



## EMULSIFICATION DES BASES LAITIÈRES A FOISONNER PAR MEMBRANE: UN PROCÉDE ECONOME EN ENERGIE ♦

S. Bérot<sup>1\*</sup>, M. Anton<sup>1</sup>, A. Riaublanc<sup>1</sup>, A. Desrumaux<sup>2</sup>, M. Labbafi<sup>3</sup>,  
G. Djelveh<sup>3</sup>, C. Vial<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *URBIA, INRA, rue de la Géraudière, BP 71627 Nantes Cedex 3, France.*

<sup>2</sup> *GEPEA-ENITIAA, rue de la Géraudière, BP 82225,  
44322 Nantes Cedex 3, France*

<sup>3</sup> *LGCB, Université Blaise Pascal, 24 av. des Landais, BP 206,  
63174 Aubière Cedex, France*

**Abstract:** The tangential microfiltration is compared with high pressure homogenization of the sweetened milk bases designed to be foamed as topping (chantilly cream, i.e.). The homogenization is known as being efficient for the refining of preemulsions, by producing a very important shear, unfortunately accompanied by an important heating. By the contrary, the microfiltration emulsification gives only a mild shear, with no noticeable heating. The emulsions have been foamed in a profiled rotor-stator device. The influence of membrane pores diameter, the flows of continuous and dispersed phases, the stabilizer type on the emulsification process has been studied. The results lead to the conclusion that membrane emulsification is a viable alternative to the classic foaming processes.

**Keywords:** *foaming, emulsification, tangential microfiltration, high pressure homogenization, toppings.*

---

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

**Résumé:** La microfiltration tangentielle a été comparée à l'homogénéisation haute pression pour émulsifier des bases laitières sucrées destinées à être foisonnées sous forme de topping (du genre crème chantilly). L'homogénéisation est réputée très efficace pour affiner une préémulsion car elle procure un cisaillement extrêmement important, mais aussi un échauffement notable. Au contraire, l'émulsification par microfiltration ne met en jeu qu'un cisaillement faible et contrôlé puisqu'il correspond à l'entraînement, par la phase continue des gouttelettes de phase dispersée sortant des pores de la membrane. Les émulsions ont été foisonnées par un système rotor/stator à dents. Les facteurs étudiés lors de l'émulsification étaient le diamètre de pores de la membrane, 0.1 ou 0.5  $\mu\text{m}$ , les flux respectifs de phase continue et de phase à disperser, et les types de stabilisants : la gélatine et un mélange d'hydrocolloïdes composé de xanthane, carraghénanes et guar.

Les résultats montrent que le foisonnement est très sensible aux caractéristiques des émulsions ; les émulsions fabriquées par microfiltration sur membrane de 0.1  $\mu\text{m}$  ont des caractéristiques granulométriques et rhéologiques optimales pour un bon foisonnement ultérieur. En effet, même si ces émulsions ne sont pas aussi fines que celles fabriquées par homogénéisation hautes pressions, ceci sous-entend que l'aire interfaciale des globules gras est suffisamment peu élevée pour qu'il reste des protéines disponibles pour stabiliser les interfaces eau/air créées lors du foisonnement. Parmi ces émulsions foisonnées, celles qui proviennent d'émulsions stabilisées par des hydrocolloïdes manifestent des caractéristiques rhéologiques et des tailles de bulles telles qu'elles sont très fermes et stables. Ceci montre que le procédé d'émulsification par système à membrane représente une alternative sérieuse aux procédés traditionnels pour cette problématique.

