la méthode A avec des solvants contenant de l'acide trifluoroacétique (A) et de l'acide trichloroacétique (B).

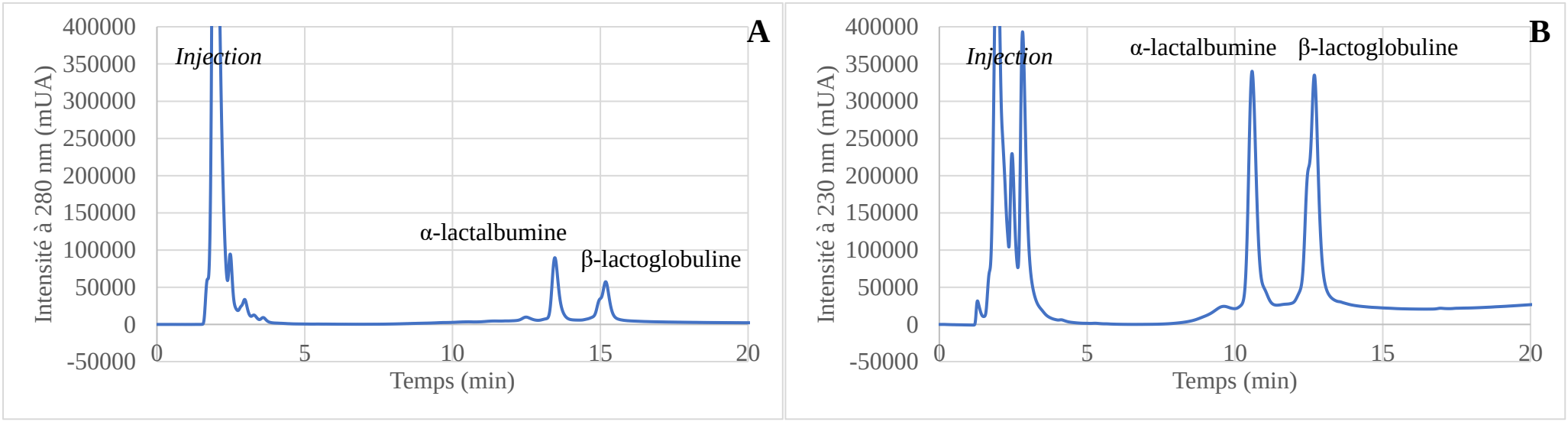


Figure S. 4. Chromatogrammes d'un perméat de microfiltration analysé en chromatographie liquide haute performance par la méthode B avec des solvants contenant de l'acide trifluoroacétique (A) et de l'acide trichloroacétique (B).

VIII.3 Outils numériques

La Figure S. 5 ci-dessous illustre l'exécution du test des étendues de Tukey via un script R, utilisé pour comparer les moyennes de plusieurs groupes après une analyse de variance (ANOVA).

```
# Chargement des packages
library(FrF2)
library(readr)
library(agricolae)

# Importation des données
RES <- read.csv2(file = "data.csv", header=TRUE, stringsAsFactors = TRUE)

# Test des étendues de Tukey
test = HSD.test(aov(RES$Réponse~RES$Echantillon),"RES$Echantillon",group = TRUE)
test
```

Figure S. 5. Script R du test des étendues de Tukey (le texte en gras fait référence aux données utilisées dans cette étude).

La Figure S. 6 ci-dessous présente le script R utilisé pour la préparation des données et l'analyse en composantes principales (ACP), une méthode statistique permettant de réduire la dimensionnalité des données tout en conservant l'essentiel de leur variance.

```
# Chargement des packages
library(readr)
library(corrplot)
windowsFonts(A = windowsFont("Times New Roman"))

# Importation des données
RES <- read.csv2(file = "data.csv", header=TRUE, stringsAsFactors = TRUE)

# Normalisation des données et correction des noms des colonnes
Z <- data.frame(scale(RES))
Colnames(Z)=c("Response1","Response2 », « Response3 »…)

#Realization of Principal Component Analysis (PCA)
res.pca <- PCA(Z. scale.unit = TRUE. graph = FALSE)

# Matrice de corrélation de Pearson
M <- cor(Z. method = "pearson")
M

# Exportation de la matrice de coefficients de Pearson
X<-data.frame(M)
file<-tempfile()
as.csv(X,file)
y<-as.csv(file, as.is=FALSE)
N=as.csv(data.frame(M),"Pearson_coefficient_table.csv")
N=write.csv2(X, " Pearson_coefficient_table.csv", row.names = FALSE,sep = ",")
```

```
N

# Représentation graphique de la matrice de corrélation avec la significativité des corrélations (panneau supérieur) et les coefficients de corrélation (panneau inférieur).
panel.cor_simple <- function(x, y, digits=2, prefix="", cex.cor)
{
usr <- par("usr"); on.exit(par(usr))
par(usr = c(0, 1, 0, 1))
r <- cor(x, y)
txt <- format(c(r, 0.123456789), digits=digits)[1]
txt <- paste(prefix, txt, sep="")
if(missing(cex.cor)) cex <- 0.8/strwidth(txt)

test <- cor.test(x,y)

Signif <- symnum(test$p.value, corr = FALSE, na = FALSE, cutpoints = c(0, 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 1), symbols = c("***", "**", "*", ".", " "))

text(0.5, 0.5, txt, cex = cex * abs(r))
text(.8, .8, Signif, cex=cex, col=2)
}
pairs(Z1_3, lower.panel=panel.smooth, upper.panel=panel.cor_simple)

# Matrice de corrélation
corrplot(M. type="upper". order="hclust". tl.col="black". tl.srt=45)
```

Figure S. 6. Script R de la préparation des données et de l'analyse en composantes principales (le texte en gras fait référence aux données utilisées dans cette étude).

La Figure S. 7 ci-dessous montre le script R utilisé pour la modélisation des réponses en fonction de la pression d'air de séchage et de la température de sortie, ainsi que l'affichage des graphiques en surface de réponse, permettant de visualiser l'influence de ces paramètres sur les propriétés des poudres.

```
# Chargement des packages pour la régression
library(readr)
library(corrplot)
windowsFonts(A = windowsFont("Times New Roman"))

# Importation des données
RES <- read.csv2(file = "data.csv", header=TRUE, stringsAsFactors = TRUE)

# Régression multilinéaires des réponses en function de la pression d'air de séchage et de la température de sortie
for (l in seq(from=3, to=X, by=1)){
print(colnames(RES[l]))
multireg <- lm(RES1[,l]~Pression*T+Pression+T+I(Pression^2)+I(T^2),data=RES1)
multiregopt <- step(multireg)
print (summary(multiregopt))
print(anova(multiregopt))
shapi <-shapiro.test(resid(multiregopt))
print(shapi) #Vérification normalité (si > 0,05)
```

```
library(car)
homo<- ncvTest(multiregopt)
print (homo) #Vérification homoscédasticité (si > 0,05)
par (mfrow=c(2,2))
opt <-summary(multiregopt)
print(opt)
}

# Chargement des packages pour la génération des graphiques en surface de réponse
library(scatterplot3d)
library(plot3D)
library(ggplot2)
library(ggpubr)

# Exemple du graphique en surface de réponse de la combinaison de la température et de la pression de pulvérisation sur la teneur en matière sèche
x<-seq(-1.42,1.42,length.out=100)
y<-seq(-1.42,1.42,length.out=100)
MS<- function(x, y){95.20133+x*0.07065+y*1.18255+x*x*0.18906-y*y*0.19330+x*y*0.18474}
z<-outer(x,y,DM)
sp <- scale_color_gradient(low = "blue", high = "red")
persp3D(x,y,z,xlab = "Pression",ylab = "Température",zlab ="Matière sèche (%)", ticktype="detailed",theta = 40,phi =20,col.palette = jet.col,contour = list(nlevels = 20, col = "red"),cex.axis=1.2,cex.lab=1.5,cex.legend=1.5) #border="black"
```

Figure S. 7. Script R de la modélisation des réponses en fonction de la pression d'air de pulvérisation et de la température de séchage en sortie et affichage des graphiques en surface de réponse (le texte en gras fait référence aux données utilisées dans cette étude).

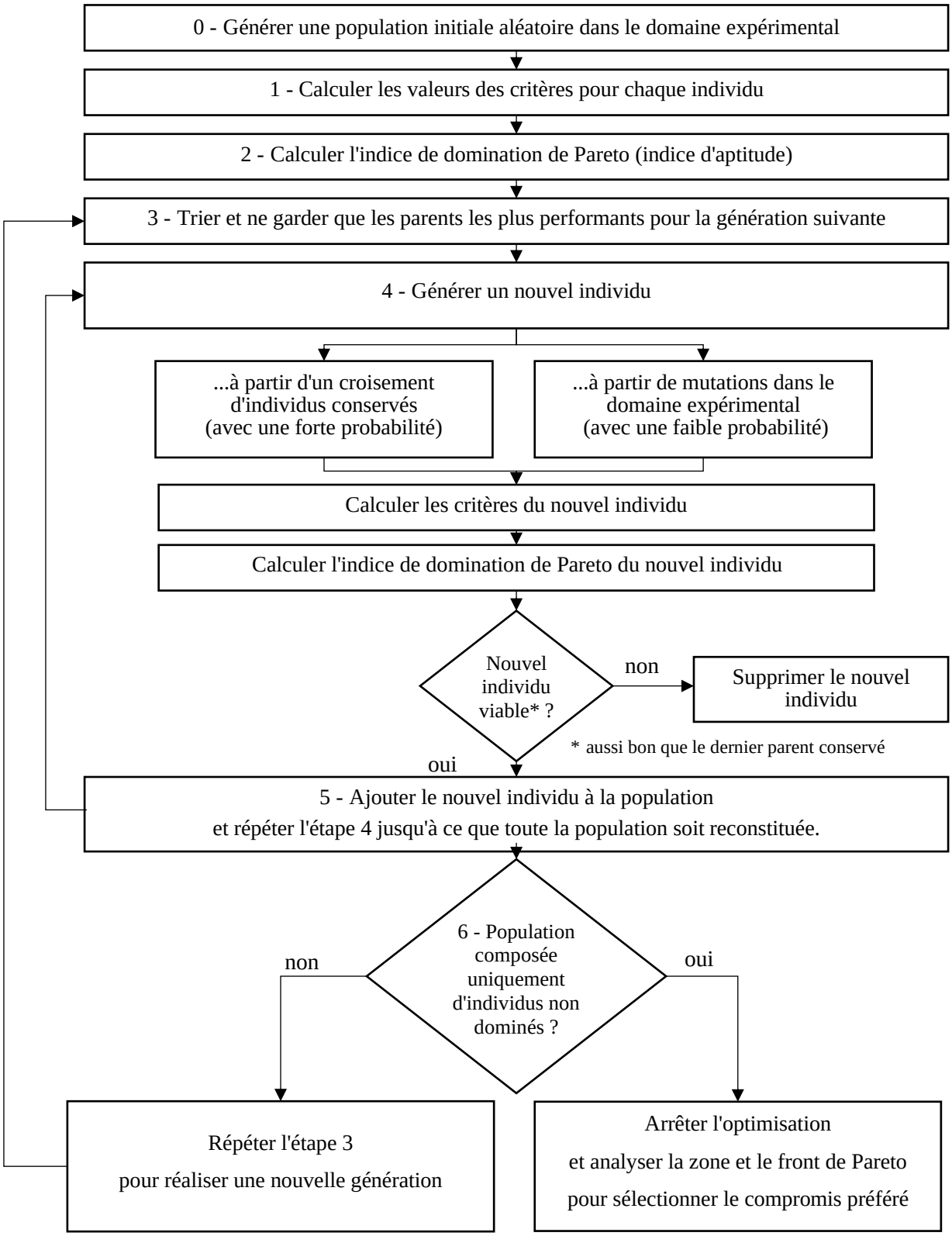


Figure S. 8. Logigramme de l'optimisation multicritère par algorithme génético-évolutionnaire.

