



HAL
open science

Prise en compte des propriétés d'interface dans la prédiction de structure de mousses élaborées par battage en continu : Etude de produits modèles

Eugénie Seguineau de Preval

► To cite this version:

Eugénie Seguineau de Preval. Prise en compte des propriétés d'interface dans la prédiction de structure de mousses élaborées par battage en continu : Etude de produits modèles. Ingénierie des aliments. AgroParisTech, 2014. Français. NNT : 2014AGPT0051 . tel-03623549

HAL Id: tel-03623549

<https://pastel.hal.science/tel-03623549>

Submitted on 29 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech)

Spécialité : Sciences et Procédés des Aliments

présentée et soutenue publiquement par

Eugénie SEGUINEAU DE PREVAL

le 5 novembre 2014

Prise en compte des propriétés d'interface dans la prédiction de structure de mousses élaborées par battage en continu

-

Etude de produits modèles

Directeur de thèse : **Gérard CUVELIER**

Co-encadrement de la thèse : **Fabrice DUCEPT et Samir MEZDOUR**

Jury

M. Jean-Luc COURTHAUDON , Professeur, Université d'Angers, UMR INSERM S1066	Rapporteur
M. Gholamreza DJELVEH , Professeur, ENSCCF, Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
Mme Catherine LOISEL , Maître de Conférence, GEPEA-Oniris, Université de Nantes	Examinatrice
Mme Valérie ALARD , Resp. de projet R&D Principal, LVMH Recherche	Examinatrice
M. Guillaume DELAPLACE , Directeur de Recherche INRA, UR PIHM, Villeneuve d'Ascq	Examinateur
M. Samir MEZDOUR , Ingénieur de Recherche, UMR 1145, AgroParisTech	Examinateur
M. Gérard CUVELIER , Professeur, UMR 1145, AgroParisTech	Directeur de thèse

[...] Car ce n'est point par la possession, mais par la recherche de la vérité que l'homme grandit ses forces et qu'il les perfectionne.

Lessing

Table des matières

Nomenclature	7
Introduction	9
1 Bibliographie	11
1.1 Généralités sur les mousses	11
1.1.1 Définition et classifications	11
1.1.2 Description des structures de mousse	12
1.1.3 Compositions typiques de mousses	14
1.2 Mécanismes fondamentaux à la création d'interface	16
1.2.1 L'origine de la tension de surface	16
1.2.2 Déformation de l'interface et pression de Laplace	16
1.2.3 Fractionnement des bulles et nombre capillaire	17
1.2.4 Variation du capillaire critique	17
1.3 Le foisonnement par battage en continu	21
1.3.1 Procédés de fabrication	21
1.3.2 Facteurs d'impact sur la taille de bulle	26
1.3.3 Compréhension et modélisation de l'opération de foisonnement	30
1.4 Importance des propriétés d'interface	33
1.4.1 Classification des tensioactifs	33
1.4.2 Modes d'action des tensioactifs	36
1.4.3 Les propriétés d'interface et leurs descripteurs	39
Problématique et stratégie de la thèse	45
2 Matériels et Méthodes	47
2.1 Démarche de formulation des produits modèles	47
2.2 Les bases foisonnantes	49
2.2.1 Composition et ingrédients	49
2.2.2 Préparation	52
2.3 Caractérisation des bases non foisonnées	54
2.3.1 Comportement rhéologique	54
2.3.2 Propriétés d'interface	54
2.3.3 Morphologie des bulles sous cisaillement	58
2.3.4 Autres propriétés physico-chimiques	58
2.4 Formules des produits modèles sélectionnés	60
2.5 La ligne pilote	61
2.6 Caractérisation des mousses	63
2.7 Répétabilité de l'opération de foisonnement	65

2.7.1	Répétabilité du procédé et de la caractérisation	65
2.7.2	Répétabilité de la fabrication des produits	65
2.8	Modélisation de l'opération de foisonnement	67
3	Caractérisation des produits modèles	69
3.1	Contribution des ingrédients aux propriétés d'interface	69
3.1.1	Propriétés d'interface de l'eau et du sirop de glucose	69
3.1.2	Effet des tensioactifs sur les cinétiques de tension de surface . . .	72
3.1.3	Effet des tensioactifs sur les propriétés rhéologiques d'interface .	77
3.1.4	Effet de la composition du sirop de glucose	77
3.2	Propriétés d'interface des produits modèles	80
3.2.1	Propriétés de tension de surface des produits modèles	80
3.2.2	Propriétés rhéologiques d'interface des produits modèles	82
3.2.3	Autres caractéristiques physico-chimiques	83
3.2.4	Découplage des effets et cartographie des produits modèles . . .	86
4	Effets des variables sur la structure de mousse	89
4.1	Effets qualitatifs des variables	89
4.1.1	Effet de la vitesse de foisonnement	89
4.1.2	Effet des propriétés d'interface	90
4.1.3	Effet de la pression de foisonnement	91
4.2	Effets quantitatifs des variables	94
4.2.1	Développement des modèles adimensionnels	94
4.2.2	Ajustement du modèle adimensionnel n°1	95
4.2.3	Ajustement du modèle adimensionnel n°2	98
4.2.4	Ajustement des modèles adimensionnels sur un espace produit restreint	102
	Synthèse et discussion	107
	Conclusions et perspectives	115
	Références bibliographiques	117
	Annexes	127
	Résumé de l'étude préliminaire	127
	Données statistiques des modèles adimensionnels	130
	Liste des Figures	134
	Liste des Tableaux	135
	Valorisations scientifiques des travaux	136

Nomenclature

C	Concentration
Ca	Nombre capillaire
Ca_{cr}	Nombre capillaire critique
d_{32}	Diamètre de Sauter
D	Diamètre caractéristique du rotor-stator à dent
g	Accélération de la pesanteur
E^*	Module viscoélastique complexe de l'interface
E'	Module élastique d'interface
E''	Module visqueux d'interface
k_{diff}	Coefficient apparent de diffusion
$k_{diff\ eau}$	Coefficient apparent de diffusion en l'absence de sirop de glucose
K	Constante de Boltzmann
K_{equip}	Constante caractéristique d'une géométrie de foisonnement
M	Masse molaire
N	Vitesse de rotation du rotor
P^f	Pression de fonctionnement
t_r	Temps de réorganisation de l'interface (modèle monoexponentiel développé par Serrien <i>et coll.</i> (1992))
T	Température
α	Rapport des composantes élongationnelles et cisailantes des gradients de vitesse
Γ	Concentration surfacique
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement
$\dot{\epsilon}$	Vitesse élongationnelle
η	Viscosité
η_{app}	Viscosité apparente
λ	Rapport de viscosité des phases dispersée et dispersante
π_t	Pression de surface à un instant t
ρ	Masse volumique
σ_t	Tension de surface à un instant t
σ_{eq}	Tension de surface à l'équilibre
$\sigma_{eq\ eau}$	Tension de surface à l'équilibre en l'absence de sirop de glucose
Φ	Fraction volumique de gaz
ϕ	Angle de phase (rhéologie interfaciale)

Introduction

Les mousses sont des structures omniprésentes dans notre quotidien et se retrouvent dans un grand nombre d'applications : isolation - acoustique, thermique ou électrique -, décontamination, extinction d'incendies, ainsi que dans le domaine agroalimentaire et cosmétique. Pour l'ensemble de ces produits leur structure fait partie intégrante de leur qualité. Jusqu'à peu, le savoir-faire des technologues était le seul garant de cette qualité, mais aujourd'hui, avec le développement de techniques de formulation raisonnée et les besoins d'innovation croissants, il apparaît essentiel de maîtriser les processus de structuration, ce qui passe par la compréhension des mécanismes impliqués.

Il y a quelques années Balerin *et coll.* (2005, 2007) faisaient le constat que le procédé de foisonnement par battage en continu était peu étudié dans la littérature malgré son utilisation croissante dans l'industrie. En effet, l'opération de foisonnement est très complexe et met en œuvre plusieurs phénomènes physiques comme la diffusion de gaz, la convection de matière, la coalescence et le fractionnement de bulles, ou encore des échauffements visqueux. Grâce à ces travaux et des études complémentaires (Vial *et coll.*, 2006; Narchi *et coll.*, 2007; Mary *et coll.*, 2013) l'effet de certains facteurs de formulation et de procédé sur la structure de mousse élaborée sur ce type d'équipement a pu être éclairci. L'hypothèse principale dégagée de ces différents travaux est que la taille de bulle dans une mousse est le résultat d'un équilibre entre les forces qui visent à rompre les bulles, et celles visant à les stabiliser, ces dernières étant la plupart du temps évaluées par la tension de surface. Des travaux réalisés à des échelles de laboratoire et sur des produits de formulation simplifiée ont mis cependant en évidence l'effet d'autres propriétés d'interface sur la foisonnabilité de produits ainsi que sur la structure et la stabilité de mousses (Carrera Sanchez et Rodríguez Patino, 2005; Perez *et coll.*, 2012; Pizones Ruiz-Henestrosa *et coll.*, 2014). Ces résultats sont cependant difficilement extrapolables aux procédés industriels, étant donné la différence des équipements utilisés. De plus, ces études ne s'appliquent qu'à des formules spécifiques et ne proposent pas de modèles de prédiction généralisables.

L'objet de ce travail est donc d'identifier et de quantifier les effets des propriétés d'interface impactant la structuration de mousses générées par battage en continu pour des formulations diversifiées, sur des équipements de type rotor-stator, ainsi que les mécanismes impliqués.

Dans un premier temps nous présenterons des éléments bibliographiques sur l'état des connaissances sur la structuration de produits foisonnés. Nous y aborderons tout d'abord quelques aspects génériques sur les mousses avant de détailler les mécanismes de création d'interface et leur prise en compte dans les modèles de prédiction de structure de mousse. L'étude présente ne portant pas les mécanismes de stabilité des mousses aux temps longs, nous ne nous sommes pas penchés sur les différents types de vieillissement

des mousses. Cette synthèse sera suivie de la présentation de la stratégie adoptée dans le cadre de ce travail de recherche.

Le deuxième chapitre sera dédié aux Matériels et Méthodes, et inclura la description détaillée de la démarche de formulation suivie, qui nous a permis d'aboutir à un ensemble de produits modèles.

L'ensemble des résultats sera présenté dans les chapitres 3 et 4. Le chapitre 3 sera consacré spécifiquement aux propriétés des produits modèles et à leurs leviers de pilotage. Les résultats concernant les structures de mousse et le lien aux propriétés d'interface seront détaillés dans le chapitre 4, avec dans un premier temps une analyse qualitative des effets des propriétés considérées sur la taille de bulle, suivie d'une quantification de ces effets. Enfin, une synthèse de ces résultats et une discussion sur les mécanismes de structuration seront proposées à la suite de ces deux chapitres.

Chapitre 1

Bibliographie

1.1 Généralités sur les mousses

1.1.1 Définition et classifications

Les mousses sont des dispersions d'une phase gazeuse au sein d'une phase continue sous la forme de bulles. En raison des propriétés très diverses qu'elles peuvent présenter, on les retrouve dans un grand nombre d'applications et dans des secteurs très diversifiés (Salager et Choplin, 2008) : dans le secteur du bâtiment elles sont utilisées par exemple pour leurs propriétés isolantes - acoustiques, thermiques ou électriques. Les propriétés d'étalement et de mouillage des mousses sont également mises à profit dans des domaines tels que la teinture des textiles, la décontamination, les boues de forage ou les fluides extincteurs. Dans le secteur de l'agroalimentaire et de la cosmétique cette structure aérée permet aussi de modifier les propriétés organoleptiques du produit final, comme la texture ou la cinétique de libération des arômes (Schorsch, 2007), et de les rendre particulièrement attractives pour le consommateur. Bee *et coll.* (1987) détaillent certaines de ces propriétés texturales, qui peuvent prendre différentes formes selon le type d'aliment concerné : contribution au caractère cassant en confiserie, légèreté pour les crèmes fouettées, souplesse pour certains bonbons tels que les marshmallow ou encore la "facilité de moulage" pour les crèmes glacées.

Étant donné la diversité des mousses, il existe un grand nombre de classifications possibles, selon des critères divers et variés. Le critère le plus immédiat est le critère d'**écoulement** : une mousse peut ainsi être liquide, solide ou semi-liquide, selon l'état de la phase continue (Halling, 1981; Salager et Choplin, 2008; Schorsch, 2007). On citera comme exemple pour les mousses liquides les mousses de bière, et pour les mousses solides le nougat ou encore la crème glacée. Le fractionnement de gaz dans un solide étant impossible, les mousses solides sont des mousses liquides qui ont été transformées par des opérations complémentaires comme la congélation, la cuisson ou encore le séchage, comme c'est le cas pour le pain ou la meringue.

Le **temps de stabilité** des mousses peut être utilisé comme un autre critère de classification, pour lequel on distingue de manière très nette les mousses éphémères transitoires, comme la mousse de bière ou la mousse de savon, qui ne persistent que quelques dizaines de secondes, et les mousses durables. La durée de vie d'une mousse peut être estimée par différentes méthodes, notamment en suivant l'évolution du volume, ou en mesurant la quantité de liquide drainé au cours du temps. En général, la

durée de vie est fortement corrélée à la rhéologie de la phase continue comme le montre la Figure 1.1.

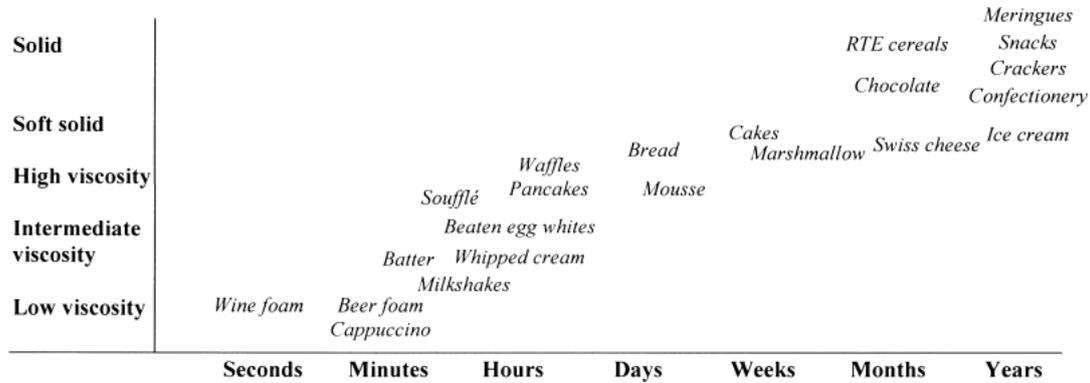


FIGURE 1.1 – Relation entre la rhéologie de la phase continue et la durée de vie des aliments aérés (Campbell et Mougeot, 1999)

La **fraction volumique de gaz** Φ dans la mousse est un autre critère de distinction car elle impacte directement la morphologie des bulles. Il s'agit du rapport entre le volume de gaz et le volume total de la mousse. Pour des valeurs de Φ inférieures à la fraction volumique de gaz Φ_c d'un empilement compact de sphères, le système n'est physiquement pas considéré comme une mousse mais comme un liquide à bulles. Cette limite, appelée transition de blocage, est de 0,64 pour les mousses monodisperses désordonnées et de 0,74 pour les mousses monodisperses ordonnées de structure cubique à faces centrées ou hexagonale compacte. Pour des fractions volumiques de gaz légèrement supérieures à cette limite, le système est appelé "mousse humide". La quantité de liquide dans les interstices de l'empilement est importante et les bulles sont quasiment sphériques (Costa, 2012). Lorsque le fraction volumique augmente encore, la quantité de liquide dans les interstices est très faible et les bulles s'organisent en un réseau polyédrique (Figure 1.2) ; on parle de "mousse sèche". Par abus de langage les produits présentant une fraction volumique inférieure à Φ_c sont en général également désignés par le terme de mousse. L'importance de la fraction volumique de gaz est détaillée dans la partie 1.1.2 page 12.

En plus de ces critères principaux, il existe bien entendu d'autres classifications possibles comme le degré d'ouverture des alvéoles, pertinent à considérer pour des mousses solides de type génoise ou pain, ou encore le ratio d'expansion pour les mousses à raser ou les mousses extinctrices utilisées dans la lutte contre les incendies. Dans la suite de ce travail nous nous limiterons aux mousses liquides, humides et durables car elles correspondent aux mousses classiquement trouvées dans les secteurs agroalimentaires et cosmétiques.

1.1.2 Description des structures de mousse

A l'image des produits multiphasiques, les propriétés macroscopiques d'une mousse, à savoir ses propriétés sensorielles, sa stabilité ou encore son comportement mécanique sont reliées aux phénomènes se produisant aux échelles plus petites. Ces phénomènes dépendent en partie de la structure de la mousse, pour laquelle il faut donc avoir des

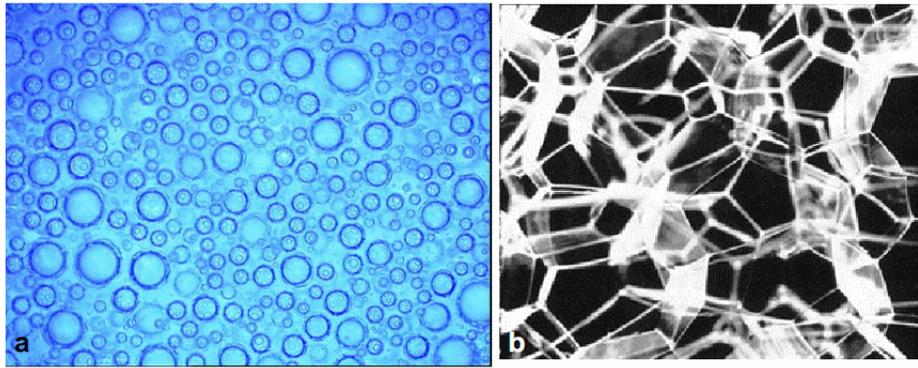


FIGURE 1.2 – Exemples de morphologie de bulles : a. Liquide à bulle (50% de fraction volumique de gaz) ; b. Mousse sèche (90% de fraction volumique de gaz)

descripteurs pertinents. Les structures des produits foisonnés sont ainsi traditionnellement décrites par trois grandeurs : la fraction volumique de gaz, la taille moyenne des bulles et la distribution en taille de bulle.

La **fraction volumique de gaz** Φ est très importante car comme décrit dans le paragraphe précédent, au-dessus d'un certain seuil, les bulles ne sont plus individualisées. Elles sont au contact les unes des autres et adoptent des morphologies polyédriques. D'un point de vue pratique, la fraction volumique de gaz correspond au volume occupé par le gaz (V_{gaz}) par rapport au volume total de la mousse (V_{mousse}).

$$\Phi = \frac{V_{gaz}}{V_{mousse}} = \frac{V_{gaz}}{V_{liquide} + V_{gaz}} \quad (1.1)$$

Les mousses alimentaires balayent un grand panel de fractions volumiques (Loisel et Lefebvre, 2013). Pour les produits aérés de type tartinables, elles varient entre 5 et 20%. Les crèmes glacées présentent des fractions volumiques de 50 % tandis que pour les blancs en neige, on peut atteindre des valeurs de 80%. D'autres exemples de produits alimentaires foisonnés avec leur fraction volumique respective ont été recensés par Vial et Djelveh (2013).

Une autre grandeur peut être trouvée dans la littérature pour décrire la quantité de gaz dispersée dans la mousse. Il s'agit de l'augmentation du volume initial liquide, désigné par le terme d' "overrun" qui se calcule de la manière suivante :

$$Overrun = \left(\frac{\rho_{liquide}}{\rho_{mousse}} - 1 \right) \quad (1.2)$$

On peut passer d'une grandeur à l'autre par la relation suivante :

$$Overrun = \Phi \cdot \frac{\rho_{liquide}}{\rho_{mousse}} \quad (1.3)$$

La **taille des bulles** est également capitale dans la caractérisation de la structure de mousses. Selon le domaine d'application, on cherchera plutôt à avoir des bulles microscopiques, comme pour la crème glacée ou les bonbons de type chamallow (50 – 100 μm), ou des bulles plus grosses, voire visibles, comme pour la mousse au chocolat (0,5 – 1 mm). Afin de décrire la dispersion de bulles dans une mousse, on utilise le

diamètre moyen volumique en surface. Ce diamètre, que l'on appelle diamètre de Sauter (d_{32}), représente le diamètre équivalent d'un ensemble uniforme de bulles qui aurait le même volume et la même surface globale.

$$d_{32} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (1.4)$$

Outre ce diamètre moyen, il est important d'évaluer la **dispersité en taille de bulle**. Deux mousses peuvent présenter des diamètres de Sauter similaires et pourtant être structurées de manière totalement différente avec des distributions très resserrées (bulles de taille homogène), ou au contraire des distributions larges (bulles de taille très hétérogène). Pour décrire cette dispersité en taille plus ou moins importante on peut faire appel à des histogrammes de distribution, qui constituent une représentation graphique de la distribution en taille de bulle. Si l'on veut quantifier la dispersité, on peut considérer les diamètres d_{50} , d_{10} et d_{90} . Le d_{50} représente le diamètre médian, c'est-à-dire qu'il divise le volume de la phase dispersée en deux volumes égaux. Dans le cas d'une distribution en volume, 50% du volume de gaz total dispersé dans la mousse est ainsi contenu dans des bulles de diamètres inférieurs au d_{50} . De la même manière on définit le d_{10} et le d_{90} : respectivement 10% et 90% du volume de gaz est contenu dans des bulles de diamètres inférieur à d_{10} ou d_{90} . Ces trois diamètres caractéristiques sont utilisés pour calculer le *span*, qui est un indicateur classique de la dispersité en taille de bulle.

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (1.5)$$

L'écart-type en taille au sein d'un échantillon peut aussi servir de descripteur de la dispersité.

1.1.3 Compositions typiques de mousses

Une mousse est constituée d'une phase gazeuse et d'une phase continue, elle-même pouvant être une dispersion (émulsion ou parfois dispersion de particules solides), comme c'est le cas pour les mousses laitières. Les mousses les plus complexes sont représentées par la famille des crèmes glacées, dont la phase continue est une émulsion cristallisée. Les formulations des mousses peuvent être très différentes d'un produit à l'autre. Il est ainsi difficile de comparer la composition d'une crème chantilly avec celle d'une mousse de légume par exemple. On peut cependant établir des points communs entre les formulations de mousse, en s'appuyant sur les fonctionnalités des ingrédients.

La fabrication d'une mousse requiert tout d'abord la présence de tensioactifs, qui ont pour fonction de stabiliser les interfaces. Sans eux, la dispersion durable du gaz n'est pas possible. Ces tensioactifs peuvent prendre la forme d'ingrédients de nature protéique ou d'additifs de type émulsifiants. Les protéines les plus utilisées sont les protéines laitières ainsi que les protéines d'œuf. Les protéines végétales sont employées aussi de plus en plus dans les formules actuelles, en raison de leur faible coût et de la tendance des produits 100% végétal, naturel ou biologique par exemple. Les émulsifiants les plus utilisés sont les lécithines, les monoglycérides ou encore les polysorbates. Les travaux de recherche récents ont mis également en évidence la possibilité de stabiliser des mousses par des particules solides (Dickinson, 2010), à l'instar des émulsions de Pickering.

Afin de garantir la stabilité des mousses, leur formulation comporte en général des épaississants et des gélifiants qui modifient la rhéologie de la phase continue. L'augmentation de la viscosité apparente ou la gélification permettent de limiter le drainage et donc de rallonger la durée de vie des mousses. Les ingrédients les plus fréquemment utilisés dans cette catégorie sont des polysides tels le xanthane, le guar, la pectine ou encore l'amidon. Les maltodextrines, qui sont des hydrolysats d'amidon, ainsi que le sirop de glucose peuvent également faire office d'épaississant dans certaines formules. La gélatine est une protéine qui peut être utilisée comme gélifiant et qui a la particularité d'avoir également des propriétés aux interfaces intéressantes (Domenek *et coll.*, 2008).

D'autres additifs peuvent également être présents comme des conservateurs, des arômes ou encore des colorants mais ils ne sont a priori pas nécessaires à la structuration du produit. Les listes d'ingrédients présentées ci-dessous sont celles de produits foisonnés commerciaux et illustrent les catégories d'ingrédients cités ci-dessus.

Mousse à la crème de marron : crème de marron (54%) (châtaigne, sucre, sirop de glucose, brisures de marrons glacés, arôme vanille), crème (24%), eau, émulsifiants : E471, gélatine, lait écrémé en poudre, stabilisant : E410.

Crème glacée au chocolat : eau, crème, lait écrémé réhydraté, sirop de glucose-fructose, sucre, cacao maigre en poudre, pâte de cacao, lactose et protéines de lait, émulsifiants (mono- et diglycérides d'acides gras, lécithines), stabilisants (farine de graines de caroube, gomme guar, carraghénanes), arôme.

1.2 Mécanismes fondamentaux à la création d'interface

1.2.1 L'origine de la tension de surface

Les mousses ne sont pas des structures stables d'un point de vue énergétique : la surface de contact entre deux phases non miscibles tend en effet à être minimale (Campbell et Mougeot, 1999). Ceci s'explique par les forces intermoléculaires auxquelles sont soumises les molécules dans chacune des deux phases. Comme le montre la Figure 1.3 dans le cas d'une interface air/liquide, pour une molécule située dans le liquide ces forces intermoléculaires se compensent. Pour une molécule située au contact de l'air, les interactions moléculaires "vers le haut" n'existent pas, ce qui conduit à une résultante dirigée vers l'intérieur du liquide : le liquide réduit sa surface de contact autant que possible. Pour augmenter cette interface il faut donc apporter de l'énergie au

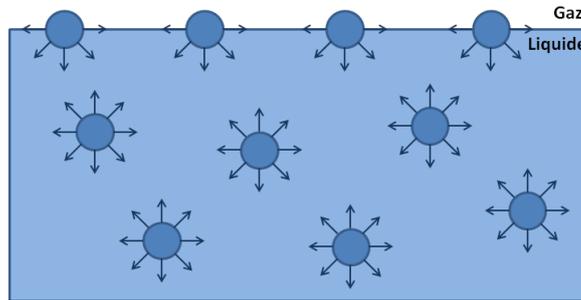


FIGURE 1.3 – Schéma des forces d'attraction entre les molécules dans un liquide

système. La tension superficielle σ correspond au travail (∂W) à fournir pour augmenter l'interface d'une unité d'aire (∂A). Plus les liaisons intermoléculaires dans le liquide sont fortes, plus la tension superficielle est élevée (Tableau 1.1). Un gaz sera donc d'autant peu dispersible dans un liquide que la tension de surface de ce liquide au contact du gaz sera élevée.

$$\sigma = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (1.6)$$

Tableau 1.1 – Valeurs de tension de surface de quelques catégories de liquide

Liquide	Type de liaison intermoléculaire	σ ($mN.m^{-1}$)
Métaux liquides	Métallique	350-1800
Verres fondus	Ionique	200-400
Eau	Hydrogène	72,8
Hydrocarbures	Van der Waals	18-28

1.2.2 Déformation de l'interface et pression de Laplace

Le fractionnement d'une bulle nécessite au préalable une déformation de son interface. Cette déformation est contrainte par la pression de Laplace : de part et d'autre d'une interface courbe règne un différentiel de pression qui dépend des rayons de courbure de l'interface en question. Dans le cas d'une bulle ellipsoïdale, Laplace (1749-1827)

a montré ainsi que :

$$P_i - P_e = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.7)$$

où P_i et P_e sont respectivement les pressions régnant à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle et R_1 et R_2 les deux rayons de courbures principaux de la bulle. Dans le cas d'une bulle sphérique, l'équation 1.7 devient :

$$P_i - P_e = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \frac{2\sigma}{R} \quad (1.8)$$

1.2.3 Fractionnement des bulles et nombre capillaire

Considérons un cas simple de fractionnement d'une bulle en des bulles plus petites. La bulle de départ étant d'une taille R et tension de surface σ données, si la contrainte imposée est suffisante pour contrebalancer l'effet de la pression de Laplace, la bulle est fractionnée en au moins deux bulles "filles". En supposant que l'adsorption des tensioactifs à l'interface est instantanée, ces bulles filles présentent la même tension de surface qu'avant rupture. Étant de taille inférieure à leur "bulle mère" la contrainte minimale à apporter pour les rompre est ainsi supérieure à celle nécessaire au premier fractionnement. Si la contrainte appliquée est toujours plus élevée que cette contrainte minimale, le fractionnement des bulles se poursuit jusqu'à atteindre une taille critique, pour laquelle la contrainte n'est plus suffisante pour continuer le fractionnement des éléments dispersés.

Le rapport entre le champ de contrainte τ qui vise à déformer les bulles et la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur des bulles, est appelé le nombre capillaire (Ca) (Taylor, 1932, 1934). Il s'agit d'un nombre adimensionnel, caractéristique de l'état de dispersion d'un système.

$$Ca = \frac{\tau}{\Delta P} \quad (1.9)$$

Dans le cas d'une bulle isolée, on peut simplifier cette expression en considérant la loi de Laplace (1.7) :

$$Ca = \frac{\tau R}{2\sigma} \quad (1.10)$$

Au cours de l'opération de foisonnement, tant que la contrainte appliquée est suffisante pour poursuivre le fractionnement des bulles, ce nombre capillaire diminue, jusqu'à atteindre lui aussi une valeur critique, noté Ca_{cr} , caractéristique du dispositif de foisonnement et du produit. Ce nombre capillaire critique peut être déterminé a priori en estimant les contraintes appliquées au cours du foisonnement et en mesurant une taille moyenne de bulle et la tension de surface des bulles d'une mousse.

1.2.4 Variation du capillaire critique

Plusieurs auteurs se sont attachés à étudier les facteurs de variation de ce nombre capillaire critique (Windhab *et coll.*, 2005; Grace, 1982; Williams *et coll.*, 1997; Jansen *et coll.*, 1994; Jansen *et coll.*, 2001) afin d'identifier les leviers d'optimisation d'une dispersion. Toute variable diminuant expérimentalement le Ca_{cr} favorise le fractionnement des bulles. La majorité de ces travaux, dont certains sont présentés ci-dessous, ont été réalisés sur des dispersions de type émulsion et non sur des mousses. Prins (1988) explique que malgré le fait que mousses et émulsions soient tous deux des dispersions

d'un fluide au sein d'un autre, un certain nombre de différences doivent être soulignées afin d'éviter des généralisations trop hâtives.

1. La compressibilité de bulles de gaz est environ cinq fois plus grande que celle de gouttelettes d'émulsion.
2. La taille de bulles est en général trois fois plus grande que celle de gouttelettes d'émulsion.
3. La tension de surface air/eau est beaucoup plus élevée que la tension interfaciale huile/eau.
4. La différence de masse volumique entre les deux phases est beaucoup plus importante pour les systèmes foisonnés que les systèmes émulsionnés.

Ces différences ne changent cependant en rien la nature des phénomènes physiques impliqués dans le foisonnement. Ils n'ont simplement pas le même impact quantitatif selon s'il s'agit de mousses ou d'émulsions.

Dans un écoulement laminaire, les contraintes visqueuses τ_v - responsables de la déformation des bulles - sont proportionnelles au gradient de vitesse G observé pour un fluide Newtonien (Eq. 1.11). L'importance théorique de la viscosité du produit transparaît de cette équation : plus la viscosité est grande, plus les contraintes subies par les bulles sont importantes : le fractionnement des bulles est plus efficace.

$$\begin{aligned}\tau_v &= \eta G \\ &= \eta (\dot{\gamma} + \dot{\epsilon})\end{aligned}\tag{1.11}$$

Les contraintes visqueuses peuvent être exprimées en fonction des gradients de vitesse cisailants ($\dot{\gamma}$) et élongationnels ($\dot{\epsilon}$). Lorsque l'une de ces deux composantes augmente, la fragmentation des éléments dispersés est favorisée. La valeur relative des composantes cisailante et élongationnelle du gradient de vitesse joue également un rôle dans le comportement des bulles à l'écoulement. Le rapport des deux composantes, noté α , impacte directement le mode de déformation subi par l'élément dispersé et donc la valeur du capillaire critique comme le montre la Figure 1.4.

$$\alpha = \frac{\dot{\epsilon}}{|\dot{\gamma}| + |\dot{\epsilon}|}\tag{1.12}$$

La Figure 1.4 met également en évidence l'effet de λ , qui représente le rapport des viscosités des deux phases en présence sur le Ca_{cr} .

$$\lambda = \frac{\eta_{phase\ dispersée}}{\eta_{phase\ dispersante}}\tag{1.13}$$

L'effet de λ est principalement dû aux modes de déformations des éléments dispersés très différents selon sa valeur. Dans des écoulements purement cisailants ($\alpha = 0$), Rumscheidt et Mason (1961) ont montré que la déformation (et donc potentiellement la rupture) de gouttes sous contrainte dépendait fortement de λ . La Figure 1.5 schématise quatre modes de déformation différents. Le premier mode correspond à un très faible rapport de viscosité (Figure 1.5a). La goutte adopte une forme sigmoïde avec éjection de petites gouttelettes aux extrémités. Pour des niveaux de λ de l'ordre de 0,1 ou 0,2, la déformation est plus marquée (Figure 1.5b) : la goutte s'allonge en sa zone centrale, qui prend la forme d'un tube. Si les contraintes appliquées sont suffisantes, le tube s'amincit jusqu'à se fractionner en trois gouttelettes satellites en plus des deux

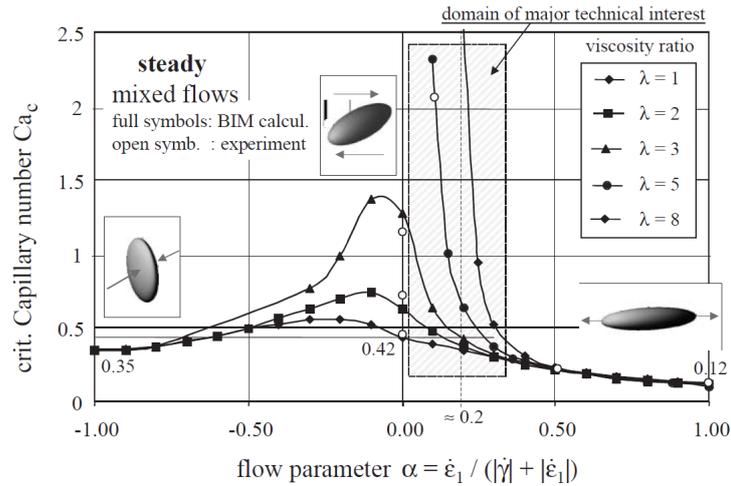


FIGURE 1.4 – Effet du type d'écoulement, caractérisé par les ratios α et λ , sur la valeur du Ca_{cr} (Windhab *et coll.*, 2005)

gouttes filles formées aux extrémités. Lorsque le rapport de viscosité entre les deux phases augmente, toute la goutte s'allonge et finit par se fractionner en un chapelet de gouttes filles (Figure 1.5c, fractionnement non représenté sur la figure). Le dernier cas schématisé sur cette figure (Figure 1.5d) correspond à un rapport de viscosité très élevé ($\lambda > 3$). La goutte ne se déforme que légèrement (pas de rupture) et s'aligne selon l'axe des contraintes. Le fractionnement d'une goutte semble donc être favorisé pour des valeurs de λ proches de 1.