**Mots clé:** *foisonnement, émulsification, microfiltration tangentielle, homogénéisation à haute pression, topping.*

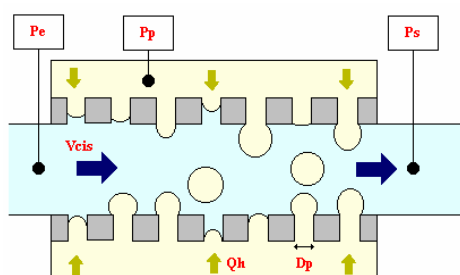
## INTRODUCTION

L'émulsification par système à membranes est une technique récente qui a pour objectif la fabrication d'émulsions fines huile dans eau ou eau dans huile, dans des conditions de cisaillement contrôlées [1, 2]. Son intérêt réside dans la faible densité d'énergie apportée au système ( $10^3$  à  $10^6 \text{ J.m}^{-3}$  contre  $10^5$  à  $10^8$  pour les autres techniques) rendant possible le traitement de matières premières sensibles à des cisaillements ou échauffements élevés.

Le mécanisme mis en jeu est le détachement dans une phase continue de gouttelettes de phase dispersée, filtrées par passage à travers les pores de membranes de microfiltration tangentielle (Figure 1).

Les gouttelettes grossissent à la sortie des pores, se déforment puis se détachent lorsqu'elles atteignent une certaine taille. Ceci découle de l'équilibre entre les forces qui

tendent à détacher la gouttelette (entraînement par la circulation de la phase continue et poussée de la gouttelette induite par la différence de pression entre les deux côtés de la membrane) et les forces interfaciales qui s'y opposent. Ainsi, les caractéristiques de l'émulsion, dont sa distribution de taille, sont sous l'influence de paramètres liés à la membrane (nature, hydrophilie, diamètre de pores et uniformité), aux conditions de mise en œuvre (vitesse tangentielle, pression transmembranaire, flux de phase dispersée, fraction volumique de la phase dispersée, viscosités des deux phases) et aux émulsifiants chargés de stabiliser l'émulsion produite (réduction de la tension interfaciale, vitesse de diffusion à l'interface).



**Figure 1.** Principe de l'émulsification par membrane

$P_e$  et  $P_s$  : pressions d'entrée et sortie de module ;  $P_p$  : pression côté phase à disperser ;  
 $V_{cis}$  : vitesse de cisaillement ;  $D_p$  : diamètre de pores de la membrane ;  $Q_h$  : débit d'injection de la phase à disperser

Nous avons prouvé [3] que les facteurs influents lors de la fabrication d'émulsions de faibles fractions volumiques d'huile de tournesol dans eau étaient la taille des pores de la membrane et la contrainte pariétale beaucoup plus que le flux d'huile, que ce soit avec un émulsifiant rapide tel que le SDS ou deux protéines de structures très différentes (caséine  $\beta$  et globuline 11S de soja) à faible (5%) puis forte (jusque 32%) fraction volumique d'huile.

Avec un émulsifiant rapide, la granulométrie des émulsions est principalement influencée par le diamètre des pores de la membrane : elle atteint 0,7 et 2,2  $\mu\text{m}$  pour respectivement des diamètres de pores de 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Avec un émulsifiant protéique, plus lent, les émulsions sont beaucoup plus grossières que celles stabilisées par le SDS, et sont rarement monodispersées. Les émulsions stabilisées par les globulines 11S de soja sont plus fines que celles stabilisées par la caséine  $\beta$ . Les émulsions les plus fines sont obtenues à forte contrainte pariétale.

Des émulsions contenant jusqu'à 32 % d'huile ont pu être fabriquées sans problème par microfiltration. L'influence des facteurs étudiés demeure, même à forte fraction volumique. L'augmentation de la fraction volumique provoque un accroissement de la taille des gouttelettes et de leur dispersion, surtout au – dessus de 25 % de fraction volumique. Les émulsions obtenues par système à membrane résistent nettement mieux à la coalescence que les émulsions réalisées dans les mêmes conditions avec un système rotor/stator.

C'est sous l'égide du réseau RARE (Réseau Alimentation Référence Europe) et dans le cadre d'un contrat Canal-SEA (Conception Assistée de Nouveaux Aliments-Stabilité

des Emulsions des suspensions ou des systèmes colloïdaux Aérés) que nous avons étudié la fabrication d'émulsions laitières de type crème chantilly. La formulation choisie a été émulsionnée soit par système à membrane, soit par homogénéisation haute pression, puis foisonnée [4, 5].