VIII.4 Préparation et caractérisation des échantillons de lait écrémé

Les données relatives aux écrémages réalisés au cours de cette thèse sont présentées dans le tableau S. 1. Après écrémage, la teneur en lipides du lait est systématiquement inférieure à 0,30 %, respectant ainsi la réglementation pour le lait écrémé (< 0,5 % de lipides). L'efficacité de l'écrémage est donc jugée très satisfaisante. Plusieurs facteurs influencent cette efficacité, dont certains sont difficiles à maîtriser. Le réglage de la vis de crème permet d'ajuster la fluidité et la teneur en lipides de la crème collectée, bien que ce réglage reste manuel et peu précis.

Lors de l'écrémage en continu, réalisé avec une pompe pour ramener le lait écrémé dans la cuve de départ, une formation excessive de mousse a été observée, ce qui a entraîné des pertes et une diminution de l'efficacité du processus. Pour minimiser la formation de mousse, diverses stratégies ont été mises en place, telles que la réduction de la hauteur de chute du lait entre l'écrémeuse et le bac de collecte, ainsi que le réintégration de la mousse dans le lait par mélange.

Par ailleurs, un colmatage des assiettes de l'écrémeuse a été constaté lors du traitement de grands volumes de lait. Le dépôt observé sur les assiettes est blanchâtre à beige, épais et lisse avec une apparence caillée. Aucune analyse spécifique n'a été effectuée sur ce matériau, mais il est probable qu'il s'agisse de caséines, étant donné sa similarité avec les dépôts retrouvés dans les culots après ultracentrifugation du lait, correspondant à la séparation des caséines et du lactosérum.

Tableau S. 1. Bilan des écrémages des laits utilisés dans le travail de thèse.

	Lait A	Lait A'	Lait B	Lait C	Lait D.1	Lait D.2
Date de prélèvement (mois/année)	06/2022	06/2022	08/2022	03/2023	08/2023	08/2023
Date d'utilisation (mois/année)	06/2022	06/2023	09/2022	04/2023	09/2023	09/2023
Utilisation	- Pré-essais de filtration membranaire	- Expériences de filtration membranaire (nos 1 et2)	- Plan d'expériences de séchage par atomisation	- Points optimaux du plan d'expériences de séchage par atomisation	- Expérience de filtration membranaire (no 3) - Étude de l'impact de la composition sur les propriétés des poudres	- Expérience de filtration membranaire (no 3) - Étude de l'impact de la composition sur les propriétés des poudres
Masse de lait entier cru traité (kg)	202,5	n.d.	294,2	183,9	93,0	85,0
Masse de lait écrémé récupéré (kg)	146,1	n.d.	246	154,1	79,6	79,5
Proportion de lait écrémé récupéré (%)	72,1	n.d.	83,6	83,8	85,6	93,5
Pertes (%)	16,3	n.d.	11,1	6,9	n.d.	n.d.
Teneur en lipides après écrémage (%, base humide)	0,30 ± 0,01	n.d.	0,17 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,27 ± 0,01	

n.d. = non déterminé.

VIII.5 Étude de l'effet de la pression et de la température de sortie sur les propriétés des poudres

Tableau S. 2. Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres de lait écrémé produites dans différentes conditions de séchage et des mix reconstitués correspondants (couleur claire à foncée : valeurs faibles à élevées).

			Taille des particules			Aptitude à l'écoulement	Couleur			Composition protéique détaillée	
n°	P_{air} (bar)	T_S (°C)	D10 (µm)	D90 (µm)	Span (-)	Facteur d'écoulement FF (-)	a* (-)	b* (-)	Angle de teinte h* (-)	Teneur en α-lactalbumine (% m/m, base sèche)	Teneur en β-lactoglobuline (% m/m, base sèche)
1	1,3	77,9	$3,78^{b} \pm 0,02$	$23,60^{a} \pm 0,20$	$2,05^{bc} \pm 0,02$	$1,91^{ab} \pm 0,10$	$-1,45^{abcd} \pm 0,02$	$5,84^{bcd} \pm 0,02$	$-76,08^{bcd} \pm 0,15$	$1,46^{ab} \pm 0,01$	$4,03^{ab} \pm 0,04$
2	2,7	77,9	$3,13^{de} \pm 0,01$	$21,34^{a} \pm 0,16$	$2,54^{a} \pm 0,02$	$1,90^{ab} \pm 0,07$	$-1,50^{cd} \pm 0,04$	$5,64^{cd} \pm 0,10$	$-75,16^{a} \pm 0,17$	$1,46^{ab} \pm 0,01$	$4,04^{ab} \pm 0,03$
3	1,3	92,1	$3,82^{b} \pm 0,03$	$24,24^{a} \pm 0,92$	$2,04^{bc} \pm 0,08$	$2,01^{a} \pm 0,08$	$-1,63^{e} \pm 0,02$	$6,48^{a} \pm 0,03$	$-75,91^{bc} \pm 0,11$	$1,45^{ab} \pm 0,01$	$3,90^{b} \pm 0,01$
4	2,7	92,1	$2,99^{e} \pm 0,03$	$17,41^{b} \pm 0,43$	$2,29^{ab} \pm 0,05$	$1,89^{ab} \pm 0,01$	$-1,48^{bcd} \pm 0,02$	$5,68^{cd} \pm 0,03$	$-75,48^{ab} \pm 0,22$	$1,44^{ab} \pm 0,01$	$3,95^{ab} \pm 0,04$
5	2	85	$3,33^{cde} \pm 0,04$	$22,39^{a} \pm 0,68$	$2,36^{a} \pm 0,09$	$1,94^{ab} \pm 0,03$	$-1,35^{a} \pm 0,02$	$5,41^{d} \pm 0,02$	$-76,05^{bcd} \pm 0,10$	$1,47^{ab} \pm 0,01$	$4,06^{ab} \pm 0,02$
6	2	85	$3,60^{bc} \pm 0,05$	$17,60^{b} \pm 0,41$	$1,79^{c} \pm 0,06$	$1,83^{ab} \pm 0,03$	$-1,46^{abcd} \pm 0,02$	$5,64^{cd} \pm 0,06$	$-75,52^{ab} \pm 0,10$	$1,47^{a} \pm 0,01$	$4,07^{ab} \pm 0,02$
7	2	85	$3,21^{cde} \pm 0,02$	$22,28^{a} \pm 0,28$	$2,54^{a} \pm 0,03$	$1,87^{ab} \pm 0,06$	$-1,55^{de} \pm 0,02$	$6,05^{abc} \pm 0,05$	$-75,63^{ab} \pm 0,09$	$1,47^{ab} \pm 0,01$	$4,07^{ab} \pm 0,03$
8	1	85	$4,48^{a} \pm 0,12$	$24,30^{a} \pm 0,48$	$1,88^{c} \pm 0,02$	$1,87^{ab} \pm 0,08$	$-1,53^{de} \pm 0,02$	$6,31^{ab} \pm 0,05$	$-76,43^{cd} \pm 0,12$	$1,48^{a} \pm 0,01$	$3,98^{ab} \pm 0,03$
9	3	85	$3,33^{cde} \pm 0,05$	$17,68^{b} \pm 0,58$	$1,96^{c} \pm 0,07$	$1,91^{ab} \pm 0,03$	$-1,37^{ab} \pm 0,01$	$5,75^{cd} \pm 0,12$	$-76,61^{d} \pm 0,24$	$1,48^{a} \pm 0,01$	$4,14^{ab} \pm 0,02$
10	2	75	$3,77^{b} \pm 0,06$	$18,07^{b} \pm 0,35$	$1,79^{c} \pm 0,02$	$1,80^{b} \pm 0,03$	$-1,40^{abc} \pm 0,02$	$5,56^{d} \pm 0,04$	$-75,91^{bc} \pm 0,10$	$1,49^{a} \pm 0,01$	$4,14^{a} \pm 0,02$
11	2	95	$3,52^{bcd} \pm 0,03$	$18,10^{b} \pm 0,40$	$1,94^{c} \pm 0,03$	$1,88^{ab} \pm 0,10$	$-1,46^{abcd} \pm 0,04$	$5,78^{cd} \pm 0,07$	$-75,86^{bc} \pm 0,23$	$1,41^{b} \pm 0,01$	$3,91^{b} \pm 0,02$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant dans la même colonne sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$). P_{air} : pression de l'air de pulvérisation, T_S : température de l'air de sortie, a : paramètre de couleur selon l'équilibre magenta/vert, b* : paramètre de couleur selon l'équilibre jaune/bleu.*

Tableau S. 3. (suite) Propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres de lait écrémé produites dans différentes conditions de séchage et des mix reconstitués correspondants (couleur claire à foncée : valeurs faibles à élevées.