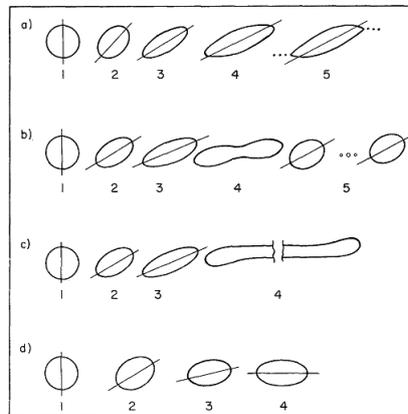


FIGURE 1.5 – Modes de déformation proposés par Rumscheidt et Mason (1961) : a. $\lambda \ll 0,1$; b. $\lambda \in [0,1, 0,2]$; c. $\lambda \approx 1$; d. $\lambda > 3$

D'autres auteurs se sont intéressés à l'effet de λ dans le cadre d'écoulements laminares plus complexes, c'est-à-dire avec $\dot{\epsilon} \neq 0$ (Grace, 1982; Windhab *et coll.*, 2005). Les Figures 1.4 et 1.6 indiquent des tendances similaires à celles présentées par Rumscheidt et Mason (1961) : la dispersion est facilitée pour des valeurs de λ proches de 1, que l'on soit en écoulement cisaillant simple ou en écoulement laminaire plus complexe (Ca_{cr} comparativement plus faible).

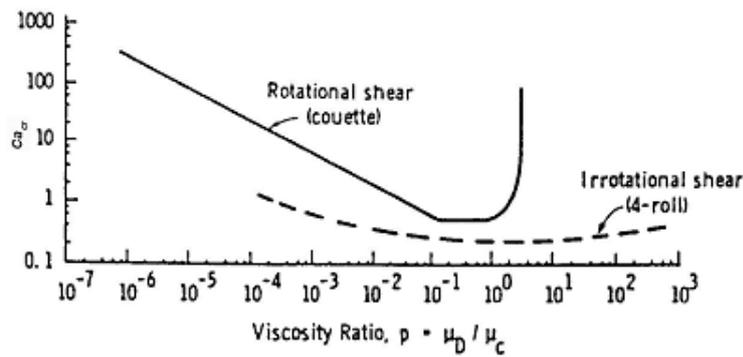


FIGURE 1.6 – Effet du rapport des viscosités λ sur la valeur du Ca_{cr} pour deux types d'écoulement (Grace, 1982)

Le nombre capillaire a été défini à l'origine sur une goutte isolée. On peut supposer a priori que pour des milieux plus concentrés en éléments dispersés, les interactions entre ces derniers ne sont pas négligeables et peuvent impacter de manière notable la déformation de gouttes d'émulsion ou de bulles. Les travaux de Jansen *et coll.* (2001) montrent en effet que le Ca_{cr} diminue avec le niveau d'encombrement, c'est-à-dire la fraction volumique d'éléments dispersés dans le milieu (Figure 1.7a). Il est donc plus facile de disperser un volume important. Afin de pouvoir comparer les différents niveaux de fraction volumique, les auteurs proposent de considérer la viscosité de l'émulsion et non de la phase continue dans l'expression de λ et du Ca_{cr} . Ces corrections permettent d'obtenir une bonne correspondance entre le cas d'une goutte isolée et d'un ensemble de gouttes susceptibles d'interagir ensemble (Figure 1.7b).

$$Ca_{cr}^* = \frac{\eta_{émulsion} \cdot \dot{\gamma} \cdot R}{\sigma} \quad (1.14)$$

$$\lambda^* = \frac{\eta_{phasedispersée}}{\eta_{émulsion}} \quad (1.15)$$

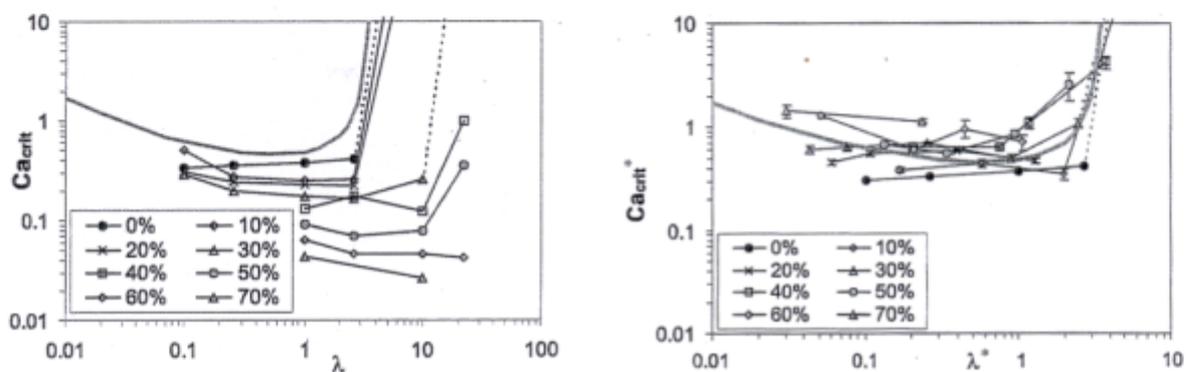


FIGURE 1.7 – Courbe de Grace (Jansen *et coll.*, 2001)

L'ensemble des éléments précédents permettent de comprendre les mécanismes de dispersion et l'impact théorique de certaines propriétés sur la structuration de mousse. Dans la section suivante nous verrons comment ces concepts sont intégrés dans les études réalisées sur des dispositifs de foisonnement par battage en continu.

1.3 Le foisonnement par battage en continu

1.3.1 Procédés de fabrication

Au regard de la diversité de mousses que l'on peut trouver sur le marché et de leur différentes utilisations et applications, il existe beaucoup de procédés permettant d'obtenir les structures de mousses souhaitées. Campbell et Mougeot (1999) en évoquent un grand nombre : fermentation (alcools effervescents, fromages, pains), mélange (blancs en neige, chantilly), injection de gaz, vaporisation de l'eau par cuisson (gauffres, blinis), utilisation de poudre à lever (gâteaux), etc. Ils les regroupent en trois grands principes d'incorporation du gaz dans la matrice continue :

- Apparition du gaz *in situ* par le biais de réactions chimiques ou de vaporisation d'eau par augmentation de température ou diminution de la pression.
- Injection de la phase gazeuse dans la phase liquide sous forme dissoute ou par barbotage.
- Mélange du gaz au liquide par agitation forte.

Cette dernière catégorie, appelée foisonnement par battage, peut être réalisée de manière continue ou discontinue. Dans ce dernier cas, que l'on désigne aussi par procédé "batch" une quantité finie de produit est traitée simultanément dans un contenant donné - bol, cuve ou autre. En bol ou cuve "ouverte", pour une géométrie donnée, la quantité d'air incorporée n'est contrôlée que par le temps de battage : le produit est fouetté jusqu'à obtention de la fraction volumique de gaz désirée. C'est le cas lorsque l'on monte des blancs en neige ou que l'on fait de la chantilly à partir de crème fraîche avec un batteur ménager classique. L'évolution de la fraction volumique de gaz avec le temps est liée à la géométrie de l'appareil et aux propriétés physico-chimiques du produit en cours de foisonnement (Prins, 1988). La Figure 1.8 représente l'évolution classique de la fraction volumique de gaz au cours du temps. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la fraction volumique maximale n'est pas forcément obtenue pour des temps de battage très longs. Lorsque l'on compare la foisonnabilité de deux formules, il est donc important de contrôler avec précision le temps de battage.

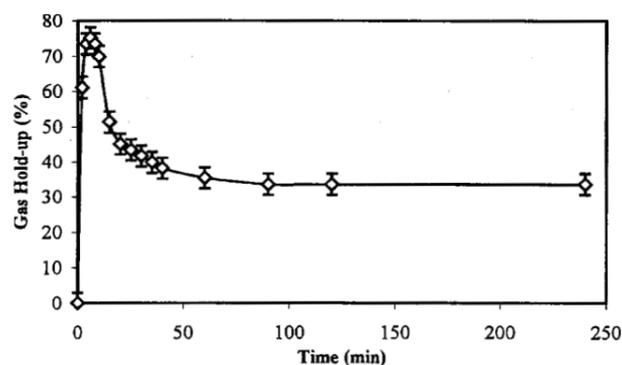


FIGURE 1.8 – Evolution de la quantité d'air incorporée en fonction du temps de battage, (Massey *et coll.*, 2001)

Ces batteurs, notamment ceux de petit format comme les batteurs ménagers de type Kitchen Aid[®] sont en général utilisés en recherche dans les étapes de criblage ou dans l'optimisation de formule. Quelques travaux sur les mécanismes de structu-

ration de mousses ont été également réalisés sur ces batteurs (Bee *et coll.*, 1987; Lau et Dickinson, 2005, 2007; Delaplace *et coll.*, 2012). Certaines études utilisent aussi ces batteurs pour relier les propriétés d'interface de molécules à leurs propriétés foisonnantes ou comparer la foisonnabilité de molécules (Allen *et coll.*, 2008; Pernell *et coll.*, 2002; Yang et Foegeding, 2011). Les variantes industrielles permettent de produire des quantités de mousses plus importantes du fait de leur capacité plus élevée.

Les rotors-stators à dents

La famille des rotors-stators à dents constitue les équipements les plus utilisés en industrie pour le foisonnement, à la fois dans le domaine de l'agroalimentaire et des cosmétiques (Kroezen *et coll.*, 1988). Le gaz est dispersé dans le produit au sein d'une tête de foisonnement thermostatée, dont le rotor et le stator présentent des dents (Figure 1.9). La géométrie des têtes de foisonnement peut différer selon les équipementiers. Les principales différences entre les équipements disponibles sont le nombre de dents, la taille de l'entrefer, et la taille des dents dont l'effet sur la qualité du foisonnement a été décrit par Kroezen *et coll.* (1988). Les travaux réalisés sur le foisonnement par battage en continu ont été majoritairement réalisés sur des rotors-stators de la marque HAAS-MONDOMIX (Kroezen et Groot Wassink, 1986; Hanselmann et Windhab, 1999b; Balerin *et coll.*, 2005; Mary, 2011) ou KINEMATICA (Müller-Fischer et Windhab, 2005; Müller-Fischer *et coll.*, 2007b) mais d'autres équipementiers fournissent également l'industrie de géométries de ce type comme TONELLI ou encore TREFA. L'injection du gaz se fait en amont de la zone de dispersion, matérialisée ici par la tête de foisonnement. La dispersion du gaz est réalisée par le cisaillement dans les entrefers délimités par le stator et le rotor. En général les domaines de vitesse accessibles avec ces foisonneurs vont de 100 à 2000 $tr.min^{-1}$. Les produits sont généralement foisonnés sous pression, et un système de double enveloppe au niveau de la tête de mélange permet de limiter les échauffements du produit et de contrôler la température de foisonnement. Le contrôle de la température constitue cependant la principale faiblesse des unités rotor-stator : bien qu'équipées de cette double-enveloppe, les temps de séjour courts et la géométrie de la tête ne permettent pas un transfert de chaleur efficace, le système de refroidissement servant principalement à limiter l'échauffement du produit foisonné et à maintenir une température de sortie acceptable.

Phénoménologie du foisonnement dans un rotor-stator à dents

Un très grand nombre de phénomènes physiques interviennent au cours de l'opération de mélange, et a fortiori du foisonnement. La simulation de cette opération est donc assez délicate. Peu d'auteurs se sont par conséquent essayés à la description de sa phénoménologie. Même si à l'échelle d'une bulle le fractionnement de son interface se déroule en un temps très court - inférieur à la milliseconde (Wilde, 2000) - la structuration d'une mousse est une opération plus longue. Elle résulte d'une succession de fractionnement et coalescence dynamique de bulles qui sont en agitation constante, jusqu'à atteindre la taille finale des bulles en sortie de ligne, contrairement à l'émulsification, pour laquelle les gouttelettes atteignent leur taille finale beaucoup plus rapidement (Murray, 2007). Kroezen *et coll.* (1988) proposent un modèle selon lequel il y aurait dans la tête de foisonnement une phase gazeuse et une phase mousse - au lieu d'une phase gazeuse associée à une phase liquide. En raison de la force centrifuge, la phase mousseuse serait concentrée au niveau des parois externes de la tête de foisonnement. Cette mousse s'enrichirait en gaz au fur et à mesure de sa progression dans la tête de

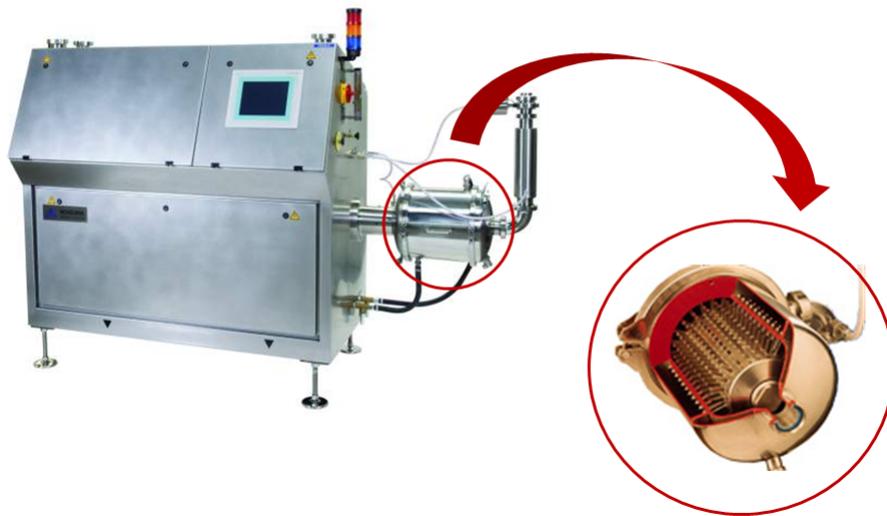


FIGURE 1.9 – Foisonneur HAAS-MONDOMIX et découpe de la tête de foisonnement

foisonnement, chaque rangée de dents du rotor-stator permettant la dispersion de gaz supplémentaire à partir des poches localisées autour de l'axe de rotation (Figure 1.10). La dispersion du gaz serait totale à partir d'un nombre de rangées de dents donné. Plus la quantité de gaz à incorporer au milieu est importante, plus le nombre minimal de rangées de dents nécessaires pour assurer une dispersion totale est élevé. Avant d'atteindre ce nombre seuil de rangées de dent, le fractionnement des poches et des bulles de gaz est prépondérant par rapport à leur coalescence : la mousse n'est pas encore totalement structurée en sortie de ligne. Au-delà de ce nombre seuil, fractionnement et coalescence s'équilibrent en sortie de tête.

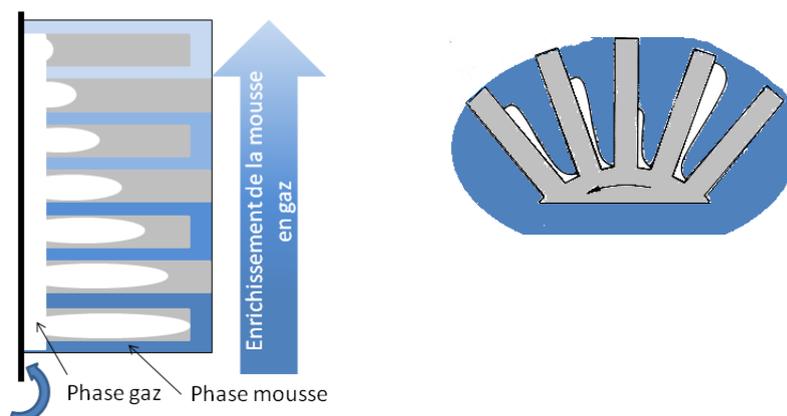


FIGURE 1.10 – Hydrodynamique dans la tête de mélange selon Kroezen *et coll.* (1988) ; schémas illustratifs adaptés à partir des mêmes travaux

Comparaison avec d'autres dispositifs de foisonnement en continu

Les travaux réalisés sur le foisonnement par battage en continu n'ont pas tous été effectués sur des rotors-stators à dents. D'autres dispositifs existent, comme notamment les mélangeurs statiques, les échangeurs à surface raclée ou encore les membranes de foisonnement. Le Tableau 1.2 reprend les principales différences de ces dispositifs avec les rotors-stators à dents décrits ci-dessus.

Tableau 1.2 – Tableau comparatif des dispositifs de foisonnement en continu

Dispositif foisonnant	Avantages	Inconvénient	Application industrielle en IAA ou cosmétique	Références bibliographiques
Mondomix	Niveaux de cisaillement élevés ; longs temps de séjour ; pression de fonctionnement imposable	peu de géométries différentes ; grands coûts énergétiques au fonctionnement	Oui	Kroezen et Groot Wassink (1987); Hanelmann et Windhab (1999a); Balerin <i>et coll.</i> (2007); Mary (2011)
Mélangeur statique	Grand nombre de géométries différentes ; peu énergivore	Pas de contrôle de la pression de fonctionnement et pas de variation possible de la vitesse de cisaillement	Rare	Thakur <i>et coll.</i> (2003b); Talansier (2009); Laporte <i>et coll.</i> (2014)
Membrane de foisonnement	Peu énergivore	Encore à l'état de développement ; Faibles débits	Non	Bals et Kulozik (2003); Müller-Fischer <i>et coll.</i> (2007a)
Colonne de foisonnement	Mise en place rapide ; moins cher que le Mondomix	Faibles débits	Non	DeLorgeril <i>et coll.</i> (2000); Thakur <i>et coll.</i> (2003a)
Echangeur à surface raclée	Maîtrise de la température ; utilisable pour des produits très visqueux ou glacés	Faibles débits	Oui	Djelveh et Gros (1995); Narchi (2008)

1.3.2 Facteurs d'impact sur la taille de bulle identifiés dans la littérature et mesure des grandeurs physiques

Un certain nombre de facteurs ont été étudiés dans la littérature pour leurs effets sur la taille de bulle de mousses élaborées par battage en continu. Les équipements utilisés, les produits étudiés ainsi que les conditions opératoires appliquées diffèrent beaucoup selon les études comme le montre le Tableau 1.3 page 29. Cette diversité rend la comparaison difficile entre ces études, si bien que peu de tendances globales peuvent être dégagées. Pour certaines variables les effets identifiés sont néanmoins similaires.

La taille de bulle est la plupart du temps estimée par l'intermédiaire du diamètre de Sauter (d_{32}). Certains auteurs privilégient cependant d'autres expressions comme le diamètre moyen en nombre (Kroezen et Groot Wassink, 1987) ou encore le diamètre médian en volume (Müller-Fischer *et coll.*, 2007b; Müller-Fischer et Windhab, 2005).

Les auteurs s'accordent tous sur l'importance de la **vitesse de foisonnement** : plus la vitesse du rotor est élevée, plus la taille des bulles diminue, jusqu'à atteindre une valeur limite basse (Hanselmann et Windhab, 1999b; Kroezen et Groot Wassink, 1987; Balerin *et coll.*, 2007; Indrawati et Narsimhan, 2008). Cette évolution peut être reliée à l'expression des contraintes visqueuses τ_v subies par les bulles. Ces contraintes augmentent avec le taux de cisaillement et donc la vitesse de foisonnement. Cet aspect est détaillé dans la partie 1.2.3 page 17. L'effet de la vitesse de cisaillement sur la taille de bulle s'amointrit quand la vitesse augmente : cela peut être expliqué par les propriétés rhéologiques du produit. En effet, pour des produits Newtoniens, même si la viscosité apparente est constante quelle que soit le taux de cisaillement, des échauffements visqueux peuvent être à l'origine d'un abaissement de sa valeur, et donc provoquer des contraintes de cisaillement plus faibles que prévues (Balerin *et coll.*, 2007; Mezdour *et coll.*, 2008). De même pour des produits rhéofluidifiants, la viscosité apparente diminuant avec le taux de cisaillement, les contraintes visqueuses sont plus faibles aux fortes vitesses et les tailles de bulle plus grandes (DeLorgeril *et coll.*, 2000).

Lorsque des valeurs de vitesse de cisaillement sont requises dans un modèle prédictif, elles sont estimées par la méthode de Metzner et Otto (1957) qui stipule entre autre que le taux de cisaillement est proportionnelle à la vitesse de rotation du rotor (N) (Eq. 1.16) :

$$\dot{\gamma} = K_{equip} \cdot N \quad (1.16)$$

où K_{equip} est une constante caractéristique d'une géométrie et indépendante du produit considéré.

L'impact de la **géométrie** du foisonneur a été également illustré par différents auteurs. Des géométries différentes engendrent des champs de contraintes distincts, ce qui a pour conséquence un effet sur la taille de bulle. Les premières études (Kroezen *et coll.*, 1988) se sont intéressées à l'effet de la géométrie sur la puissance dissipée pendant l'opération de foisonnement. Ces travaux ont montré que quelle que soit la géométrie du foisonneur (nombre et taille des dents, taille de l'entrefer) la puissance dissipée à conditions opératoires fixes était proportionnelle au nombre de rangées de dents, au nombre de dents sur une même rangée et à la surface de contact des dents, en régime turbulent. En régime laminaire, cette puissance est en plus dépendante de la taille de l'entrefer entre deux rangées de dents. Par la suite Narchi *et coll.* (2011) ont fait directement le lien entre des caractéristiques géométriques de rotors-stators et

les tailles de bulle obtenues. L'effet de la géométrie a également été mis en évidence pour des foisonneurs de type colonne de foisonnement (Thakur *et coll.*, 2004; Indrawati *et coll.*, 2008). Ces travaux montrent l'importance capitale du type de pale monté sur la colonne. Nous évoquerons également ici les travaux de Narchi (2008) et Narchi *et coll.* (2011) dans lesquels des structures de mousse obtenues soit avec un foisonneur de type rotor-stator, soit de type colonne de foisonnement sont comparées, avec des produits Newtoniens et rhéofluidifiants. Ces deux derniers travaux révèlent l'importance d'adapter la géométrie du foisonneur à la rhéologie du produit : le foisonnement de produits Newtoniens apparaît ainsi plus efficace avec des géométries de type rotor-stator, tandis que la colonne de foisonnement semble plus adaptée pour des produits rhéofluidifiants.

La **pression de fonctionnement** est généralement considérée comme n'ayant pas d'effet sur la structure de mousse dans la tête de foisonnement (Mary, 2011; Balerin *et coll.*, 2007). Par contre, en fonction de la pression imposée dans la tête, la détente du gaz contenu dans la mousse est plus ou moins importante en sortie de ligne. Les bulles augmentent en volume et donc en taille selon la loi de Boyle-Mariotte. Le diamètre à pression atmosphérique $d_{32}^{(p_{atm})}$ dépend de la pression de fonctionnement p selon la relation suivante :

$$d_{32}^{(p_{atm})} = d_{32}^{(p)} \left(\frac{p}{p_{atm}} \right)^{1/3} \quad (1.17)$$

L'effet de la fraction volumique de gaz dans la tête - que nous appellerons par la suite **taux de foisonnement** - sur la taille de bulle ne fait en revanche pas l'unanimité : certains auteurs ont mis en évidence que lorsque ce taux de foisonnement augmente, la taille de bulle augmente (Balerin *et coll.*, 2004; Müller-Fischer *et coll.*, 2007b). Ceci serait dû à une probabilité de rencontre entre les bulles plus importante pour les hauts taux de foisonnement. Mary (2011) nuance ces résultats : ces travaux ne montrent aucune tendance nette d'évolution de la taille de bulle en fonction du taux de foisonnement. Des travaux réalisés sur des émulsions par Jansen *et coll.* (2001) montrent au contraire que la taille des gouttelettes diminue lorsque la fraction volumique augmente. Comme évoqué plus haut, il semblerait que les conditions de foisonnement très différentes selon les études réalisées sur le sujet soient à l'origine de ces observations antagonistes.

L'influence du **temps de séjour** a également été étudié dans quelques travaux (Kroezen et Groot Wassink, 1987; Hanselmann et Windhab, 1999b). Les effets ne sont pas nets et il semblerait qu'au-delà d'un temps de séjour critique, la taille de bulle ne varie plus avec le temps de séjour.

Concernant l'effet des propriétés physico-chimiques du produit, deux facteurs ont été étudiés dans la littérature : la viscosité apparente, ainsi que la tension de surface à l'équilibre. L'effet de la **viscosité du produit** a été décrit par plusieurs auteurs, pour des produits Newtoniens et rhéofluidifiants (Balerin *et coll.*, 2004; Hanselmann et Windhab, 1999a; Thakur *et coll.*, 2003a). Plus la viscosité apparente du produit est grande, plus la contrainte appliquée aux bulles est importante (Eq.1.11), ce qui favorise leur dispersion : de plus petites bulles sont formées. La viscosité apparente du produit (η_{app}) est mesurée par rhéométrie. Le caractère rhéofluidifiant ou Newtonien du produit avant foisonnement est important à identifier car il détermine son comportement aux vitesses de foisonnement. Un produit Newtonien aura un comportement à l'écoulement

identique, quelle que soit la vitesse de foisonnement considérée, tandis qu'un produit rhéofluidifiant verra sa viscosité apparente diminuer aux grandes vitesses de foisonnement. Cette viscosité apparente peut être impactée aux fortes vitesses de foisonnement par des phénomènes d'échauffements visqueux, mis en évidence sur différents dispositifs de foisonnement (Balerin *et coll.*, 2007; Mezdour *et coll.*, 2008).

L'influence de la **tension de surface** sur la taille de bulles obtenu par foisonnement en continu a été traitée par très peu d'auteurs (Mary *et coll.*, 2013; Narchi, 2008). Il semblerait que des tensions de surface à l'équilibre faibles favorisent la dispersion de la phase gazeuse et donc la formation de petites bulles. La plupart des travaux étudient l'effet de la tension de surface en intégrant en excès des tensioactifs de nature différente. L'influence directe de la tension de surface sur la taille de bulle est alors difficile à mettre en évidence car la nature du tensioactif peut modifier non seulement la tension de surface à l'équilibre, mais également le comportement rhéologique de la matrice, les cinétiques de tension de surface, ainsi que la rhéologie de l'interface. En d'autres termes, l'effet de la tension de surface est difficile à découpler de ceux d'autres propriétés d'interface ou rhéologiques. La tension de surface est en général mesurée sur le produit dilué, afin de faciliter la caractérisation. Les produits très visqueux ou opaques sont en effet très difficiles à caractériser avec les dispositifs classiques de tensiométrie. La valeur utilisée dans les modèles prédictifs existants est souvent une valeur prise à l'équilibre, ou à un temps défini.

Tableau 1.3 – Diversité des études réalisées sur le foisonnement par battage en continu; *RS à dent* : mélangeur de type rotor-stator à dent; *ESR* : échangeur à surface raclée; *CF* : colonne de foisonnement; *MS* : mélangeur statique (*variation des débits de gaz et liquide); *e* : entrefer; n_d : nombre de dent; n_p : vitesse de foisonnement; P^f : pression de fonctionnement (absolue).

Foisonneur	Géométrie	Variables opératoires		Produit	Référence
		N (rpm)	P^f (bar)		
RS à dent	$e = 1\text{mm}$; $n_d = 360$	660-2640	5	Eau + Diphazol	Kroezen et Groot Wassink (1987)
RS à dent	$e = 1\text{mm}$; $n_d = 180 - 612$	500-2500	∅	Eau + Diphazol + Solviteose	Kroezen <i>et coll.</i> (1988)
ESR	$e = 3\text{mm}$	0-2000	∅	Eau + Prot. laitières + Épaississants (amidon, guar, xanthane) + Huile de soja	Djelveh <i>et coll.</i> (1994)
ESR	$e = 1 - 3, 5\text{mm}$; $n_p = 1 - 3$	100-1200	∅	Eau + Prot. laitières + Épaississants (amidon, guar, xanthane) + Huile de soja	Djelveh et Gros (1995)
RS à dent	∅	600-2000	∅	Eau + Prot. sériques + Guar	Hanselmann et Windhab (1999a)
CF	$e = 1, 75\text{mm}$; $n_p = 10$	300-1500	∅	Systèmes laitiers acides foisonnés	DeLorgeril <i>et coll.</i> (2000)
CF	$e = 1 - 2, 5\text{mm}$; $n_p = 3$	25-1500	∅	Eau + P. laitières + Épaississants (amidon, guar, xanthane) + Huile de soja	Thakur <i>et coll.</i> (2003b)
RS à dent	$e = 2, 5\text{mm}$; $n_d = 148$	50-600	2-6	Sirop de glucose + Prot. sériques	Balerin <i>et coll.</i> (2007)
ESR	$e = 1$; $n_p = 3$	20-1600	1	Sirop de glucose + Prot. laitières + Tween80 (+ polyacrylamide) + Polysacc. (guar/xanthane/pectine)	Narchi (2008)
CF et RS à dent	$e = 2, 5\text{mm}$; $N_d = 148$ et $P = 10$	50-1500	1-6	Sirop de glucose + Prot. sériques ou base laitière	Mezdour <i>et coll.</i> (2008)
MS	5-25 éléments	*	3	Solution de protéines de blanc d'oeuf	Talansier (2009)
RS à dent	$e = 2, 5\text{mm}$; $n_d = 148$	500-1500	1-5	Sirop de glucose + Prot. sérique / Sucroester	Mary (2011)
MS	10-25 éléments	*	3	Prot. sériques + xanthane	Laporte <i>et coll.</i> (2014)

1.3.3 Compréhension et modélisation de l'opération de foisonnement

Afin d'intégrer à la fois les effets du procédé et de variables physico-chimiques du produit et de mieux comprendre l'opération de foisonnement dans sa globalité, une étape de modélisation est indispensable. Il existe différentes approches de modélisation de l'opération de foisonnement. La littérature permet de dénombrer deux méthodes principales : la première s'appuie sur les phénomènes mécaniques mis en évidence à l'échelle d'une bulle ou d'une gouttelette, c'est-à-dire essentiellement le nombre capillaire critique ou le nombre de Weber critique. L'autre méthode consiste à réaliser une analyse dimensionnelle propre à l'opération de foisonnement.

Modélisation de l'opération de foisonnement par le nombre capillaire critique

Les facteurs d'impact identifiés dans la littérature incitent les auteurs à modéliser la taille de bulle en s'appuyant sur le capillaire critique et/ou le nombre de Weber critique selon le régime d'écoulement. Cette démarche requiert l'estimation des contraintes, ces dernières ne pouvant pas être mesurées directement. La plupart des auteurs s'appuient alors sur l'approche de Metzner-Otto qui leur permet d'accéder à un taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et une viscosité apparente (η_{app}). Les résultats de ces travaux montrent la possibilité d'utiliser ces nombres adimensionnels pour prédire une taille de bulle moyenne puisqu'ils apparaissent indépendants des conditions opératoires. Le Tableau 1.4 récapitule les valeurs de ces deux nombres adimensionnels obtenus dans ces différents travaux.

Tableau 1.4 – Valeurs du capillaire critique ou du nombre de Weber pour différents produits foisonnés en rotor-stator, repris de Mary (2011); Vial et Djelveh (2013)

Produit utilisé	Ca_{cr} ou We_{cr}	Référence
eau + amidon	$\approx 0,6$	Kroezen et Groot Wassink (1987)
aliment modèle	0,21 à 0,37	Djelveh et Gros (1995)
aliments modèles ($k = 16,7 Pa.s^n$; $n = 0,5$) ($k = 4v Pa.s^n$; $n = 0,64$)	0,57 à 0,63 0,33 à 0,36	Djelveh <i>et coll.</i> (1998)
lait + gélatine	0,24 à 0,31	DeLorgeril <i>et coll.</i> (2000)
viande crème glacée	0,4 à 0,85 0,2 à 0,5	Thakur <i>et coll.</i> (2003c)
sirop de glucose	0,4 à 5	Balerin <i>et coll.</i> (2007)

On remarque que selon la formulation du produit étudié, la valeur du nombre de Weber ou du nombre capillaire varie. Vial et Djelveh (2013) proposent deux explications à cela : d'une part les effets de l'élasticité de la phase continue ne sont pas pris en compte dans ces deux nombres adimensionnels. D'autre part, la tension de surface, qui est l'unique propriété de surface prise en compte dans l'expression de ces nombres, est une propriété d'équilibre, qui varie peu d'une formulation à l'autre, alors que ce seraient

les propriétés de transport et d'adsorption qui devraient intervenir dans les modèles de prédiction de taille de bulle, sans toutefois en avancer de démonstration expérimentale.

Modélisation de l'opération de foisonnement par analyse dimensionnelle

Une autre méthode de modélisation consiste à considérer uniquement des grandeurs caractéristiques et accessibles de l'opération de foisonnement pour estimer la taille de bulle. Cette démarche, appelée analyse dimensionnelle est une technique d'analyse qui permet de décrire un phénomène physique en étudiant les dimensions des grandeurs qui le caractérisent. L'ouvrage de Delaplace *et coll.* (2014) expose de manière précise les intérêts et le principe de l'analyse dimensionnelle, en illustrant cette méthode par des exemples tirés du domaine du génie des procédés. D'après le théorème de Buckingham (ou théorème Π) (Buckingham, 1914), si un phénomène physique dépend de n variables indépendantes (V_i), elles-mêmes mettant en jeu k unités fondamentales, il existe une équation équivalente composée de $n - k$ variables sans dimension (Π_i) construites à partir des variables originelles. Grâce au regroupement des variables caractéristiques d'un procédé sous la forme de ces nombres sans dimension, l'espace des grandeurs à étudier peut être ainsi réduit. Les nombres adimensionnels obtenus sont alors caractéristiques du phénomène étudié.

$$V_{cible} = f(V_1, V_2, \dots, V_i, \dots, V_n) \quad (1.18)$$

$$\Pi_{cible} = F(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_i, \dots, \Pi_{n-k}) \quad (1.19)$$

$$= \sum_1^p A_p \cdot (\Pi_1^{b_{1,p}} \cdot \Pi_2^{b_{2,p}} \dots \Pi_i^{b_{i,p}} \dots \Pi_{n-k}^{b_{n-k,p}}) \quad (1.20)$$

La fonction F est une somme de monômes à $p \cdot (n - k)$ inconnues, qui sont les exposants $b_{j,p}$ et les constantes A_p (Delaplace *et coll.*, 2014). Plus le nombre p est élevé, plus la fonction sera fidèle par rapport aux données expérimentales. Par simplicité d'identification il est d'usage de considérer dans un premier temps uniquement le premier monôme. L'équation descriptive du procédé étudié devient alors :

$$\Pi_{cible} = A_1 \cdot \Pi_1^{b_1} \cdot \Pi_2^{b_2} \cdot \Pi_3^{b_3} \dots \Pi_{n-k}^{b_{n-k}} \quad (1.21)$$

En général les nombres adimensionnels obtenus dans un premier temps sont réarrangés pour faire apparaître des nombres adimensionnels existants, tels que le nombre de Reynolds, le nombre capillaire ou le nombre de Weber par exemple (caractéristiques des phénomènes de dispersion en écoulements respectivement laminaires ou turbulents). Ces nombres adimensionnels correspondent à des rapports de flux, et donc de mécanismes impliqués. Les phénomènes physiques en jeu dans le procédé étudié sont ainsi mis en évidence.