## **MATERIEL ET METHODES**

### **Formulation**

La formulation est de type « topping » (crème chantilly industrielle). Elle contient 20 % p/p de matière grasse laitière anhydre MGLA (Lactalis, France), 0,35 % de E472B (ester lactique de mono et di-glycéride d'acide gras, de faible HLB, Degussa, France), 6,5 % de poudre de lait écrémée (Lactalis) et 15 % de sucre (Beghin-Say, France). La phase continue contient également un stabilisant : 0,5 % de gélatine de peau bovine chaulée de degré bloom égal à 175 (Degussa) ou un mélange d'hydrocolloïdes constitué de 0,05 % de xanthane, 0,05 % de carraghénanes et 0,1 % de guar (Rhodia Food, France) noté XCG.

### **Emulsification par système à membrane**

L'installation expérimentale comprend une boucle de microfiltration tangentielle munie de membranes Pall-Exekia (Bazet, France) commerciales (2 profilés céramiques P19-40 en série, surface 0,48 m<sup>2</sup>) dont la résistance mécanique permet un fonctionnement en sens inverse de l'habitude. Les membranes utilisées avaient des diamètres de pores nominaux respectifs de 0,1 et 0,5 µm avec une couche filtrante respectivement en ZrO<sub>2</sub> ou en alumine.

Phase dispersée (MGLA et émulsifiant E472b) et phase aqueuse contenant les autres ingrédients ont été mélangées séparément à 80 °C. La phase aqueuse est mise en circulation dans la boucle à l'intérieur de la membrane, puis la phase grasse est progressivement pompée à débit connu dans la phase aqueuse à travers la paroi de la membrane. L'émulsification a été effectuée à flux de phase grasse égal à 6 ou 14 kg.h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, et à vitesse de cisaillement la plus élevée possible (3,4 m.s<sup>-1</sup>) maximisant la contrainte pariétale. Après addition de la totalité de la phase grasse, les 10 kg d'émulsion produits ont été refroidis sous agitation puis stockés à 4 °C pendant 12 heures pour maturation avant expédition pour le foisonnement.

### **Emulsification par homogénéisation haute pression**

Des émulsions ont été également préparées par préémulsification, homogénéisation haute pression, stérilisation, refroidissement et enfin maturation à 4 °C.

La préémulsification est réalisée en système rotor/stator (turbine). L'émulsion grossière ainsi obtenue passe dans un homogénéisateur hautes pressions (APV Gaulin, Evreux, France) à deux effets. L'étape d'homogénéisation haute pression consiste à faire passer une émulsion grossière sous pression à travers un entrefer très étroit appelé valve ou filière. La combinaison des mécanismes de cisaillement, de turbulence et d'élongation aboutit à une réduction importante de la taille moyenne des globules gras de l'émulsion.

La pression appliquée était de 10 MPa sur le 1<sup>er</sup> étage et 1 MPa sur le 2<sup>ème</sup> étage. Ensuite, l'émulsion a été stérilisée (130 °C, 15 s) puis refroidie (jusqu'à 4 °C en 30 s) grâce à un stérilisateur à plaques couplé avec un échangeur à plaques et enfin maturée à 4 °C pendant 12 heures.

### **Foisonnement des émulsions**

Les émulsions ont été foisonnées sur un système rotor/stator continu à dents (MRS) de volume 70 mL [6], à une vitesse de rotation comprise entre 400 et 1200 rpm. Le foisonnement a été conduit sous pression ( $3,5 \pm 0,5$  bars) et pour un rapport de débits volumiques de gaz (azote) et d'émulsion G/L voisin de 2, de façon obtenir un taux de foisonnement théorique de 200 % et au minimum 180 %. Les températures en entrée et sortie de foisonneur ont été respectivement maintenues à 4-5 °C et 10 °C maximum.