			Composition protéique détaillée			Gélification					
n°	P_{air} (bar)	T_S (°C)	Teneur en caséine α (% m/m, base sèche)	Teneur en caséine β (% m/m, base sèche)	Teneur en caséine κ (% m/m, base sèche)	Logarithme du module visqueux final log G''$_\infty$ (-)	pH final de gélification (-)	Temps pH = 4,6 (s)	n/(4k) (s^{-1}) (× 10^3)	Paramètre n du modèle de gélification (-)	Paramètre k du modèle de gélification (s)
1	1,3	77,9	12,07^{a} ± 0,58	16,57^{a} ± 0,31	6,45^{a} ± 0,32	0,521^{c} ± 0,004	4,00^{a} ± 0,08	2 258^{a} ± 225	1,02^{a} ± 0,50	9,14^{a} ± 0,25	2 240^{a} ± 121
2	2,7	77,9	12,08^{a} ± 0,53	16,12^{a} ± 0,74	6,48^{a} ± 0,40	0,556^{bc} ± 0,019	4,05^{a} ± 0,03	2 468^{a} ± 46	0,88^{a} ± 0,05	8,29^{a} ± 0,10	2 376^{a} ± 149
3	1,3	92,1	12,01^{a} ± 0,63	15,98^{a} ± 0,68	6,55^{a} ± 0,27	0,618^{abc} ± 0,019	4,00^{a} ± 0,20	2 407^{a} ± 500	1,11^{a} ± 0,16	10,29^{a} ± 1,45	2 323^{a} ± 48
4	2,7	92,1	11,65^{a} ± 0,83	15,46^{a} ± 1,06	6,44^{a} ± 0,44	0,822^{ab} ± 0,012	4,07^{a} ± 0,05	2 338^{a} ± 260	0,99^{a} ± 0,06	8,15^{a} ± 0,55	2 058^{a} ± 20
5	2	85	12,50^{a} ± 0,19	16,31^{a} ± 0,43	6,53^{a} ± 0,22	0,525^{c} ± 0,006	4,07^{a} ± 0,01	2 524^{a} ± 52	0,83^{a} ± 0,01	8,25^{a} ± 0,07	2 475^{a} ± 22
6	2	85	12,54^{a} ± 0,19	16,36^{a} ± 0,42	6,28^{a} ± 0,10	0,544^{c} ± 0,024	3,94^{a} ± 0,22	2 147^{a} ± 427	1,13^{a} ± 0,20	10,66^{a} ± 1,26	2 374^{a} ± 164
7	2	85	12,43^{a} ± 0,54	16,31^{a} ± 1,00	6,58^{a} ± 0,44	0,603^{abc} ± 0,074	3,90^{a} ± 0,13	2 105^{a} ± 431	0,92^{a} ± 0,11	8,89^{a} ± 0,56	2 448^{a} ± 314
8	1	85	11,95^{a} ± 0,44	15,57^{a} ± 0,85	6,39^{a} ± 0,34	0,751^{abc} ± 0,124	4,01^{a} ± 0,09	2 444^{a} ± 324	0,95^{a} ± 0,21	8,81^{a} ± 1,74	2 335^{a} ± 335
9	3	85	11,96^{a} ± 0,14	15,79^{a} ± 0,44	6,44^{a} ± 0,15	0,829^{a} ± 0,276	4,15^{a} ± 0,14	2 962^{a} ± 803	1,05^{a} ± 0,17	9,69^{a} ± 1,22	2 307^{a} ± 110
10	2	75	12,41^{a} ± 0,24	16,10^{a} ± 0,32	6,57^{a} ± 0,18	0,513^{c} ± 0,008	3,96^{a} ± 0,04	2 324^{a} ± 251	0,98^{a} ± 0,08	9,44^{a} ± 0,44	2 413^{a} ± 46
11	2	95	11,59^{a} ± 0,26	15,26^{a} ± 0,65	6,13^{a} ± 0,31	0,601^{abc} ± 0,026	4,10^{a} ± 0,04	2 536^{a} ± 408	0,95^{a} ± 0,09	8,52^{a} ± 0,52	2 259^{a} ± 142

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant dans la même colonne sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$). P_{air} : pression de l'air de pulvérisation, T_S : température de l'air de sortie.

Tableau S. 4. Matrice de corrélation de Pearson : corrélations entre les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres (bleu : corrélation positive, rouge : corrélation négative).

	Teneur en matière sèche	Teneur en minéraux totaux	Teneur en α-lactalbumine	Teneur en β-lactoglobuline	Teneur en caséine α	Teneur en caséine β	Teneur en caséine κ	Fermeté du gel (log G'∞)	Temps au seuil de gélification (G' > 1 Pa)	Temps de gélification final (t 95 %)	Capacité de rétention d'eau	pH final du gel	Taille moyenne des micelles	Clarté	Chromaticité
Teneur en matière sèche	1,00	-0,37	-0,48	-0,60	-0,42	-0,55	-0,70	0,71	-0,63	-0,47	0,25	0,16	0,35	-0,37	0,36
Teneur en minéraux totaux		1,00	0,81	0,61	0,30	0,40	0,21	0,08	0,46	0,21	0,41	-0,48	-0,36	0,25	0,05
Teneur en α-lactalbumine		**	1,00	0,76	0,61	0,67	0,50	-0,18	0,61	0,44	0,08	-0,36	-0,19	-0,13	-0,03
Teneur en β-lactoglobuline	*	*	**	1,00	0,39	0,67	0,53	-0,43	0,58	0,50	-0,16	-0,07	-0,11	0,19	-0,54
Teneur en caséine α	•		*		1,00	0,46	0,49	-0,13	0,42	0,33	0,25	-0,35	-0,33	-0,30	0,11
Teneur en caséine β	•		*	*		1,00	0,82	-0,67	0,90	0,77	-0,35	-0,43	0,23	0,02	-0,27
Teneur en caséine κ	*			•		**	1,00	-0,75	0,80	0,52	-0,37	-0,34	0,00	0,07	-0,19
Fermeté du gel (log G'∞)	*					*	**	1,00	-0,74	-0,68	0,71	0,00	-0,02	-0,05	0,32
Temps au seuil de gélification (G' > 1 Pa)	*		*	•		***	**	**	1,00	0,81	-0,25	-0,45	-0,11	0,00	-0,02
Temps de gélification final (t 95 %)						**		*	**	1,00	-0,29	0,01	0,09	-0,15	-0,17
Capacité de rétention d'eau								*			1,00	-0,21	-0,40	0,08	0,42
pH final du gel												1,00	0,10	-0,19	-0,27
Taille moyenne des micelles													1,00	0,09	-0,43
Clarté														1,00	-0,58
Chromaticité				•										•	1,00
Angle de teinte														*	
Hygroscopicité	**						**	•							
Indice de solubilité					•	•	*		*						
Indice d'absorption	•						**								
Activité de l'eau	***						*	*	•						
D10															•
D50															*
D90															*
Span															
Compressibilité															
Cohésion				*										**	*
Écoulement		•												*	
Pression d'air d'atomisation															*
Température de l'air de sortie	***	*	*	**		•	*	•	*						

Partie triangulaire supérieure : valeurs des coefficients de corrélation. Partie triangulaire inférieure : niveaux de significativité ; p < 0,001 (***), p < 0,01 (**), p < 0,05 (*), p < 0,1 (•).

Tableau S. 5. (suite) Matrice de corrélation de Pearson : corrélations entre les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des poudres (suite) (bleu : corrélation positive, rouge : corrélation négative).

	Angle de teinte	Hygroscopicité	Indice de solubilité	Indice d'absorption	Activité de l'eau	D10	D50	D90	Span	Compressibilité	Cohésion	Écoulement	Pression d'air d'atomisation	Température de l'air de sortie
Teneur en matière sèche	-0,20	0,79	-0,23	0,53	-0,92	-0,06	-0,09	-0,17	-0,08	0,14	-0,36	0,30	0,04	0,95
Teneur en minéraux totaux	-0,13	-0,12	0,23	0,00	0,31	0,29	0,11	0,04	-0,10	0,20	0,52	-0,58	-0,01	-0,61
Teneur en α-lactalbumine	-0,31	-0,29	0,36	-0,09	0,29	0,29	0,24	0,16	-0,13	0,18	0,23	-0,27	-0,07	-0,68
Teneur en β-lactoglobuline	-0,18	-0,41	0,26	-0,19	0,34	-0,15	-0,25	-0,27	-0,05	0,37	0,62	-0,49	0,37	-0,76
Teneur en caséine α	0,00	-0,48	0,59	-0,38	0,36	-0,11	0,10	0,41	0,44	0,07	-0,09	0,23	-0,01	-0,45
Teneur en caséine β	0,11	-0,39	0,54	-0,36	0,41	0,02	0,06	0,14	0,07	0,01	0,25	-0,26	-0,11	-0,56
Teneur en caséine κ	0,16	-0,79	0,64	-0,75	0,65	-0,05	0,17	0,34	0,21	-0,38	0,06	0,01	-0,17	-0,64
Fermeté du gel (log G'∞)	-0,13	0,55	-0,26	0,39	-0,61	-0,05	-0,13	-0,11	0,09	0,29	-0,10	0,11	0,17	0,55
Temps au seuil de gélification (G' > 1 Pa)	0,07	-0,46	0,62	-0,38	0,60	0,20	0,26	0,34	0,06	-0,23	0,20	-0,27	-0,30	-0,63
Temps de gélification final (t 95 %)	-0,04	-0,27	0,50	-0,15	0,36	0,09	0,13	0,27	0,14	-0,03	0,09	-0,07	-0,11	-0,44
Capacité de rétention d'eau	0,15	0,10	0,27	-0,02	-0,11	-0,17	-0,15	0,15	0,49	0,17	0,11	0,07	0,24	0,12
pH final du gel	-0,38	0,03	-0,28	0,18	-0,29	-0,15	-0,13	-0,17	-0,07	0,03	-0,23	0,40	0,35	0,19
Taille moyenne des micelles	0,25	0,32	-0,13	0,05	-0,46	-0,30	-0,32	-0,33	0,00	0,25	-0,03	0,05	0,19	0,41
Clarté	0,61	-0,25	-0,18	-0,34	0,43	-0,35	-0,51	-0,39	0,21	0,17	0,74	-0,64	0,35	-0,35
Chromaticité	-0,23	0,24	0,22	0,19	-0,16	0,54	0,66	0,61	-0,09	-0,48	-0,61	0,42	-0,61	0,36
Angle de teinte	1,00	-0,18	0,12	-0,44	0,30	-0,55	-0,50	-0,19	0,50	0,13	0,37	-0,16	0,28	-0,01
Hygroscopicité		1,00	-0,55	0,89	-0,80	0,20	-0,07	-0,39	-0,44	0,44	-0,06	-0,15	-0,02	0,72
Indice de solubilité		•	1,00	-0,67	0,31	-0,21	0,10	0,57	0,66	-0,37	-0,13	0,33	-0,06	-0,24
Indice d'absorption		***	*	1,00	-0,63	0,41	0,08	-0,38	-0,67	0,47	-0,02	-0,23	-0,06	0,43
Activité de l'eau		**		*	1,00	0,12	0,21	0,38	0,21	-0,39	0,24	-0,24	-0,24	-0,83
D10	•					1,00	0,89	0,47	-0,66	-0,41	-0,39	-0,07	-0,83	-0,12
D50						***	1,00	0,77	-0,39	-0,69	-0,67	0,31	-0,91	-0,09
D90			•				**	1,00	0,29	-0,77	-0,67	0,54	-0,72	-0,11
Span			*	*		*			1,00	-0,07	0,03	0,33	0,34	-0,01
Compressibilité							*	**		1,00	0,60	-0,45	0,70	0,02
Cohésion							*	*		•	1,00	-0,86	0,59	-0,46
Écoulement								•				1,00	-0,15	0,42
Pression d'air d'atomisation						**	***	*		*			1,00	-0,01
Température de l'air de sortie		*			*									1,00

Partie triangulaire supérieure : valeurs des coefficients de corrélation. Partie triangulaire inférieure : niveaux de significativité ; p < 0,001 (***), p < 0,01 (**), p < 0,05 (*), p < 0,1 (•).

VIII.6 Étude de l'effet de la composition protéique des mix bruts sur les propriétés des poudres

Les tableaux S. 6 et S. 7 présentent la composition des mix bruts et des mix reconstitués, tandis que les tableaux S. 8 et S. 9 détaillent leurs propriétés fonctionnelles respectives, mettant en évidence les variations induites par les modifications de la composition protéique sur les caractéristiques des poudres et des mix reconstitués.

VIII.6.1 Composition et propriétés des mix bruts, des mix reconstitués et des poudres

Tableau S. 6. Composition des mix bruts et des mix reconstitués.