Outre l'avantage d'apporter de la compréhension dans les mécanismes impliqués dans un procédé de transformation complexe, l'analyse dimensionnelle présente également l'avantage de pouvoir prendre en compte des variables concernant à la fois le procédé et les variables opératoires, le produit et ses propriétés physico-chimiques et la géométrie. Enfin, cette démarche permet de développer des modèles de prédiction robustes aux changements d'échelle.

Dans le cadre de travaux sur le foisonnement, l'analyse dimensionnelle a déjà fait ses preuves à plusieurs reprises, notamment dans les travaux de Delaplace *et coll.* (2012)

et Mary *et coll.* (2013). Dans cette dernière étude, les tailles de bulle ont été prédites à l'aide du diamètre caractéristique de la tête de foisonnement, la viscosité apparente de la phase continue et la tension de surface à l'équilibre, avec un R^2 de 0,78 pour des produits de comportements rhéologiques différents et contenant deux tensioactifs différents (Equation 1.22).

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = b_0 \cdot \left(\frac{D^{0,5} N}{g^{0,5}} \right)^{b_1} \cdot \left(\frac{\eta}{\rho D^{1,5} g^{0,5}} \right)^{b_2} \cdot \left(\frac{\sigma_{eq}}{\rho D^2 g} \right)^{b_3} \quad (1.22)$$

Suite à une recombinaison des trois ratios Π et une simplification du modèle, ce travail a abouti à l'expression suivante :

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = 371,63 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\eta N D}{\sigma_{eq}} \right)^{-0,4} \quad (1.23)$$

Ce ratio, qui fait le rapport entre les forces visqueuses et les forces de tension superficielle, représente ainsi un nombre capillaire (Ca) défini à l'échelle du procédé (Mary *et coll.*, 2013).

Ainsi, les mousses sont le fruit d'un couplage entre un procédé, caractérisé par ses variables opératoires, et un produit, décrit par ses propriétés physico-chimiques. Les modèles de prédiction de taille de bulle en sortie de foisonneur s'appuient principalement sur l'hypothèse que la structure d'une mousse est le résultat d'un équilibre entre les forces visant à rompre les bulles et celles qui les stabilisent. Tandis que les forces à l'origine de la rupture des bulles sont assez bien décrites dans les travaux de modélisation de l'opération de foisonnement, les forces stabilisatrices des interfaces sont peu prises en compte : seule la tension de surface est considérée, et cela pour des valeurs déterminées sur le produit dilué, et à l'équilibre. Il convient de revenir de manière plus détaillée sur le rôle des propriétés d'interface et sur leur dynamique.

1.4 Importance des propriétés d'interface pour la dispersion de gaz

Outre l'effet de la tension de surface présenté dans la section précédente, il est probable que d'autres propriétés d'interface, telles les cinétiques d'abaissement de la tension de surface ou encore le comportement rhéologique de l'interface aient un effet sur la structuration de mousse par battage en continu. La partie suivante fait l'état des connaissances sur les tensioactifs, les propriétés physico-chimiques qu'ils confèrent aux interfaces et le lien avec leurs capacités foisonnantes.

1.4.1 Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui par là même présentent au moins deux entités au comportement opposé vis-à-vis de l'eau. La littérature scientifique distingue deux voire trois catégories de tensioactifs pour la création et stabilisation d'interface (Baeza *et coll.*, 2006) : les tensioactifs de faible masse molaire et les tensioactifs macromoléculaires, eux-mêmes pouvant être subdivisés en protéines et polysaccharides, chacune de ces catégories présentant des caractéristiques spécifiques détaillées ci-dessous.

Les tensioactifs de faible masse molaire

Ces tensioactifs sont comme leur nom l'indique de petite taille, avec des masses molaires pouvant aller de quelques grammes par mole, comme le sodium dodecyl sulphate par exemple, à environ mille grammes par mole (cas des saponines). Ils sont en général classés selon la nature de leur tête hydrophile (Larpent, 1995) (Figure 1.11) :

Les tensioactifs ioniques : ils peuvent être cationiques (principalement les sels d'ammonium) ou anioniques, ces derniers étant majoritairement utilisés en industrie. Ils libèrent un ou plusieurs contre ions au niveau de leur tête polaire et présentent des propriétés qui dépendent ainsi fortement du pH et de la force ionique du solvant.

Les tensioactifs non ioniques : ces tensioactifs se caractérisent par des groupements fonctionnels non chargés polaires (alcool, éther, ester, amide). En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels : polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols (tensioactifs dérivés de sucres).

Les tensioactifs zwitterioniques : cette dernière classe de tensioactif a la particularité de présenter à la fois des fonctions cationiques et des fonctions anioniques. Les phospholipides (lécithines) font partie de cette catégorie.

Ces tensioactifs ont la particularité de s'agréger sous la forme de structures plus ou moins complexes lorsque leur concentration en solution dépasse un certain seuil, appelé **concentration micellaire critique** (CMC). La concentration à l'état soluble reste alors constante, égale à la CMC, tandis que le surplus en tensioactif s'organise sous forme d'agrégats plus ou moins gros (Figure 1.12). La température joue un rôle important dans l'apparition de ces structures. En-deçà d'une température propre à chaque tensioactif et à son solvant appelée point de Krafft (T^*), la solubilité du tensioactif diminue fortement et des structures cristallines apparaissent. La structure soluble la plus commune est la micelle, mais selon la nature du tensioactif, sa concentration et la température d'autres structures peuvent être mises en évidence comme le montre

Tableau 1 – Classes de tensioactifs	
	
Partie lipophile	Tête hydrophile
apolaire chaîne hydrocarbonée C ₄ – C ₃₀	polaire ionique ou non ionique
Aliphatique : – linéaire – ramifiée – insaturée Aromatique Alkylaromatique Origine : – pétrochimie – huiles végétales – graisses animales	Anionique – CO ₂ ⁻ M ⁺ – OSO ₃ ⁻ M ⁺ – SO ₃ ⁻ M ⁺ – (RO) _n PO _{4-n} ⁽³⁻ⁿ⁾⁻ (3-n) M ⁺
	Cationique – (R) _n NH _(4-n) ⁺ X ⁻ – R ₄ N ⁺ X ⁻
	Zwitterionique – N ⁺ ~ CO ₂ ⁻ – N ⁺ ~ SO ₃ ⁻
	Non ionique – OR, –OH, –CO ₂ R, –CONHR – (CH ₂ –CH ₂ –O) _n polyol

FIGURE 1.11 – Classifications des tensioactifs de faible poids moléculaire - tiré de Larpent (1995)

la Figure 1.13. La présence de ces structures impacte principalement la rhéologie du milieu, ce qui se traduit en général par un épaissement de la solution ainsi que par l'apparition d'un caractère rhéofluidifiant (Leser *et coll.*, 2006). Des diagrammes de phase ont été établis pour les tensioactifs les plus utilisés (Krog, 1990).

Les tensioactifs sont également souvent décrits par leur HLB (Balance Hydrophile - Lipophile), qui permet de les classer selon l'importance respective de leurs parties hydrophiles et lipophiles. Cette échelle va de 0 à 20, 20 correspondant à une molécule totalement hydrophile. Pour des applications de foisonnement la gamme de HLB possible est assez restreinte, allant de 3 à 8.

Les tensioactifs de faible masse molaire les plus utilisés en industrie agroalimentaire et cosmétique pour des applications de dispersion sont les lécithines, les mono- et diglycérides, les polysorbates (tweens) ainsi que les sucroesters. Une liste plus exhaustive des tensioactifs et de leurs utilisations en industrie agroalimentaire est disponible dans Loisel et Lefebvre (2013).

Les protéines

Naturellement présentes dans des ingrédients tels que le lait, les œufs ou les légumineuses par exemple, les protéines sont les tensioactifs les plus utilisés dans le domaine agroalimentaire, en raison des fonctionnalités complémentaires qu'elles apportent : nutritionnelles, foisonnantes, ou encore structurantes (Damodaran, 1997). Leur fonctionnalité foisonnante est apportée par la présence de résidus hydrophiles et hydrophobes, portés par les acides aminés qui les composent. La séquence des résidus d'acides aminés

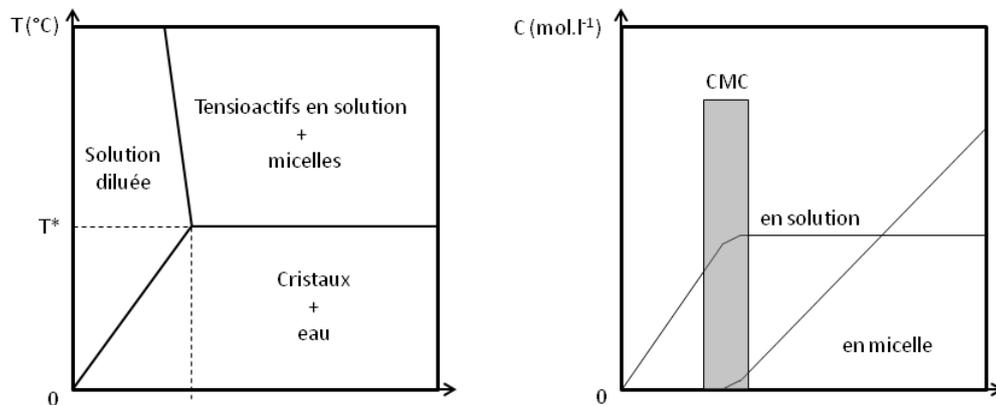


FIGURE 1.12 – Diagramme de phase simplifié d'un tensioactif en milieu aqueux (gauche) et évolution de la concentration en tensioactif soluble avec la concentration totale (droite), d'après Walstra (2003)

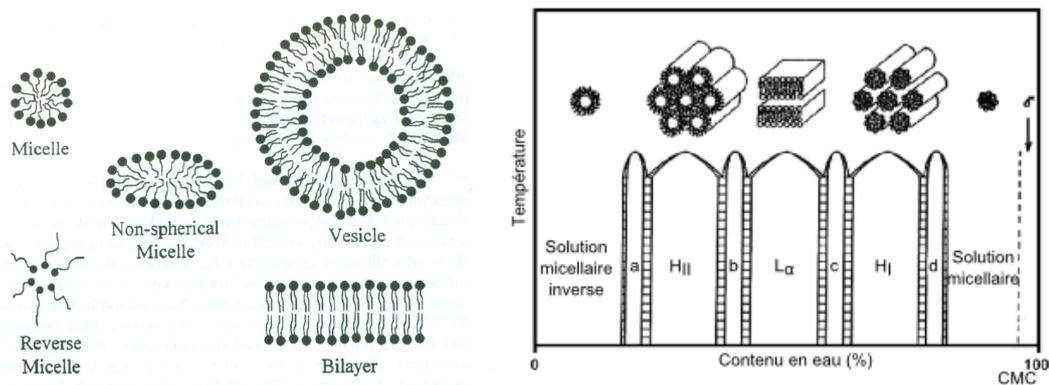


FIGURE 1.13 – Structures typiques d'agrégation de tensioactif (Krog, 1990) (gauche) et évolution selon la teneur en eau (Leser *et coll.*, 2006) (droite)

d'une protéine détermine sa structure secondaire et tertiaire, dont dépend sa conformation, sa compacité, sa flexibilité et sa capacité à se déplier, autant de caractéristiques influençant ses propriétés d'interface. En plus de ces caractéristiques intrinsèques, certains facteurs physico-chimiques de l'environnement, tels que le pH, la température et la force ionique peuvent modifier la conformation d'une protéine et donc modifier ses propriétés de surface. Les protéines les plus étudiées sont les protéines lactières - principalement la β -lactoglobuline et la caséine - ainsi que l'albumine de sérum bovin, l'ovalbumine et les protéines de soja (Damodaran, 1997; Rodríguez Patino *et coll.*, 2008; Wierenga et Gruppen, 2010). Les protéines les plus utilisées dans le domaine agroalimentaire sont listées par Loisel et Lefebvre (2013).

De la même manière que pour les tensioactifs de faible poids moléculaire on peut définir une concentration critique en macromolécule à partir de laquelle la tension de surface à l'équilibre n'évolue plus. Cette concentration est appelée **concentration d'agrégation critique (CAC)**.

Les polysaccharides

L'utilisation principale des polysaccharides est à des fins d'épaississement de produits. Parmi eux, les polysaccharides tensioactifs sont assez rares, mais ils sont très étudiés du fait de leurs fonctionnalités multiples. On citera pour leurs propriétés tensioactives la gomme arabique, les amidons modifiés, les pectines et les dérivés de cellulose (Dickinson, 2003). Pour la gomme arabique et les pectines, les propriétés tensioactives seraient apportées par des fragments protéiques intégrés à la chaîne polysaccharidique. Pour les dérivés de cellulose, notamment l'hydroxypropylcellulose (HPC) leur structure amphiphile serait à l'origine de leurs propriétés d'interface (Mezdour *et coll.*, 2007). Ce polysaccharide est utilisé dans la formulation de nombreux produits foisonnés, notamment les mousses laitières (Michon *et coll.*, 2006). D'autres polysaccharides non tensioactifs tels le guar, le xanthane ou encore le carraghénane sont également étudiés pour leur effet sur le comportement aux interfaces en raison des interactions qu'ils peuvent avoir avec les composants tensioactifs présents dans le milieu (Dickinson, 2003; Baeza *et coll.*, 2004, 2006).

1.4.2 Modes d'action des tensioactifs

Adsorption à l'interface

Lorsqu'une interface est créée dans un milieu contenant des tensioactifs, ces derniers vont spontanément se placer à cette interface pour diminuer la tension de surface. Localement, au niveau de l'interface, la concentration en tensioactif est donc plus importante qu'en solution (Figure 1.14). Plus la quantité de tensioactif adsorbé est importante, plus la baisse de tension de surface engendrée est conséquente. La loi d'adsorption de Gibbs (Equation 1.24) fait le lien entre cette concentration d'interface Γ et la variation de tension de surface à l'équilibre ($d\sigma_{eq}$) en fonction de la concentration du tensioactif dans la solution (C).

$$\frac{d\sigma_{eq}}{d \ln C} = -RT\Gamma \quad (1.24)$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température.

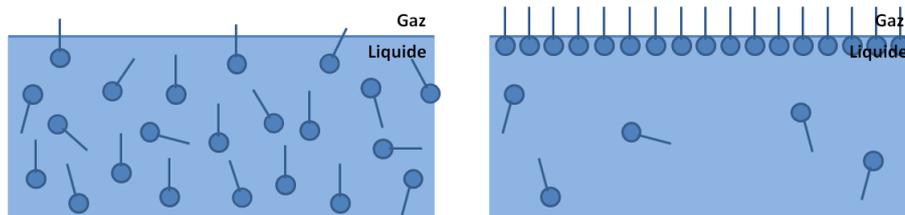


FIGURE 1.14 – Adsorption de tensioactifs à une interface gaz-liquide : exemple d'un tensioactif de faible poids moléculaire

Cette adsorption est cependant rarement irréversible : les tensioactifs s'adsorbent et se désorbent en permanence à l'interface. L'atteinte de l'équilibre d'adsorption signifie ainsi que la même quantité de tensioactif s'adsorbe et se désorbe à l'interface à un instant t .

La manière dont se placent les tensioactifs à l'interface dépend très étroitement de la nature du tensioactif. La Figure 1.14 illustre le cas d'un tensioactif "simple" : faible masse molaire, une tête polaire et une seule chaîne aliphatique. La partie hydrophile est orientée vers la phase continue, tandis que la chaîne aliphatique hydrophobe se place au niveau de la phase gazeuse. Les protéines présentent des structures beaucoup plus complexes (Dickinson, 1992, 1999) puisqu'elles contiennent des régions polaires, apolaires et ioniques, en fonction des résidus d'acides aminés qui les composent. L'aire de contact avec l'interface n'est donc pas totale et suit le modèle "train-loop-tail" (zone d'accrochage - boucle - queue) décrit par Dickinson (1992) (Figure 1.15).

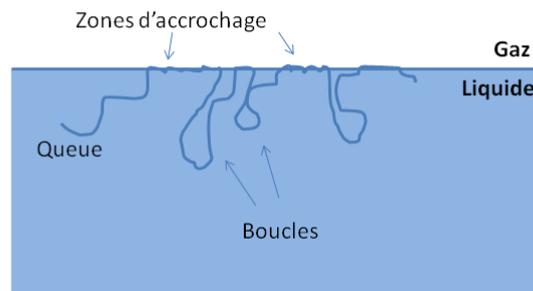


FIGURE 1.15 – Adsorption d'une protéine à une interface gaz-liquide ; d'après Dickinson (1992)

En fonction de leur affinité avec l'interface (ou non-affinité pour la phase continue) et de leur taille, les tensioactifs colonisent plus ou moins rapidement l'interface.

Stabilisation de l'interface

Outre le fait de diminuer la tension de surface, les tensioactifs ont aussi un rôle stabilisant sur l'interface. Différents mécanismes peuvent être décrits (Wilde, 2000; Schorsch, 2007) :

L'effet Gibbs-Marangoni : lorsqu'une interface comportant des tensioactifs est déformée, un gradient de tension de surface se crée. Face à cela, les tensioactifs migrent vers les zones de plus hautes tensions, pour rétablir l'équilibre et la structure du film. Les tensioactifs peuvent provenir de la phase continue (effet Gibbs) ou du film interfacial (effet Marangoni). La Figure 1.16 schématise ces deux effets. Ces deux mécanismes sont surtout observables pour les tensioactifs très mobiles, capables de diffuser et de s'adsorber rapidement à l'interface, donc de faible poids moléculaire.

L'effet Gibbs-Marangoni est particulièrement efficace aux concentrations proches de la CMC. En effet, c'est à des concentrations légèrement inférieures à cette dernière que les variations locales de concentration en tensioactif engendrent les gradients de tension de surface les plus élevés, et accélèrent la migration des tensioactifs. C'est pour cette raison que l'on constate en général un pouvoir moussant maximum à la CMC (Figure 1.17).

L'élasticité d'interface : les tensioactifs macromoléculaires sont moins mobiles que leurs homologues de faible poids moléculaire : ils ne peuvent pas compenser des déformations par migration rapide et ne présentent pas d'effet Gibbs-Marangoni marqué. Grâce à des liaisons intermoléculaires les macromolécules peuvent cependant former à

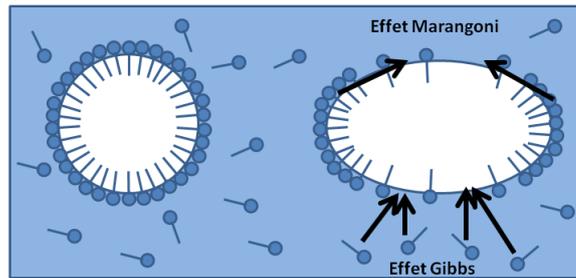


FIGURE 1.16 – Représentation schématique des effets Marangoni et Gibbs

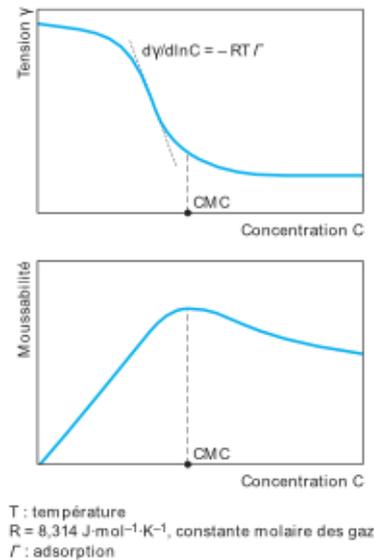


FIGURE 1.17 – Evolution classique de la tension de surface avec la concentration en tensioactif et lien avec la moussabilité (Salager et Choplin, 2008)

la surface de la bulle un réseau tridimensionnel très cohésif qui s'oppose à la déformation de l'interface. Cela se traduit par une élasticité d'interface très élevée, et une adsorption quasi irréversible : une fois à l'interface les protéines sont très peu mobiles (Dickinson, 1999; Wilde, 2000).

Ces deux effets - Gibbs-Marangoni et l'élasticité d'interface - réduisent ainsi la déformation des bulles sous contrainte et s'opposent en même temps à l'écoulement de la phase continue, limitant le drainage et l'amincissement des films interfaciaux.

Les répulsions électrostatiques et stériques : les tensioactifs de faible poids moléculaire présentent la plupart du temps des fonctions ioniques. Leur surconcentration à l'interface provoque donc également une augmentation importante de la densité de charge de l'interface, ce qui peut avoir pour conséquence des répulsions électrostatiques entre bulles. Pour les macromolécules il peut y avoir un effet de répulsion électrostatique, mais également et surtout un effet de répulsion stérique (Dickinson et McClements, 1996) : lorsque l'interface est occupée par des tensioactifs de grande taille, l'encombrement du milieu empêche le rapprochement de bulles similaires. Ces phénomènes de répulsion peuvent réduire de manière conséquente les phénomènes de coalescence.

1.4.3 Les propriétés d'interface et leurs descripteurs

La présence de tensioactifs aux interfaces modifie un certain nombre de propriétés. La propriété la plus immédiate est la tension de surface, que nous avons déjà évoquée dans les paragraphes précédents. Cette tension de surface diminue au fur et à mesure de l'adsorption des tensioactifs jusqu'à atteindre un niveau d'équilibre. Plus la quantité de tensioactif adsorbé est importante, plus la tension de surface est faible. De plus, la valeur de la tension de surface à l'équilibre est propre à chaque tensioactif, dans une conformation donnée. La tension de surface dépend en effet de l'affinité du tensioactif pour la phase gazeuse : plus elle est importante, plus la tension de surface est diminuée. Les tensioactifs de faible poids moléculaire présentent ainsi des tensions de surface généralement plus faibles ($\sigma_{eq} \approx 30 - 40 \text{ mN.m}^{-1}$) que les protéines ($\sigma_{eq} \approx 45 - 55 \text{ mN.m}^{-1}$), ces dernières étant moins hydrophobes. Tout facteur impactant la conformation ou l'état physique d'un tensioactif peut modifier les propriétés qu'il confère aux interfaces. La force ionique, le pH, la présence d'autres molécules dans le milieu ou tout simplement un traitement thermique sont très souvent étudiés pour les effets qu'ils ont sur les propriétés d'interface de certains tensioactifs (Wüstneck *et coll.*, 2012; Ganzevles *et coll.*, 2006a; Pizones Ruiz-Henestrosa *et coll.*, 2014; Kolodziejczyk *et coll.*, 2006).

Cette valeur d'équilibre est atteinte au bout d'un temps qui dépend principalement de la taille du tensioactif, de son affinité pour la phase continue et de sa concentration. La température joue également un rôle sur la vitesse d'adsorption : plus la température est élevée, plus les vitesses de migration des tensioactifs sont importantes, et plus l'abaissement de la tension de surface est rapide et important (Rodríguez Patino *et coll.*, 2001; Firooz et Chen, 2012). Les cinétiques d'abaissement sont très souvent utilisées comme facteur discriminant entre les tensioactifs de faible poids moléculaire et les macromolécules. Les premiers présentent en effet des cinétiques d'adsorption très rapides, tandis que les seconds diminuent la tension de surface de manière beaucoup plus graduelle. Différents auteurs se sont attachés à décrire les cinétiques d'adsorption des tensioactifs à l'interface (Graham et Phillips, 1978; MacRitchie et Alexander, 1963). Le modèle le plus utilisé dans la littérature est celui de Ward et Tordai (1946), qui s'appuie sur un mécanisme principalement diffusif. La différence de tension de surface ($\sigma_0 - \sigma_t = \pi_t$) peut s'écrire :

$$\pi_t = 2 \cdot C \cdot K \cdot T \left(\frac{D \cdot t}{3, 14} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

où K est la constante de Boltzmann, T la température, C la concentration en tensioactif et D le coefficient de diffusion. En mesurant l'évolution de la tension de surface au cours du temps, il est donc possible de déterminer la vitesse de migration d'un tensioactif. La plupart des auteurs déterminent un coefficient de diffusion apparent ($k_{diff} = -2 \cdot K \cdot T$) qui n'est autre que le coefficient directeur de la courbe $\sigma = f(t^{1/2})$, en s'appuyant sur cette loi de Ward et Tordai (Ganzevles *et coll.*, 2006a; Perez *et coll.*, 2009; Liu *et coll.*, 2011). Pour les tensioactifs de faible poids moléculaire étant sous des formes plus complexes que des micelles, une étape de solubilisation est parfois à prendre en compte dans la description des cinétiques d'adsorption.

Pour la plupart des protéines la baisse de tension de surface ne peut pas être modélisée par une loi d'adsorption s'appuyant essentiellement sur la diffusion. En effet, dès lors qu'elles présentent des structures secondaires, voire tertiaires, leur dépliement préalable est nécessaire à leur adsorption à l'interface. Dickinson et McClements (1996) détaillent

de manière très précise les différentes étapes de diffusion, dépliement et adsorption pour différents type de protéines. Les protéines flexibles comme la β - caséine, avec peu de structures tertiaires, présentent ainsi des cinétiques d'adsorption plus rapides que les protéines très repliées de type β - lactoglobuline. Une fois l'interface complètement recouverte, les molécules supplémentaires se fixent aux premières par des liaisons ou des interactions interprotéiques, et provoquent l'épaississement du film. Cet épaississement n'est cependant pas "illimité", dans le sens où la couche déjà adsorbée constitue une barrière stérique et électrostatique pour les autres molécules (Balerin *et coll.*, 2005).

Des modèles cinétiques de tension de surface plus complexes ont été développés par différents auteurs afin de prendre en compte ces étapes de dépliement et de structuration de l'interface par les protéines (Graham et Phillips, 1978; Serrien *et coll.*, 1992). Dans les travaux de Serrien *et coll.* (1992) les auteurs définissent ainsi un temps de réorganisation de l'interface (t_r) (Equation 1.26). Pour les tensioactifs de faible poids moléculaire quelques modèles cinétiques ont également été ajustés pour prendre en compte les étapes de solubilisation comme ceux de Fainerman (1992). La revue bibliographique publiée par Chang et Frances (1995) donne un aperçu de la multitude de modèles d'adsorption existants, chacun étant adapté à un mécanisme spécifique, propre à un tensioactif ou à des conditions environnementales particulières.

$$\sigma_t = \sigma_{eq} + \Delta\sigma e^{-t/t_r} \quad (1.26)$$

où $\Delta\sigma$ correspond à la différence de tension de surface aux temps longs.

Les paramètres obtenus à partir de ces modèles sont utilisés dans certains travaux pour comparer quantitativement les propriétés d'adsorption entre différentes molécules tensioactives ou les relier à une capacité foisonnante ou à une stabilité de mousse. Carrera Sanchez et Rodríguez Patino (2005) montrent ainsi une corrélation positive entre la vitesse d'adsorption des tensioactifs et la "capacité foisonnante" du caséinate de sodium via le coefficient de diffusion apparent déterminé d'après la loi de Ward et Tordai. En 2007 le même phénomène est mis en évidence pour des solutions contenant un isolat de protéines de tournesol (Rodríguez Patino *et coll.*, 2007). Tripp *et coll.* (1995) s'appuient sur le modèle développé par Hua et Rosen (1988) (Equation 1.27) pour identifier les étapes d'adsorption limitantes selon la conformation de protéines.

$$\sigma_t = \sigma_m + \frac{\sigma_0 - \sigma_m}{1 + (t/t^*)^n} \quad (1.27)$$

où σ_m correspond à la tension de surface au méso-équilibre, et t^* et n étant des constantes.

Concernant les propriétés rhéologiques de l'interface, deux types de mesures peuvent être réalisés pour les caractériser, selon le type de déformation appliquée. Cette déformation peut être en effet effectuée par cisaillement, ou par compression - dilatation. C'est cette dernière méthode qui est principalement utilisée dans les études de foisonnabilité pour corrélérer les propriétés rhéologiques d'interface aux capacités foisonnantes de tensioactifs. Le comportement viscoélastique de l'interface se détermine alors en lui imposant une déformation sinusoïdale d'une certaine amplitude ($\Delta A/A$) et à une fréquence particulière (ω) (Huang *et coll.*, 2010). La réponse en termes de variation de tension de surface ($\Delta\sigma$) est mesurée et comparée à la déformation appliquée pour

déterminer le module viscoélastique E .

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta A/A} = \frac{d\sigma}{d(\ln A)} \quad (1.28)$$

Dans la plupart des cas, un déphasage ϕ apparaît entre le signal de déformation $\Delta A/A$ et la variation de tension de surface. Le module viscoélastique E devient un nombre complexe, noté E^* et comportant un module élastique E' et un module visqueux E'' .

$$E^* = E' + iE'' \quad (1.29)$$

$$= |E^*| \cos\phi + |E^*| i \sin\phi \quad (1.30)$$

$$\frac{E''}{E'} = \tan\phi \quad (1.31)$$

La valeur de $|E^*|$ permet de quantifier le niveau de structuration de l'interface, tandis que le rapport entre les modules élastique et visqueux caractérise la fluidité d'interface. Lorsque ce rapport est proche de 0, ϕ tend vers 0° et l'interface est considérée comme très élastique : les tensioactifs s'adsorbent et désorbent très lentement et sont très peu mobiles. A l'inverse, lorsque le rapport $\frac{E''}{E'}$ tend vers l'infini, ϕ est proche de 90° . On parle alors d'une interface de type liquide, avec une très grande mobilité des tensioactifs.

Le comportement viscoélastique d'une interface peut la plupart du temps être rattaché à la structure de la molécule tensioactive. Pour les protéines, la flexibilité et la structure de la molécule sont ainsi tout aussi primordiales que pour les cinétiques d'adsorption. Les protéines flexibles migrent et s'adsorbent rapidement à l'interface, où elles constituent un film peu rigide. A l'inverse, les protéines globulaires se dénaturent spontanément à l'interface, exposent leur résidus hydrophobes, ce qui favorise l'apparition d'interactions et de liaisons intermoléculaires (hydrophobes ou par des ponts disulfures). Le film interfacial obtenu est plus cohésif et compact que pour les protéines non globulaires (Damodaran, 1997; Loisel et Lefebvre, 2013). L'influence de la structure de tensioactifs de faible poids moléculaire a également été étudiée (Salager et Choplin, 2008).

La foisonnabilité de tensioactifs est très souvent reliée à leur comportement rhéologique d'interface (Halling, 1981; Wilde, 2000). Les corrélations entre ces propriétés rhéologiques et les propriétés foisonnantes ont été étudiées pour de nombreux tensioactifs et dans des conditions très variables, donnant lieu à des résultats spécifiques à un tensioactif, et pas toujours concordants. Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 1.5. La complexité des effets des propriétés d'interface a donné lieu à de nombreuses revues bibliographiques, notamment celles de Dickinson (1999); Bos et van Vliet (2001); Murray (2002); Rodríguez Patino *et coll.* (2008) qui démontrent la pertinence de les étudier dans le cadre d'opération de dispersion.

Il est important de ne pas confondre la capacité foisonnante et celle à stabiliser les mousses. Des molécules flexibles ou de faible poids moléculaire auront tendance à coloniser rapidement l'interface et constitueront de bons agents moussants, mais ne permettront pas de former des mousses stables, en raison de la faible cohésion du film interfacial. On pourrait penser que la présence simultanée de tensioactifs de faible poids moléculaire et macromoléculaires optimise la stabilité de l'interface au cours du temps. Quelques travaux ont cependant montré qu'un mélange de tensioactifs pouvait engendrer des phénomènes de compétition aux interfaces, entraînant une stabilité moindre

(Courthaudon *et coll.*, 1991a,b; Wilde, 2000) : les macromolécules ralentissent la diffusion des tensioactifs de petite taille, ce qui amoindrit l'effet Gibbs Marangoni, et les tensioactifs de petite taille fragilisent le réseau interprotéique. Maldonado-Valderrama et Rodríguez Patino (2010) exposent les différents types d'interaction qu'il peut y avoir entre tensioactifs macromoléculaires et de faible poids moléculaire ainsi que les comportements rhéologiques d'interface qui en découlent.

Tableau 1.5 – Etudes réalisées sur l'effet des propriétés viscoélastiques d'interface sur les propriétés foisonnantes du système global

Système d'étude	Echelle	Dispositif foisonnant (fraction volumique de gaz)	Variables modifiées	Effet des propriétés viscoélastiques d'interface	Référence bibliographique
β -lactoglobuline et gomme d'acacia	Laboratoire	Foamsan modifié (0,72 à t=0)	Temps de complexation entre les deux macromolécules	E' élevé \rightarrow stabilité de la mousse diminuée	Schmitt <i>et coll.</i> (2005)
Différents tensioactifs (protéiques et de faible poids moléculaire) + Maltodextrine pour les essais pilote	Laboratoire et Pilote	Foamsan (0,75) et Mondomix (0,5)	Nature du tensioactif	Cinétiques d'adsorption rapides \rightarrow petites tailles de bulle	Bezelgues <i>et coll.</i> (2008)
β -lactoglobuline	Laboratoire	Colonne avec injection du gaz au travers d'un verre fritté (0,99 à t=0)	Nature de la phase dispersée	E' élevé \rightarrow stabilité de la mousse augmentée	Maldonado-Valderrama <i>et coll.</i> (2008)
Blanc d'oeuf dénaturé par traitement à sec	Laboratoire	Kitchen Aid (0,89-0,90)	Intensité du traitement thermique	E' élevé et cinétiques de diffusion rapides \rightarrow grandes tailles de bulle	Talansier (2009)
β -lactoglobuline et un polysaccharide	Laboratoire	Foamsan (0,83)	Degré d'hydrolyse de la protéine, nature et concentration du polysaccharide	E' élevé \rightarrow petites tailles de bulle	Perez <i>et coll.</i> (2012)
Protéine de soja et β -lactoglobuline	Laboratoire	Foamsan (0,79)	pH et nature de la protéine de soja	E' élevé \rightarrow petites tailles de bulle	Pizones Ruiz-Henestrosa <i>et coll.</i> (2014)

Autres propriétés d'interface d'importance pour le foisonnement

Au cours de l'opération de foisonnement la structure finale de la mousse n'est pas obtenue uniquement par fractionnement des bulles. Pendant le mélange les bulles peuvent également fusionner par coalescence lorsqu'elles se rencontrent. L'importance du phénomène de coalescence dépend d'une part de la probabilité de rencontre entre deux bulles, et d'autre part des propriétés des interfaces qui les séparent. La densité de charge participe fortement à la diminution des phénomènes de coalescence grâce aux effets de répulsions stériques et électrostatiques entre les molécules tensioactives (Amine *et coll.*, 2014).