### **Caractérisation des émulsions**

La distribution de tailles des globules gras des émulsions a été mesurée par diffusion de la lumière (Mastersizer 2000, Malvern, R.-U.) en dispersant les émulsions dans du SDS à 1 %. Le diamètre moyen en volume  $d_{43}$  des globules gras en est déduit.

Les courbes d'écoulement des émulsions ont été mesurées entre 10 et  $10^3$  s<sup>-1</sup> à 10 °C sur un rhéomètre à contrainte imposée équipé de cylindres coaxiaux.

### **Caractérisation des mousses obtenues après foisonnement**

Le taux de foisonnement TF est :

$$TF = (\rho_{\text{mix}} - \rho_{\text{mousse}}) / \rho_{\text{mousse}}$$

où  $\rho_{\text{mix}}$  et  $\rho_{\text{mousse}}$  (kg.m<sup>-3</sup>) sont respectivement la masse volumique de l'émulsion et de la mousse.

Les bulles étant quasiment sphériques, la qualité de la dispersion du gaz a été chiffrée à partir du diamètre de Sauter des bulles ( $d_{32}$ ). La rhéologie des mousses a été mesurée sur le même rhéomètre que les émulsions, mais avec une géométrie de type plan-plan. Après avoir déterminé le domaine de viscoélasticité linéaire des échantillons, les spectres mécaniques ont été mesurés pour une fréquence comprise entre 0,1 à 10 Hz à un taux de déformation de 2 %. Les réponses mesurées sont les modules élastiques (G') et visqueux (G'').

Les tailles de bulles dans les mousses ont été mesurées par microscopie optique couplée à une caméra numérique et à un système d'analyse d'images. Les prises d'images ont été réalisées en ligne à la sortie du foisonneur.

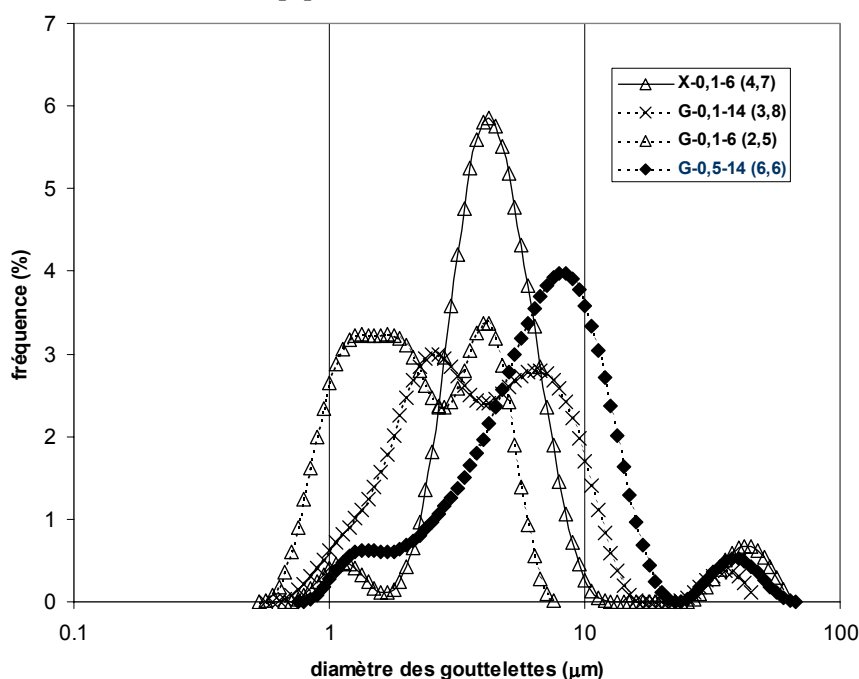
## **RESULTATS**

La fabrication des émulsions "membrane" n'a pas été gênée ni par la viscosité des produits ni par la fraction volumique de l'émulsion qui s'élevait à 20 %. De même, les opérations de nettoyage des membranes n'ont pas nécessité d'autre détergent que ceux

habituellement utilisés pour le traitement des protéines sur membranes, malgré la présence de la matière grasse.