	Teneur en matière sèche (%)		Teneur en minéraux totaux (% m/m, base sèche)		Teneur en protéines (Kjeldahl) (% m/m, base sèche)		Teneur en protéines sériques (Kjeldahl) (% m/m, base sèche)		Teneur en caséines (Kjeldahl) (% m/m, base sèche)		Teneur en lipides (% m/m, base sèche)	
n°	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués
1	$9{,}27^{a} \pm 0{,}03$	$8{,}82^{b} \pm 0{,}06$	$7{,}26^{c} \pm 0{,}55$	$7{,}48^{bc} \pm 0{,}06$	$35{,}31^{ab} \pm 0{,}06$	$35{,}11^{ab} \pm 0{,}17$	$7{,}85^{a} \pm 0{,}06$	$8{,}26^{a} \pm 0{,}80$	$28{,}21^{ab} \pm 0{,}06$	$26{,}85^{b} \pm 0{,}18$	n.d.	$1{,}22^{a} \pm 0{,}09$
2	$9{,}25^{a} \pm 0{,}02$	$9{,}17^{a} \pm 0{,}04$	$8{,}28^{abc} \pm 0{,}10$	$8{,}04^{abc} \pm 0{,}07$	$35{,}84^{ab} \pm 2{,}94$	$32{,}58^{b} \pm 0{,}06$	$7{,}17^{a} \pm 0{,}79$	$6{,}54^{a} \pm 1{,}21$	$28{,}67^{ab} \pm 2{,}95$	$26{,}04^{b} \pm 0{,}06$	n.d.	$1{,}38^{a} \pm 0{,}14$
3	$9{,}03^{ab} \pm 0{,}03$	$9{,}16^{a} \pm 0{,}02$	$8{,}67^{ab} \pm 0{,}44$	$8{,}02^{abc} \pm 0{,}03$	$40{,}19^{ab} \pm 0{,}37$	$39{,}01^{ab} \pm 0{,}96$	$8{,}54^{a} \pm 0{,}14$	$8{,}62^{a} \pm 0{,}16$	$31{,}65^{ab} \pm 0{,}37$	$30{,}58^{ab} \pm 0{,}96$	n.d.	$1{,}15^{a} \pm 0{,}05$
4	$9{,}18^{a} \pm 0{,}05$	$9{,}03^{ab} \pm 0{,}05$	$7{,}79^{abc} \pm 0{,}34$	$8{,}56^{ab} \pm 0{,}17$	$44{,}63^{ab} \pm 0{,}70$	$47{,}94^{ab} \pm 0{,}67$	$9{,}06^{a} \pm 0{,}09$	$8{,}82^{a} \pm 0{,}83$	$35{,}57^{ab} \pm 0{,}70$	$38{,}86^{ab} \pm 0{,}46$	n.d.	$1{,}59^{a} \pm 0{,}04$
5	$9{,}16^{a} \pm 0{,}04$	$9{,}20^{a} \pm 0{,}01$	$8{,}16^{abc} \pm 0{,}25$	$8{,}80^{a} \pm 0{,}48$	$51{,}11^{ab} \pm 0{,}87$	$46{,}85^{ab} \pm 1{,}77$	$8{,}45^{a} \pm 1{,}10$	$8{,}24^{a} \pm 0{,}65$	$42{,}66^{ab} \pm 0{,}87$	$38{,}60^{ab} \pm 1{,}77$	n.d.	$1{,}65^{a} \pm 0{,}16$
6	$9{,}25^{a} \pm 0{,}07$	$9{,}19^{a} \pm 0{,}02$	$8{,}14^{abc} \pm 0{,}09$	$8{,}25^{abc} \pm 0{,}17$	$54{,}44^{a} \pm 0{,}11$	$53{,}96^{a} \pm 0{,}88$	$6{,}81^{a} \pm 1{,}40$	$6{,}47^{a} \pm 0{,}77$	$47{,}63^{a} \pm 0{,}11$	$47{,}49^{a} \pm 0{,}88$	n.d.	$1{,}12^{a} \pm 0{,}09$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant pour chaque critère sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0{,}05$; $n = 3$). n.d. = non déterminé.

Tableau S. 7. Composition des mix bruts et des mix reconstitués (suite).

	Teneur en caséines (HPLC) (% m/m, base sèche)		Teneur en caséines α (HPLC) (% m/m, base sèche)		Teneur en caséines β (HPLC) (% m/m, base sèche)		Teneur en caséines κ (HPLC) (% m/m, base sèche)		Teneur en protéines sériques natives (HPLC) (% m/m, base sèche)		Teneur en α-lactalbumine (HPLC) (% m/m, base sèche)		Teneur en β-lactoglobuline (HPLC) (% m/m, base sèche)	
n°	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués
1	$45{,}32^{c} \pm 2{,}18$	$45{,}34^{c} \pm 2{,}58$	$21{,}73^{c} \pm 1{,}13$	$22{,}44^{c} \pm 1{,}10$	$17{,}54^{ab} \pm 0{,}87$	$16{,}93^{ba} \pm 1{,}34$	$6{,}05^{bc} \pm 0{,}19$	$5{,}97^{c} \pm 0{,}15$	$7{,}22^{ab} \pm 0{,}31$	$7{,}20^{ab} \pm 0{,}18$	$1{,}82^{b} \pm 0{,}08$	$1{,}82^{b} \pm 0{,}04$	$5{,}39^{ab} \pm 0{,}23$	$5{,}37^{ab} \pm 0{,}15$
2	$44{,}88^{c} \pm 1{,}23$	$45{,}83^{abc} \pm 1{,}88$	$22{,}41^{c} \pm 0{,}51$	$23{,}23^{bc} \pm 0{,}88$	$16{,}52^{b} \pm 0{,}64$	$16{,}66^{b} \pm 0{,}88$	$5{,}95^{c} \pm 0{,}09$	$5{,}94^{c} \pm 0{,}12$	$7{,}55^{ab} \pm 0{,}64$	$6{,}37^{b} \pm 0{,}40$	$2{,}03^{ab} \pm 0{,}15$	$1{,}77^{b} \pm 0{,}11$	$5{,}53^{ab} \pm 0{,}49$	$4{,}60^{b} \pm 0{,}29$
3	$52{,}99^{abc} \pm 2{,}97$	$53{,}12^{abc} \pm 2{,}87$	$26{,}39^{abc} \pm 1{,}25$	$26{,}77^{abc} \pm 1{,}21$	$19{,}50^{ab} \pm 1{,}56$	$19{,}38^{ab} \pm 1{,}61$	$7{,}10^{abc} \pm 0{,}17$	$6{,}97^{abc} \pm 0{,}07$	$8{,}28^{ab} \pm 0{,}85$	$8{,}12^{ab} \pm 0{,}74$	$2{,}12^{ab} \pm 0{,}23$	$2{,}02^{ab} \pm 0{,}13$	$6{,}16^{ab} \pm 0{,}62$	$6{,}11^{ab} \pm 0{,}65$
4	$59{,}07^{abc} \pm 3{,}25$	$63{,}12^{abc} \pm 0{,}64$	$29{,}52^{abc} \pm 1{,}34$	$31{,}96^{abc} \pm 0{,}11$	$21{,}62^{ab} \pm 1{,}72$	$22{,}99^{ab} \pm 0{,}54$	$7{,}93^{abc} \pm 0{,}19$	$8{,}16^{abc} \pm 0{,}01$	$8{,}48^{ab} \pm 1{,}13$	$7{,}53^{ab} \pm 0{,}03$	$2{,}20^{ab} \pm 0{,}29$	$1{,}98^{ab} \pm 0{,}01$	$6{,}28^{ab} \pm 0{,}83$	$5{,}55^{ab} \pm 0{,}05$
5	$66{,}18^{abc} \pm 3{,}30$	$65{,}34^{abc} \pm 4{,}74$	$33{,}10^{abc} \pm 1{,}28$	$33{,}36^{abc} \pm 1{,}95$	$24{,}13^{ab} \pm 1{,}86$	$23{,}28^{ab} \pm 2{,}57$	$8{,}95^{abc} \pm 0{,}16$	$8{,}71^{abc} \pm 0{,}22$	$8{,}75^{ab} \pm 0{,}18$	$7{,}43^{ab} \pm 0{,}26$	$2{,}36^{ab} \pm 0{,}04$	$1{,}99^{ab} \pm 0{,}09$	$6{,}39^{ab} \pm 0{,}14$	$5{,}44^{ab} \pm 0{,}16$
6	$73{,}69^{a} \pm 3{,}05$	$73{,}09^{ab} \pm 4{,}94$	$36{,}78^{ab} \pm 1{,}37$	$37{,}29^{a} \pm 2{,}00$	$27{,}01^{a} \pm 1{,}51$	$26{,}07^{ab} \pm 2{,}73$	$9{,}91^{a} \pm 0{,}17$	$9{,}73^{ab} \pm 0{,}021$	$9{,}96^{a} \pm 0{,}40$	$6{,}96^{ab} \pm 0{,}20$	$2{,}75^{a} \pm 0{,}14$	$1{,}90^{ab} \pm 0{,}07$	$7{,}20^{a} \pm 0{,}27$	$5{,}06^{ab} \pm 0{,}13$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant pour chaque critère sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0{,}05$; $n = 3$).

Tableau S. 8. Propriétés des mix bruts et des mix reconstitués.

	Viscosité (mPa.s)		$pH_{initial}$ (-)		Potentiel zêta (mV)		Taille des micelles (nm)		pH_{final} de gélification (-)		pH au seuil de gélification (au temps $t_{G' > 1\ Pa}$) (-)	
n°	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués
1	$2,37^{ab} \pm 0,07$	$2,23^{ab} \pm 0,08$	$6,68^{abc} \pm 0,02$	$6,80^{a} \pm 0,04$	$-12,74^{c} \pm 0,77$	$-12,83^{c} \pm 0,85$	$215^{c} \pm 3$	$232^{bc} \pm 5$	$3,96^{c} \pm 0,02$	$4,29^{abc} \pm 0,01$	$4,63^{c} \pm 0,02$	$4,89^{abc} \pm 0,01$
2	$2,28^{ab} \pm 0,03$	$2,13^{b} \pm 0,02$	$6,51^{c} \pm 0,01$	$6,77^{abc} \pm 0,09$	$-12,03^{abc} \pm 0,66$	$-11,97^{bc} \pm 0,71$	$213^{c} \pm 3$	$233^{bc} \pm 2$	$4,20^{bc} \pm 0,04$	$4,20^{bc} \pm 0,06$	$4,95^{abc} \pm 0,04$	$4,94^{abc} \pm 0,06$
3	$2,38^{ab} \pm 0,01$	$2,29^{ab} \pm 0,03$	$6,52^{c} \pm 0,01$	$6,71^{abc} \pm 0,04$	$-12,32^{bc} \pm 0,74$	$-12,16^{bc} \pm 0,71$	$231^{bc} \pm 5$	$253^{ab} \pm 4$	$4,30^{abc} \pm 0,07$	$4,27^{abc} \pm 0,08$	$4,87^{abc} \pm 0,02$	$4,85^{bc} \pm 0,03$
4	$2,60^{ab} \pm 0,05$	$2,41^{ab} \pm 0,01$	$6,58^{abc} \pm 0,02$	$6,73^{abc} \pm 0,01$	$-10,04^{a} \pm 0,90$	$-10,30^{ab} \pm 0,34$	$261^{a} \pm 4$	$258^{a} \pm 22$	$4,39^{abc} \pm 0,07$	$4,30^{abc} \pm 0,02$	$5,02^{abc} \pm 0,17$	$5,00^{abc} \pm 0,05$
5	$2,81^{ab} \pm 0,08$	$2,59^{ab} \pm 0,01$	$6,55^{bc} \pm 0,03$	$6,67^{abc} \pm 0,01$	$-10,49^{ab} \pm 0,52$	$-10,28^{ab} \pm 0,39$	$251^{ab} \pm 14$	$263^{a} \pm 8$	$4,41^{abc} \pm 0,03$	$4,43^{abc} \pm 0,02$	$5,13^{abc} \pm 0,07$	$5,18^{abc} \pm 0,01$
6	$2,84^{a} \pm 0,04$	$2,76^{ab} \pm 0,13$	$6,59^{abc} \pm 0,03$	$6,75^{ab} \pm 0,06$	$-10,03^{a} \pm 0,43$	$-10,37^{ab} \pm 0,45$	$269^{a} \pm 2$	$270^{a} \pm 4$	$4,67^{a} \pm 0,01$	$4,54^{ab} \pm 0,12$	$5,39^{a} \pm 0,07$	$5,27^{ab} \pm 0,07$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant pour chaque critère sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Tableau S. 9. Propriétés des mix bruts et des mix reconstitués (suite).