Problématique et stratégie de la thèse

Les caractéristiques macroscopiques structurales des mousses sont le fruit d'un couplage entre une opération unitaire - le foisonnement - et les caractéristiques du produit, décrit par ses constituants et ses propriétés physico-chimiques. Ces propriétés physico-chimiques - allant de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique - sont en effet essentielles à prendre en compte pour expliquer la structure d'une mousse acquise suite au foisonnement.

Compte tenu du succès et des applications nombreuses des produits foisonnés la littérature scientifique fournit un certain nombre de modèles prédictifs de structure, mais seuls certains auteurs abordent la modélisation de la structuration des mousses par une démarche intégrative, prenant en compte à la fois l'effet du procédé et les caractéristiques de produit. Dans ce cas, la taille de bulle est en général expliquée par le rapport entre les forces visant à rompre les bulles, c'est-à-dire les contraintes cisailantes - exprimées ou évaluées en fonction des variables opératoires et des propriétés d'écoulement du produit - et les forces visant à stabiliser les bulles, exprimées en fonction des propriétés d'interface. Tandis que les propriétés d'écoulement des produits sont le plus souvent bien caractérisées et décrites dans les travaux de prédiction de taille de bulle, les propriétés d'interface y sont relativement peu détaillées. En raison de difficultés de mesure la plupart des auteurs considèrent uniquement la valeur de tension de surface à l'équilibre. Cette dernière est alors obtenue en général par caractérisation du produit dilué. En effet la composition et les caractéristiques physiques des produits étudiés compliquent très fortement la mesure des propriétés d'interface aussi bien en statique qu'en dynamique. La viscosité et l'opacité du produit ainsi que l'agrégation des tensioactifs sous forme de structures complexes sont autant de facteurs qui empêchent la caractérisation de la tension de surface et de la rhéologie d'interface.

Les études réalisées à des échelles de laboratoire sur les propriétés foisonnantes de certains tensioactifs, seuls ou en mélange avec d'autres ingrédients montrent cependant l'importance d'autres propriétés de surface comme les cinétiques de tension de surface ou encore les propriétés viscoélastiques d'interface. Ces propriétés conditionnent la déformation des interfaces sous contrainte et peuvent donc potentiellement avoir un effet significatif sur la taille de bulle obtenue par des procédés de foisonnement par battage en continu. A notre connaissance aucun travail de modélisation de ces effets pour des mousses produites par ce type de procédé n'a été réalisé, malgré sa pertinence scientifique. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à la prise en compte des propriétés d'interface dans la prédiction de structure de mousses élaborées par battage en continu par l'étude de produits modèles.

Dans ce contexte nous avons dans un premier temps formulé des produits modèles présentant des caractéristiques rhéologiques et d'interface définies. L'effet des propriétés d'écoulement sur la taille de bulle étant déjà bien décrit dans la littérature, nous avons choisi de ne pas étudier cet aspect dans ce travail et de limiter notre domaine d'étude aux produits de rhéologie simple et facilement pilotable. Les propriétés d'interface considérées dans cette étude ont été les cinétiques de tension de surface, les niveaux de tension de surface à l'équilibre, ainsi que les propriétés rhéologiques d'interface. Les produits modèles ont été conçus de manière à ce que ces propriétés d'interface varient de manière indépendante les unes des autres et balayent l'ensemble de cet espace de propriétés d'interface.

Après cette étape nécessaire de formulation, nous avons fabriqué ces produits modèles en plus grande quantité pour pouvoir les foisonner sur une ligne pilote instrumentée et déterminer les tailles de bulle obtenues pour chacun d'eux. Afin d'identifier d'éventuelles interactions entre les effets des propriétés d'interface et ceux de variables opératoires, nous avons balayé plusieurs conditions opératoires pour la pression de fonctionnement et la vitesse de foisonnement.

Suite à une analyse qualitative des effets des différents facteurs considérés, nous avons procédé à la modélisation de l'opération de foisonnement en suivant une démarche d'analyse dimensionnelle. Cette dernière étape nous a permis de mettre en évidence leurs impacts de manière quantitative et de proposer des hypothèses explicatives sur les mécanismes mis en jeu dans la structuration de mousses.

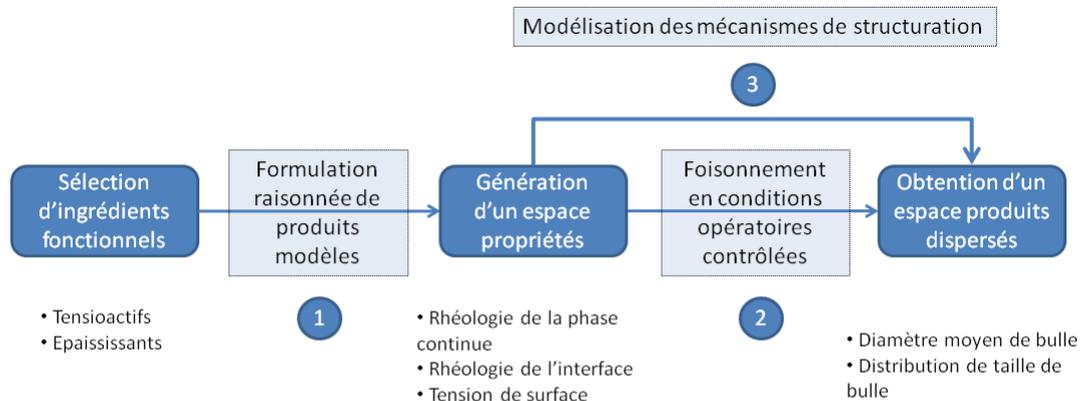


FIGURE 1.18 – Démarche expérimentale de la thèse

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

2.1 Démarche de formulation des produits modèles

Une étude préliminaire sur deux produits modèles contenant des protéines sériques ou un sucroester à différentes concentrations a permis de valider expérimentalement la pertinence d'intégrer des propriétés d'interface autres que la tension de surface à l'équilibre dans la prédiction de taille de bulle. Les résultats principaux de ce travail sont résumés en Annexes. Ce travail nous a permis de définir de manière précise le cahier des charges à adopter pour la formulation des produits modèles au regard des objectifs de la thèse :

- Conservation du caractère newtonien de la phase continue et maintien du niveau de viscosité fixe pour garantir une indépendance avec les propriétés de surface étudiées.
- Capacité foisonnante laboratoire supérieure à 10% : en effet, même si les procédés de foisonnement laboratoire et pilote sont très différents, un produit foisonnant très peu en laboratoire aura peu de chance de foisonner correctement sur un équipement pilote.
- Caractérisation possible et répétable des propriétés d'interface du produit sans dilution préalable. Les effets du milieu environnant sont ainsi totalement pris en compte.
- Tension de surface à l'équilibre fixe pour une partie des produits modèles pour quantifier les effets spécifiques d'autres propriétés de surface.

La littérature nous a permis d'identifier deux types de propriétés d'interface pertinentes à prendre en compte en plus de la tension de surface à l'équilibre pour la structuration de mousse : les cinétiques de tension de surface ainsi que les caractéristiques rhéologiques de l'interface. L'objectif de l'étape de formulation a donc été d'aboutir à des produits les plus différents possibles sur ces deux grands axes. Pour y parvenir, nous avons pris soin de choisir les tensioactifs parmi les différentes classes détaillées précédemment : tensioactifs de faible poids moléculaire ou macromoléculaires, ionique ou pas, alimentaire ou pas. De plus, afin d'être représentatifs de produits réels industriels, nous avons utilisé des tensioactifs commerciaux. La diversité des produits modèles a été validée par une Analyse en Composantes Principales, dont les conclusions sont présentées dans le chapitre dédié aux résultats.

Le caractère newtonien de la phase continu a été obtenu en utilisant du sirop de glucose comme épaississant dans les formules. Le niveau de dilution du sirop nous a permis de contrôler le niveau de viscosité. L'effet de la viscosité étant déjà documenté dans la littérature, nous avons pris le parti de ne pas aborder cet aspect, et avons maintenu le niveau de viscosité de tous nos produits constant, à $0,7 Pa.s$. Les propriétés d'interface ont été apportées par l'ajout d'un tensioactif. La nature et la concentration du tensioactif ont été choisies de manière à satisfaire les critères énoncés ci-dessus. Un premier groupe de produits a été formulé de manière à ce qu'ils présentent une tension de surface à l'équilibre similaire, afin de pouvoir négliger l'effet de la tension de surface sur certains points. D'autres produits à des tensions de surface à l'équilibre distinctes sont venus compléter l'ensemble. L'intégralité des produits modèles sont donc constitués de sirop de glucose, d'un tensioactif (nature et concentration variables) et d'eau.

2.2 Les bases foissonnantes

2.2.1 Composition et ingrédients

Le sirop de glucose

Deux références de sirop de glucose ont été utilisées dans le cadre de ce travail : du Glucomalt 360 ainsi que du Glucoplus 361, toutes deux produites par Syral (France). Nous les noterons respectivement sirop de glucose A et B. Ces sirops sont obtenus par hydrolyse acide de l'amidon. Ces deux sirops sont comparables en termes de pourcentage en matière sèche et viscosité. Les principales caractéristiques de ces deux sirops sont présentées dans le Tableau 2.1. Ils ont été incorporés aux produits modèles à une certaine concentration afin d'ajuster leur viscosité au niveau voulu (0,7 Pa.s). Ce niveau est assez élevé pour garantir une stabilité des mousses produites pendant leur caractérisation sans pour autant générer des phénomènes d'échauffements visqueux pendant l'opération de foisonnement que l'on peut observer pour des viscosités plus élevées. La composition du sirop de glucose a eu un effet important sur les propriétés d'interface des produits modèles. Ceci nous a d'une part obligé à ajuster la composition de certaines formules mais nous a permis d'autre part d'étudier l'effet de la composition du sirop de glucose sur les propriétés d'interface prises en compte dans le cadre de ce travail et sur les structures de mousse générées. Les résultats de cette étude sont décrits dans la partie Résultats.

Tableau 2.1 – Caractéristiques des sirops de glucose utilisés

Sirop	% DE	% MS	Dextrose sur MS (%)	Maltose sur MS (%)	Viscosité à 86% (p/p) (Pa.s)
A (Glucomalt 560)	43	79,8	1,4	50,7	0,7
B (Glucoplus 361)	60	80	29,7	34,7	0,7

L'eau de dilution

Nous avons utilisé de l'eau ultrapure (*Elix*[®] 3, Merck Millipore, Allemagne) dans l'ensemble des produits formulés.

Les tensioactifs et les conditions d'incorporation

Lors de l'étape de formulation nous avons étudié treize tensioactifs pour leur potentielle utilisation dans un produit modèle. Dans la catégorie des tensioactifs de faible poids moléculaire nous nous sommes intéressés aux suivants : le Sodium Dodecyl Sulphate (SDS), le cetyl phosphate de potassium (Amphisol K), un sucroester, quatre qualités de lécithines, une référence de saponine et un polysorbate. Parmi les tensioactifs macromoléculaires, nous avons considéré des protéines : un isolat de protéine sérique (Prolacta90), du caséinate de sodium (Caséinate de sodium Spray 25) et deux références d'isolat de protéine de pois (Nutralys F85F et S85F). Les tensioactifs polysaccharidiques n'ont pas été étudiés car ils peuvent modifier le comportement rhéologique de la phase continue.

Le **SDS** a été fourni par Sigma (USA) sous forme de poudre. Sa structure chimique est représentée Figure 2.1. De poids moléculaire plutôt faible (289 g.mol^{-1}), ce tensioactif anionique est le plus décrit dans la littérature scientifique en raison de son utilisation

très répandue dans des applications industrielles et commerciales (Fainerman *et coll.*, 2010). Obtenu par sulfonation du dodécanol la présence de ce dernier dans les solutions est inévitable, d'autant plus que le SDS s'hydrolyse naturellement au cours du temps entraînant la réapparition de dodécanol. Comme le dodécanol impacte fortement les propriétés tensioactives d'un milieu, nous avons pris le soin de caractériser et foisonner les milieux modèles comportant du SDS à J+1 après fabrication en les conservant à température ambiante, afin d'avoir des niveaux de dodécanol supposés répétables. Les milieux modèles contenant du SDS ont été fabriqués en solubilisant la poudre dans l'eau de dilution à froid sous agitation. Cette solution de SDS a été par la suite intégrée au sirop de glucose.

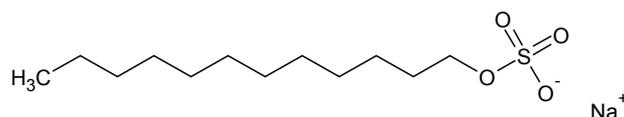


FIGURE 2.1 – Structure chimique du SDS

Le **cetyl phosphate de potassium** (cetyl phosphate, DSM, Pays-Bas) est un tensioactif commercial utilisé communément dans l'industrie cosmétique dans la formulation de crèmes. De taille ($M = 360 \text{ g.mol}^{-1}$) et de structure très similaire au SDS (Fig. 2.2) il présente des conditions de solubilisation légèrement différentes de ce dernier. Le produit doit être dispersé à chaud ($T^\circ = 60^\circ\text{C}$) et sous agitation dans l'eau avant d'être incorporé au sirop de glucose.

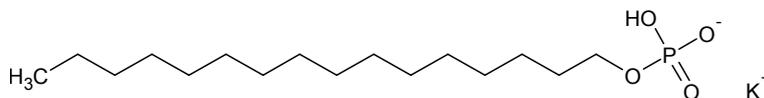


FIGURE 2.2 – Structure chimique du cetyl phosphate de potassium

Le **sucroester**, commercialisé par Stéarinerie Dubois (France) est un tensioactif non ionique et utilisé dans de nombreuses applications en agroalimentaire, notamment de foisonnement (Mezdour *et coll.*, 2007; Husband *et coll.*, 1998). Il est obtenu suite à l'estérification de saccharose par un mélange d'acide gras - acides stéarique (C18) et palmitique (C16) dans un rapport 70/30. Faiblement estérifié, il ne présente que 70% de monoesters et le HLB du mélange global est de 15. En raison de sa plus grande "tête polaire", constituée par le saccharose, son poids moléculaire moyen est environ deux fois plus grand que celui des deux tensioactifs précédents ($M \approx 600 \text{ g.mol}^{-1}$) (Fig. 2.3). Sa dispersion a été réalisée à 70°C dans l'eau de dilution, avant d'incorporer ce mélange au sirop de glucose.

Quatre qualités de **lécithines** ont été fournies par Lucas Meyer Cosmetics (France) : Emulmetik 300 IP, Emulmetik 930, Emulmetik 950 et Emulmetik 350 IP. Ces références se différencient principalement par leur teneur en phosphatidylcholine et en lyso-phosphatidylcholine (Figure 2.4). Les lécithines ont été dispersées à chaud ($40\text{-}60^\circ\text{C}$ selon la référence) dans le mélange glucose-eau.

La **saponine**, (Saponins OBG, fourni par LVMH Recherche, France) est conditionnée à 1% (p/p) dans un mélange équivolumique eau et butylen-glycol. Trois saponines ont été dosées dans cette matière première, fabriquée à partir des feuilles de la variété

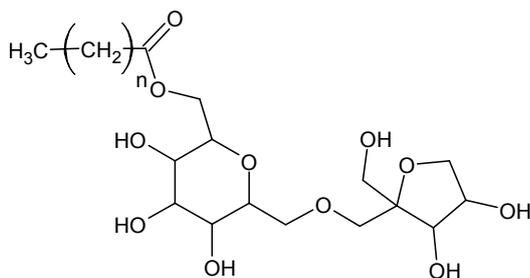


FIGURE 2.3 – Structure chimique du sucroester

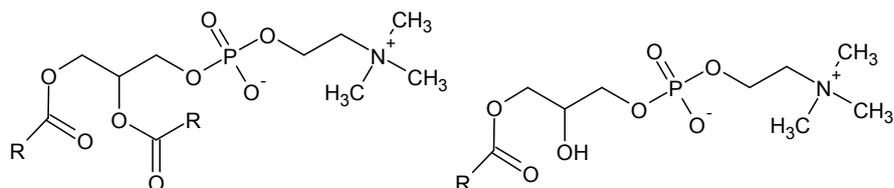


FIGURE 2.4 – Structure de la phosphatidylcholine (gauche) et de la lysophosphatidylcholine (droite)

Opilia celtidifolia :

3-O-[α -L-rhamnopyranosyl(1->3)- β -D-glucuronopyranosyl]28-O- β -D-glucopyranosyl-oleate

3-O-[α -L-rhamnopyranosyl(1->3)- β -D-glucopyranosyl(1->2)- β -D-glucuronopyranosyl]28-O- β -D- glucopyranosyloleate

3-O-[α -L-rhamnopyranosyl(1->3)- β -D-xylopyranosyl(1->2)- β -D-glucuronopyranosyl]28-O- β -D- glucopyranosyloleate

La structure générale de ces trois saponines est présentée Fig. 2.5. Le poids moléculaire moyen (en supposant que les trois saponines sont équireprésentées) est d'environ 1000 g.mol^{-1} . Très facile à incorporer dans les formules, la saponine a été directement intégrée au mélange glucose-eau.

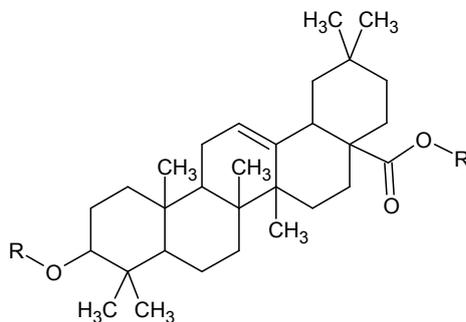


FIGURE 2.5 – Structure chimique de la saponine

Le **polysorbate** étudié dans le cadre de l'étape de formulation des produits modèles est le Tween 80, fourni par Roquette (France). Les polysorbates sont des ten-

sioactifs non ioniques, traditionnellement utilisés pour stabiliser des émulsions. Il présente la masse molaire la plus importante des tensioactifs de faible poids moléculaire ($M = 1310 \text{ g.mol}^{-1}$) en raison des longues chaînes aliphatiques qui le constituent (Figure 2.6). Il a été incorporé à froid dans le mélange glucose-eau.

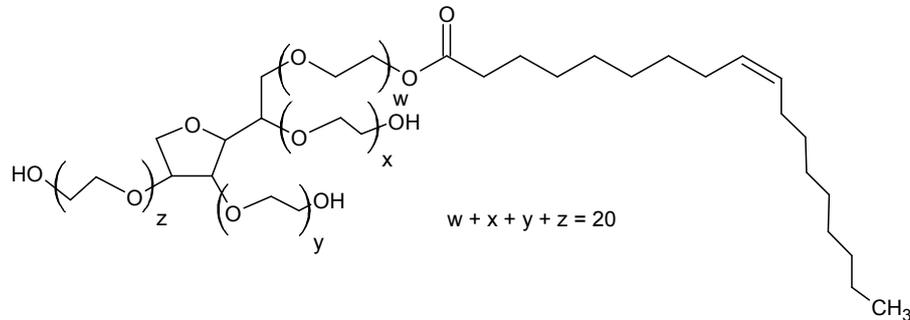


FIGURE 2.6 – Structure chimique du polysorbate 80

Les deux tensioactifs **protéiques** d'origine laitière - l'isolat de protéine sérique et le caséinate de sodium ont été fournis par Lactalis (France) et sont tous deux utilisés de manière fréquente dans les formulations agroalimentaires. L'isolat de protéine sérique contient 52,26% de β -lactoglobuline et 15,27% d' α -lactalbumine pour un total de 90% de matières azotées, ainsi que 2,6% de lactose et 2,24% de minéraux (données du fournisseur). Le caséinate de sodium a été préféré à son homologue calcique pour sa meilleure dispersabilité en solution aqueuse. Ces deux ingrédients protéiques ont des masses molaires beaucoup plus élevés (respectivement $25 - 30 \text{ kg.mol}^{-1}$ et 18 kg.mol^{-1}) que les tensioactifs mentionnés précédemment. Ils ont été dispersés à chaud ($T^\circ = 45^\circ \text{C}$) dans l'eau de dilution avant d'ajouter l'ensemble au sirop de glucose.

Il a été également envisagé de formuler des produits modèles contenant des **isolats de protéine de pois**. Deux qualités au sein de la gamme Nutralys (Roquette, France) ont été testées : Nutralys F85F et Nutralys S85F, qui se distinguent principalement par leur solubilité, la première étant considérée comme non soluble et la deuxième présentant une solubilité de 55-70% dans l'eau (données fournisseur). La teneur en protéine est de 85% en poids sur matière sèche pour les deux références.

Les tensioactifs à retenir pour la suite de ce travail et leur concentration ont été déterminés compte tenu du cahier des charges détaillé précédemment.

2.2.2 Préparation

Les produits modèles ont été fabriqués à deux échelles différentes : au laboratoire et à l'échelle pilote. Pour la formulation et la caractérisation des produits nous avons travaillé à échelle laboratoire, avec des quantités de produits variant de 100 à 500 g. Dans ce cas, nous avons utilisé du matériel de laboratoire classique : pesage des matières premières avec des balances de précision, chauffage des produits à l'aide de bains-marie et conservation des produits dans des flacons plastiques jetables.

Les produits destinés à être foisonnés sur la ligne pilote décrite au paragraphe 2.5 ont été fabriqués en quantité beaucoup plus importante, allant de 20 à 30 kg. La préparation

Tableau 2.2 – Poids moléculaires et CMC/CAC indicative dans l'eau des tensioactifs étudiés

Tensioactif	M ($g.mol^{-1}$)	CMC/CAC ($g.L^{-1}$)	Référence
SDS	289	2,312	Fainerman <i>et coll.</i> (2010)
Cetyl phosphate de pot.	360		∅
Sucroester	600	$1, 0.10^{-3} - 1, 0.10^{-1}$	Garofalakis <i>et coll.</i> (2000); Vlahov <i>et coll.</i> (1997)
Lécithine	785		∅
Saponine	1000	$1, 0.10^{-2} - 1$	Wojciechowski (2013) et Ribeiro <i>et coll.</i> (2013)
Tween 80	1310	$1, 3.10^{-2}$	Bezelgues <i>et coll.</i> (2008)
Caséinate de sod.	18.10^3	$5, 4.10^{-4}$	Wüstneck <i>et coll.</i> (2012)
β lactoglobuline	25.10^3	$1, 8.10^{-4}$	calculé d'après Gochev <i>et coll.</i> (2013)
Protéine de pois			∅

de telles quantités n'étant pas envisageable avec le matériel de laboratoire, nous avons utilisé une cuve de mélange thermostatée (IKA, PROCESS PILOT, 2000/4, Allemagne) pour intégrer les différents éléments des formules. Après fabrication, les produits ont été entreposés pendant une nuit à 10°C pour permettre la solvataion complète des tensioactifs.

2.3 Caractérisation des bases non foisonnées

2.3.1 Comportement rhéologique

Les produits modèles ont été formulés de manière à présenter un comportement rhéologique newtonien et une viscosité de $0,7 Pa.s$. Les propriétés rhéologiques des produits modèles ont été caractérisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Physica MCR 301, Anton Paar, Allemagne), en configuration cylindres coaxiaux, avec un entrefer de 1,134 mm et une hauteur de 40,016 mm. Le caractère newtonien des produits a été vérifié en réalisant des courbes d'écoulement sur une plage de cisaillement allant de 5 à $500 s^{-1}$, à $20^{\circ}C$. Le niveau de viscosité a été déterminé à partir de ces mêmes courbes d'écoulement, réalisées en double pour chaque produit.

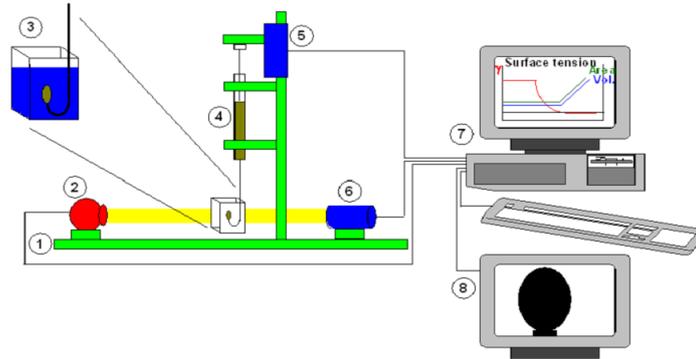


FIGURE 2.7 – Photo du MCR 301 utilisé pour les caractérisations rhéologiques

2.3.2 Propriétés d'interface

Présentation des appareils de mesure

Deux tensiomètres ont été utilisés pour caractériser les propriétés aux interfaces des produits étudiés. La plupart des caractérisations d'interface ont été réalisées sur un tensiomètre à goutte (Tracker, Teclis-IT Concept, France) en configuration bulle montante. Le schéma de l'appareil est présenté sur la Figure 2.8. Une bulle d'air est créée dans la solution aqueuse tensioactive par une seringue, dont le piston est contrôlé par un moteur. Le contrôle de la température est assuré par la thermorégulation de la cuve en verre qui contient la solution à caractériser. La bulle, maintenue au bout du capillaire de la seringue, est filmée par une caméra CDD. La tension interfaciale en chaque instant est déterminée grâce à l'analyse du profil de la bulle traité par ordinateur selon l'équation fondamentale de Laplace (Equation 1.7).



1 - Banc d'optique, 2 - Source lumineuse, 3 - Cellule de mesure thermostatée, 4 - Pousse-seringue, 5 - Moteur, 6 - Optique et caméra, 7 - Ordinateur, 8 - Ecran de contrôle

FIGURE 2.8 – Schéma du tensiomètre à goutte

Cet appareil permet également de caractériser l'élasticité d'interface. Le principe de mesure est explicité par Benjamins *et coll.* (1996). L'aire d'interface de la bulle maintenue au bout du capillaire est soumise à une déformation sinusoïdale ($\Delta A/A$). Dans les faits, les déformations sont appliquées au volume de la bulle par le moteur à travers le piston de la seringue. Pour de faibles amplitudes une variation sinusoïdale en volume se traduit par une variation sinusoïdale en surface d'amplitude proportionnelle. Cette méthode de mesure de la rhéologie interfaciale n'est applicable que pour une gamme de fréquences restreinte, typiquement comprises entre 0,1 et 1 Hz. Au-delà de cette limite supérieure, les contraintes hydrodynamiques inertielles et visqueuses de l'interface ne pourront plus être négligées et la forme de l'interface ne sera plus régie par l'équilibre entre les seules forces de gravité et de capillarité.

Les variations de tension de surface $\Delta\sigma$ engendrées par cette déformation permettent de déterminer le module viscoélastique E^* de l'interface :

$$E^* = \frac{\Delta\sigma}{\Delta A/A} = \frac{d\sigma}{d(\ln A)} \quad (2.1)$$

L'angle de phase ϕ entre les deux signaux (déformation dA/A et la tension de surface) caractérise le caractère élastique ou visqueux de l'interface. Dans le cas d'une interface parfaitement élastique les deux signaux sont en phase ($\phi=0^\circ$), tandis que pour une interface parfaitement fluide $\phi=90^\circ$. Les modules élastiques et visqueux (E' et E'') sont calculés de la manière suivante :

$$E' = |E| \cos\phi \quad (2.2)$$

$$E'' = |E| \sin\phi \quad (2.3)$$

En général les résultats obtenus aux temps courts ($t < 30$ s) ne sont pas représentatifs de l'état de structuration de l'interface. A ces échelles de temps, la variation de tension de surface est d'avantage due à l'adsorption des tensioactifs qu'à la variation d'aire de surface imposée.

Le deuxième tensiomètre utilisé dans cette étude est un tensiomètre à maximum de pression (Bubble Pressure, Krüss). Le principe de base de cet appareil est que la pression interne d'une bulle est maximale lorsque son diamètre est celui du capillaire auquel elle est accrochée. En mesurant la pression interne de la bulle, il est donc possible de connaître son rayon à un instant t , puis la tension de surface à cet instant, en s'appuyant sur la loi de Laplace (Equation 1.7 page 17). En générant des bulles à des vitesses plus ou moins grandes, on accède ainsi à des valeurs de tension de surface à différents instants. La figure ci-dessous (Figure 2.9) explicite le principe de fonctionnement de l'appareil. L'avantage de cet appareil par rapport au tensiomètre à goutte est

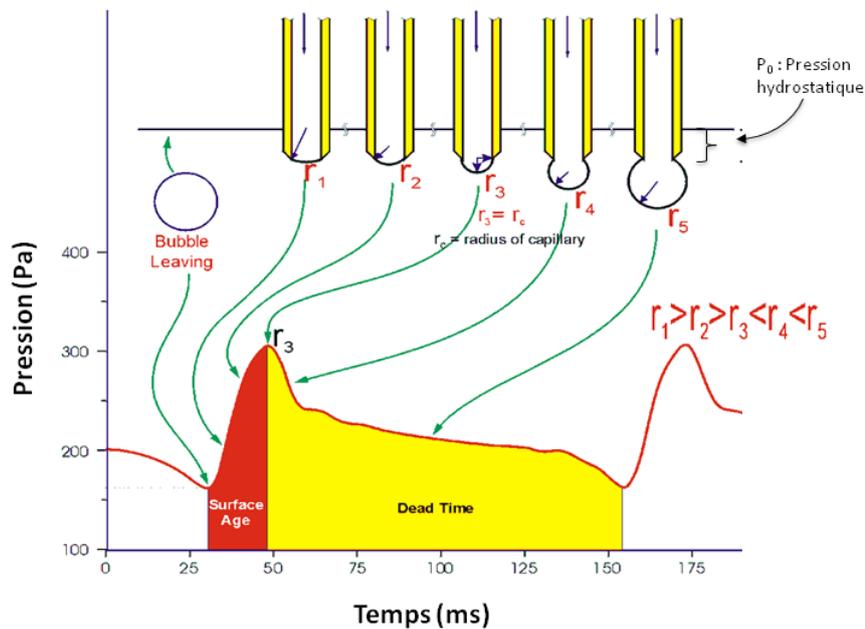


FIGURE 2.9 – Principe de fonctionnement du tensiomètre à maximum de pression

qu'il permet d'accéder à des valeurs de tension de surface à des temps très courts, de l'ordre de 10 ms . Cependant il est important de préciser que la viscosité du produit caractérisé peut provoquer un biais dans la mesure. Au-delà de $0,1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ les limites de détection de l'appareil sont atteintes et les données ne sont plus exploitables. Cet appareil a surtout été utilisé pour caractériser dans l'eau les cinétiques de tension de surface des tensioactifs étudiés et estimer l'effet de l'ajout du glucose sur les cinétiques de chacun des tensioactifs.

Ces deux dispositifs de caractérisation de propriétés d'interface - tensiomètre à goutte et tensiomètre à maximum de pression - requièrent la connaissance de la masse volumique des produits étudiés. Quelques produits ont ainsi été caractérisés avec un pycnomètre en verre. Ce matériel de laboratoire permet de déterminer avec précision la masse volumique de liquides. Les produits visqueux sont cependant assez difficiles à manipuler avec ce genre de verrerie. Pour des raisons pratiques nous avons donc déterminé la masse volumique de la plupart des produits par pesée de 10 mL mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée.

Conditions de mesure

L'ensemble des caractérisations d'interface ont été réalisées à 20°C. Les mesures de tension de surface sur le tensiomètre à goutte ont été effectuées à volume de bulle constant (7 μL) pendant une heure, avec trois répétitions pour chaque produit modèle. Nous avons pris soin de vérifier que les bulles adoptaient une forme laplacienne, c'est à dire que les forces gravimétriques étaient négligeables par rapport aux forces d'interface. Le rapport entre ces deux forces est le nombre de Bond, pour lequel nous n'avons pas accepté de valeurs supérieures à 0,3. Les données de tension de surface obtenues ont été utilisées pour déterminer une valeur à l'équilibre par le calcul ainsi qu'un coefficient de diffusion apparent grâce aux équations de diffusion de Ward et Tordai (équation 1.25). Pour certains produits modèles nous avons également déterminé la CMC ou CAC, celle-ci pouvant être impactée par la présence de glucose dans le milieu. Nous avons déterminé ainsi la tension de surface à l'équilibre sur une gamme de concentration en tensioactif, en maintenant la teneur en sirop de glucose constante. Dans les faits nous avons dilué les produits non pas avec de l'eau, mais avec un mélange sirop de glucose-eau à 0,7 Pa.s.

Les modules rhéologiques d'interface ont été déterminés en imposant des variations sinusoïdales d'aire d'interface d'amplitude de 10% et à une fréquence de 0,02 Hz sur le tensiomètre à goutte. Nous avons vérifié que ces conditions se situaient dans le domaine linéaire. Les résultats de viscoélasticité ont été enregistrés sur les quinze premières minutes.

Les cinétiques de tension de surface des tensioactifs ont été également suivies sur le tensiomètre à maximum de pression pendant 5 s.