### Caractéristiques des émulsions

Les émulsions à base de gélatine préparées par homogénéisation haute pression sont monomodales ( $d_{43} = 1,1 \mu\text{m}$ ) tandis que celles formées sur membranes (Figure 2) présentent des distributions bimodales avec des pics de tailles à peu près équivalents pour une membrane  $0,1 \mu\text{m}$ . Toutefois, le pic le plus grand devient prépondérant pour des pores de  $0,5 \mu\text{m}$ . A contrario, les émulsions incluant le mélange XCG présentent toujours une distribution monomodale, ce qui peut être lié à des rapports de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue différents dans le cas de la gélatine et du mélange XGC et donc à des modes de fractionnement des gouttelettes également différents. En effet la rupture des gouttelettes d'émulsion en régime laminaire peut varier selon ce rapport de viscosité : soit au centre de la gouttelette, conduisant alors à des populations relativement monomodales, soit en périphérie, conduisant alors à des populations multimodales [7].



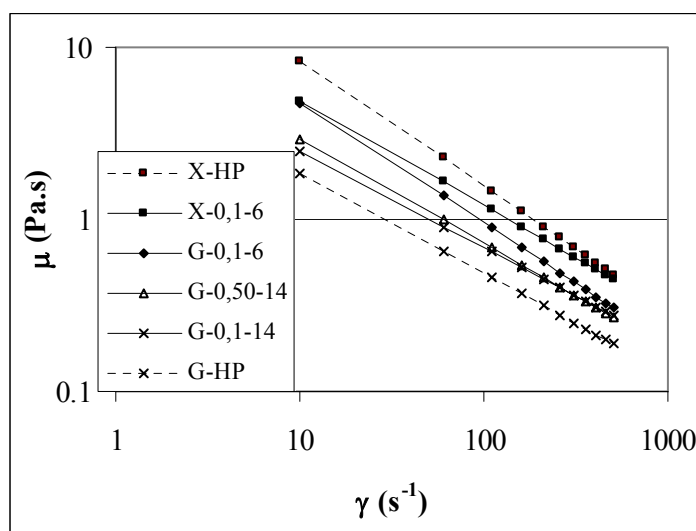
**Figure 2.** Distribution granulométrique des globules gras.

*G : gélatine ; X : hydrocolloïdes ; 0,1 et 0,5 diamètre de pores de la membrane ( $\mu\text{m}$ ); 6 et 14 flux de phase grasse ( $\text{L.h}^{-1}\text{m}^{-2}$ ) ; entre parenthèses :  $d_{43}$  ( $\mu\text{m}$ )*

Au total, les diamètres moyens des gouttelettes des émulsions fabriquées par membranes sont plus élevés (Figure 2). Ceci découle naturellement de la plus faible densité d'énergie apportée au système. La taille moyenne la plus élevée est obtenue pour les diamètres de pores les plus grands ( $0,5 \mu\text{m}$ ). Le  $d_{43}$  augmente légèrement en fonction du flux de phase grasse ( $3,8 \mu\text{m}$  contre  $2,5$ ). La substitution de la gélatine par

le mélange XCG se traduit également par une augmentation du  $d_{43}$ , quelle que soit la technologie utilisée (le  $d_{43}$  des émulsions "haute pression" stabilisées par les hydrocolloïdes atteint  $1,9 \mu\text{m}$ ).

Les variations de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse montrent l'influence des facteurs procédés et stabilisant (Figure 3). Ainsi, les émulsions "membrane" ont des viscosités apparentes intermédiaires entre celles des deux émulsions obtenues à haute pression. D'autre part, quelle que soit la technologie mise en oeuvre, les viscosités apparentes des émulsions homogénéisées préparées avec le mélange XCG sont toujours supérieures à celles des émulsions stabilisées par la gélatine, à cause d'une augmentation de la viscosité de la phase continue. Dans ce cas, la moindre viscosité des émulsions "membrane" s'explique par la taille moyenne des globules gras plus élevée, en accord avec Walstra [7]. Cette relation taille des globules gras - viscosité peut être observée de la même manière pour comparer les diverses émulsions "membrane". Par contre, elle ne peut être utilisée pour comparer la viscosité des émulsions "membrane" aux émulsions "haute pression" car les émulsions "haute pression" sont monomodales alors que les émulsions "membrane" en présence de gélatine sont bimodales, ce qui semble se traduire par une viscosité plus élevée.