	Paramètre n du modèle de gélification (-)		Paramètre k du modèle de gélification (s)		Fermeté final du gel log G'_{∞} (-)		Temps final de gélification $t_{95\ \%}$ (s)		Temps au seuil de gélification $t_{G' > 1\ Pa}$ (s)		Capacité de rétention d'eau (%)	
n°	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués	Mix bruts	Mix reconstitués
1	$10,28^{ab} \pm 1,43$	$11,34^{a} \pm 1,83$	$2\ 633^{a} \pm 130$	$2\ 798^{a} \pm 91$	$0,92^{c} \pm 0,02$	$0,94^{bc} \pm 0,03$	$4\ 611^{abc} \pm 296$	$4\ 787^{abc} \pm 180$	$2\ 764^{a} \pm 19$	$2\ 892^{a} \pm 13$	$66,7^{d} \pm 2,6$	$94,9^{a} \pm 1,2$
2	$8,02^{ab} \pm 1,15$	$8,26^{ab} \pm 1,39$	$2\ 028^{ab} \pm 44$	$2\ 224^{ab} \pm 89$	$1,77^{abc} \pm 0,01$	$1,80^{abc} \pm 0,03$	$3\ 775^{c} \pm 92$	$4\ 081^{bc} \pm 161$	$2\ 010^{ab} \pm 22$	$2\ 236^{ab} \pm 12$	$64,7^{bcd} \pm 3,3$	$82,9^{abcd} \pm 12,6$
3	$7,30^{ab} \pm 0,40$	$7,34^{ab} \pm 0,37$	$2\ 508^{ab} \pm 160$	$2\ 635^{a} \pm 34$	$1,81^{abc} \pm 0,01$	$1,90^{abc} \pm 0,01$	$4\ 556^{abc} \pm 263$	$4\ 660^{abc} \pm 44$	$2\ 506^{ab} \pm 37$	$2\ 700^{ab} \pm 12$	$60,9^{bcd} \pm 1,2$	$86,9^{ab} \pm 1,0$
4	$5,45^{ab} \pm 0,47$	$5,85^{ab} \pm 0,92$	$2\ 302^{ab} \pm 58$	$2\ 409^{ab} \pm 35$	$2,43^{a} \pm 0,04$	$2,39^{ab} \pm 0,05$	$5\ 009^{abc} \pm 70$	$5\ 122^{abc} \pm 45$	$2\ 089^{ab} \pm 101$	$2\ 348^{ab} \pm 89$	$69,0^{abcd} \pm 0,6$	$81,0^{abcd} \pm 4,8$
5	$3,81^{b} \pm 0,41$	$4,22^{b} \pm 0,42$	$1\ 932^{ab} \pm 105$	$1\ 984^{ab} \pm 78$	$2,58^{a} \pm 0,06$	$2,49^{a} \pm 0,06$	$5\ 384^{ab} \pm 100$	$5\ 488^{ab} \pm 82$	$1\ 670^{ab} \pm 76$	$1\ 827^{ab} \pm 85$	$57,1^{cd} \pm 2,0$	$85,4^{abc} \pm 4,9$
6	$3,67^{b} \pm 0,19$	$3,95^{b} \pm 0,25$	$1\ 383^{b} \pm 68$	$1\ 624^{ab} \pm 290$	$2,40^{a} \pm 0,08$	$2,47^{a} \pm 0,11$	$5\ 517^{ab} \pm 108$	$5\ 561^{a} \pm 158$	$1\ 282^{b} \pm 6$	$1\ 488^{ab} \pm 180$	$71,4^{abcd} \pm 3,0$	$70,5^{abcd} \pm 3,9$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant pour chaque critère sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

VIII.6.2 Propriétés des poudres

Les tableaux S. 10 et S. 11 présentent les propriétés des poudres obtenues à partir des mix bruts, en illustrant l'impact de la composition protéique sur leurs caractéristiques physicochimiques et fonctionnelles.

Tableau S. 10. Propriétés des poudres.

n°	Teneur en matière sèche (%)	Teneur en matière sèche (poudre stockée 6 mois) (%)	Activité de l'eau (-)	Hygroscopicité (%)	Densité vraie (kg/m^3)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Span (-)	Compressibilité (%)	Énergie spécifique SE (mJ/g)	Cohésion (kPa)	Facteur d'écoulement FF (-)
1	$97,40^{abc} \pm 180$	$91,20^{abc} \pm 180$	$0,34^{ab} \pm 0,01$	$8,88^{b} \pm 0,08$	$1,072^{a} \pm 0,003$	$3,38^{bc} \pm 0,03$	$7,87^{c} \pm 0,13$	$20,15^{b} \pm 0,42$	$2,13^{ab} \pm 0,24$	$36,93^{d} \pm 0,56$	$10,24^{ab} \pm 0,47$	$2,06^{b} \pm 0,27$	$2,25^{a} \pm 0,16$
2	$95,36^{abc} \pm 180$	$92,50^{abc} \pm 180$	$0,31^{b} \pm 0,01$	$9,50^{ab} \pm 0,14$	$1,037^{c} \pm 0,004$	$3,25^{c} \pm 0,03$	$7,99^{c} \pm 0,10$	$19,67^{b} \pm 0,47$	$2,05^{b} \pm 0,06$	$41,15^{c} \pm 0,57$	$10,13^{b} \pm 0,23$	$2,40^{ab} \pm 0,09$	$1,89^{ab} \pm 0,03$
3	$93,90^{abc} \pm 180$	$92,50^{abc} \pm 180$	$0,34^{ab} \pm 0,02$	$8,98^{ab} \pm 0,17$	$1,051^{abc} \pm 0,002$	$3,35^{bc} \pm 0,02$	$7,89^{c} \pm 0,19$	$19,20^{b} \pm 0,52$	$2,01^{b} \pm 0,09$	$42,57^{bc} \pm 0,21$	$10,48^{ab} \pm 0,24$	$2,09^{b} \pm 0,27$	$2,14^{ab} \pm 0,21$
4	$93,61^{abc} \pm 180$	$92,53^{abc} \pm 180$	$0,34^{ab} \pm 0,01$	$8,97^{ab} \pm 0,08$	$1,053^{abc} \pm 0,003$	$3,27^{c} \pm 0,04$	$7,93^{c} \pm 0,14$	$19,78^{b} \pm 0,38$	$2,08^{b} \pm 0,02$	$45,58^{ab} \pm 1,87$	$11,08^{ab} \pm 0,76$	$2,23^{ab} \pm 0,04$	$2,09^{ab} \pm 0,03$
5	$93,88^{abc} \pm 180$	$91,58^{abc} \pm 180$	$0,39^{a} \pm 0,01$	$8,57^{b} \pm 0,07$	$1,060^{ab} \pm 0,003$	$3,56^{a} \pm 0,03$	$9,00^{a} \pm 0,10$	$21,82^{a} \pm 0,40$	$2,03^{b} \pm 0,04$	$48,92^{a} \pm 0,78$	$10,46^{ab} \pm 0,49$	$2,28^{ab} \pm 0,14$	$2,08^{ab} \pm 0,08$
6	$95,06^{abc} \pm 180$	$92,12^{abc} \pm 180$	$0,34^{ab} \pm 0,01$	$9,76^{a} \pm 0,08$	$1,049^{bc} \pm 0,002$	$3,40^{b} \pm 0,02$	$8,50^{b} \pm 0,08$	$22,59^{a} \pm 0,42$	$2,26^{a} \pm 0,04$	$48,37^{a} \pm 1,25$	$11,48^{a} \pm 0,22$	$2,80^{a} \pm 0,12$	$1,81^{b} \pm 0,04$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant pour chaque critère sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

Tableau S. 11. Propriétés des poudres (suite).

n°	Énergie d'écoulement BFE (mJ)	L (-)	a* (-)	b* (-)	Chromaticité (-)	Angle de teinte (°)	Paramètre k_r du modèle cinétique de reconstitution (s)	$n_r/(4k_r)$ (reconstitution) (s^{-1}) ($\times 10^{-2}$)	Temps de reconstitution final (s)	Paramètre n_r du modèle cinétique de reconstitution (-)	Conductivité finale (µS/cm)	Indice de solubilité (%)
1	$414,8^{b} \pm 34,5$	$96,07^{ab} \pm 0,03$	$-1,91^{d} \pm 0,06$	$6,90^{a} \pm 0,11$	$7,16^{a} \pm 0,12$	$105,51^{b} \pm 0,26$	$21,50^{ab} \pm 1,23$	$2,69^{ab} \pm 0,20$	$80,79^{bc} \pm 6,35$	$2,31^{ab} \pm 0,04$	$2\,045^{a} \pm 53$	$86,15^{a} \pm 5,06$
2	$463,7^{ab} \pm 21,6$	$96,24^{a} \pm 0,18$	$-1,86^{d} \pm 0,02$	$6,39^{b} \pm 0,03$	$6,66^{b} \pm 0,03$	$106,22^{a} \pm 0,08$	$12,24^{b} \pm 0,65$	$5,36^{a} \pm 0,21$	$37,65^{c} \pm 1,43$	$2,62^{a} \pm 0,04$	$1\,965^{ab} \pm 23$	$90,99^{a} \pm 0,74$
3	$460,0^{ab} \pm 20,0$	$95,98^{bc} \pm 0,18$	$-1,77^{c} \pm 0,02$	$6,27^{bc} \pm 0,09$	$6,51^{b} \pm 0,09$	$105,73^{ab} \pm 0,14$	$17,73^{ab} \pm 0,54$	$2,42^{ab} \pm 0,14$	$99,43^{abc} \pm 12,45$	$1,72^{bc} \pm 0,16$	$2\,010^{ab} \pm 5$	$79,03^{a} \pm 7,80$
4	$513,4^{ab} \pm 37,1$	$96,10^{ab} \pm 0,08$	$-1,66^{b} \pm 0,02$	$6,12^{c} \pm 0,05$	$6,34^{c} \pm 0,05$	$105,21^{b} \pm 0,09$	$22,54^{ab} \pm 1,03$	$2,01^{b} \pm 0,25$	$117,37^{abc} \pm 16,88$	$1,79^{bc} \pm 0,11$	$1\,817^{bc} \pm 40$	$79,28^{a} \pm 7,77$
5	$539,3^{ab} \pm 25,0$	$95,75^{d} \pm 0,06$	$-1,46^{a} \pm 0,01$	$5,66^{d} \pm 0,04$	$5,85^{d} \pm 0,04$	$104,45^{c} \pm 0,08$	$27,49^{a} \pm 1,85$	$1,42^{b} \pm 0,15$	$173,63^{a} \pm 21,21$	$1,67^{c} \pm 0,11$	$1\,680^{cd} \pm 25$	$79,12^{a} \pm 4,46$
6	$549,5^{a} \pm 27,4$	$95,79^{d} \pm 0,02$	$-1,44^{a} \pm 0,01$	$5,60^{d} \pm 0,04$	$5,78^{d} \pm 0,04$	$104,39^{c} \pm 0,06$	$23,76^{ab} \pm 180$	$1,75^{b} \pm 0,11$	$140,15^{ab} \pm 6,99$	$1,66^{c} \pm 0,03$	$1\,460^{d} \pm 30$	$80,93^{a} \pm 4,89$

Les moyennes ayant des lettres différentes en exposant pour chaque critère sont significativement différentes selon le test des étendues de Tukey ($p < 0,05$; $n = 3$).