Sélection de descripteurs pertinents

La caractérisation des cinétiques de tension de surface ainsi que de l'évolution des modèles viscoélastiques d'interface a permis d'obtenir un très grand nombre de données. Il n'était pas envisageable de considérer l'ensemble des valeurs obtenues, que ce soit pour les cinétiques ou les modules viscoélastiques. Nous avons donc entrepris de définir des descripteurs pertinents de ces propriétés. Pour les cinétiques de tension de surface nous avons envisagé les suivants :

- Valeur de tension de surface à des instants donnés.
La valeur à 5 secondes a été retenue pour la suite, cette valeur étant la plus discriminante pour les produits modèles.
- Paramètre d'un modèle d'adsorption.
Différents modèles cinétiques ont été ajustés à nos données. Nous avons retenu comme paramètres le temps de réorganisation (t_r) défini par Serrien *et coll.* (1992) (Equation 1.26 page 40), ainsi que le coefficient de diffusion apparent (k_{diff}) calculé en s'appuyant sur la loi de diffusion de Ward et Tordai (Equation 2.4, reformulée d'après l'équation 1.25). Le coefficient de diffusion apparent correspond ainsi au coefficient directeur de la courbe $\sigma_t = f(t^{1/2})$ aux temps courts. Le tensiomètre à goutte avec lequel nous avons caractérisé les propriétés d'interface des produits modèles ne permet pas d'accéder avec précision aux valeurs de tension de surface aux temps inférieurs à 4s dans nos conditions d'utilisation. Nous avons donc déterminé la valeur de σ_0 en caractérisant les produits sans tensioactifs puis

calculé le coefficient directeur entre cette valeur et la valeur de σ à $t = 4s$. La Figure 2.10 illustre la détermination de ces deux paramètres cinétiques de tension de surface.

$$\sigma_t = \sigma_0 - k_{diff} * t^{1/2} \quad (2.4)$$

Les modules viscoélastiques ont été considérés à des temps particuliers. Le(s) temps

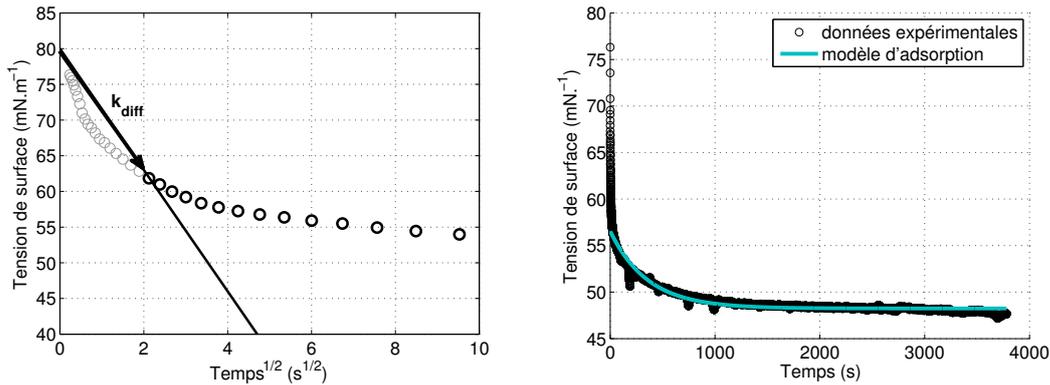


FIGURE 2.10 – Détermination du coefficient de diffusion apparent k_{diff} et du temps de réorganisation t_r

caractéristique(s) à prendre en compte pour ces propriétés rhéologiques pour la modélisation a été déterminé en comparant l'efficacité prédictives des modèles selon le temps de mesure considéré.

2.3.3 Morphologie des bulles sous cisaillement

Certains des produits modèles ont été étudiés à l'aide d'un dispositif d'observation de bulle sous cisaillement. Ce dispositif a été mis au point à l'Institut Pascal à Aubière (63) et est schématisé Figure 2.11. Ce dispositif consiste en un rhéomètre pour lequel une géométrie couette transparente a été développée. Un système d'injection par capillaire permet de générer des bulles de taille contrôlée dans le produit à caractériser. Grâce à une caméra ultra-rapide, les bulles peuvent être imagées au cours du cisaillement. De plus amples détails sur la méthode sont présentés par Souidi *et coll.* (2012). Les caractérisations des produits ont été effectuées à l'Institut Pascal, axe GePEB, Clermont-Ferrand.

2.3.4 Autres propriétés physico-chimiques

Capacité foisonnante "laboratoire"

Les formules des produits modèles ont été validées en vérifiant leur capacité foisonnante. La notion de capacité foisonnante diffère souvent selon les études sur le foisonnement. Dans le cadre de cette thèse nous avons défini la capacité foisonnante d'un produit comme étant la fraction volumique de gaz Φ dans une mousse obtenue après 1min 15s de foisonnement dans un robot ménager de type KitchenAid. Pour mesurer cette fraction volumique, nous avons comparé le poids d'un volume de produit non

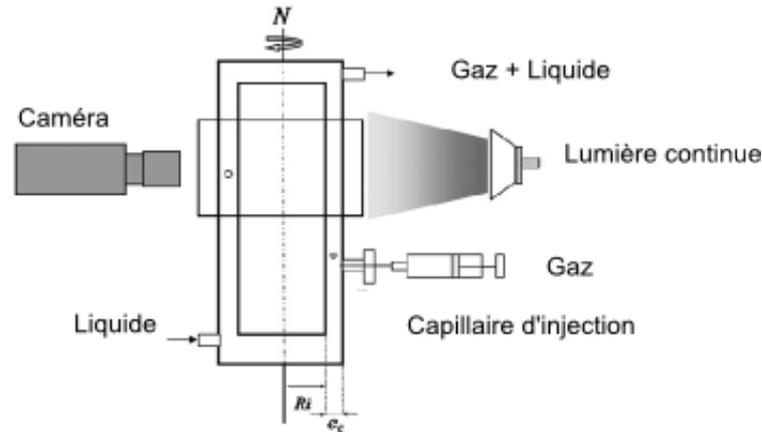


FIGURE 2.11 – Schéma du dispositif d'observation de bulle sous cisaillement, tiré de Souidi *et coll.* (2012)

foisonné (m_{pnf}) au poids du même volume du produit foisonné (m_{mousse}), v étant le volume considéré.

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{m_{pnf} - m_{mousse}}{m_{pnf}} = \frac{v \rho_{pnf} - v \rho_{mousse}}{v \rho_{pnf}} & (2.5) \\ &= \frac{\frac{m_{pnf}}{V_{pnf}} - \frac{m_{pnf}}{V_{pnf} + V_{gaz}}}{\frac{m_{pnf}}{V_{pnf}}} = \frac{V_{gaz}}{V_{mousse}} \end{aligned}$$

pH

Le pH des produits modèles a été mesuré grâce à un pHmètre (pHenomenal, VWR, USA). Les mesures ont été effectuées en double sur des batchs de produits modèles différents.

Activité de l'eau

L'activité de l'eau (a_w) des produits modèles sélectionnés a été déterminée à 20°C à l'aide d'un Thermoconstanter TH2 (Novasina, Suisse). Cet appareil mesure l'humidité relative (%HR) du produit caractérisé. La relation 2.6 permet d'obtenir la valeur d'activité de l'eau à partir de ces données. L'équilibre de mesure pouvant être long à atteindre, nous avons pris soin de vérifier la stabilité de la mesure pendant 2h.

$$a_w = \frac{\%HR}{100} \quad (2.6)$$

Microscopie

Certains des produits modèles ont été observés en microscopie optique afin de mettre en évidence d'éventuelles structures cristallines. Les observations ont été réalisées en lumière polarisée avec un microscope optique aux objectifs x10 et x20 (BX51, Olympus, Allemagne).

2.4 Formules des produits modèles sélectionnés

L'étape de formulation a permis d'aboutir à 11 produits modèles différents. Parmi tous les tensioactifs testés lors de cette étape, six entrent dans la composition des produits modèles retenus : les deux protéines laitières, la saponine, le sucroester, le cetyl phosphate de potassium ainsi que le SDS. Les lécithines, les protéines de pois et le polysorbate ont été écartés de la liste des tensioactifs utilisables pour la suite de ce travail en raison de leur mauvaise dispersabilité, leur mauvaise capacité foisonnante en présence de sirop de glucose ou encore l'impossibilité de caractériser leurs propriétés d'interface, quelle que soit leur concentration. Les formules des produits modèles retenus sont présentées dans le Tableau 2.3. Les produits modèles 2, 4, 6 et 10 étaient censés être des répétitions respectivement des produits modèles 1, 3, 5 et 9 mais l'effet non négligeable de la composition différente du sirop de glucose (lot A et lot B) sur leur propriétés d'interface nous a obligés à les considérer comme des produits modèles différents.

Tableau 2.3 – Formules des produits modèles sélectionnés (viscosité de 0,7 Pa.s)

Produit modèle	Sirop de glucose		Tensioactif	
	Lot	Conc. (%p/p)	Nature	Conc. (%p/p)
● 1	A	84	Prot. sérique	1
● 2	B	84	Prot. sérique	1
● 3	A	84	Caséinate de s.	1
● 4	B	84	Caséinate de s.	1
● 5	A	80,5	Saponine	0,13
● 6	B	78,5	Saponine	0,17
● 7	B	85,2	Sucroester	0,1
● 8	B	85,35	Cetyl Phosphate de P.	0,3
● 9	A	85,7	SDS	0,1
● 10	B	85,7	SDS	0,18
● 11	B	85,4	SDS	0,35

On remarquera également la variation de la teneur en sirop de glucose selon la formule. Certains tensioactifs fluidifient ou épaississent au contraire la phase continue et ont ainsi un impact significatif sur la viscosité du produit. Cela nous a amené à ajuster la quantité de sirop à incorporer dans les formules pour que les produits présentent tous une viscosité newtonienne de 0,7 Pa.s. Les concentrations en tensioactif ont été ajustées de manière à obtenir les tensions de surface à l'équilibre désirées. Afin de faciliter la lecture des graphiques dans la suite du manuscrit, nous désignerons les produits modèles par leur numéro et garderons le même code couleur que celui utilisé dans le Tableau 2.3.

L'ensemble des propriétés d'interface caractérisées, ainsi que quelques caractéristiques complémentaires sont présentées dans le chapitre dédié aux Résultats. Afin de comparer quantitativement les produits modèles, nous avons déterminé pour chacun d'eux les descripteurs correspondant à chacune des propriétés d'interface considérées. Une Analyse en Composantes Principales (ACP) réalisée sur ces descripteurs nous a permis de vérifier le découplage entre les propriétés de tension de surface et les propriétés rhéologiques d'interface sur l'ensemble des produits modèles et de valider la diversité de ces derniers sur ces deux axes de propriétés.

2.5 La ligne pilote

La ligne pilote instrumentée utilisée pour les essais de foisonnement par battage en continu (Fig. 2.12) est composée d'une trémie de 12,5 L, d'une pompe, et d'un foisonneur de type rotor-stator (Mondomix, Haas, Pays-Bas). L'arrivée de gaz est placée en amont de la tête de foisonnement, avec une valve de contre-pression placée en aval. Le volume de la tête de foisonnement est de 0,3 L, cette dernière comportant une double enveloppe reliée à un ultracryostat (SL- FP51, Julabo, Germany) permettant un contrôle de la température au sein de la tête de foisonnement. La température de la trémie et des tuyaux d'alimentation en base foisonnante est également réglée via un second cryostat (1166D, VWR, USA). Différents capteurs et appareils de mesure sont placés le long de la ligne de foisonnement afin de contrôler et enregistrer les variables opératoires suivantes : le débit produit ($7,5 \text{ kg.h}^{-1}$), le débit d'azote ($5 - 200 \text{ mL.min}^{-1}$), la vitesse du rotor ($500 - 1200 \text{ rpm}$), la contrepression ($0 - 4 \text{ bar relatif}$) et la température (20°C) à différents points. Le produit est conduit grâce à la pompe volumétrique de la trémie jusqu'à la tête de foisonnement.

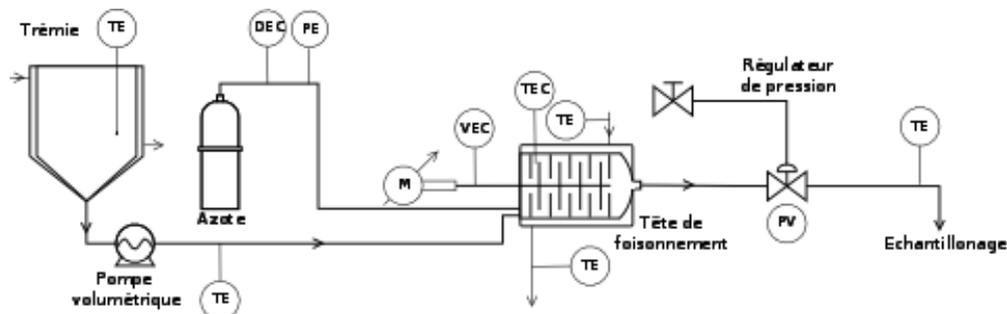


FIGURE 2.12 – Schéma de la ligne pilote utilisée

La tête de foisonnement est constituée d'un rotor et d'un stator, munis respectivement de 7 et 8 séries de 10 dents, chaque série étant disposée de manière circulaire autour de l'axe central. Les dents font 2 cm de hauteur, et 0,5 cm de chaque côté. Les entrefers (dent-dent ; dent-stator ; dent-rotor) mesurent tous 0,25 cm. L'ensemble des dimensions de la tête est présenté sur le schéma Figure 2.13.

Deux variables opératoires ont été étudiées dans le cadre de ces travaux : la vitesse de cisaillement et la pression de fonctionnement, que l'on a fait varier respectivement de 500 à 1200 rpm et de 1 à 5 bar. Pour l'ensemble des essais nous avons imposé un débit de produit de $7,5 \text{ kg.h}^{-1}$. Le débit de gaz a été ajusté de manière à avoir des fractions volumiques de gaz de 20% dans les mousses revenues à pression atmosphérique. Cette valeur de 20% correspond à la fraction volumique maximale atteignable pour tous les produits modèles considérés dans le cadre de cette étude.

L'atteinte du régime permanent a été vérifiée par mesure de la fraction volumique de gaz, qui doit être constante et avoir la valeur cible attendue. La fraction volumique est mesurée en comparant le poids d'un pot rempli de mousse (m_{pnf}) avec celui du même pot contenant le produit non foisonné (m_{mousse}) selon la formule suivante :

$$\Phi = \frac{m_{pnf} - m_{mousse}}{m_{pnf}} \quad (2.7)$$

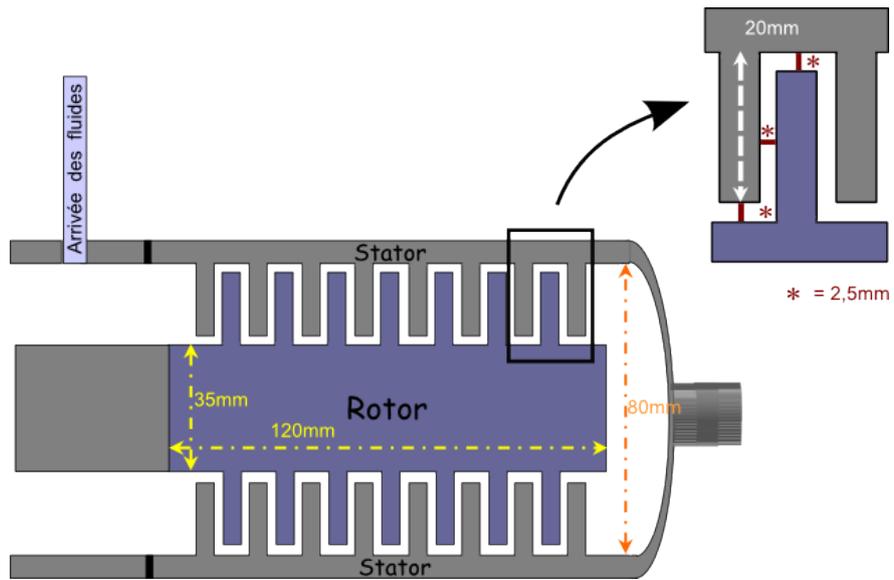


FIGURE 2.13 – Schéma de la tête du foisonneur Mondomix en coupe longitudinale

Une fois le régime permanent atteint, la mousse a été échantillonnée sous deux conditionnements : des petites boîtes de pétri (Falcon, Becton Dickinson Labware, Etats-Unis, 9*50mm) pour la mesure de la taille de bulle et un tube en verre pour le suivi de la stabilité de la mousse au cours du temps.

2.6 Caractérisation des mousses

Mesure de la taille de bulle

Les boîtes de pétri contenant les échantillons de mousse sont analysées par microscopie (microscope optique, BX51, Olympus, Allemagne). Une dizaine de photos sont prises à différents endroits de la boîte grâce à une caméra (modèle A102fc, Basler, Allemagne) pour visualiser un minimum de 500 bulles et garantir la représentativité des images par rapport à l'échantillon. Ces images sont analysées par la suite sous ImageJ (version 1.42q, National Institutes of Health, Etats-Unis) et Matlab (version 7.9.0.529, MathWorks, Etats-Unis) grâce des procédures automatisées développées au sein de l'équipe (Mary, 2011) permettant d'obtenir les distributions en taille de bulle puis le diamètre de Sauter (Equation 1.4 page 14) de l'échantillon étudié. Afin de pouvoir comparer des mousses obtenues à des pressions de fonctionnement différentes, les tailles de bulle sont recalculées systématiquement à pression de fonctionnement en utilisant l'Equation 1.17. A chaque fois que nous parlerons de diamètre moyen dans la suite de ce travail, il s'agira du diamètre de Sauter, sauf contre-indication. Afin de quantifier l'étendue de la distribution en taille de bulle, nous avons considéré l'écart-type entre les tailles de bulle au sein d'un même échantillon. Cet écart-type sera noté *ET*.

Validation de la stabilité des mousses

Les suivis de stabilité ont été effectués avec un Turbiscan (Turbiscan Classic MA2000, Formulation SA, France). Cet appareil repose sur la diffusion multiple de la lumière. Le pourcentage de rétrodiffusion (%*RD*) est proportionnel à la fraction volumique d'éléments dispersés (Φ) et inversement proportionnel à leur taille (d). Un rayon laser balaye le tube sur toute sa hauteur : le pourcentage de rétrodiffusion et de transmission de ce rayon est déterminé à différentes hauteurs de tube. Pour les mousses, plus les bulles sont petites, plus le %*RD* est grand. A l'inverse, plus la fraction volumique est grande localement, plus le %*RD* est élevé. On peut ainsi suivre la migration du front de mousse vers le haut du tube (drainage) ou le mûrissement d'Ostwald en comparant les profils de rétrodiffusion au cours du temps (Figure 2.14 page 64). L'objectif de ces suivis de stabilité n'était pas de relier la stabilité ou le type de vieillissement (drainage, crémage, mûrissement) à une formulation, un procédé ou des propriétés d'interface. Ces mesures ont été effectuées pour valider la stabilité des mousses relativement aux temps de caractérisation et garantir que les images prises au microscope étaient bien représentatives de la mousse en sortie de ligne.

$$\%RD \sim \frac{\phi}{d} \quad (2.8)$$

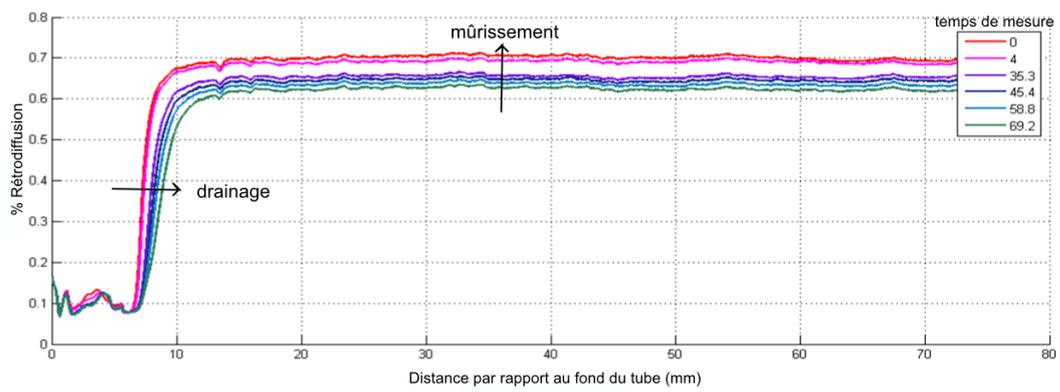


FIGURE 2.14 – Profil d'évolution typique d'une mousse au cours du temps (min)

2.7 Répétabilité de l'opération de foisonnement

2.7.1 Répétabilité du procédé et de la caractérisation

Afin de vérifier la répétabilité du procédé de foisonnement et de la caractérisation des échantillons nous avons doublé certains points de fonctionnement pour quelques produits. Dans les faits nous avons imposé les mêmes variables opératoires en début et en fin de batch pour les produits sélectionnés. Nous avons prélevé un échantillon de mousse à chaque fois - échantillons que nous avons analysés par la suite. Nous avons comparé à la fois le diamètre moyen des bulles sous pression de fonctionnement $d_{32}^{(p)}$ et la distribution en taille de bulle sur ces deux échantillons. Les distributions en taille obtenues pour le produit contenant 0,35% de SDS sont représentées à titre d'exemple sur la figure suivante (Figure 2.15).

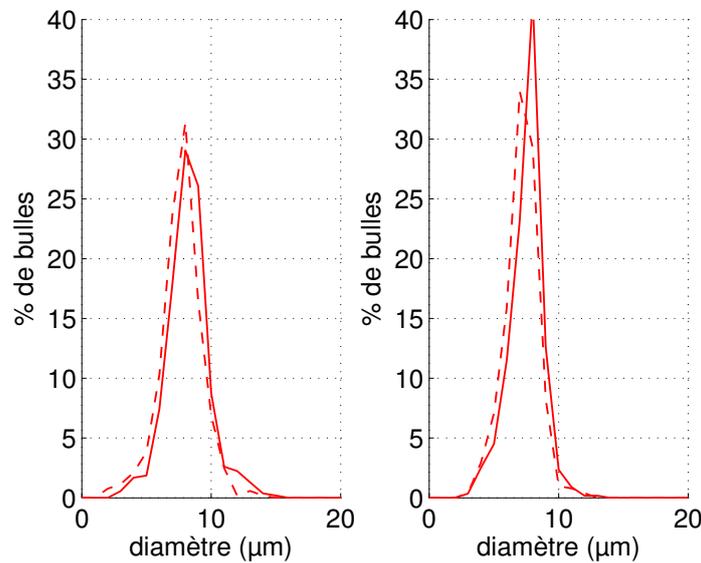


FIGURE 2.15 – Répétabilité pour le SDS à 0,35% - essais à 3 bar, 900 (gauche) et 1200 rpm (droite)

Des similarités du même ordre ont été observées pour les autres produits doublés. Les écarts de mesure du $d_{32}^{(p)}$ obtenus pour l'ensemble des produits considérés sont regroupés dans le Tableau 2.4. Les répétitions sont formalisées sous R1 et R2. Ces résultats mettent en évidence une répétabilité de l'ensemble foisonnement et caractérisation des échantillons : les histogrammes de distribution sont assez bien superposés et les écarts de mesure du $d_{32}^{(p)}$ sont de l'ordre de 7 %. Ceci nous permet d'affirmer que le procédé de foisonnement est répétable, ainsi que la caractérisation des échantillons.

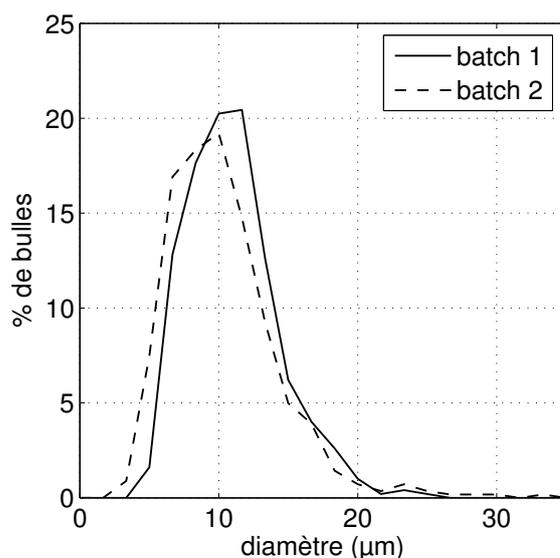
2.7.2 Répétabilité de la fabrication des produits

Des essais de répétabilité ont été également effectués sur deux batches différents pour un produit modèle afin de vérifier la répétabilité de l'étape de fabrication du produit. Les produits fabriqués en double contenaient des protéines sériques à 0,5% et étaient enrichis en sirop de glucose de manière à présenter une viscosité de 0,7 Pa.s. Les deux batches de ces produits ont été fabriqués à partir d'ingrédients issus des mêmes

Tableau 2.4 – Données de répétabilité du $d_{32}^{(p)}$ pour certains produits foisonnés

Produit modèle	Pression (bar)	Vitesse (rpm)	$d_{32}^{(p)}$ R1	$d_{32}^{(p)}$ R2	Ecart de mesure (μm et %)	
● 3	3	1200	10	9,5	0,5	5%
● 6	1	900	48,8	50,8	2	4%
● 6	3	1200	51,3	47	4,3	8%
● 7	3	1200	10,3	9,5	0,8	8%
● 11	3	900	8,9	8,3	0,6	7%
● 11	3	1200	8	7,6	0,4	5%

lots, que ce soit pour les protéines sériques ou le sirop de glucose. Les tailles de bulle obtenues pour les deux essais de foisonnement ($N = 800 \text{ rpm}$) sont représentées sur la Figure 2.7.2. Nous pouvons constater que la répétabilité de structure entre les mousses obtenues à partir des deux batches est assez bonne, avec des écarts de mesure de l'ordre de $0,8 \mu m$ pour le $d_{32}^{(p)}$, soit un peu moins de 5 %, ce qui montre la répétabilité de la fabrication des produits. Dans la suite de ce travail, nous avons considéré qu'au-delà



de 10% de différence en taille de bulle entre deux essais, l'effet de la/les variable(s) impliquée(s) était significatif.

2.8 Modélisation de l'opération de foisonnement

Pour construire les modèles de prédiction de taille de bulle nous avons utilisé la méthode d'adimensionnalisation, en nous basant sur une forme monomiale pour la relation de procédé (Equation 1.21, page 31). Les différents modèles développés nous ont permis de tester la représentativité des différentes variables dimensionnelles et ainsi mettre en évidence leur impact. Nous n'avons pas cherché à faire apparaître des nombres adimensionnels connus pour expliquer les mécanismes mis en jeu car nous n'avons pas pu faire varier expérimentalement toutes les variables nécessaires à cette deuxième étape.

Dans un premier temps nous avons donc listé les variables pouvant expliquer les différences en taille de bulle mesurées. Les variables prises en compte ont été les variables opératoires (vitesse et pression de foisonnement) ainsi que variables produits, via les descripteurs des propriétés détaillés précédemment, en validant l'indépendance entre ces différentes variables. Ces facteurs, regroupés en des nombres adimensionnels, ont été les éléments constitutifs du monôme descriptif de l'opération. Les coefficients b_i ont été déterminés par régression linéaire multiple sur Matlab (version 7.9.0.529, MathWorks, Etats-Unis) à partir des données expérimentales obtenues au cours des essais de foisonnement sur la ligne pilote. Des p-values ont été calculées pour les coefficients individuels ainsi que pour le modèle global. Lorsqu'une p-value est inférieure à 0,05, cela signifie que le paramètre correspondant a un effet statistique ou, dans le cas d'une p-value d'un modèle, que ce dernier est statistiquement valide.

Chapitre 3

Caractérisation des produits modèles

Afin de quantifier l'effet des propriétés d'interface sur la structuration de mousses élaborées par battage en continu, nous avons formulé des produits modèles se répartissant dans un espace propriété défini. Ces produits modèles ont été foisonnés en continu sur un équipement de type rotor-stator. Les tailles de bulle des mousses obtenues ont été rapprochées des propriétés d'interface des produits modèles.

Les produits modèles formulés pour les besoins de l'étude sont constitués de trois éléments : un tensioactif, du sirop de glucose, et de l'eau. Les tensioactifs, grâce à leur diffusion aux interfaces et la structuration de cette dernière sont a priori l'ingrédient qui participe le plus à l'acquisition des propriétés d'interface. On pourrait donc se contenter de caractériser les propriétés d'interface des tensioactifs à des concentrations proches de celles contenues dans les produits modèles. Les études réalisées sur les tensioactifs et les propriétés d'interface mettent cependant en évidence l'importance du solvant et de la présence d'autres molécules, comme les polysaccharides par exemple sur les caractéristiques des interfaces (Rodríguez Niño *et coll.*, 1997; McClements, 2002; Guzey *et coll.*, 2003; Ganzevles *et coll.*, 2006a,b). Toute molécule additionnelle dans le milieu peut en effet avoir un effet non négligeable sur des propriétés telles que le pH, la force ionique, ou encore l'activité de l'eau. Ces dernières peuvent à la fois impacter l'état de dispersion et d'organisation du tensioactif ainsi que ses éventuelles interactions avec d'autres éléments dans la formule. Or le comportement des tensioactifs à l'interface est directement lié à leur structure (Kinsella, 1980; Salager et Choplin, 2008). Afin de mieux comprendre l'origine des propriétés d'interface des produits modèles nous avons dans un premier temps étudié la contribution des différents ingrédients à ces propriétés d'interface avant de comparer ces dernières entre les produits modèles.

3.1 Contribution des différents ingrédients aux propriétés d'interface des produits modèles

3.1.1 Propriétés d'interface de l'eau et du sirop de glucose

L'eau utilisée dans la formulation des produits modèles présente une tension de surface de $72,1 \text{ mN.m}^{-1}$ constante au cours du temps. La caractérisation des propriétés rhéologiques d'interface de l'eau a montré une absence totale de rigidité de l'interface ($E^* \approx 0$). Les propriétés d'interface du sirop de glucose ont été caractérisées en l'ab-

sence de tensioactif à 80% (p/p) dans l'eau. La caractérisation de la tension de surface du sirop de glucose a mis en évidence des valeurs plus élevées que pour l'eau (Figure 3.1). Ce phénomène, peu décrit dans la littérature, a été évoqué par Docoslis *et coll.* (2000), Adhikari *et coll.* (2007) ainsi qu' Aroulmoji *et coll.* (2004) : les solutions à forte concentration en sucres auraient des niveaux de tension de surface plus importants que l'eau. Une solution de saccharose à 55% (p/p) présente ainsi une tension de surface plus élevée de 3 à 4 $mN.m^{-1}$ par rapport à l'eau (Docoslis *et coll.*, 2000; Aroulmoji *et coll.*, 2004). Des écarts équivalents ont été mis en évidence pour des solutions de fructose (Adhikari *et coll.*, 2007). La tension de surface plus élevée pour des solutions riches en sucres serait due à des interactions plus fortes entre les molécules de sucre qu'entre les molécules d'eau. Afin de valider cela nous avons réalisé des mesures de tension de surface à différentes concentrations en sirop de glucose (Glucomalt560). La Figure 3.2 compare les valeurs obtenues à celles trouvées dans la littérature pour une solution de saccharose. Les concentrations en glucose de nos produits ont été calculés en prenant en compte le pourcentage en matière sèche du sirop.

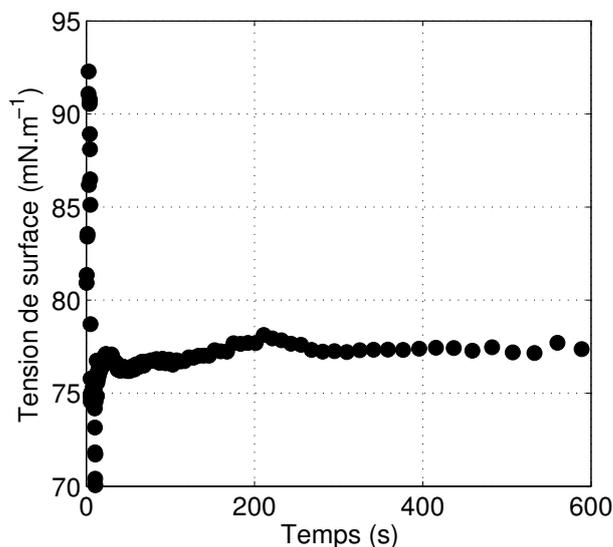


FIGURE 3.1 – Évolution de la tension de surface au cours du temps du sirop de glucose à 80% dans l'eau, méthode de la bulle montante, $T=20^{\circ}C$. Les variations importantes de tension de surface en début de cinétique sont dues à la mise en place de la bulle.

Nous pouvons observer que plus la concentration en glucose ou saccharose est importante, plus la tension de surface est importante. Le niveau d'augmentation constaté avec notre produit est comparable à ceux décrits dans la littérature, avec des différences entre 3,5 et 4,5 $mN.m^{-1}$ avec la tension de surface de l'eau aux concentrations proches de 55% (p/p). L'hypothèse d'un biais sur la mesure par la viscosité du produit a été écartée en comparant la mesure de tension de surface d'un liquide référencé, en l'occurrence du glycérol pur à celle indiquée dans la littérature (61,2 $mN.m^{-1}$).

La tension de surface à $t=0$ d'un milieu contenant un tensioactif est traditionnellement assimilée à celle de l'eau (72,1 $mN.m^{-1}$), considérée comme celle de l'interface avant l'adsorption des tensioactifs. Les résultats précédents montrent en revanche qu'en l'absence de tensioactifs la tension de surface à $t=0$ des produits modèles est sensiblement différente de celle de l'eau pure en raison de la présence de sucres dans le milieu.

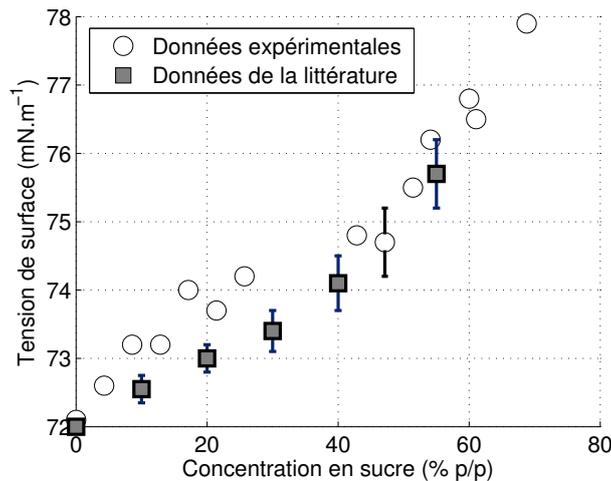


FIGURE 3.2 – Effet de la concentration en sucre (glucose ou saccharose) sur la tension de surface en l'absence de tensioactif; données de la littérature issues de Aroulmoji *et coll.* (2004), déterminées par la méthode Wilhelmy; méthode de la bulle montante pour les données expérimentales

Par la suite nous considérerons la tension de surface du sirop de glucose à la même concentration que dans le milieu modèle comme valeur avant adsorption des tensioactifs - c'est-à-dire à $t=0$.

Le comportement viscoélastique de l'interface a également été caractérisé en l'absence de tensioactif, pour une concentration en sirop de glucose de 87% (p/p) - équivalent à une concentration en sucre de 70% (p/p) qui permet d'obtenir une viscosité de $0,7 Pa.s$, comparable à celle des produits modèles. Les courbes rouges ci-dessous (Figure 3.3) représentent les variations en tension de surface (graphique du haut) engendrées par les variations d'aire de l'interface (graphique du bas) pour le sirop de glucose. A titre comparatif les variations de tension de surface pour le produit modèle 3 (contenant du caséinate de sodium à 1% en tant que tensioactif) ont été ajoutées sur le même graphique (courbes bleues).