**Figure 3.** Viscosité apparente des émulsions en fonction du gradient de vitesse.  
Abréviations identiques à celles de la figure 2. HP haute pression

### Caractéristiques des émulsions foisonnées

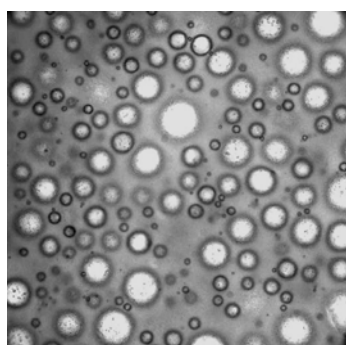
Le taux de foisonnement (TF) des mousses obtenues à partir d'émulsions "haute pression" stabilisées par la gélatine atteint 175 % pour une vitesse de rotation du foisonneur égale à 400 rpm, mais chute à 110 % dès 600 rpm (Tableau 1). Au contraire, le TF des mousses provenant des émulsions "haute pression" stabilisées par les hydrocolloïdes s'accroît avec la vitesse de rotation du foisonneur de 120 % à 400 rpm jusqu'à 180 % à 800 rpm et à vitesse supérieure. Dans le même temps, le  $d_{32}$  des bulles diminue. C'est la faible viscosité des émulsions stabilisées par la gélatine qui est à l'origine des difficultés de foisonnement. A taux de foisonnement identique, le G' des

émulsions foisonnées stabilisées par les hydrocolloïdes est plus de dix fois plus élevé que celui des émulsions foisonnées stabilisées par la gélatine.

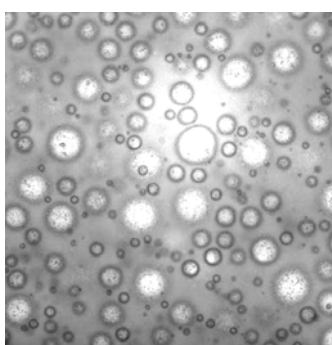
Les émulsions obtenues avec la membrane de 0,5  $\mu\text{m}$  n'ont pas foisonné, au contraire de toutes celles obtenues avec la membrane de 0,1  $\mu\text{m}$  : le taux de foisonnement est proche de la valeur stœchiométrique (200 %) quelle que soit la vitesse de rotation du foisonneur. Les émulsions foisonnées stabilisées par la gélatine ont un  $G'$  compris entre 500 et 1000 Pa., synonyme de topping ferme. Ce  $G'$  est multiplié par plus de 3, même à faible vitesse de rotation pour les émulsions stabilisées par les hydrocolloïdes. En outre, la taille moyenne des bulles est inférieure et très peu sensible à la vitesse de rotation, avec une distribution de tailles plus resserrée (Figure 4).

**Tableau 1.** Influence de la vitesse du foisonneur sur les caractéristiques des émulsions foisonnées. Abréviations (Cf. Figure 2) ; TF taux de foisonnement ;  $G'$  module d'élasticité (Pa) ;  $d_{32}$  : diamètre de Sauter des bulles ( $\mu\text{m}$ ).