VIII.6.3 Teneur en minéraux des mix bruts, mix reconstitués, perméat et rétentat

Les tableaux S. 12 et S. 13 présentent la composition minérale détaillée des échantillons de mix bruts et de mix reconstitués ainsi que celle du rétentat et du perméat, exprimée en g/100 g sur base sèche, permettant d'analyser l'impact de la composition protéique et des procédés de filtration sur la répartition des minéraux.

Tableau S. 12. Composition minérale détaillée des échantillons de mix bruts et de mix reconstitués (en g/100 g, base sèche).

	Calcium		Fer ($\times 10^{-4}$)		Potassium		Magnésium ($\times 10^{-1}$)		Manganèse ($\times 10^{-5}$)		Potassium		Sodium		Zinc ($\times 10^{-3}$)	
n°	Mix bruts	Mix reconstitué	Mix bruts	Mix reconstitué	Mix bruts	Mix reconstitué	Mix bruts	Mix reconstitué	Mix bruts	Mix reconstitué	Mix bruts	Mix reconstitué	Mix bruts	Mix reconstitué	Mix bruts	Mix reconstitué
1	1,33	1,35	1,37	1,96	1,71	1,75	1,16	1,18	1,79	1,97	1,00	0,99	0,52	0,53	3,77	3,82
2	1,30	1,32	1,84	1,61	1,74	1,75	1,16	1,18	1,96	1,84	0,97	1,01	0,54	0,54	3,64	3,76
3	1,49	1,48	1,53	1,73	1,61	1,59	1,18	1,17	2,13	2,21	1,08	1,09	0,49	0,48	4,48	4,46
4	1,62	1,63	1,84	1,90	1,47	1,47	1,17	1,18	2,58	2,45	1,13	1,19	0,44	0,45	5,08	5,03
5	1,75	1,74	1,98	2,06	1,35	1,33	1,17	1,16	2,81	2,80	1,20	1,19	0,41	0,40	5,58	5,61
6	1,90	1,90	2,16	3,31	1,21	1,21	1,17	1,17	3,02	3,04	1,29	1,29	0,36	0,36	6,23	6,14

Tableau S. 13. Composition minérale détaillée du rétentat et du perméat (en g/100 g, base sèche).

	Ca	Fe ($\times 10^{-4}$)	K	Mg ($\times 10^{-1}$)	Mn ($\times 10^{-5}$)	P	Na	Zn ($\times 10^{-3}$)
Rétentat	1,90	2,24	1,23	1,17	3,13	1,29	0,38	6,27
Perméat	0,48	0,53	2,49	1,18	0,15	0,56	0,78	0,06

VIII.6.4 Matrice de corrélation de Pearson

Les tableaux S. 14, S. 15, S. 16 et S. 17 présentent les matrices de corrélation de Pearson, mettant en évidence les coefficients de corrélation entre les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix bruts, des mix reconstitués et des poudres, permettant ainsi d'identifier les relations entre ces différentes propriétés tout au long du processus de transformation.

Tableau S. 14. Matrice de corrélation de Pearson : coefficients de corrélation entre les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix bruts (bleu : corrélation positive, rouge : corrélation négative).

	pH final du gel	pH au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	Temps pH = 4,6 du gel	Capacité de rétention d'eau du gel	n (gélification)	k (gélification)	Fermeté finale du gel (log G')	Temps de gélification final (t 95 %)	Temps au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	Taille moyenne des micelles	Potentiel zêta	pH du lait	Viscosité du lait	Teneur en caséines (Kjeldahl)	Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)	Teneur en caséine α	Teneur en caséine β	Teneur en caséine κ	Teneur en α-lactalbumine	Teneur en β-lactoglobuline	Teneur en minéraux totaux
pH final du gel	1,00	0,91	0,99	0,18	-0,77	-0,75	0,57	0,91	-0,75	0,79	0,69	0,19	0,93	0,95	-0,27	0,93	0,92	0,95	0,88	0,87	0,02
pH au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	*	1,00	0,93	0,17	-0,86	-0,90	0,72	0,78	-0,93	0,78	0,82	0,00	0,93	0,96	-0,35	0,91	0,91	0,91	0,90	0,82	0,07
Temps pH = 4,6 du gel	***	**	1,00	0,28	-0,74	-0,80	0,54	0,87	-0,78	0,77	0,70	0,22	0,91	0,94	-0,37	0,91	0,89	0,93	0,88	0,85	-0,03
Capacité de rétention d'eau du gel				1,00	0,02	-0,27	-0,08	0,10	-0,17	0,29	0,27	0,43	0,08	0,13	-0,41	0,13	0,12	0,17	0,24	0,25	-0,42
n (gélification)	•	*	•		1,00	0,77	-0,96	-0,76	0,88	-0,90	-0,91	0,34	-0,90	-0,92	-0,03	-0,94	-0,95	-0,91	-0,91	-0,89	-0,39
k (gélification)	•	*	•		•	1,00	-0,66	-0,48	0,97	-0,62	-0,69	0,25	-0,71	-0,83	0,61	-0,76	-0,77	-0,75	-0,89	-0,76	-0,29
Fermeté finale du gel (log G')					**		1,00	0,60	-0,81	0,84	0,90	-0,48	0,77	0,78	0,18	0,81	0,84	0,76	0,79	0,77	0,45
Temps de gélification final (t 95 %)	*	•	*		*			1,00	-0,56	0,87	0,75	0,29	0,94	0,88	0,13	0,91	0,89	0,93	0,74	0,81	-0,10
Temps au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	•	**	•		*	**	•		1,00	-0,72	-0,82	0,31	-0,80	-0,88	0,41	-0,83	-0,85	-0,81	-0,91	-0,79	-0,32
Taille moyenne des micelles	•	•	•		*		*	*		1,00	0,94	-0,02	0,90	0,88	0,14	0,93	0,93	0,92	0,86	0,92	0,12
Potentiel zêta		*			*		*	•	*	**	1,00	-0,10	0,87	0,84	0,08	0,86	0,87	0,84	0,81	0,81	0,07
pH du lait												1,00	0,08	-0,05	-0,03	-0,06	-0,11	0,01	-0,22	-0,16	-0,93
Viscosité du lait	**	**	*		*		•	**	•	*	*		1,00	0,97	-0,02	0,97	0,96	0,97	0,86	0,86	0,03
Teneur en caséines (Kjeldahl)	**	**	**		**	*	•	*	*	*	*		**	1,00	-0,19	0,99	0,99	0,99	0,96	0,93	0,19
Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)															1,00	-0,07	-0,07	-0,10	-0,31	-0,13	-0,03
Teneur en caséine α	**	*	*		**	•	•	*	*	**	*		**	***		1,00	1,00	1,00	0,95	0,96	0,21
Teneur en caséine β	*	*	*		**	•	*	*	*	**	*		**	***		***	1,00	0,99	0,96	0,97	0,26
Teneur en caséine κ	**	*	**		*	•	•	**	•	**	*		**	***		***	***	1,00	0,94	0,95	0,16
Teneur en α-lactalbumine	*	*	*		*	*	•	•	*	*	•		*	**		**	**	**	1,00	0,97	0,37
Teneur en β-lactoglobuline	*	*	*		*	•	•	*	•	*	•		*	**		**	**	**	**	1,00	0,35
Teneur en minéraux totaux												**									1,00

Partie triangulaire supérieure : valeurs des coefficients de corrélation. Partie triangulaire inférieure : niveaux de significativité ; p < 0,001 (***), p < 0,01 (**), p < 0,05 (*), p < 0,1 (•).

Tableau S. 15. Matrice de corrélation de Pearson : coefficients de corrélation entre les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués (bleu : corrélation positive, rouge : corrélation négative).

	pH final du gel	pH au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	Temps pH = 4,6 du gel	Capacité de rétention d'eau du gel	n (gélification)	k (gélification)	Fermeté finale du gel (log G')	Temps de gélification final (t 95 %)	Temps au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	Taille moyenne des micelles	Potentiel zêta	pH du lait	Viscosité du lait	Teneur en caséines (Kjeldahl)	Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)	Teneur en caséine α	Teneur en caséine β	Teneur en caséine κ	Teneur en α-lactalbumine	Teneur en β-lactoglobuline	Teneur en minéraux totaux
pH final du gel	1,00	0,97	0,92	-0,91	-0,95	-0,85	0,91	0,67	-0,86	0,90	0,85	-0,54	0,81	0,92	-0,31	0,92	0,94	0,92	0,45	-0,17	0,69
pH au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	**	1,00	0,92	-0,93	-0,93	-0,95	0,88	0,64	-0,96	0,82	0,85	-0,47	0,82	0,89	-0,48	0,89	0,91	0,87	0,26	-0,37	0,69
Temps pH = 4,6 du gel	**	**	1,00	-0,90	-0,79	-0,86	0,70	0,73	-0,86	0,81	0,72	-0,24	0,82	0,94	-0,46	0,91	0,90	0,90	0,23	-0,29	0,44
Capacité de rétention d'eau du gel	*	**	*	1,00	0,78	0,86	-0,77	-0,43	0,84	-0,69	-0,72	0,21	-0,61	-0,80	0,58	-0,76	-0,78	-0,76	-0,10	0,49	-0,49
n (gélification)	**	**	•	•	1,00	0,83	-0,98	-0,70	0,86	-0,92	-0,93	0,75	-0,85	-0,87	0,16	-0,91	-0,93	-0,90	-0,56	0,10	-0,88
k (gélification)	*	**	*	*	*	1,00	-0,75	-0,56	1,00	-0,64	-0,75	0,34	-0,77	-0,78	0,65	-0,79	-0,79	-0,75	-0,03	0,51	-0,60
Fermeté finale du gel (log G')	*	*		•	***	•	1,00	0,59	-0,79	0,88	0,93	-0,76	0,76	0,80	-0,10	0,84	0,87	0,84	0,57	-0,13	0,92
Temps de gélification final (t 95 %)			•					1,00	-0,61	0,85	0,75	-0,48	0,95	0,88	0,13	0,90	0,88	0,90	0,55	0,10	0,56
Temps au seuil de gélification (t G ' > 1 Pa)	*	**	*	*	*	***	•		1,00	-0,69	-0,81	0,40	-0,81	-0,81	0,58	-0,82	-0,83	-0,79	-0,09	0,49	-0,66
Taille moyenne des micelles	*	*	•		*		*	*		1,00	0,88	-0,68	0,89	0,94	0,09	0,96	0,97	0,97	0,73	0,11	0,76
Potentiel zêta	*	*			**	•	**	•	•	*	1,00	-0,63	0,87	0,87	-0,05	0,89	0,92	0,90	0,48	-0,25	0,91
pH du lait					•		•					1,00	-0,55	-0,44	-0,35	-0,56	-0,57	-0,54	-0,83	-0,43	-0,85
Viscosité du lait	•	*	*		*	•	•	**	*	*	*		1,00	0,94	-0,08	0,96	0,95	0,95	0,47	-0,09	0,71
Teneur en caséines (Kjeldahl)	**	*	**	•	*	•	•	*	•	**	*		**	1,00	-0,16	0,99	0,99	0,99	0,46	-0,15	0,64
Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)															1,00	-0,11	-0,12	-0,07	0,66	0,75	0,12
Teneur en caséine α	**	*	*	•	*	•	*	*	*	**	*		**	***		1,00	1,00	1,00	0,53	-0,08	0,71
Teneur en caséine β	**	*	*	•	**	•	*	*	*	**	*		**	***		***	1,00	1,00	0,54	-0,10	0,74
Teneur en caséine κ	**	*	*	•	*	•	*	*	•	**	*		**	***		***	***	1,00	0,55	-0,07	0,71
Teneur en α-lactalbumine												*							1,00	0,71	0,59
Teneur en β-lactoglobuline															•					1,00	-0,07
Teneur en minéraux totaux					*		**			•	*	*				•					1,00