Plus l'amplitude de variation en tension de surface est importante pour une variation d'aire donnée, plus l'interface est considérée comme rigide. Le caractère élastique ou visqueux de l'interface est déterminé selon le déphasage entre les deux signaux (variation en tension de surface et en aire). Comparativement au produit modèle 3 la contribution du sirop de glucose à la rigidité de l'interface est faible. Le tensioactif présent dans le produit modèle 3, en l'occurrence du caséinate de sodium, est prédominant dans l'acquisition des propriétés rhéologiques d'interface. Les modules d'interface de ces deux produits traduisent cette observation : le sirop de glucose présente des valeurs pour E^* de l'ordre de $3,6 mN.m^{-1}$, et de $1,7$ et $3,3 mN.m^{-1}$ pour les modules élastiques et visqueux, tandis que pour le produit modèle 3 ces modules valent respectivement 26 , 23 et $13 mN.m^{-1}$.

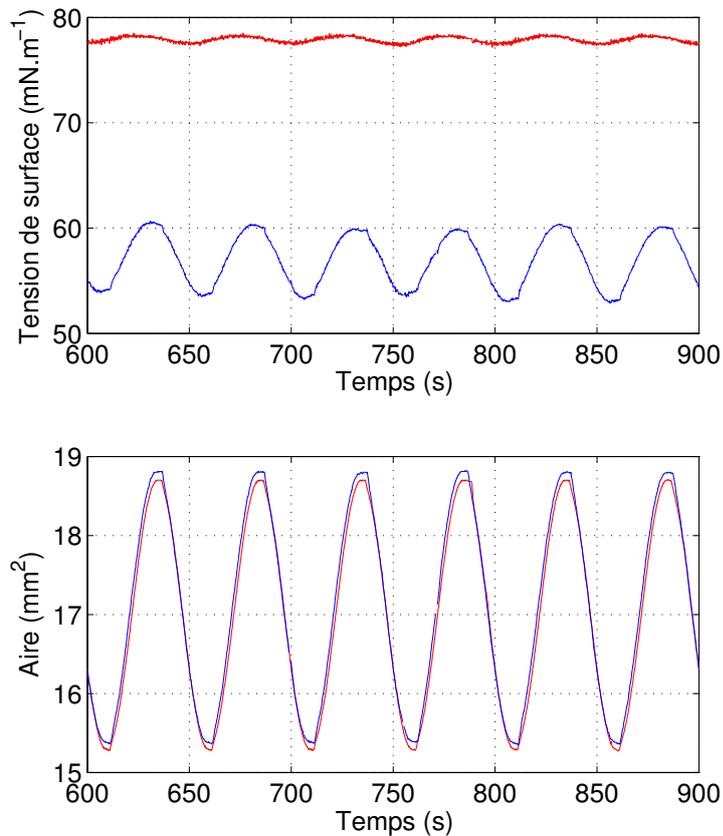


FIGURE 3.3 – Données de tension de surface pour des mesures en oscillations : comparaison du sirop de glucose (—) et du produit modèle 3 (—)

3.1.2 Contribution des tensioactifs aux cinétiques de tension de surface et interaction avec le sirop de glucose

La Figure 3.4 représente les cinétiques de tension de surface obtenues pour des solutions contenant les tensioactifs aux mêmes concentrations que dans les produits modèles, en l'absence de sirop de glucose. Nous pouvons constater que l'ensemble des tensioactifs modifie fortement la tension de surface, et de manière progressive, ce qui traduit leur adsorption à l'interface au cours du temps. Au bout de 10 s, une diminution d'au moins $15 mN \cdot m^{-1}$ est observée quel que soit le tensioactif en présence. La diminution de la tension de surface ne se fait pas à la même vitesse selon le tensioactif, ni jusqu'au même point. La Figure 3.4 révèle en effet quatre profils cinétiques différents. La saponine, le cetyl phosphate de potassium ainsi que le SDS présentent respectivement un profil propre à eux-mêmes, tandis que les trois autres (l'isolat de prot. sérique, le caséinate de sodium et le sucroester) ont des cinétiques assez similaires.

Les données obtenues pour les deux tensioactifs d'origine protéique sont en accord avec la littérature, qui évoque des abaissments de tension de surface de l'ordre de $25 mN \cdot m^{-1}$ (Nicorescu *et coll.*, 2009; Bos et van Vliet, 2001). Les cinétiques de tension de surface que nous avons observées en présence de sucroester semblent en revanche être différentes de ce qu'indique la littérature : Mezdour *et coll.* (2007) ont en effet mis en

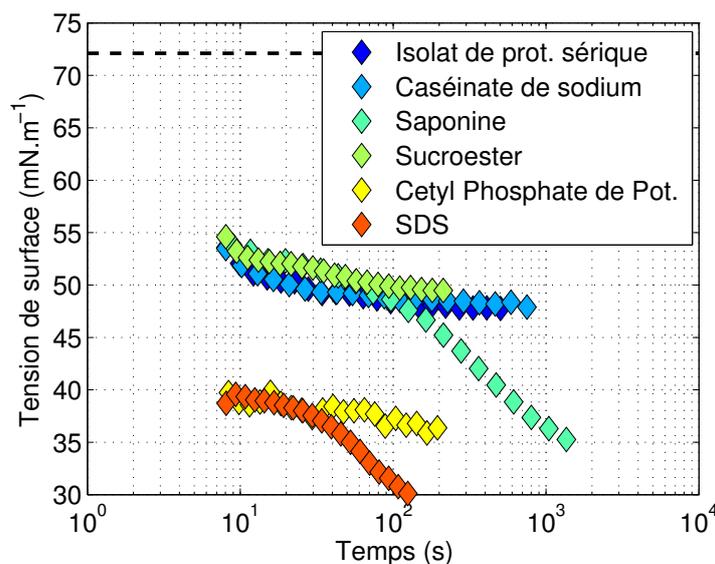


FIGURE 3.4 – Propriétés cinétiques de tension de surface des tensioactifs en l'absence de sirop de glucose. Les pointillés noirs représentent la tension de surface de l'eau ($72,1 \text{ mN.m}^{-1}$)

évidence des diminutions de tension de surface de l'ordre de 30 mN.m^{-1} tandis qu'ici elles n'atteignent que 20 mN.m^{-1} . Garofalakis *et coll.* (2000) ont mis en évidence des diminutions de tension de surface un peu plus importantes, allant jusqu'à des valeurs de 30 mN.m^{-1} pour certains sucroesters. Il est très probable que la composition différente du sucroester utilisé dans notre étude soit à l'origine de l'abaissement différent de la tension de surface. Les résultats de Razafindralambo *et coll.* (2009) sur les propriétés d'interface de deux sucroesters ne différant que par la localisation d'une fonction ester mettent en effet en évidence l'importance de la structure d'un tensioactif. Malgré leur légère différence de structure, ces deux sucroesters présentent des cinétiques et des valeurs à l'équilibre de tension de surface très différentes.

La comparaison des valeurs obtenues à des données de la littérature pour le cetyl phosphate de potassium n'a pas été possible, car il s'agit d'un tensioactif commercial pour lequel aucune donnée n'est disponible. Concernant la saponine, même si des données existent, Wojciechowski (2013) souligne la diversité des compositions de saponines commerciales et la difficulté de confronter des données expérimentales à des données préexistantes dans la littérature. Des diminutions de 26 à 32 mN.m^{-1} ont été décrites pour des saponines de différentes origines.

Les cinétiques de tension de surface des tensioactifs dans l'eau ont été comparées à celles des produits modèles, donc contenant en plus du sirop de glucose. Certaines des cinétiques obtenues sont présentées à titre d'exemple dans la Figure 3.5. A partir de ces courbes, nous avons déterminé les valeurs de tension de surface à l'équilibre ainsi que les coefficients de diffusion apparents sur les 4 premières secondes de cinétique. Les différences de tension de surface à l'équilibre et des coefficients apparents de diffusion entre les produits modèles et leur équivalent dans l'eau sont répertoriées dans le Tableau 3.1.

$$\Delta\sigma_{eq} = \sigma_{eq} - \sigma_{eq \text{ eau}} \quad (3.1)$$

$$\Delta k_{diff} = k_{diff} - k_{diff \text{ eau}} \quad (3.2)$$

Une différence positive entre les tensions de surface à l'équilibre signifie que le niveau atteint dans le produit modèle est plus élevé que pour son équivalent dans l'eau. En ce qui concerne les coefficients de diffusion apparents, une différence négative est synonyme d'un coefficient plus faible pour le produit modèle, et donc que la vitesse d'adsorption des tensioactifs y est plus lente que pour son équivalent dans l'eau.

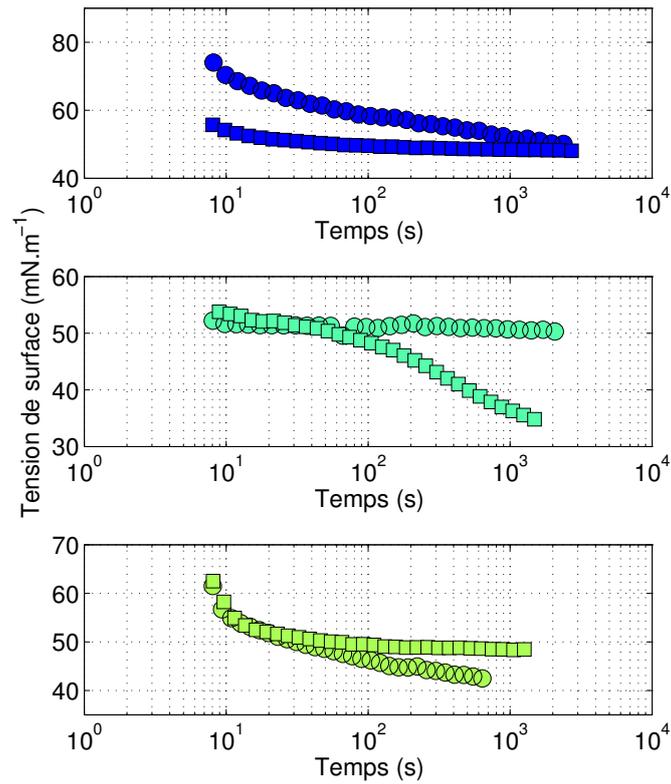


FIGURE 3.5 – Comparaison des cinétiques de tension de surface pour les produits modèles 2, 6 et 7 (●, ●, ●) et leurs équivalents dans l'eau (■, ■, ■)

Tableau 3.1 – Différences de tension de surface à l'équilibre et de coefficient de diffusion apparent entre les produits modèles et leurs équivalents dans l'eau

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
$\Delta\sigma_{eq}$ ($mN.m^{-1}$)	-0,8	0	5,1	5,4	21,7	19	-9	12,6	>22,9	>22	4,5
Δk_{diff} ($mN.m^{-1}.t^{-1/2}$)	-2,5	-4	-6,5	-8,5	-8	-8	3,5	-11,5	-8	-4,5	0,5

Ces trois exemples graphiques ainsi que le tableau de données (Figure 3.5 et Tableau 3.1) démontrent l'irrégularité de l'effet du sirop de glucose. En effet, même si dans tous les cas l'on remarque une différence entre les niveaux à l'équilibre et les coefficients de diffusion des produits modèles et ceux de leur équivalent dans l'eau, les écarts sont plus ou moins importants selon le tensioactif en présence. Concernant la tension de surface à l'équilibre les écarts restent relativement faibles pour les tensioactifs protéiques (produits modèles 1 à 4) (inférieurs à 6 mN.m^{-1}). Pour les produits 7 et 8 contenant respectivement du cetyl phosphate de potassium et du sucroester les écarts sont de l'ordre de 10 mN.m^{-1} tandis que pour les produits modèles 5 et 6 (saponine) ils sont de l'ordre de 20 mN.m^{-1} . Les différences pour les produits modèles 9 et 10 (à faible concentration en SDS) n'ont pas pu être déterminées avec précision. En effet, les cinétiques de tension de surface pour leur équivalent dans l'eau n'ont été mesurées que pendant 5 minutes, la bulle se détachant au-delà de cette durée, interrompant de ce fait la mesure. Les données enregistrées sur ces premiers instants nous permettent cependant d'affirmer une différence importante.

Peu de travaux ont été effectués sur les tensioactifs de faible poids moléculaire, mais pour les protéines, Fainerman *et coll.* (1998) suggèrent que leur état de dénaturation pourrait changer en fonction de la teneur en sucre. La surface occupée par les protéines à l'interface pourrait ainsi ne pas être la même. Pour une même concentration en protéine dans le milieu, la quantité adsorbée différencierait et entraînerait une tension de surface à l'équilibre distincte. L'affinité des protéines pour l'interface serait également modifiée en présence de sucres d'après Guzey *et coll.* (2003) : en raison de la taille des molécules de sucre par rapport à l'eau, les protéines seraient entourées préférentiellement de molécules d'eau, qui formeraient une capsule protectrice et empêcheraient le dépliement des protéines. Les sucres seraient ainsi des co-solvants stabilisants, dans le sens où ils ralentiraient ou inhiberaient leur dénaturation (McClements, 2002). L'adsorption et le dépliement des protéines à l'interface serait ainsi réduits en présence de sirop de glucose, ce qui diminuerait leur affinité pour l'interface. Les auteurs évoquent également la présence d'une zone de déplétion du sucre à l'interface, qui favoriserait aux temps longs l'adsorption des protéines à l'interface. Cette adsorption réduirait en effet la pression osmotique engendrée par la déplétion. L'équilibre entre ces deux phénomènes - adsorption moindre en raison d'une dénaturation réduite et adsorption favorisée à cause de la zone de déplétion du sucre - expliquerait les différences de tension de surface à l'équilibre.

Pour la majorité des tensioactifs, les cinétiques sont plus rapides lorsqu'ils sont dispersés ou en solution dans l'eau en l'absence de sirop de glucose ($\Delta k_{diff} < 0$). Pour les protéines, des résultats similaires ont été mis en évidence par Guzey *et coll.* (2003). Ces auteurs évoquent trois phénomènes pour expliquer le ralentissement des cinétiques d'adsorption en présence de sucres : la viscosité du milieu pourrait diminuer la mobilité des protéines et donc leur diffusion vers l'interface. D'autre part, la présence de sucres réduirait le dépliement des protéines. Enfin, cette hydratation préférentielle des protéines en présence de sucres diminuerait leur hydrophobie et ainsi leur affinité pour l'interface.

Pour les tensioactifs de faible poids moléculaire, notamment le SDS, les cinétiques plus lentes pourraient s'expliquer par des interactions préférentielles avec les molécules de sucres à chaîne longue présentes dans le sirop de glucose. Wangsakan *et coll.* (2003, 2006) ont en effet mis en évidence des interactions entre des maltodextrines de différents

DE et du SDS. La partie hydrophobe du tensioactif serait "piégée" dans les boucles hélicoïdales des molécules de maltodextrine. La maltodextrine et le sirop de glucose se différencient par le degré de dépolymérisation de l'amidon. Même si le sirop de glucose contient ainsi des chaînes sucrées plus courtes que la maltodextrine, on peut supposer que des interactions du même type peuvent être présentes. Pour le sucroester par contre la cinétique d'adsorption est beaucoup plus rapide et marquée en présence de glucose. Pour l'instant aucune hypothèse n'a été avancée pour expliquer ce phénomène. Il est possible que le sirop de glucose diminue les interactions du sucroester avec l'eau, et favorise ainsi sa diffusion aux interfaces.

3.1.3 Contribution des tensioactifs en interaction avec le sirop de glucose aux propriétés rhéologiques d'interface

Le comportement rhéologique d'interface a été également comparé entre les produits modèles et leur équivalent dans l'eau. La Figure 3.6 reprend les valeurs des modules complexes et élastiques pour trois d'entre eux. A l'image des cinétiques de tension de surface, nous pouvons constater un effet important de la présence de glucose. Même si le glucose en tant que tel ne structure pas les interfaces (partie 3.1.1 page 69), sa présence modifie fortement le comportement des tensioactifs à l'interface. Les modules élastiques sont plus élevés, de manière plus ou moins importante selon les produits, et surtout ils peuvent évoluer au cours du temps, comme c'est le cas pour le produit modèle 8, comportant du cetyl phosphate de potassium. Les interfaces sont ainsi plus rigides et se structurent de manière différente en présence de sirop de glucose. Guzey *et coll.* (2003) et Rodríguez Niño *et coll.* (1997) indiquent pourtant pour des interfaces stabilisées par des protéines que les liaisons intermoléculaires sont diminuées en présence de sucres. Cela devrait se traduire par des modules rhéologiques d'interface plus faibles, ce qui n'est pas le cas pour nos résultats. Il est possible qu'aux échelles de temps auxquelles nous avons caractérisé les produits la structuration secondaire des interfaces par les protéines ne soit pas visible et d'autres mécanismes soient impliqués dans l'augmentation de la rigidité des interfaces.

3.1.4 Effet de la composition du sirop de glucose

Deux sirops de glucose ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Très proches d'un point de vue de leur viscosité et de leur pourcentage en matière sèche, ils se différencient par leur degré d'hydrolyse des sucres, avec des %DE différents. Le sirop A contient ainsi des sucres plus complexes que le sirop B, pour le même pourcentage en matière sèche. Nous avons comparé les propriétés d'interface de produits modèles ne différant que par le type de sirop de glucose incorporé afin d'estimer l'effet de la composition de ce dernier. La Figure 3.7 représente les cinétiques obtenues pour les produits modèles 1 et 2 ainsi que 3 et 4. Ces deux couples de produits présentent respectivement la même formule (1% de prot. sérique ou 1% de caséinate de sodium), mais ne contiennent pas le même sirop. Afin de faciliter la lecture du graphique, nous avons modifié quelque peu la légende, en adoptant des marqueurs carrés pour les produits 2 et 4, afin de visualiser l'effet de la composition en sirop. Nous pouvons observer une nette différence entre les cinétiques des produits de même formule. Les produits 2 et 4, formulés avec le sirop de glucose B présentent des cinétiques d'adsorption plus lentes que leur équivalent formulé avec le sirop de glucose A. Les protéines utilisées ici semblent être plus solubles dans ce sirop A. Ce sirop se caractérise par un %DE plus faible. La plus grande quantité de sucres hydrolysés dans le sirop B serait en compétition avec les protéines vis-à-vis

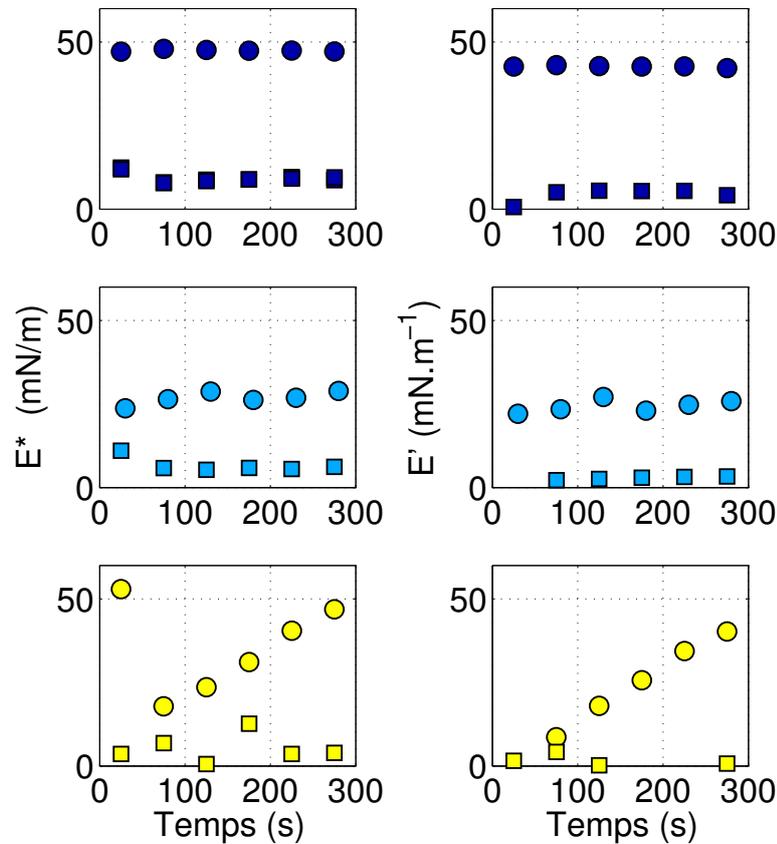


FIGURE 3.6 – Comparaison des modules d’interface complexes (à gauche) et élastiques (à droite) pour les produits modèles 1, 4 et 8 (●, ●, ●) et leurs équivalents dans l’eau (■, ■, ■)

de l’eau, ce qui réduirait leur solubilité, et leur affinité pour l’interface. La littérature (Guzey *et coll.*, 2003) suggère cependant que les solutions de sucres à chaîne plus longue réduisent l’affinité des protéines pour l’interface. L’hydratation préférentielle des protéines serait en effet plus importante en présence de sucres peu hydrolysés, donc de plus petit %DE.

Les données de tension de surface et de rhéologie d’interface présentées ci-dessus illustrent l’importance de chaque ingrédient, et notamment du sirop de glucose, souvent supposé neutre dans l’acquisition des propriétés de surface. Cela démontre l’intérêt de caractériser les propriétés des produits tels quels, et non à partir d’une dilution, à des concentrations en tensioactif plus faibles ou sur une solution contenant uniquement les tensioactifs. Les caractéristiques d’interface des vrais produits sont à considérer pour expliquer les structures de mousses obtenues.

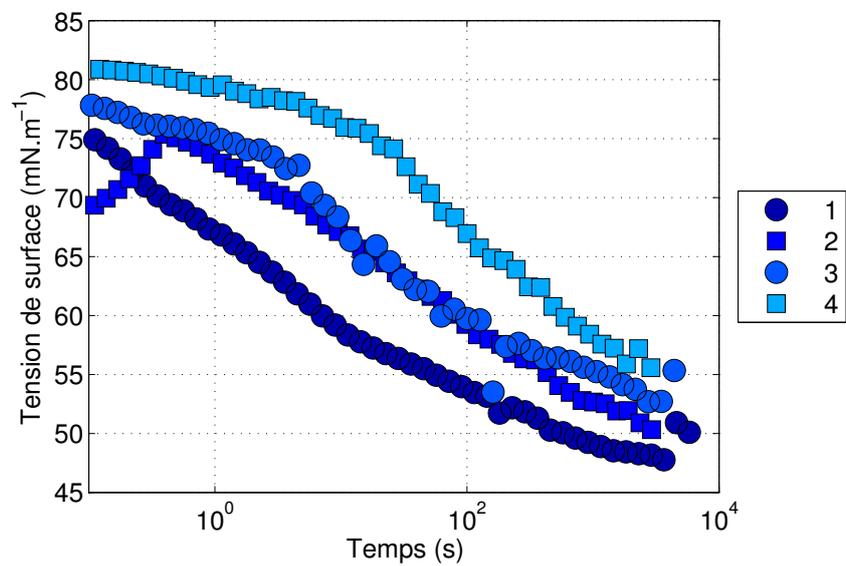


FIGURE 3.7 – Effet de la composition du sirop de glucose sur les cinétiques de tension de surface des produits modèles 1, 2, 3 et 4.
(Les produits 1 et 2, et 3 et 4 contiennent respectivement la même quantité en isolat de prot. sérique et en caséinate de sodium, mais formulés avec le sirop A - symboles ronds - ou le sirop B - symboles carrés.)

3.2 Propriétés d'interface des produits modèles : descripteurs et cartographie de leur diversité

3.2.1 Propriétés de tension de surface des produits modèles

La représentation graphique des cinétiques de tension de surface (Figure 3.8) met en évidence la diversité importante portée par les onze produits modèles.

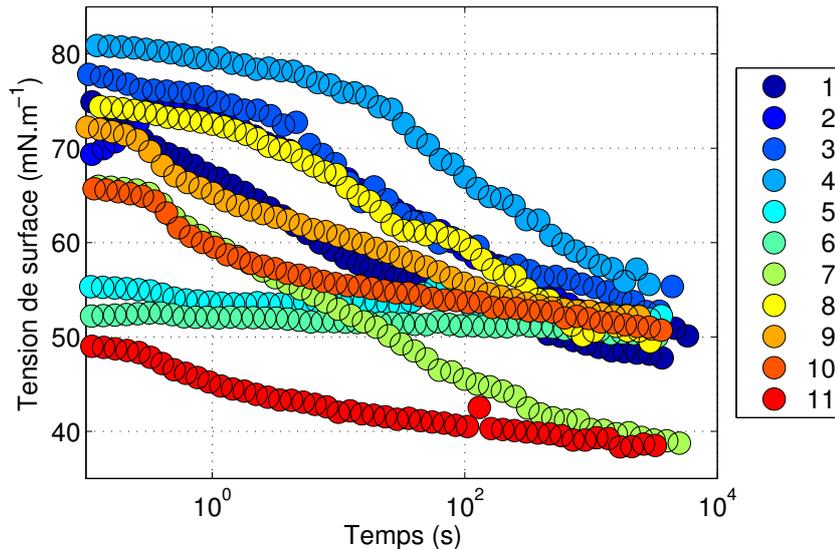


FIGURE 3.8 – Cinétiques de tension de surface des produits modèles

Deux niveaux différents de tension de surface à l'équilibre peuvent être distingués. La plupart des produits tendent ainsi vers des valeurs de 50 mN.m^{-1} . Cette valeur, classique pour des tensioactifs protéiques en excès (Bos et van Vliet, 2001), était attendue pour les produits modèles 1, 2, 3 et 4, qui contiennent tous les quatre des tensioactifs d'origine protéique (isolat de prot. sérique et caséinate de sodium) à des concentrations supérieures à leur CAC (de l'ordre de 0,09%).

Pour les produits 5, 6, 8, 9 et 10 cette valeur a été obtenue en ajustant la concentration en tensioactif. En effet les concentrations en tensioactif mis en œuvre dans ces produits sont inférieures à leur CMC respective. Cela signifie que la tension de surface à l'équilibre varie avec la concentration. En augmentant cette dernière, la tension de surface diminue.

Les produits 7 et 11 présentent une tension de surface à l'équilibre proche de 40 mN.m^{-1} . Pour ces deux produits modèles il s'agit de la tension de surface minimale pouvant être atteinte respectivement avec du sucroester et du SDS. La CMC de ces deux tensioactifs a été estimée respectivement à 0,1 et 0,35 %, qui correspondent aux concentrations en tensioactif dans chacun de ces deux produits modèles.

Outre les deux niveaux de tension de surface atteints par l'ensemble des produits modèles, nous pouvons constater également un panel de cinétiques de tension de surface assez large. Certains produits modèles présentent des cinétiques de diminution de tension de surface assez lentes, comme les produits 3, 4 et 8. Pour ce dernier, le résultat est assez étonnant puisque le tensioactif contenu dans ce produit - du cetyl phosphate

de potassium - est un tensioactif de faible masse molaire, et devrait de ce fait migrer rapidement aux interfaces. Il est possible que ce tensioactif interagisse avec les sucres dans le milieu par des liaisons hydrogènes, ce qui engendrerait des cinétiques de migration plus lentes. Les produits 3 et 4, ainsi que 1 et 2, qui contiennent principalement des protéines en tant que tensioactif, présentent des cinétiques en accord avec la littérature. Les macromolécules migrent plus lentement aux interfaces et provoquent un abaissement de la tension de surface plus progressif que les tensioactifs de faible poids moléculaire (Bos et van Vliet, 2001).

Descripteurs quantitatifs des cinétiques de tension de surface

Afin de pouvoir comparer quantitativement les cinétiques de tension de surface des produits modèles et intégrer leurs effets dans l'étape de prédiction de taille de bulle, nous avons défini des descripteurs représentatifs. Dans un premier temps nous avons déterminé le coefficient de diffusion apparent en nous appuyant sur la loi de diffusion définie par Ward et Tordai (1946) (voir partie 2.3.2 page 57).

Les temps d'adsorption et d'organisation de l'interface étant visiblement plus longs en présence de sirop de glucose, nous avons également déterminé pour les cinétiques de tension de surface des produits modèles un temps caractéristique d'organisation de l'interface t_r , défini par Serrien *et coll.* (1992) dans un modèle diffusif de nature mono-exponentielle (équation 1.26 page 40).

Enfin, nous avons également envisagé la possibilité de décrire la diversité des cinétiques des produits modèles en considérant une valeur de tension de surface à un temps donné. Nous avons considéré pour cela le temps $t = 5$ s, les valeurs de tension de surface à cet instant étant les plus discriminantes pour les produits modèles. Le Tableau 3.2 présente les valeurs obtenues pour ces différents descripteurs de cinétiques de tension de surface ainsi que la tension de surface à l'équilibre des onze produits modèles.

Tableau 3.2 – Tension de surface à l'équilibre et descripteurs des cinétiques de tension de surface des produits modèles

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
$k_{diff} (mN.m^{-1}.t^{-0,5})$	8,5	6	3,5	1,5	1,0	1,0	11,5	4,5	8,0	11,5	19,0
$t_r (s)$	618	355	831	353	555	3531	261	282	138	462	614
$\sigma_5 (mN.m^{-1})$	61,5	68,9	72,3	77,8	53,6	51,7	63,5	69,5	61,3	57,3	43,0
$\sigma_{eq} (mN.m^{-1})$	47,2	48,0	52,2	52,5	51,7	49,0	39,0	47,6	50,9	50,0	38,0

Le coefficient de diffusion apparent semble être un bon descripteur des cinétiques. En effet, lorsque l'on compare l'allure des cinétiques (Figure 3.8) sur les cent premières secondes, les niveaux des coefficients semblent y concorder. Les cinétiques les plus rapides, à savoir celles des produits modèles 7 et 9, sont quantifiées par des valeurs de k_{diff} élevées. A l'inverse, les produits modèles 4, 5 ou 6, qui présentent des cinétiques très lentes ou peu marquées, sont décrites par de petits coefficients de diffusion appa-

rents. Le coefficient de diffusion apparent calculé pour le produit modèle 11 semble être surestimé par rapport à l'allure de la courbe de tension de surface correspondante. Concernant les valeurs de temps de réorganisation, les données obtenues ne paraissent pas être en accord avec l'allure des courbes. En effet, pour les produits modèles 6 et 7, qui ont des cinétiques de tension de surface très semblables, les valeurs de t_r sont très différentes. De même, si l'on compare les valeurs obtenues pour les produits modèles 1 et 2, même si le deuxième produit présente une cinétique de tension de surface plus lente, son temps de réorganisation est plus petit (355 contre 618). Le même constat peut être fait lorsque l'on compare les produits modèles 3 et 4. Les données statistiques obtenues lors des ajustements des résultats des caractérisations de tension de surface au modèle développé par Serrien *et coll.* (1992) étant néanmoins satisfaisantes (p - *value* < 0,05 et $R^2 > 0,80$), nous avons conservé ce descripteur.

3.2.2 Propriétés rhéologiques d'interface des produits modèles

Les mesures de tension de surface en oscillations d'aire d'interface nous ont permis de déterminer les modules viscoélastiques d'interface au cours du temps pour l'ensemble des produits modèles. Les courbes obtenues pour les modules complexes et élastiques sont représentées sur la Figure 3.9. Il est important de préciser que le premier point de mesure que l'on peut observer sur ces graphiques n'est pas représentatif de l'état de structuration de l'interface. A ces échelles de temps, la variation de tension de surface est davantage due à l'adsorption des tensioactifs qu'à la variation d'aire de surface imposée.

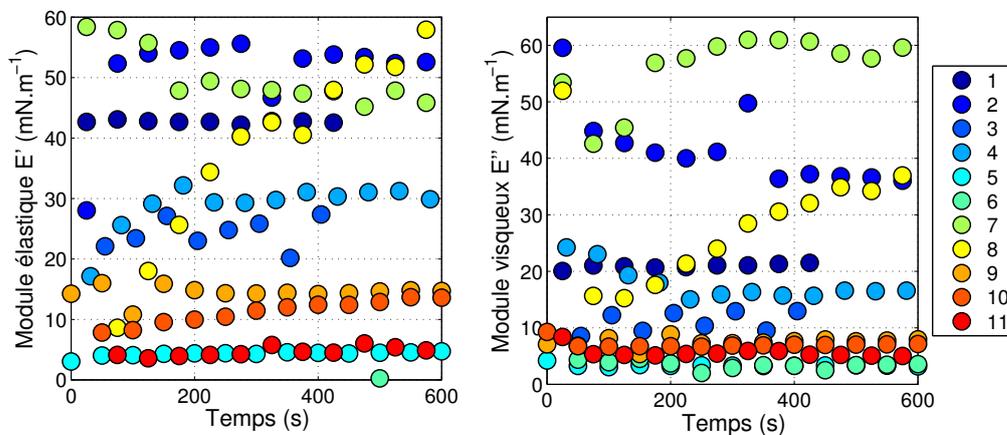


FIGURE 3.9 – Modules complexes et élastiques d'interface des produits modèles

Pour la majorité des produits modèles, les niveaux des modules d'interface n'évoluent peu ou pas au cours du temps. La structuration de leur interface s'effectue à des temps plus courts que ceux accessibles par cette technique. Seul le produit modèle 8, contenant du cetyl phosphate de potassium, présente une augmentation significative de ses modules viscoélastiques au cours du temps. Des discussions avec des spécialistes en formulation cosmétique ont permis d'avancer l'hypothèse d'une cristallisation aux interfaces du cetyl phosphate de potassium. Nous n'avons pas trouvé d'éléments dans la littérature pouvant étayer cette possibilité. Un suivi cinétique sous microscope en lumière polarisée a permis cependant de visualiser cette cristallisation (Figure 3.10).

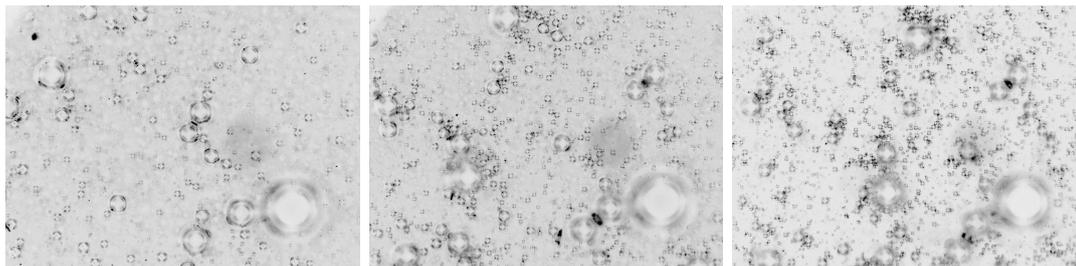


FIGURE 3.10 – Suivi de la cristallisation du ceyl phosphate de potassium aux interfaces. Images obtenues par microscopie en lumière polarisée. Les images ont été inversées et binarisées. De gauche à droite : $t=0$, $t=12$ min, $t=36$ min.