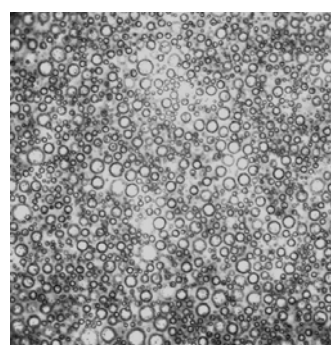
Vitesse		G-0,1-6	X-0,1-6	G-HP	X-HP
400 rpm	TF - $G'$ - $d_{32}$	200 - 1000 - 112	180 - 3300 - 31	175 - 240 - 130	120 - 300 - 67
600 rpm	TF - $G'$ - $d_{32}$	200 - 960 - 113	180 - 3400 - 30	110 - 60 - 116	150 - 1300 - 47
800 rpm	TF - $G'$ - $d_{32}$	200 - 800 - 110	180 - 3000 - 33		180 - 2100 - 46
1000 rpm	TF - $G'$ - $d_{32}$	200 - 500 - 93	nd		180 - 1600 - 44
1200 rpm	TF - $G'$ - $d_{32}$	200 - 850 - 77	180 - 2800 - 33		180 - 2200 - 45



G-0,1-6



G-0,1-14



X-0,1-6

**Figure 4.** Structure des mousses obtenues par foisonnement à 800 rpm à partir d'émulsions "membrane" stabilisées par la gélatine ou les hydrocolloïdes. Abréviations Cf. Figure 2.

Ces résultats montrent que le foisonnement dépend de façon très sensible des caractéristiques de viscosité et de granulométrie des émulsions mises en jeu. Ainsi, la faible viscosité et surtout la taille trop importante des émulsions obtenues avec la membrane de 0,5  $\mu\text{m}$  empêchent leur foisonnement. De même, les émulsions "haute pression" stabilisées par la gélatine ont une viscosité faible qui réduit les performances du foisonneur. Dans ce cas, et à cause du caractère rhéofluidifiant des émulsions, l'augmentation de la vitesse de rotation, bien qu'augmentant l'énergie dissipée, diminue



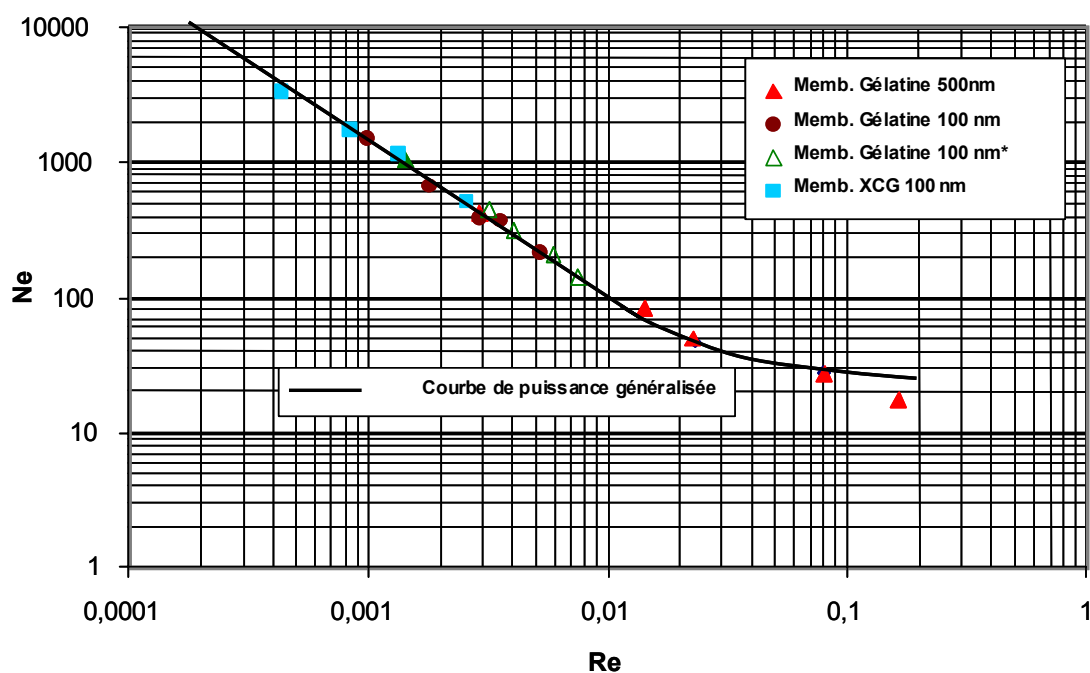
cette viscosité ce qui affaiblit la force motrice de rupture des bulles et favorise leur coalescence.