Partie triangulaire supérieure : valeurs des coefficients de corrélation. Partie triangulaire inférieure : niveaux de significativité ; p < 0,001 (***), p < 0,01 (**), p < 0,05 (*), p < 0,1 (•).

Tableau S. 16. Matrice de corrélation de Pearson : coefficients de corrélation entre les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués et des poudres (bleu : corrélation positive, rouge : corrélation négative).

	Taille moyenne des micelles	Potentiel zêta	pH du lait	Viscosité du lait	Teneur en caséines (Kjeldahl)	Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)	Teneur en caséine α	Teneur en caséine β	Teneur en caséine κ	Teneur en α-lactalbumine	Teneur en β-lactoglobuline	Teneur en minéraux totaux	Activité de l'eau	Densité vraie	D10	D50	D90
Taille moyenne des micelles	1,00	0,86	-0,69	0,90	0,94	0,04	0,97	0,97	0,97	0,71	0,13	0,74	0,51	-0,05	0,46	0,63	0,66
Potentiel zêta	*	1,00	-0,63	0,87	0,87	-0,05	0,89	0,92	0,90	0,48	-0,25	0,91	0,47	-0,20	0,32	0,67	0,62
pH du lait			1,00	-0,55	-0,44	-0,35	-0,56	-0,57	-0,54	-0,83	-0,43	-0,85	-0,68	0,10	-0,53	-0,64	-0,24
Viscosité du lait	*	*		1,00	0,94	-0,08	0,96	0,95	0,95	0,47	-0,09	0,71	0,65	0,14	0,64	0,81	0,87
Teneur en caséines (Kjeldahl)	**	*		**	1,00	-0,16	0,99	0,99	0,99	0,46	-0,15	0,64	0,38	-0,04	0,37	0,60	0,78
Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)						1,00	-0,11	-0,12	-0,07	0,66	0,75	0,12	0,46	0,58	0,11	-0,19	-0,44
Teneur en caséine α	**	*		**	***		1,00	1,00	1,00	0,53	-0,08	0,71	0,49	-0,03	0,48	0,69	0,80
Teneur en caséine β	**	*		**	***		***	1,00	1,00	0,54	-0,10	0,74	0,46	-0,08	0,44	0,68	0,77
Teneur en caséine κ	**	*		**	***		***	***	1,00	0,55	-0,07	0,71	0,46	-0,02	0,42	0,63	0,75
Teneur en α-lactalbumine			*							1,00	0,71	0,59	0,59	0,18	0,37	0,29	0,06
Teneur en β-lactoglobuline						•					1,00	-0,07	0,40	0,47	0,32	-0,09	-0,30
Teneur en minéraux totaux	•	*	*					•				1,00	0,57	-0,25	0,36	0,69	0,40
Activité de l'eau													1,00	0,58	0,89	0,76	0,49
Densité vraie														1,00	0,51	0,08	0,14
D10													*		1,00	0,85	0,69
D50				*									•		*	1,00	0,83
D90				*	•		•	•	•							*	1,00
Indice de solubilité	*		•							**							
Hygroscopicité						*							•				
L	•			*			•	•	•				•		*	*	•
a*	**	*		**	**		**	**	**			•				*	*
b*	*	*		*	*		*	**	**			*				•	
Chromaticité	**	*		*	*		**	**	**			*				•	•
Angle de teinte	*	•		***	*		*	*	*						•	•	*
BFE					•										•		
SE	•				*		*	*	*								
Compressibilité	**	**	•	*	*		**	**	**			*				•	
Cohésion																	•
Écoulement						•											
n (reconstitution)	**		•	•	•	*	*	*	*	*				•			
k (reconstitution)				*			•						*		•		
Temps de reconstitution ($t_{95\,\%}$)	*	•		**	•		*	*	*				*		•	•	
n/4k (reconstitution)	•			•			•		•	•			•				
Conductivité finale (reconstitution)	*	*		**	**		**	**	**							•	*

Partie triangulaire supérieure : valeurs des coefficients de corrélation. Partie triangulaire inférieure : niveaux de significativité ; p < 0,001 (***), p < 0,01 (**), p < 0,05 (*), p < 0,1 (•).

Tableau S. 17. (suite) Matrice de corrélation de Pearson : coefficients de corrélation entre les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des mix reconstitués et des poudres (bleu : corrélation positive, rouge : corrélation négative).

	Indice de solubilité	Hygroscopicité	L	a*	b*	Chromaticité	Angle de teinte	Énergie d'écoulement BFE	Énergie spécifique SE	Compressibilité	Cohésion	Facteur d'écoulement	n (reconstitution)	k (reconstitution)	Temps de reconstitution (t 95 %)	n/4k (reconstitution)	Conductivité finale (reconstitution)
Taille moyenne des micelles	-0,83	0,03	-0,80	0,94	-0,91	-0,92	-0,84	0,66	0,81	0,93	0,53	-0,35	-0,92	0,69	0,87	-0,78	-0,85
Potentiel zêta	-0,59	0,01	-0,55	0,89	-0,89	-0,90	-0,76	0,65	0,71	0,94	0,56	-0,46	-0,66	0,62	0,75	-0,55	-0,84
pH du lait	0,74	0,47	0,60	-0,67	0,72	0,72	0,47	-0,10	-0,18	-0,76	-0,01	0,03	0,73	-0,47	-0,72	0,53	0,38
Viscosité du lait	-0,65	-0,03	-0,85	0,97	-0,87	-0,89	-0,98	0,52	0,73	0,89	0,59	-0,35	-0,76	0,85	0,92	-0,77	-0,93
Teneur en caséines (Kjeldahl)	-0,65	0,23	-0,73	0,92	-0,87	-0,87	-0,88	0,78	0,91	0,87	0,70	-0,49	-0,78	0,69	0,79	-0,70	-0,95
Teneur en protéines sériques (Kjeldahl)	-0,57	-0,83	-0,02	-0,15	0,24	0,23	0,01	-0,39	-0,15	-0,12	-0,81	0,87	-0,37	0,34	0,26	-0,48	0,41
Teneur en caséine α	-0,70	0,12	-0,80	0,97	-0,92	-0,93	-0,91	0,70	0,85	0,92	0,66	-0,45	-0,82	0,73	0,86	-0,74	-0,94
Teneur en caséine β	-0,70	0,14	-0,76	0,97	-0,93	-0,93	-0,88	0,73	0,86	0,94	0,66	-0,48	-0,81	0,70	0,84	-0,71	-0,94
Teneur en caséine κ	-0,72	0,12	-0,75	0,95	-0,89	-0,90	-0,89	0,73	0,88	0,91	0,63	-0,43	-0,83	0,72	0,84	-0,75	-0,93
Teneur en α-lactalbumine	-0,96	-0,49	-0,55	0,52	-0,50	-0,51	-0,45	0,17	0,37	0,57	-0,20	0,28	-0,89	0,54	0,71	-0,76	-0,24
Teneur en β-lactoglobuline	-0,60	-0,61	-0,30	-0,07	0,12	0,11	-0,01	-0,40	-0,18	-0,09	-0,64	0,70	-0,49	0,22	0,28	-0,48	0,34
Teneur en minéraux totaux	-0,58	-0,25	-0,47	0,78	-0,83	-0,83	-0,58	0,38	0,40	0,90	0,30	-0,31	-0,60	0,51	0,70	-0,44	-0,62
Activité de l'eau	-0,63	-0,75	-0,76	0,59	-0,46	-0,47	-0,72	-0,26	0,05	0,52	-0,15	0,34	-0,61	0,86	0,86	-0,75	-0,36
Densité vraie	-0,29	-0,63	-0,33	-0,06	0,30	0,28	-0,34	-0,50	-0,10	-0,25	-0,49	0,77	-0,21	0,62	0,36	-0,58	0,14
D10	-0,45	-0,50	-0,87	0,61	-0,48	-0,50	-0,74	-0,27	0,02	0,47	0,08	0,13	-0,51	0,77	0,78	-0,64	-0,45
D50	-0,37	-0,22	-0,82	0,84	-0,79	-0,80	-0,80	0,09	0,23	0,78	0,45	-0,33	-0,49	0,68	0,79	-0,49	-0,74
D90	-0,28	0,19	-0,81	0,83	-0,73	-0,74	-0,89	0,39	0,56	0,68	0,74	-0,49	-0,46	0,69	0,71	-0,52	-0,90
Indice de solubilité	1,00	0,39	0,69	-0,66	0,59	0,60	0,65	-0,31	-0,57	-0,65	0,02	-0,20	0,97	-0,71	-0,83	0,90	0,44
Hygroscopicité		1,00	0,19	0,03	-0,13	-0,12	0,12	0,68	0,43	0,03	0,75	-0,80	0,23	-0,46	-0,38	0,41	-0,32
L			1,00	-0,85	0,74	0,76	0,90	-0,20	-0,47	-0,72	-0,37	0,13	0,80	-0,81	-0,91	0,81	0,73
a*			*	1,00	-0,97	-0,97	-0,91	0,57	0,70	0,96	0,64	-0,47	-0,79	0,73	0,89	-0,68	-0,94
b*			•	**	1,00	1,00	0,77	-0,62	-0,65	-0,99	-0,68	0,60	0,72	-0,54	-0,77	0,52	0,90
Chromaticité			•	**	***	1,00	0,79	-0,61	-0,66	-0,99	-0,68	0,59	0,73	-0,56	-0,79	0,54	0,90
Angle de teinte			*	*	•	•	1,00	-0,39	-0,67	-0,78	-0,49	0,20	0,76	-0,92	-0,93	0,84	0,87
BFE								1,00	0,91	0,60	0,77	-0,71	-0,43	0,11	0,25	-0,22	-0,71
SE								*	1,00	0,66	0,67	-0,46	-0,67	0,48	0,54	-0,59	-0,79
Compressibilité				**	***	***	•			1,00	0,60	-0,51	-0,75	0,60	0,81	-0,57	-0,87
Cohésion		•						•			1,00	-0,93	-0,19	0,12	0,25	-0,04	-0,84
Écoulement		•									**	1,00	-0,01	0,18	-0,01	-0,25	0,66
n (reconstitution)	**		•	•			•			•			1,00	-0,73	-0,88	0,90	0,61
k (reconstitution)			*				**						•	1,00	0,93	-0,92	-0,62
Temps de reconstitution (t 95 %)	*		*	*	•	•	**			*			*	**	1,00	-0,91	-0,72
n/4k (reconstitution)	*		•				*						*	*	*	1,00	0,53
Conductivité finale (reconstitution)			•	**	*	*	*		•	*	*						1,00

Partie triangulaire supérieure : valeurs des coefficients de corrélation. Partie triangulaire inférieure : niveaux de significativité ; p < 0,001 (***), p < 0,01 (**), p < 0,05 (*), p < 0,1 (•).