Les données obtenues pour les produits modèles 1 à 4 sont en léger désaccord avec la littérature. En effet, ces produits modèles contiennent des agents tensioactifs de nature protéique, qui, à des concentrations faibles, présentent d'ordinaire une phase de réorganisation de l'interface au cours du temps une fois adsorbés (Graham et Phillips, 1978; Wüstneck *et coll.*, 2012). La présence de glucose réduisant la solubilité des protéines, nous nous attendions à observer cette étape de structuration secondaire sur ces produits, ce qui n'est pas le cas. Il est possible que les échelles de temps auxquelles nous avons caractérisé les produits modèles ne soient pas suffisamment grandes pour constater cette étape de restructuration. Nous avons effectué des mesures aux temps longs (suivi des cinétiques de tension de surface pendant 24h) sur une solution de protéines sériques à 0,1% en présence de sirop de glucose à des concentrations équivalentes à celles des produits modèles 1 à 4. Les données obtenues (résultats non montrés ici) ont permis de mettre en évidence cette phase de réorganisation, ce qui confirme l'importance du temps de caractérisation.

3.2.3 Autres caractéristiques physico-chimiques

Les valeurs de pH et d'activité d'eau des produits modèles sont présentées dans le Tableau 3.3. Le pH est très variable selon le produit modèle. A titre de comparaison, les sirops de glucose utilisés présentent un pH de 4,0 lorsqu'ils sont dilués à 87%, étant produits par hydrolyse acide d'amidon. Les tensioactifs protéiques (produits modèles 2 et 4) semblent avoir un effet tampon : ils provoquent une augmentation du pH. Les autres tensioactifs ont une influence beaucoup moins importante : la saponine (produit modèle 6) ne provoque qu'une légère hausse du pH tandis que tous les autres ne le modifient pas ou le diminuent même un peu (produits modèles 10 et 11).

L'activité de l'eau est très similaire entre les produits modèles, à l'exception du produit modèle 6, contenant de la saponine comme tensioactif. Ceci est dû au remplacement partiel du glucose par du glycol dans cette formule. Comme mentionné dans le chapitre des Matériels et Méthodes, la saponine a été fournie en solution à 1% dans un mélange équivolumentique en glycol et en eau. Le glycol intégré ainsi dans la formule est venu en remplacement d'une partie du sirop de glucose, qui est ainsi en quantité moindre dans les formules des produits modèles 5 et 6 par rapport aux autres produits modèles.

Tableau 3.3 – Mesures de pH et d'activité d'eau pour certains produits modèles

	2 	4 	6 	7 	8 	10 	11 
pH	6,3	7,2	5,2	4	7,2	3,7	3,8
a_w	0,8	0,79	0,73	0,8	0,78	0,78	0,8

Afin de valider l'hypothèse d'une cristallisation du cetyl phosphate de potassium aux interfaces, nous avons suivi le vieillissement d'une mousse au microscope en lumière polarisée.

Le Tableau 3.4 récapitule l'ensemble des propriétés et caractéristiques des onze produits modèles.

Tableau 3.4 – Tableau récapitulatif des propriétés caractérisées des produits modèles

Tensioactif	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	isolat de prot. sérique		caséinate de sodium		saponine		sucro-ester	cetyl phosph.	SDS		
Concentration (% p/p)	1	1	1	1	0,13	0,17	0,1	0,3	0,1	0,18	0,35
S. de glucose (lot)	A	B	A	B	A	B	B	B	A	B	B
CMC/CAC (% p/p)	0,09	0,09					0,1	0,3	0,3	0,35	0,35
pH		6,3		7,2		5,2	4	7,2	3,7	3,8	
a_w		0,799		0,786		0,733	0,799	0,784		0,777	0,798
η (Pa.s)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
σ_{eq} (mN.m ⁻¹)	47,2	48	52,2	52,5	51,7	49,0	39,0	47,6	50,9	50,0	38,0
σ_5 (mN.m ⁻¹)	61,5	68,9	72,3	77,8	53,6	51,7	63,5	69,5	61,3	57,3	43
t_r (s)	618,3	355,4	830,6	352,7	555	3531	261	282	137,8	461,5	614,3
k_{diff} (mN.m ⁻¹ .t ^{-1/2})	8,5	6,5	3,5	1,5	1	1	11,5	4,5	8	11,5	19
E^* (mN.m ⁻¹)	47,5	62	28,1	34	6,1	3,7	71,8	17,9	16,6	9,1	6,7
E' (mN.m ⁻¹)	42,6	51	26	25	5,2	0,1	57,8	8,6	14,4	6,6	3,5
E'' (mN.m ⁻¹)	21	35	10	23	3,2	3,6	42,6	15,6	8	6,3	5,3

3.2.4 Découplage des effets et cartographie des produits modèles

L'un des prérequis de notre travail est la variation indépendante des propriétés d'interface considérées sur la totalité des produits modèles afin d'avoir un découplage des effets étudiés. De plus, les produits modèles doivent être bien répartis dans l'espace des propriétés étudiées afin de pouvoir estimer de manière précise leurs effets respectifs. Nous avons donc vérifié que les produits modèles étaient bien diversifiés selon les propriétés choisies (tension de surface, cinétique de tension de surface et comportement rhéologique de l'interface) et que ces propriétés variaient de manière indépendante les unes des autres en réalisant une ACP (Analyse en Composantes Principales).

Six variables ont été considérées pour décrire ces propriétés : la tension de surface à 5 secondes (σ_5), le coefficient de diffusion apparent (k_{diff}) et le temps de réorganisation de l'interface (t_r) ont été utilisées pour décrire les cinétiques de tension de surface ; le module élastique d'interface (E') et le module visqueux d'interface (E'') ont été pris en compte pour décrire le comportement rhéologique de l'interface ; enfin, nous avons également intégré la tension de surface à l'équilibre (σ_{eq}). Les résultats de cette analyse permettent dans un premier temps d'identifier les corrélations existantes entre les variables pour nos produits (voir la matrice des corrélations, Tableau 3.5). Aucun des descripteurs de cinétiques n'est corrélé l'un à l'autre : chacun d'eux apporte une information différente sur la cinétique et pourra être étudié de manière individuelle dans l'étape de modélisation. Les deux descripteurs de la rhéologie d'interface des produits - E' et E'' - sont eux fortement corrélés : les produits modèles ayant une élasticité d'interface élevée présentent également un niveau de viscosité d'interface important. Il sera a priori difficile d'attribuer une variation de taille de bulle à l'une ou l'autre de ces variables. Enfin, on remarque que le coefficient apparent de diffusion est fortement corrélé à la tension de surface à l'équilibre. Ce résultat, assez inattendu, est très probablement à attribuer à notre méthode de calcul de k_{diff} . Il est intéressant de noter qu'aucun des descripteurs cinétiques n'est corrélé à un des modules rhéologiques de l'interface.

Tableau 3.5 – Matrice de corrélation ; les valeurs en gras sont corrélées, avec $p < 0,05$

Variables	σ_{eq}	σ_5	k_{diff}	t_r	E'	E''
σ_{eq}	1	0,469	-0,784	0,09	-0,252	-0,353
σ_5	0,469	1	-0,499	-0,365	0,499	0,523
k_{diff}	-0,784	-0,499	1	-0,341	0,088	0,085
t_r	0,09	-0,365	-0,341	1	-0,373	-0,373
E'	-0,252	0,499	0,088	-0,373	1	0,924
E''	-0,353	0,523	0,085	-0,373	0,924	1

La projection des six propriétés sur les axes les plus différenciants met en évidence deux axes principaux, portant à eux deux 80% de l'information, comme le montrent le tableau des valeurs propres et les cercles des corrélations (Tableau 3.6, Figure 3.11).

Le premier axe (F1) comprend les deux descripteurs de rhéologie d'interface, E' et E'' . Le deuxième axe (F2) est surtout porté par σ_{eq} , σ_5 , et k_{diff} . Le troisième axe, bien que n'expliquant que 14% de la variabilité entre les produits, est intéressant éga-

Tableau 3.6 – Valeurs propres

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Valeur propre	2,61	2,19	0,864	0,17	0,13	0,03
Variabilité (%)	43,53	36,44	14,40	2,86	2,22	0,55
Var. cumulée (%)	43,53	79,97	94,37	97,23	99,45	100

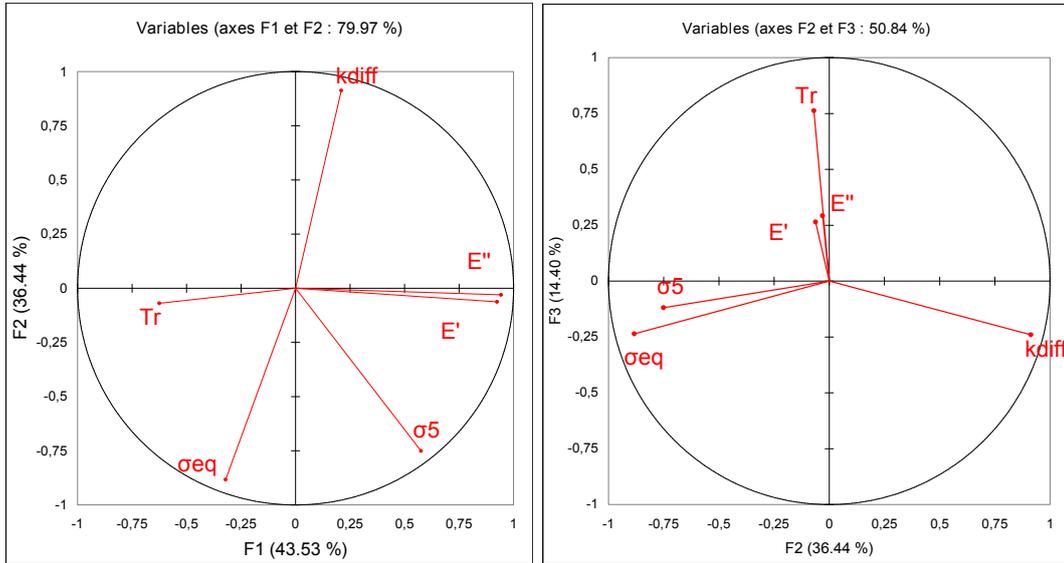


FIGURE 3.11 – Cercles des corrélations sur les plans 1-2 et 2-3

lement car il représente essentiellement le temps de réorganisation (t_r). Les deux axes principaux sont quasiment orthogonaux comme le montre le cercle des corrélations et représentent respectivement la diversité rhéologique d'interface des produits modèles et la diversité de tension de surface. Les propriétés rhéologiques de l'interface et les caractéristiques de tension de surface varient bien de manière indépendante pour nos produits modèles. Leurs effets pourront donc être étudiés de manière indépendante. On remarquera tout de même que la tension de surface à l'équilibre est portée par le même axe que les descripteurs des cinétiques de tension de surface. Même si elle n'apparaît corrélée uniquement au coefficient de diffusion apparent, il est probable que les produits modèles ne permettent pas d'estimer son effet.

La projection des produits dans le plan défini par les deux axes principaux de l'ACP permet d'aboutir à la Figure 3.12. Celle-ci met en évidence une bonne répartition des produits modèles dans l'espace et traduit leur diversité. Ils permettront de quantifier avec précision l'effet des cinétiques et de la rhéologie d'interface.

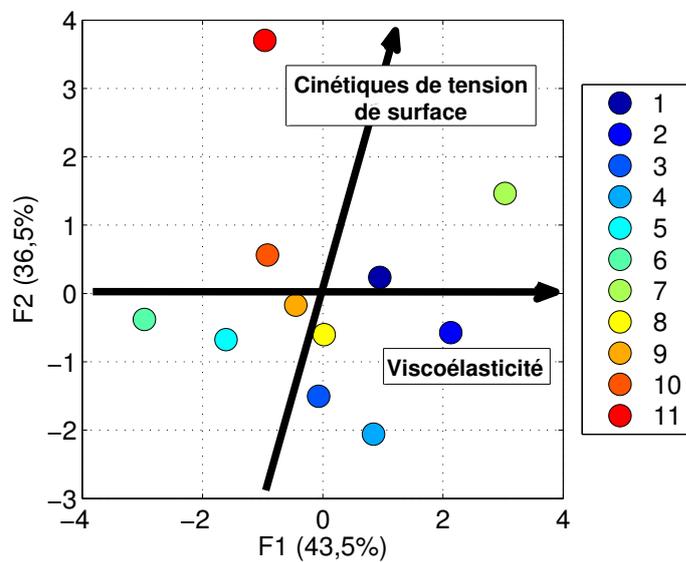


FIGURE 3.12 – Projection des produits modèles dans le plan 1-2 défini par l'ACP

Chapitre 4

Identification et quantification des effets des variables étudiées sur la structure de mousse

4.1 Effets qualitatifs des variables étudiées sur la structure de mousse

Les produits modèles ont été foisonnés sur la ligne pilote dans différentes conditions opératoires. Les résultats ci-dessous présentent les effets qualitatifs des propriétés d'interface portées par les produits modèles et des variables opératoires. Des différences de diamètre moyen entre deux mousses supérieures à 10% peuvent être considérées comme significatives (voir l'étude de répétabilité présentée au paragraphe 2.7 page 65).

4.1.1 Effet de la vitesse de foisonnement

Les graphiques ci-dessous (Figure 4.1) représentent les diamètres de Sauter obtenus pour l'ensemble des produits modèles foisonnés sur la ligne pilote à 5 bar, en fonction de la vitesse de foisonnement. Les tailles de bulle varient jusqu'à un facteur 4 selon le produit modèle. Les propriétés apportées par chacun d'eux impactent ainsi de manière significative la structuration de la mousse. Les mousses stabilisées par de la saponine (produits modèles 5 et 6) présentent ainsi les tailles de bulle les plus grandes, entre 38 et 64 μm . Le cetyl phosphate de potassium (produit modèle 8) génère des bulles légèrement plus petites (entre 20 et 28 μm), tandis que les autres produits modèles permettent de former des bulles de taille variant entre 9 et 25 μm .

Les graphiques mettent également en évidence l'effet de la vitesse de foisonnement. Plus la vitesse est élevée, plus les diamètres de bulles sont petits, quel que soit le produit modèle concerné. Ce résultat a été mis en évidence de nombreuses fois dans la littérature : des contraintes de cisaillement plus grandes sont générées à haute vitesse de foisonnement, ce qui favorise le fractionnement des bulles (Hanselmann et Windhab, 1999b; Kroezen et Groot Wassink, 1987; Balerin *et coll.*, 2007; Indrawati et Narsimhan, 2008). Il est important de noter que cet effet de la vitesse de foisonnement est plus ou moins marqué selon le produit modèle. Les produits modèles 5 et 6 présentent ainsi une évolution beaucoup plus importante de leur taille de bulle tandis que pour les autres produits modèles l'effet de la vitesse de foisonnement semble s'amoinrir au-delà d'une certaine valeur.

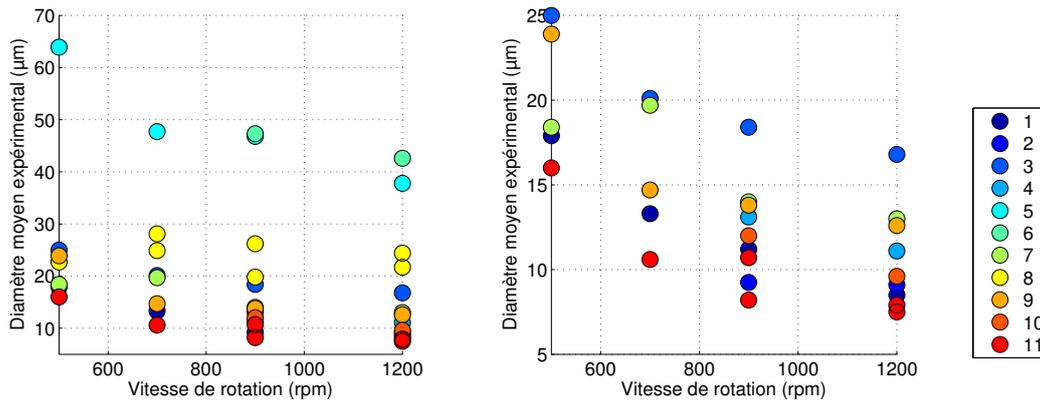


FIGURE 4.1 – Diamètres expérimentaux pour l'ensemble des produits modèles foisonnés à pression fixe de 5 bar ; figure de droite : zoom entre 5 et 25 μm

4.1.2 Effet des propriétés d'interface

Tension de surface

Les cinétiques de tension de surface présentées précédemment ont été résumées en trois descripteurs : la tension de surface à 5 s (σ_5), le temps de réorganisation de l'interface (t_r) issu d'un modèle monoexponentiel (Serrien *et coll.*, 1992), ainsi que le coefficient de diffusion apparent (k_{diff}). Les évolutions des diamètres en fonction de ces trois descripteurs ainsi qu'en fonction de la tension de surface à l'équilibre (σ_{eq}) sont présentées dans les quatre graphiques ci-dessous (Figure 4.2). Les différentes tailles de bulle obtenues pour un même produit modèle sont dues aux quatre niveaux de vitesse de foisonnement appliqués au cours du procédé (500, 700, 900 et 1200 *rpm*).

La tension de surface à l'équilibre semble avoir un effet sur la taille de bulle. De faibles valeurs à l'équilibre favorisent l'obtention de petites bulles, comme c'est le cas pour les produits modèles 5, 6, 7, 8 et 11. Qualitativement ce résultat est en accord avec la littérature (Mary, 2011; Bezelgues *et coll.*, 2008; Narchi *et coll.*, 2007). Pour les autres produits modèles, contenant des agents protéiques ou du SDS (produit modèle 9) la tendance est moins nette, voire totalement absente : malgré des niveaux à l'équilibre élevés comparativement à l'espace de valeurs balayé, les tailles de bulle générées ainsi avec ces produits sont très petites. La tension de surface à l'équilibre ne permet pas d'expliquer toutes les différences mesurées entre les tailles de bulle.

Le même constat peut être fait pour le coefficient de diffusion apparent (k_{diff}) : des coefficients de diffusion apparents élevés permettent de générer des tailles de bulle assez réduites (produits modèles 5 à 11). La littérature ne fournit pas d'éléments comparables à ce résultat mais certains auteurs ont fait le lien entre la vitesse d'adsorption des tensioactifs et la capacité foisonnante du produit (Carrera Sanchez et Rodríguez Patino, 2005). Les produits modèles contenant des tensioactifs d'origine protéique se démarquent de la tendance décrite puisqu'ils permettent d'aboutir à des bulles de petite taille malgré des coefficients de diffusion assez faibles.

Les effets de la tension de surface aux temps courts (σ_{eq}) et du temps de réorganisation (t_r) sont difficiles à analyser qualitativement. Aucune tendance ne peut être

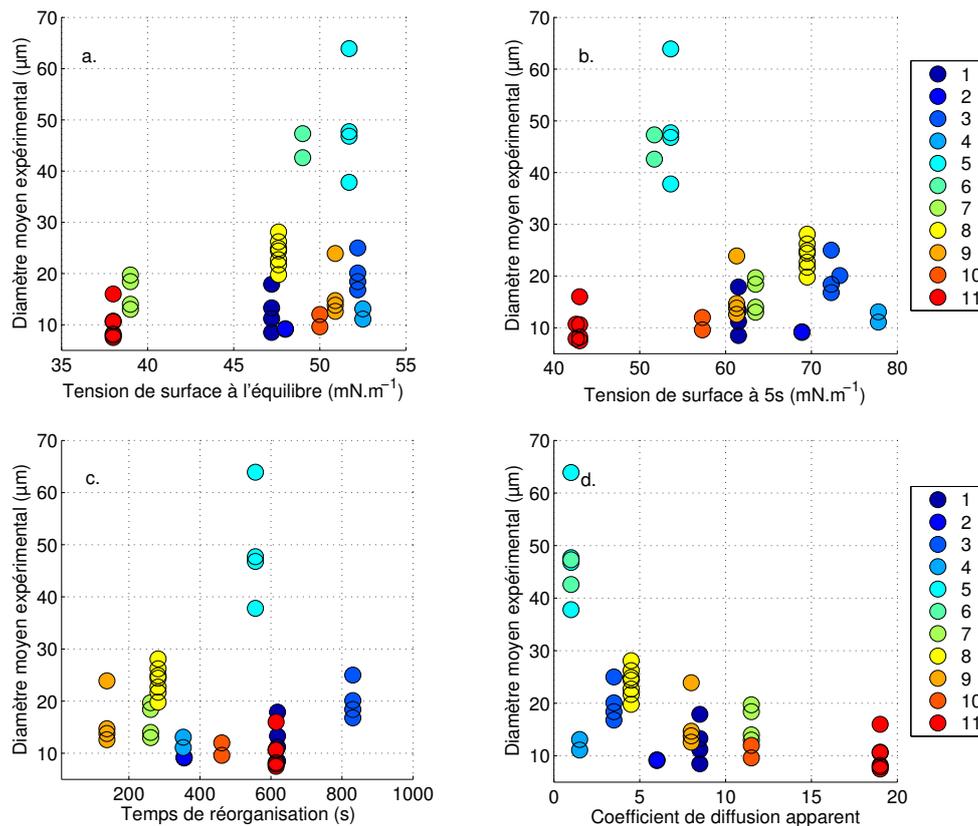


FIGURE 4.2 – Évolutions des diamètres moyens expérimentaux en fonction de : a. la tension de surface à l'équilibre ; b. la tension de surface aux temps courts ; c. le temps de réorganisation ; d. le coefficient de diffusion apparent

dégagée.

Qualitativement nous constatons qu'il est très compliqué d'attribuer des différences en taille de bulle à l'une ou l'autre des propriétés cinétiques d'interface. L'étape de modélisation nous permettra d'identifier et de quantifier de manière statistique les variables intervenant dans la structuration des mousses.

Rhéologie d'interface

L'effet qualitatif des propriétés d'interface peut être observé sur la Figure 4.3. Des modules d'interface élevés semblent globalement favoriser la structuration des mousses en petites bulles comme le montrent les données obtenues pour quasiment tous les produits modèles. Seuls les produits contenant du SDS (produits modèle 9, 10 et 11), ainsi que celui contenant du sucroester (produit modèle 7) ne paraissent pas suivre cette tendance.

4.1.3 Effet de la pression de foisonnement

Les graphiques présentés sur la Figure 4.4 illustrent l'effet de la pression de foisonnement. Les deux graphiques du haut correspondent à des vitesses de foisonnement de 900 rpm, à deux échelles différentes, tandis que ceux du bas sont les résultats ob-

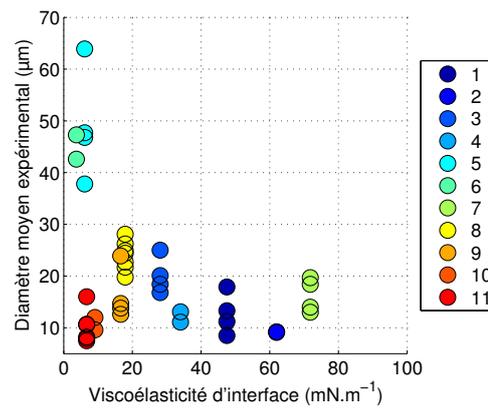


FIGURE 4.3 – Diamètres moyens expérimentaux en fonction du niveau de viscoélasticité (E^*)

tenus à 1200 rpm. Quelle que soit la vitesse de foisonnement considérée, on constate des effets différents de la pression selon le produit modèle, ce qui suggère la présence d'interactions entre les propriétés d'interface et l'impact de la pression. Les produits modèles différant à la fois sur la tension de surface à l'équilibre, la cinétique de tension de surface et la viscoélasticité de l'interface, il est difficile d'identifier quelle propriété est impliquée et par quel mécanisme. Globalement trois types de tendance peuvent être distingués :

Tendance linéaire Les tailles de bulle évoluent de manière croissante avec la pression.

Tendance convexe Les tailles de bulle sont minimales aux valeurs extrêmes de pression.

Tendance concave Les tailles de bulle sont minimales à des valeurs intermédiaires de pression.

Les deux dernières tendances, non monotones et opposées, montrent qu'au moins deux phénomènes physiques antagonistes sont impliqués dans l'effet de la pression sur la structure de la mousse.

Au regard de la complexité des effets de la pression, nous avons décidé de ne pas les intégrer dans l'étape de modélisation de l'opération. Nous nous sommes limités aux données obtenues à pression de foisonnement constante de 5 bar.

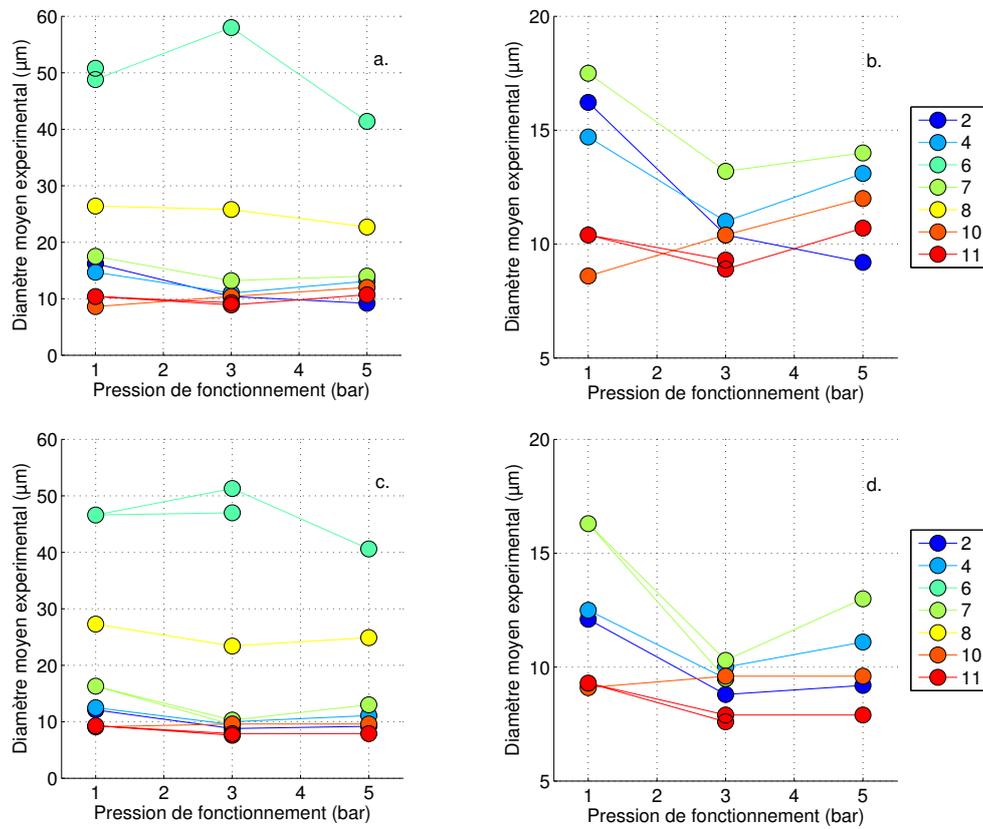


FIGURE 4.4 – Diamètres de bulles expérimentaux en fonction de la pression de foisonnement ; a. 900 rpm ; b. 900 rpm zoomé ; c. 1200 rpm ; d. 1200 rpm zoomé

4.2 Effets quantitatifs des variables étudiées sur la structure de mousse

4.2.1 Développement des modèles adimensionnels

Sélection des variables

Nous avons identifié les cinétiques de tension de surface, la rhéologie de l'interface et la tension de surface à l'équilibre comme propriétés pouvant avoir un effet sur la structure de mousse obtenue par battage en continu. La caractérisation des produits modèles nous a permis d'accéder à un certain nombre de descripteurs de ces propriétés. L'Analyse en Composantes Principales, dont les résultats ont été présentés précédemment, a mis en évidence des corrélations entre quelques descripteurs, rendant leur utilisation dans le modèle de prédiction redondante. Pour les propriétés viscoélastiques de l'interface nous avons en effet pu constater que les modules E' et E'' étaient fortement corrélés. Le comportement rhéologique d'interface de l'ensemble des produits est ainsi suffisamment décrit par un des deux modules, ou par E^* . La tension de surface à l'équilibre s'est révélée être corrélée au coefficient de diffusion apparent. Nous avons donc testé des corrélations avec successivement l'une de ces deux variables. Les deux autres descripteurs des cinétiques, le temps de réorganisation (t_r) ainsi que la tension de surface aux temps courts (σ_5) variant de manière indépendante, nous les avons tous deux pris en compte dans la modélisation. Au total, nous avons ainsi considéré les variables suivantes : E^* , k_{diff} ou σ_{eq} , σ_5 , t_r et N , la vitesse de foisonnement.

L'étape d'adimensionnement nous a ainsi permis d'aboutir aux deux modèles suivants :

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = b_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{b_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{b_2} \cdot \left(\frac{k_{diff}}{\rho D^{2,25} g^{0,75}} \right)^{b_3} \cdot \left(\frac{\sigma_5}{\rho D^2 g} \right)^{b_4} \cdot \left(\frac{t_r g^{0,5}}{D^{0,5} g} \right)^{b_5} \quad (4.1)$$

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = c_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{c_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{c_2} \cdot \left(\frac{\sigma_{eq}}{\rho D^2 g} \right)^{c_3} \cdot \left(\frac{\sigma_5}{\rho D^2 g} \right)^{c_4} \cdot \left(\frac{t_r g^{0,5}}{D^{0,5} g} \right)^{c_5} \quad (4.2)$$

Détermination du temps caractéristique viscoélastique

Au préalable de la détermination des paramètres du modèle 3.6, il apparaît nécessaire de choisir à quel temps la valeur de E^* doit être prise, en raison de l'évolution importante de cette variable au cours du temps pour le produit modèle 8. Pour cela nous avons construit un modèle prédictif simplifié, uniquement à partir des données des produits modèles de même tension de surface à l'équilibre (50 mN.m^{-1}) et formulés à partir du même lot de sirop de glucose (lot A) : produits modèles 1, 3, 5 et 9. Les variables prises en compte ont été la vitesse de foisonnement, un descripteur de cinétique, en l'occurrence σ_5 , et également E^* ($b_3 = b_5 = 0$).

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = b_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{b_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{b_2} \cdot \left(\frac{\sigma_5}{\rho D^2 g} \right)^{b_5} \quad (4.3)$$

Nous avons testé différents temps pour E^* , et retenu le temps pour lequel les données du produit modèle 8 s'intégraient le mieux au modèle. Les meilleurs résultats ont été obtenus en prenant en compte les valeurs de E^* à 75 s ($R^2 = 0,80$; p-value = $8,2 \cdot 10^{-7}$).

La Figure 4.5 compare les diamètres prédits avec ce modèle en fonction des valeurs expérimentales. Nous pouvons observer que les données de tous les produits modèles considérés se répartissent le long de l'axe $y=x$. Le produit modèle 9 présente cependant des valeurs expérimentales systématiquement plus faibles que ce que prédit le modèle. Ces différences peuvent être expliquées par un comportement spécifique du tensioactif contenu dans ce produit modèle, en l'occurrence du SDS, ou par la simplicité du modèle, qui ne prendrait pas en compte l'ensemble des propriétés d'interface pertinentes pour ce produit modèle spécifique. Nous reviendrons sur ce résultat dans la suite de ce chapitre. Concernant le produit modèle 8, ses données sont bien décrites par ce modèle prédictif. Les modèles 4.1 et 4.4 ont donc été construits en considérant les valeurs de E^* à 75 s.

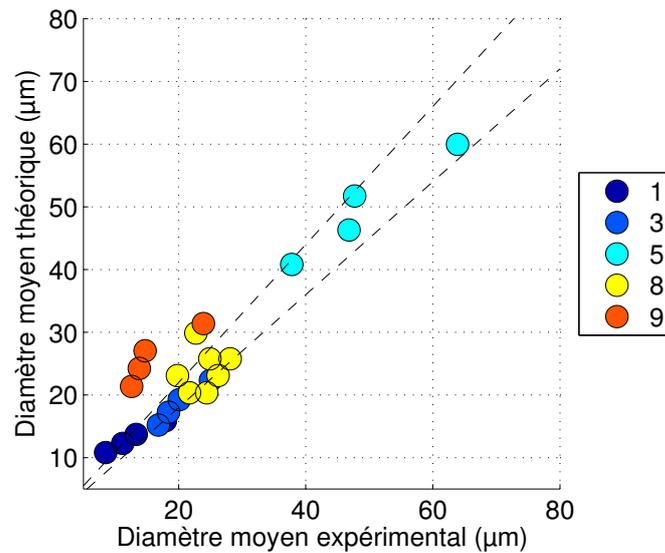


FIGURE 4.5 – Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.3 en fonction des diamètres expérimentaux. Les lignes en pointillés noirs indiquent les limites de +/-10%

4.2.2 Ajustement du modèle adimensionnel n°1 (Equation 4.1)

Les paramètres de l'équation 4.1 ont été déterminés en considérant les données obtenues pour l'ensemble des produits modèles. Ce premier modèle prédictif présente un R^2 de 0,77 et une p-value de $2,8 \cdot 10^{-10}$. Le Tableau 4.1 résume les valeurs et les p-values des coefficients b_0 à b_5 .

Tableau 4.1 – Données statistiques du modèle prédictif n°1 (équation 4.1)

Paramètre	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
Variable associée	Constante	N	E^*	k_{diff}	σ_5	t_r
Valeur	$e^{-2,7}$	-0,68	-0,13	-0,45	-0,06	-0,09
p-value	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-1}$
Variance	$e^{1,2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$

Parmi les variables étudiées, celles qui apparaissent significatives dans ce modèle sont uniquement la vitesse de foisonnement (N) et le coefficient de diffusion apparent (k_{diff}). En effet, les p-values associées à leur paramètre respectif (b_1 et b_2) sont inférieures à 0,05. Les signes des paramètres permettent d'identifier le sens de l'effet de la variable concernée sur la taille de bulle dans la mousse. Le paramètre b_1 associé à la vitesse de foisonnement est négatif. D'après le modèle, des vitesses de foisonnement élevées favorisent la génération de bulles de petite taille, ce qui est tout à fait en accord avec la littérature (Kroezen et Groot Wassink, 1987; Müller-Fischer et Windhab, 2005; Indrawati et Narsimhan, 2008) ainsi qu'avec nos données (voir la section 4.1.1). Le coefficient de diffusion a un effet similaire ($b_3 < 0$) : des coefficients de diffusion élevés permettent d'obtenir des petites bulles d'après le modèle. Qualitativement, nous avons observé la même tendance (Figure 4.2 page 93).