A l'inverse, les émulsions "haute pression" stabilisées par les hydrocolloïdes, les plus visqueuses étudiées, nécessitent une vitesse élevée de rotation pour un foisonnement satisfaisant.

Les émulsions obtenues avec la membrane de 0,1  $\mu\text{m}$  sont suffisamment fines et visqueuses pour foisonner de façon maximale.

Ces bons résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire d'obtenir une émulsion très fine pour bien foisonner ultérieurement. En effet, plus les gouttelettes de l'émulsion sont fines signifie que plus d'interface eau-matière grasse est créée, ce qui diminue la quantité de protéines restant dans la phase continue de l'émulsion. Ces protéines seront nécessaires ensuite pour stabiliser les nouvelles interfaces eau-air créées lors du foisonnement. En outre, un relatif étalement de la distribution granulométrique semble favorable au foisonnement, ce qui est le cas avec les émulsions "membrane".

La confirmation de l'influence de la viscosité sur le fonctionnement du foisonneur est illustrée par la courbe de puissance (Figure 5). Elle représente l'évolution des nombres adimensionnels  $Re$  et  $Ne$  respectivement Reynolds et Newton lors de son utilisation. Le produit des 2 nombres est constant en régime laminaire [6], tandis que  $Ne$  est constant et indépendant de  $Re$  en régime turbulent. La région de transition entre les deux est défavorable à un bon foisonnement. Le foisonnement des émulsions gélatine fabriquées sur membrane de 0,5  $\mu\text{m}$  se situe dans cette zone, tandis que celui des émulsions sur la membrane de 0,1  $\mu\text{m}$  est dans la zone laminaire, à cause de leur plus grande viscosité.



*Figure 5. Courbe de puissance généralisée du foisonneur*

## CONCLUSION

Les résultats montrent que le foisonnement d'émulsions laitières est très sensible aux caractéristiques granulométriques et rhéologiques des émulsions. Dans ces conditions, l'émulsification par système à membrane représente une alternative sérieuse par rapport aux procédés utilisés couramment pour l'obtention d'émulsions foisonnées de type "topping". Ces émulsions sont plus grossières et ont une distribution de taille plus large que les émulsions fabriquées par homogénéisation haute pression. Malgré cela, les émulsions fabriquées par microfiltration sur membrane de 0,1 µm ont des caractéristiques rhéologiques telles qu'elles peuvent être foisonnées dans de très bonnes conditions.

Par rapport aux émulsions obtenues par homogénéisation haute pression, l'aire interfaciale des globules gras est suffisamment peu élevée pour qu'il reste des protéines disponibles pour stabiliser les interfaces eau/air créées lors du foisonnement. Parmi ces émulsions foisonnées, celles qui proviennent d'émulsions stabilisées par des hydrocolloïdes manifestent des caractéristiques rhéologiques et des tailles de bulles telles qu'elles sont très fermes et stables.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par le Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche dans le cadre du Programme CANAL-SEA (Réseau RARE).

## REFERENCES

1. Joscelyne, S.M., Trägårdh, G., *J. Membrane Sci.*, **2000**, **169**, 107-117.
2. Vladisavljevic, G.T., Schubert, H., *J Dispersion Sci. Technol.*, **2003**, **24**, 811-819.
3. Bérot, S., Giraudet, S., Riaublanc, A., Anton, M., Popineau, Y., *Trans IchemE*, **2003**, **81A**, 1077-1082.
4. Bouaouina, H. *et al.*, *Sc. Alim*, **2005**, **25**, 353-366.
5. Bouaouina, H. *et al.*, *Sc. Alim*, **2005**, **25**, 367-380.
6. Labbafi, M. *et al.*, *Sc. Alim*, **2005**, **25**, 381-395.
7. Walstra, P., in: P.Becher (Ed.): *Encyclopedia of emulsion technology: Basic theory*. New York, Marcel Dekker, 1983, Vol. 1, 58-126.