VIII.6.5 Suivi simultané de la gélification par rhéologie oscillatoire et par turbidimétrie

La gélification acide du mix laitier peut être suivie par rhéologie oscillatoire, comme présenté dans l'ensemble de ce mémoire, ainsi que par turbidimétrie qui a été testée mais pas utilisée pour ce travail de thèse. La mesure de la lumière rétrodiffusée par l'échantillon a été réalisée par un Turbiscan Classic (FormulAction, France). Un balayage est effectué toutes les 2 min durant 4 h (120 balayages au total). Les données d'épaisseurs relatives issues de rétrodiffusion sont analysées par le logiciel MA200 de 15 à 55 cm de la hauteur du tube.

Cette technique a été mise en œuvre et présente des résultats prometteurs pour l'étude des phases initiales du processus de gélification acide. La Figure S. 9 illustre les courbes de rhéologie oscillatoire pour un échantillon de lait et un échantillon de lait additionné de rétentat (10 % m/m). Comme observé précédemment, l'augmentation de la teneur en protéines induit un léger retard à la gélification mais aboutit à une fermeté finale légèrement supérieure. Le point de gel du lait est d'environ 1 190 s, tandis que celui du lait avec rétentat est d'environ 1 300 s.

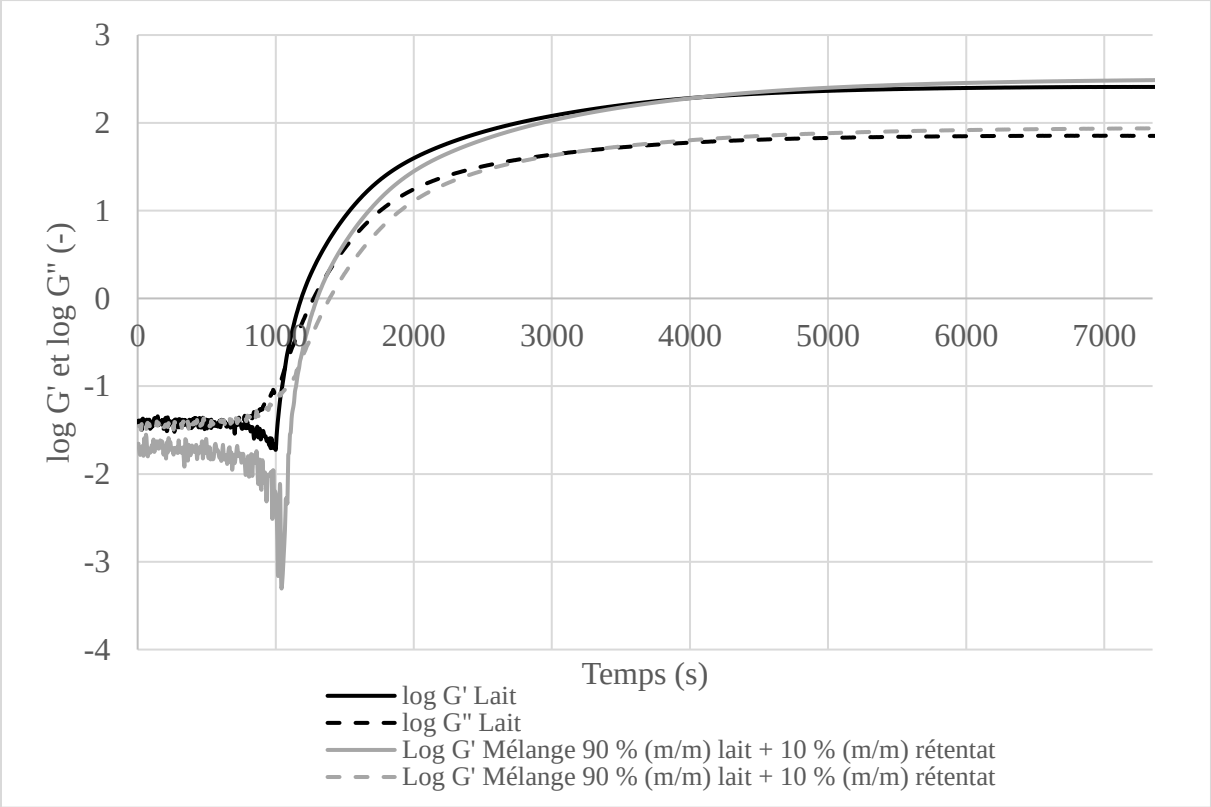


Figure S. 9. Cinétique de gélification (rhéologie oscillatoire) d'un lait et d'un mélange 90 % (m/m) lait + 10 % (m/m) rétentat.

Les courbes de turbidimétrie, également présentées dans la Figure S. 10, confirment le retard à la gélification pour l'échantillon de lait par rapport à l'échantillon lait + rétentat, bien qu'une tendance différente de celle observée par rhéologie oscillatoire soit constatée. La turbidité de

l'échantillon augmente dès le début du suivi par rétrodiffusion, indiquant des réarrangements précoces du milieu. Un premier point d'inflexion précède le point de gel déterminé par rhéologie oscillatoire, suivi par un second point d'inflexion. Ces observations suggèrent que le mécanisme de gélification pourrait se dérouler en deux étapes, avec plusieurs réarrangements du gel détectables par turbidimétrie. Cette méthode pourrait être intéressante pour caractériser la cinétique de formation de précurseurs au gel (phase d'initiation qui pourrait correspondre à la formation d'agrégats de protéines solubles) et ainsi la distinguer de la cinétique de formation du gel lui-même (phase de propagation correspondant au développement du réseau protéique)

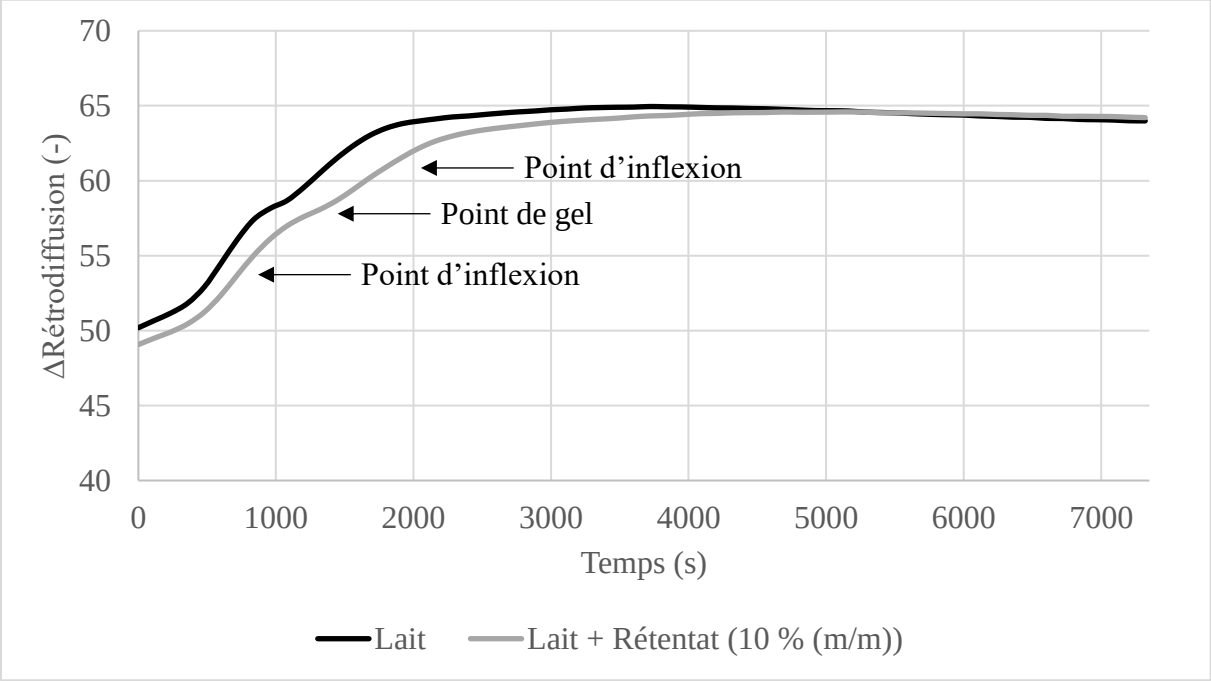


Figure S. 10. Cinétique de gélification (turbidimétrie) d'un lait et d'un mélange 90 % (m/m) lait + 10 % (m/m) rétentat.

Chapitre IX : Résumé

L'industrie laitière mondiale dépend fortement des poudres de lait, un produit clé qui prolonge la durée de conservation du lait et réduit les coûts de transport. Les poudres de lait sont utilisées dans l'alimentation, la nutrition médicale, les produits pharmaceutiques et d'autres industries, offrant diverses propriétés fonctionnelles (gélification, réhydratation, etc.). Cette thèse se concentre sur l'impact des conditions de séchage par atomisation et de la composition du lait sur les propriétés des poudres laitières. Les résultats montrent que la température de séchage et la pression d'atomisation influencent significativement la gélification acide, la solubilité et la stabilité de la poudre. En outre, la composition des protéines du lait modifie les caractéristiques de la poudre, affectant de différentes manières la solubilité, la texture et la capacité de réhydratation. L'optimisation de ces paramètres permet de produire des poudres aux propriétés fonctionnelles ajustées pour des applications spécifiques.

~

The global dairy industry heavily relies on dairy powders, a key product that extends the shelf life of milk and reduces transport costs. Dairy powders are used in food, medical nutrition, pharmaceuticals, and other industries, providing various functional properties (gelation, rehydration, etc.). This thesis focuses on the impact of spray drying conditions and milk composition on the properties of dairy powders. The results show that drying temperature and atomization pressure significantly influence acid gelation, solubility, and powder stability. Additionally, milk protein composition alters powder characteristics, affecting solubility, texture, and rehydration ability in different ways. Optimizing these parameters enables the production of powders tailored to specific applications for various applications.