Le temps de réorganisation t_r quant à lui ne permet pas d'expliquer statistiquement les différences de taille obtenues entre les produits (p-value $> 0,05$). Ce descripteur étant le moins différenciant entre les produits modèles d'après l'ACP (section 3.2.4 page 86), ce résultat n'est pas surprenant. Pour les autres variables, c'est plus étonnant : qualitativement le module E^* semblait avoir un effet sur la taille de bulle comme l'a montré la Figure 4.3 (page 92), et au regard des analyses qualitatives réalisées précédemment, la tension de surface aux temps courts σ_5 semblait participer également à la structuration des mousses (Figure 4.2 page 91). Leur p-value étant supérieure à 0,05, ces deux variables ne semblent pas contribuer de manière significative à la structuration des mousses.

Le t_r étant la variable la moins pertinente à conserver, nous avons négligé son impact, en considérant que $b_5 = 0$ (équation 4.4) :

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = b_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{b_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{b_2} \cdot \left(\frac{k_{diff}}{\rho D^{2,25} g^{0,75}} \right)^{b_3} \cdot \left(\frac{\sigma_5}{\rho D^2 g} \right)^{b_4} \quad (4.4)$$

Nous avons déterminé la valeur des paramètres b_0 à b_4 après cet ajustement. Leur valeur et leur p-value sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Données statistiques du modèle prédictif 1 sans effet du temps de réorganisation t_r (équation 4.4)

Paramètre	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
Variable	Constante	N	E^*	k_{diff}	σ_5
Valeur	$e^{-3,2}$	-0,69	-0,14	-0,42	0,08
p-value	$8, 1.10^{-5}$	$2, 9.10^{-5}$	$1, 4.10^{-1}$	$3, 1.10^{-7}$	$8, 7.10^{-1}$
Variance	$e^{0,5}$	2.10^{-2}	$8, 5.10^{-3}$	$4, 6.10^{-3}$	$2, 3.10^{-1}$

Le R^2 obtenu est de 0,77 et la p-value vaut $6, 2.10^{-11}$. A la lecture du Tableau 4.2, on constate que la tension de surface au temps courts (σ_5) ainsi que le module visco-élastique d'interface (E^*) n'impactent pas statistiquement la taille de bulle (p-value $>$

0,05). Les autres variables prises en compte sont significatives. La vitesse de foisonnement et le coefficient de diffusion apparent présentent des paramètres de même signe que précédemment et auraient donc le même effet d'après le modèle. Leur augmentation provoque la formation de bulles plus petites.

Le coefficient associé à la tension de surface aux temps courts ayant la p-value la plus élevée, nous l'avons négligé ($b_4 = 0$) et avons simplifié le modèle en l'expression suivante :

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = b_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{b_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{b_2} \cdot \left(\frac{k_{diff}}{\rho D^{2,25} g^{0,75}} \right)^{b_3} \quad (4.5)$$

Ce modèle a un R^2 de 0,77 et une p-value globale de 9.10^{-12} . Les paramètres calculés pour ce modèle sont présentés avec leur p-value et variance respectives dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Données statistiques du modèle prédictif n°1 sans effet du temps de réorganisation t_r ni de la tension de surface aux temps courts σ_5 (équation 4.5)

Paramètre	b_0	b_1	b_2	b_3
Variable associée	Constante	N	E^*	k_{diff}
Valeur	$e^{-3,21}$	-0,69	-0,12	-0,43
p-value	$3,4.10^{-5}$	$2,2.10^{-5}$	$1,7.10^{-2}$	$6,9.10^{-11}$
Variance	$e^{0,46}$	0,02	0,002	0,002

L'ensemble des paramètres présente des p-values inférieures à 0,05. Cela signifie que les variables qui y sont associées impactent de manière significative la taille de bulle, et de manière aussi importante que la valeur absolue du paramètre est élevée. D'après le signe des paramètres calculés, l'effet négatif de la vitesse de foisonnement N est confirmé : lorsqu'elle augmente, le diamètre de bulle diminue. Ce résultat a été observé qualitativement sur nos données (paragraphe 4.1.1 page 89), et est décrit et explicité à plusieurs reprises dans la littérature. Le coefficient de diffusion apparent a une influence similaire : lorsqu'il augmente, donc que les cinétiques de tension de surface s'accroissent, la taille de bulle diminue, ce qui a également été évoqué dans la littérature pour des études réalisées à des échelles de laboratoire (Bezelgues *et coll.*, 2008). D'après le même modèle enfin, des niveaux de rigidité d'interface élevés permettent d'obtenir des petites bulles. Les travaux de la littérature portant sur l'effet des modules viscoélastiques d'interface sur la structure de dispersion ne sont pas équivoques. Pour certains auteurs, des rigidités d'interface importantes permettraient à la bulle ou à la gouttelette de mieux résister aux contraintes de cisaillement appliquées, et de se rompre moins facilement, générant globalement des éléments dispersés de plus grande taille (Talansier, 2009). D'autres auteurs suggèrent au contraire que des modules viscoélastiques élevés empêcheraient la déformation de l'interface, et favoriseraient la rupture immédiate (Perez *et coll.*, 2012; Pizones Ruiz-Henestrosa *et coll.*, 2014). Des interfaces plus flexibles permettraient à la bulle ou à la gouttelette de s'étirer au lieu de casser. Dans notre cas, la deuxième hypothèse semble être la plus plausible.

La Figure 4.6 représente les diamètres de Sauter prédits en fonction des valeurs expérimentales. Même si les données se répartissent le long de l'axe $y=x$, les tailles de bulle de certains produits modèles (notamment 4 et 8) ne sont pas prédites avec précision : les points correspondants sont assez éloignés de la zone des $\pm 10\%$, matérialisée par les traits en pointillés. Il est possible que ces produits présentent des caractéristiques spécifiques que nous n'avons pas prises en compte dans la modélisation, comme la charge de surface ou la concentration surfacique. Ces deux produits modèles ont été formulés respectivement avec du caséinate de sodium et du cetyl phosphate de potassium.

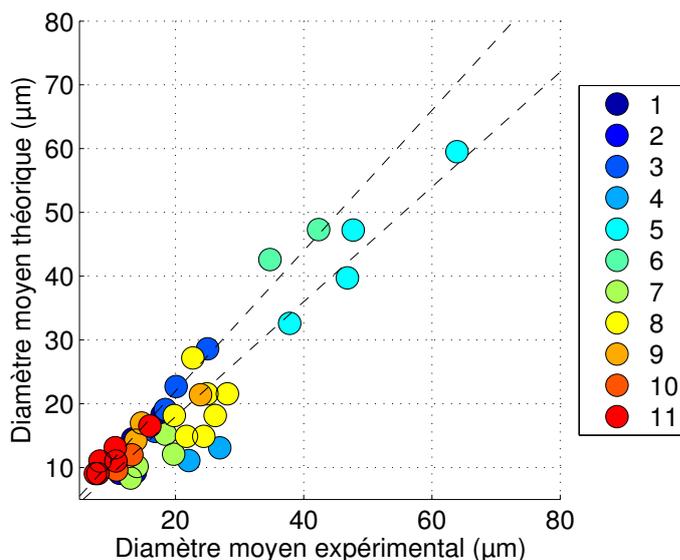


FIGURE 4.6 – Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.5 en fonction des diamètres expérimentaux. Les traits en pointillés indiquent les limites des $\pm 10\%$

4.2.3 Ajustement du modèle adimensionnel n°2 (Equation 4.4)

Nous avons vu précédemment que le coefficient de diffusion apparent et la tension de surface à l'équilibre étaient corrélés et rendaient compte de quasiment la même différence entre les produits. Nous avons donc entrepris une deuxième démarche de modélisation, en prenant en compte cette fois-ci la σ_{eq} plutôt que le k_{diff} (équation 4.2 page 94). Les valeurs des paramètres et les p-values des paramètres sont présentés dans le Tableau 4.4

Ce modèle est nettement moins bon que les précédents : le R^2 est de 0,55 et la p-value vaut $2,2 \cdot 10^{-5}$. Une dégradation aussi flagrante de la qualité suggère que les différences entre les produits sont moins bien prises en compte par σ_{eq} que par le coefficient de diffusion apparent. La tension de surface à l'équilibre étant un descripteur plus accessible que le coefficient de diffusion apparent, nous avons tout de même essayé d'améliorer ce dernier modèle. Pour cela, nous avons divisé les produits en sous-familles.

L'analyse qualitative de l'effet du module viscoélastique E^* sur la taille de bulle a mis en évidence un comportement différent des trois produits contenant du SDS. Tandis

Tableau 4.4 – Données statistiques du modèle prédictif n°2 (équation 4.2)

Paramètre	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
Variable associée	Constante	N	E^*	σ_{eq}	σ_5	t_r
Valeur	$e^{-6,73}$	-0,71	-0,47	0,20	2,12	0,16
p-value	$5, 2 \cdot 10^{-6}$	$1, 2 \cdot 10^{-3}$	$1, 5 \cdot 10^{-3}$	$8, 3 \cdot 10^{-1}$	$1, 9 \cdot 10^{-2}$	$1, 3 \cdot 10^{-1}$
Variance	$e^{1,6}$	$4, 2 \cdot 10^{-2}$	$1, 8 \cdot 10^{-2}$	$8, 9 \cdot 10^{-1}$	$7, 4 \cdot 10^{-1}$	$1, 0 \cdot 10^{-2}$

que les autres produits modèles semblent présenter des tailles de bulles qui diminuent lorsque E^* augmente, les produits modèles 9, 10 et 11 s'en démarquent clairement (Figure 4.3 page 92). Ces produits présentent des tailles de bulle petites par rapport à leur rigidité d'interface. Il est possible que le caractère fortement anionique du SDS ait entraîné une charge d'interface négative. Cette dernière pourrait diminuer le phénomène de coalescence dynamique pendant le foisonnement par répulsion électrostatique, ce qui expliquerait les tailles de bulle plus petites obtenues expérimentalement pour les produits modèles 9, 10 et 11. Nous n'avons cependant pas trouvé d'éléments dans la littérature pour confirmer cette hypothèse.

La modification des propriétés d'interface de ces produits modèles pendant l'opération de foisonnement est également une hypothèse qui peut être envisagée. En effet le SDS s'hydrolyse spontanément en dodécanol au cours du temps, et de manière plus rapide lorsque la température augmente. Les faibles valeurs de pH mesurées pour les produits modèles contenant du SDS (voir Tableau 3.3 page 84) confirment l'idée d'une hydrolyse de cette molécule en dodécanol. Lorsque la teneur en dodécanol augmente dans une solution de SDS, les cinétiques d'abaissement de la tension de surface sont plus rapides, et les niveaux atteints sont plus bas (Fainerman *et coll.*, 2010). De même, le dodécanol rigidifie de manière non négligeable les interfaces, donnant lieu à des modules viscoélastiques plus élevés que le SDS seul (Mysels et Shinoda, 1959). Au cours de l'opération de foisonnement, des échauffements locaux pourraient provoquer une hydrolyse du SDS à des échelles de temps inférieures au temps de séjour du produit dans la tête (environ 100s) et modifier les propriétés d'interface du produit. Ces changements - cinétiques de tension de surface plus rapides et tension de surface à l'équilibre plus faible - génèrent d'après nos modèles prédictifs des tailles de bulle plus petites. Or, comme ces changements d'interface ne sont pas pris en compte dans les données traitées, les tailles de bulle obtenues expérimentalement seraient effectivement plus petites que ce que prédisent les modèles. Pour vérifier cette hypothèse nous aurions pu caractériser les propriétés d'interface des produits 9, 10 et 11 après foisonnement afin de valider ces éventuels changements.

Qu'il s'agisse d'un effet de la charge d'interface, d'une hydrolyse accélérée du SDS ou d'une autre propriété d'interface non caractérisée dans le cadre de cette étude (concentration surfacique en tensioactif ou CMC par exemple), le comportement différent de ce tensioactif a motivé la répartition des produits en deux groupes, ceux ne contenant pas de SDS (produits modèles 1 à 8) et les trois en contenant (produits modèles 9, 10 et 11). Pour ces deux espaces produits, nous avons simplifié au fur et à mesure l'équation 4.2 en enlevant les variables non significatives en employant la même démarche que celle présentée précédemment. Pour le premier groupe de produit - sans SDS - nous avons

abouti à l'expression suivante (Equation 4.6). La tension de surface aux temps courts σ_5 ainsi que le temps de réorganisation t_r n'ont pas d'effet significatif sur la structuration des mousses pour cette famille de produit. Pour le deuxième groupe, l'expression du modèle est quasiment la même, avec $c_3 = 0$ (Equation 4.7). Cela signifie que pour les produits contenant du SDS, la cinétique d'adsorption n'a visiblement pas d'impact.

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = c_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{c_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{c_2} \cdot \left(\frac{\sigma_{eq}}{\rho D^2 g} \right)^{c_3} \quad (4.6)$$

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = c_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{c_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{c_2} \quad (4.7)$$

Les diamètres calculés à partir de ces deux modèles prédictifs sont représentés en fonction des diamètres obtenus expérimentalement sur la Figure 4.7. Les points sont répartis autour de l'axe $y=x$, mais avec des écarts à cette droite inférieurs à ceux observés pour les modèles précédents. Les R^2 de ces deux modèles prédictifs valent respective-

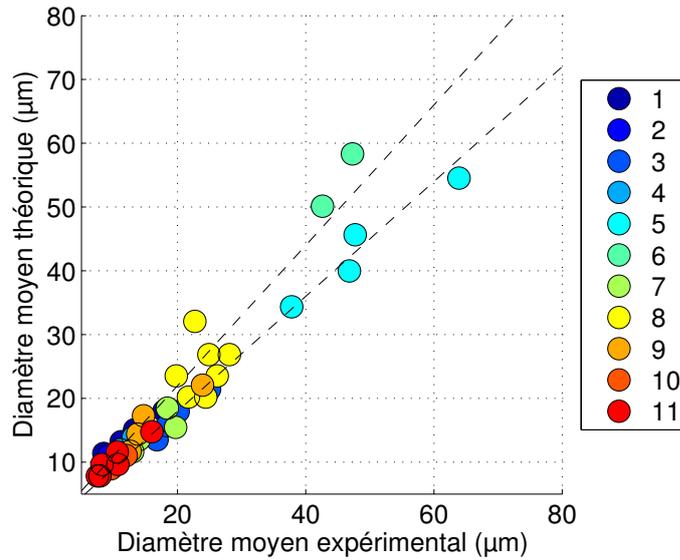


FIGURE 4.7 – Diamètres moyens théoriques - calculés par l'équation 4.6 pour les produits modèles 1 à 8, et par l'équation 4.7 pour les produits 9 à 11 - en fonction des diamètres expérimentaux. les traits en pointillés indiquent les limites des +/- 10%

ment 0,92 et 0,91 pour les produits 1 à 8 et 9 à 11. Leur p-value sont de $1,4 \cdot 10^{-13}$ et $1,5 \cdot 10^{-5}$, ce qui traduit la bonne qualité prédictive de ces deux modèles. Les valeurs des paramètres c_i et leur p-value respective sont présentées dans les Tableaux 4.5 et 4.6.

Comme précédemment, le signe des paramètres correspondant à chacune des variables permet de mieux comprendre leur effet respectif sur la taille de bulle. Le paramètre c_1 , qui est celui attribué à la vitesse de foisonnement N est négatif pour les deux groupes de produits, ce qui est en accord avec la littérature : des vitesses de foisonnement élevées donnent lieu à des tailles de bulle petites, en raison des forces de cisaillement plus importantes en présence. Le paramètre c_2 , associé au module viscoélastique d'interface E^* est négatif pour le premier groupe de produits - sans SDS (Tableau 4.5). Comme

Tableau 4.5 – Données statistiques du modèle prédictif n°2 appliqué aux produits modèles 1 à 8 (sans SDS) (équation 4.6)

Paramètre	c_0	c_1	c_2	c_3
Variable associée	Constante	N	E^*	σ_{eq}
Valeur	$e^{-7,26}$	-0,52	-0,60	-1,43
p-value	8.10^{-14}	2.10^{-5}	$6,7.10^{-14}$	$1,7.10^{-2}$
Variance	$e^{0,15}$	0,008	0,005	0,001

Tableau 4.6 – Données statistiques du modèle prédictif n°2 appliqué aux produits modèles 9 à 11 (avec SDS) (équation 4.7)

Paramètre	c_0	c_1	c_2
Variable associée	Constante	N	E^*
Valeur	$e^{-4,7}$	-0,73	0,44
p-value	$2,4.10^{-6}$	$6,0.10^{-5}$	$2,9.10^{-4}$
Variance	$e^{0,15}$	0,008	0,005

dans le modèle précédent (Equation 4.5), des niveaux de viscoélasticité d'interface élevés semblent favoriser le fractionnement des bulles, et l'apparition de bulles de petite taille pour cette famille de produits. Pour les produits contenant du SDS, l'effet de la rigidité de l'interface est opposé (Tableau 4.6). Plus l'élasticité d'interface est élevée, plus le fractionnement des bulles va être difficile, menant à de grandes bulles. Le mécanisme de rupture semble ainsi différent selon ces deux familles de produits. Les produits à base de SDS présentent très probablement une propriété d'interface particulière qui contrebalancerait l'effet de la rigidité d'interface, mais que nous n'avons pas pris en compte. Les propriétés de ces produits peuvent également avoir évolué au cours du foisonnement, comme nous l'avons suggéré auparavant.

Concernant l'effet de la tension de surface à l'équilibre pour les produits sans SDS, le modèle indique un effet négatif (Tableau 4.5). Plus la tension de surface à l'équilibre est faible, plus les tailles de bulle seraient grandes. Ce résultat est en désaccord complet avec la littérature. D'un point de vue mécanique la tension de surface est en effet la force qui s'oppose à l'accroissement d'une interface. L'aire de contact entre deux phases non miscibles augmente avec le niveau de dispersion : plus les éléments sont petits, pour une même fraction volumique dispersée, plus l'aire d'interface est élevée. Ainsi, il sera en théorie plus difficile de générer des petites bulles dans un milieu à tension de surface élevée. De nombreux auteurs ont confirmé expérimentalement cette théorie, à l'échelle laboratoire (Husband *et coll.*, 1998; Carrera Sanchez et Rodríguez Patino, 2005), comme à l'échelle pilote (Mary *et coll.*, 2013; Narchi, 2008). Notre modèle semble mal estimer l'effet de cette variable. Il est très probable que cela soit dû à l'espace propriété couvert par les produits modèles. En effet, comme évoqué dans la partie 3.2.4 page 86, les produits modèles ne sont pas très diversifiés en termes de tension de surface à l'équilibre. La majorité d'entre eux ont des tensions de surface à l'équilibre de l'ordre de 50 mN.m^{-1} . Seuls deux produits sur les onze formulés ont une tension de surface

différente, proche de 40 mN.m^{-1} . Cela s'est traduit par un positionnement de cette propriété sur le même axe que les propriétés cinétiques de tension de surface dans l'ACP. L'effet de la tension de surface est ainsi difficilement (voire pas) quantifiable avec les produits modèles à disposition. Afin d'estimer de manière plus rigoureuse l'impact des autres propriétés d'interface (E^* , k_{diff} , t_r et σ_5) nous avons déterminé les paramètres des modèles de prédiction en nous appuyant sur les données des produits modèles de même tension de surface (50 mN.m^{-1}).

4.2.4 Ajustement des modèles adimensionnels sur un espace produit restreint

Nous avons restreint notre espace produit en lui retirant les produits modèles 7 et 11, qui présentent des tensions de surface de l'ordre de 40 mN.m^{-1} et utilisé à nouveau les modèles fournis par l'analyse dimensionnelle pour quantifier les effets des différentes variables. Le modèle de prédiction de départ est le suivant :

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = d_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{d_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{d_2} \cdot \left(\frac{k_{diff}}{\rho D^{2,25} g^{0,75}} \right)^{d_3} \cdot \left(\frac{\sigma_5}{\rho D^2 g} \right)^{d_4} \cdot \left(\frac{t_r g^{0,5}}{D^{0,5} g} \right)^{d_5} \quad (4.8)$$

La confrontation de ce modèle aux données de notre nouvel espace produit a mis en évidence un R^2 de 0,84 ce qui est sensiblement supérieur à ceux obtenus précédemment. La p-value globale du modèle est également satisfaisante : $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ mN.m}^{-1}$, mais les p-values individuelles montrent cependant que toutes les variables n'ont pas d'effet significatif sur la taille de bulle. Le t_r ainsi que la σ_5 ne participeraient pas à la structuration de mousses d'après cette modélisation.

Après simplification du modèle, avec la même démarche progressive que celle présentée au paragraphe 4.2.2 nous avons abouti à l'expression suivante, pour laquelle toutes les variables prises en compte sont statistiquement significatives :

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = d_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{d_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{d_2} \cdot \left(\frac{k_{diff}}{\rho D^{2,25} g^{0,75}} \right)^{d_3} \quad (4.9)$$

La Figure 4.8 permet de visualiser graphiquement la précision du modèle : les points sont bien répartis le long de l'axe $y=x$, ce qui est confirmé par le R^2 de 0,84 et la p-value globale du modèle de $7,4 \cdot 10^{-4}$. Les valeurs des paramètres d_0 à d_3 ainsi que les données statistiques correspondantes sont répertoriées dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 – Données statistiques du modèle prédictif n°3 (équation 4.9)

Paramètre	d_0	d_1	d_2	d_3
Variable associée	Constante	N	E^*	k_{diff}
Valeur	$e^{-1,8}$	-0,66	-0,34	-0,32
p-value	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Variance	$e^{0,47}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$

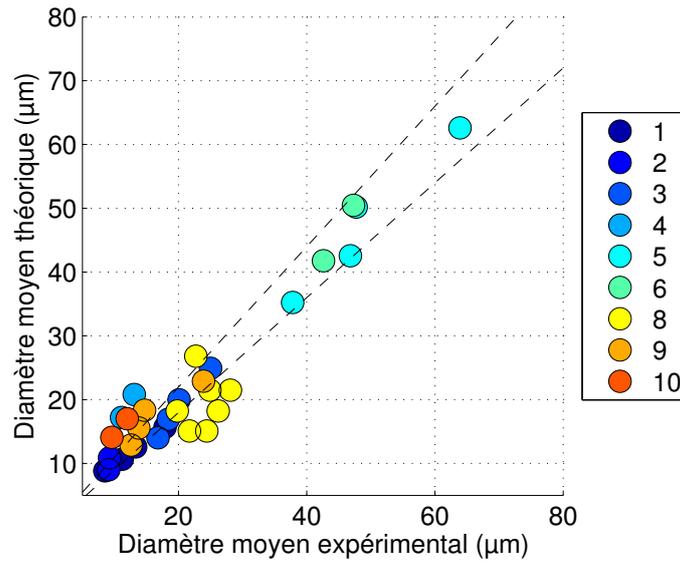


FIGURE 4.8 – Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.9 en fonction des diamètres expérimentaux des produits modèles à 50 mN.m^{-1}

Les signes des paramètres sont les mêmes que dans le modèle prédictif n°2 et confirment les tendances mises en évidence sur l'ensemble des produits modèles : des vitesses de foisonnement élevées permettent d'obtenir qualitativement des tailles de bulle plus faibles. Des niveaux de rigidité d'interface importants favorisent également l'obtention de bulles de petite taille. Enfin, des coefficients de diffusion élevés génèrent aussi des bulles de taille plutôt réduite.

La partie 4.2.3 nous a montré que les produits comportant du SDS présentaient une ou des propriété(s) importante(s) pour les mécanismes de structuration de mousses que nous n'avons pas prise(s) en compte. Afin de valider cette hypothèse, nous avons ajusté le modèle de prédiction 4.8 à nouveau aux deux groupes de produits séparément. Aucune des variables à part la vitesse de foisonnement N et le module viscoélastique d'interface E^* ne sont statistiquement significatives pour les produits modèles ne contenant pas de SDS (groupe 1). Ces variables ont été éliminées au fur et à mesure du modèle. Ces simplifications ont abouti à l'expression 4.10. Les valeurs et les données statistiques des paramètres du modèle sont indiquées dans le Tableau 4.8.

$$\frac{d_{32}^{(p)}}{D} = d_0 \cdot \left(\frac{ND^{0,5}}{g^{0,5}} \right)^{d_1} \cdot \left(\frac{E^*}{\rho D^2 g} \right)^{d_2} \quad (4.10)$$

Pour les produits 9 et 10, qui contiennent du SDS, l'ajustement du modèle 4.10 ne permet pas de mettre en évidence l'effet de E^* comme le montre le Tableau 4.9. En effet la p-value correspondant au paramètre du module viscoélastique d'interface est supérieur à 0,05. Le R^2 de ce modèle est de 0,92, ce qui est tout de même très satisfaisant. Les p-values individuelles ainsi que la p-value globale ($2,47 \cdot 10^{-2}$) relativement élevées par rapport aux modèles précédents confirment que les données ne sont pas suffisantes pour asseoir statistiquement les effets mis en évidence ici.

Tableau 4.8 – Données statistiques du modèle prédictif n°3 pour les produits ne contenant pas de SDS (équation 4.10)

Paramètre	d_0	d_1	d_2
Variable associée	Constante	N	E^*
Valeur	$e^{-2,5}$	-0,52	-0,61
p-value	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-15}$
Variance	$e^{0,2}$	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4.9 – Données statistiques du modèle prédictif n°3 pour les produits contenant du SDS (équation 4.10)

Paramètre	d_0	d_1	d_2
Variable associée	Constante	N	E^*
Valeur	$e^{-7,1}$	-0,71	0,30
p-value	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Variance	$e^{2,1}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$

La simplification de l'équation 4.10 en considérant $b_2 = 0$ abouti à une corrélation ou certes la vitesse - seule et unique variable prise en compte ici - est significative (Tableau 4.10), mais conduit à une diminution importante du R^2 qui ne vaut plus 0,84 (p-value = $1,0 \cdot 10^{-2}$). Cette diminution importante du R^2 entre les deux modèles confirme l'effet de la rigidité d'interface pour les produits à base de SDS, même si statistiquement nous ne pouvons pas le mettre en évidence.

Tableau 4.10 – Données statistiques du modèle prédictif n°3 pour les produits contenant du SDS (équation 4.10)

Paramètre	d_0	d_1
Variable associée	Constante	N
Valeur	$e^{-5,0}$	-0,83
p-value	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Variance	$e^{0,6}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$

La Figure 4.9 représente les diamètres calculés par l'équation 4.10 en fonction des diamètres de bulle expérimentaux pour les produits à $50 N.m^{-1}$, en considérant les deux sous-groupes de produit. Cette figure traduit la bonne qualité prédictive du modèle. Les variables prises en compte dans le modèle 4.10 semblent ainsi décrire les propriétés des produits modèles assez bien pour pouvoir prédire de manière satisfaisante les tailles de bulle obtenues après foisonnement. Quel que soit le produit considéré, ce dernier modèle met en évidence comme les précédents l'effet négatif de la vitesse : lorsque cette dernière augmente, de plus petites bulles sont formées. Pour les produits ne contenant

pas de SDS, l'effet de la rigidité d'interface est également négatif : des modules visco-élastiques élevées favorisent le fractionnement des bulles. Pour les produits avec SDS, l'effet semble inversé - même si nous n'avons pas pu le mettre en évidence statistiquement.

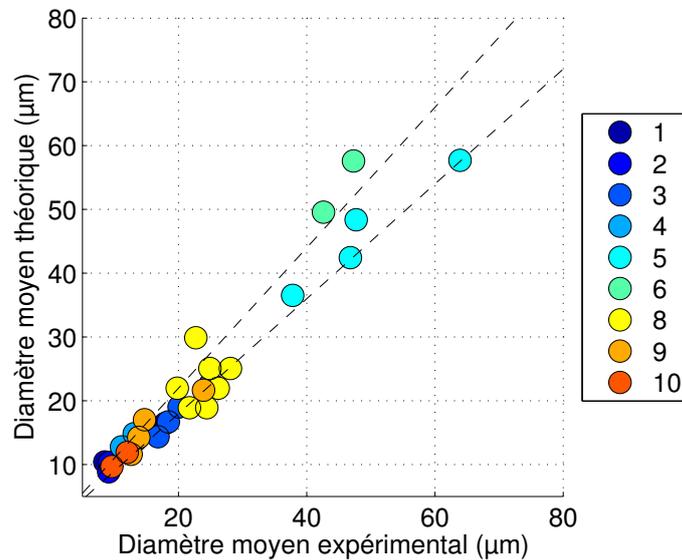


FIGURE 4.9 – Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.10 en fonction des diamètres expérimentaux. Les calculs ont été faits avec les paramètres du Tableau 4.8 pour les produits sans SDS, avec ceux du Tableau 4.9 pour les produits avec SDS.

Afin d'estimer graphiquement l'effet de la tension de surface à l'équilibre, nous avons déterminé par le calcul les diamètres de bulle des deux produits de σ_{eq} égale à 40 mN.m^{-1} (produits 7 et 11) en nous basant sur les corrélations établies précédemment. Plus les diamètres calculés seront différents des diamètres expérimentaux, plus l'effet de la tension de surface à l'équilibre, ainsi qu'éventuellement d'autres propriétés non prises en compte dans notre travail sera important. La Figure 4.10 représente ces diamètres en fonction des diamètres expérimentaux obtenus pour ces deux produits. Nous avons représenté les données des autres produits en gris.

Nous pouvons constater que les diamètres de bulle des produits modèles 7 et 11 sont assez bien prédits par l'équation 4.10. Les points qui leurs correspondent ne sont pas très éloignés - voire pas du tout pour le produit 11 - de la droite $y = x$. Cela signifie que les propriétés prises en compte pour prédire les tailles de bulle sont suffisantes, et donc que la tension de surface à l'équilibre n'impacte que peu la taille de bulle dans nos conditions opératoires.

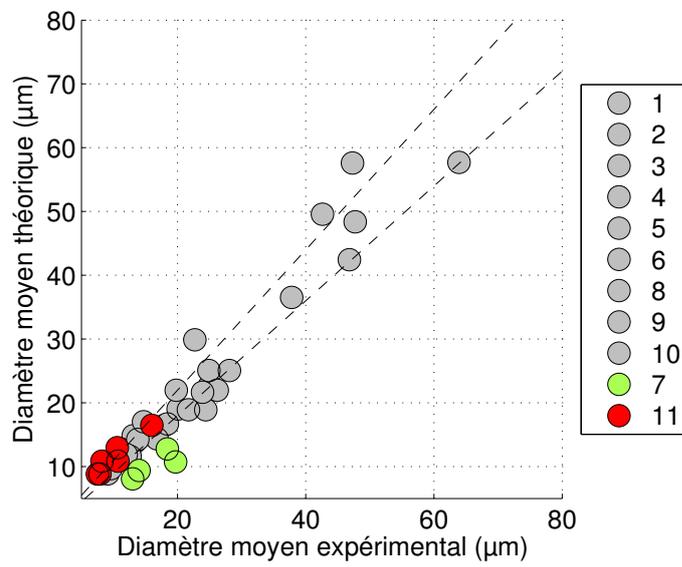


FIGURE 4.10 – Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.10 pour les produits modèles 7 et 11

Synthèse et discussion

Au cours de l'opération de foisonnement par battage en continu, la dispersion de la phase gaz est réalisée grâce à l'apport d'énergie mécanique, qui génère des contraintes au niveau des entrefers du rotor-stator. Ces contraintes permettent de déformer et fractionner les bulles, et de manière d'autant plus importante que ces contraintes sont élevées. Le niveau des contraintes subies par les bulles dépend de la géométrie du foisonneur - notamment des caractéristiques des entrefers (Kroezen *et coll.*, 1988) - et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ ainsi que de la viscosité apparente du produit η_{app} . Plus le taux de cisaillement ou la viscosité est élevée, plus les contraintes sont importantes et la rupture des bulles est facilitée. L'effet de la viscosité du produit n'a pas été abordé dans ce travail, mais est décrit dans de nombreux travaux (Thakur *et coll.*, 2003a; Balerin *et coll.*, 2005; Mary *et coll.*, 2013), qui confirme son implication dans les mécanismes de rupture de bulle. Il en est de même pour l'effet de la vitesse de foisonnement N , dont dépend le taux de cisaillement de manière proportionnelle : Kroezen et Groot Wassink (1987); Hanselmann et Windhab (1999b); Müller-Fischer et Windhab (2005) et Indrawati et Narsimhan (2008), pour ne citer qu'eux, ainsi que nos données expérimentales illustrent l'impact de la vitesse de foisonnement, qui, lorsqu'on l'augmente, permet de diminuer la taille de bulle.

Tandis que le niveau de contrainte est principalement dépendant de la viscosité du produit, de la vitesse de foisonnement et de la géométrie du foisonneur, le comportement des bulles face à cette contrainte dépend de leurs propriétés d'interface. En fonction de ces dernières, la bulle résistera plus ou moins à la déformation, menant selon les cas à son fractionnement ou pas.

Dans la littérature, les propriétés d'interface sont souvent résumées à la tension de surface à l'équilibre lorsque leur impact sur la taille de bulle est étudié dans le cas de procédés par battage en continu. Dans le travail que nous avons mené, nous avons considéré deux autres familles de propriétés d'interface : les propriétés cinétiques de tension de surface, ainsi que les propriétés rhéologique d'interface. Le choix a été fait de ne pas aborder l'adsorption des tensioactifs par une approche énergétique ou thermodynamique. L'approche cinétique implique d'évaluer l'importance des différentes étapes qui peuvent constituer le mécanisme d'adsorption (diffusion, convection, désorption, réorganisation), et d'élaborer un modèle cinétique qui s'accorde le plus possible avec les données expérimentales. Les produits modèles formulés dans cette étude contenant des tensioactifs très variés, et mettant ainsi en jeu des mécanismes d'adsorption différents, nous avons opté pour des modèles cinétiques simples, en négligeant les éventuels phénomènes de convection et désorption des molécules tensioactives. Pour décrire les propriétés cinétiques de tension de surface, nous avons donc considéré quatre descripteurs différents : le coefficient de diffusion apparent (k_{diff}), la tension de surface aux temps courts (σ_5), le temps de réorganisation (t_r) et finalement la tension de surface à

l'équilibre (σ_{eq}). Chacun de ces descripteurs peut être analysé comme caractéristique d'un segment particulier de la cinétique de tension de surface comme le montre la Figure 4.11.

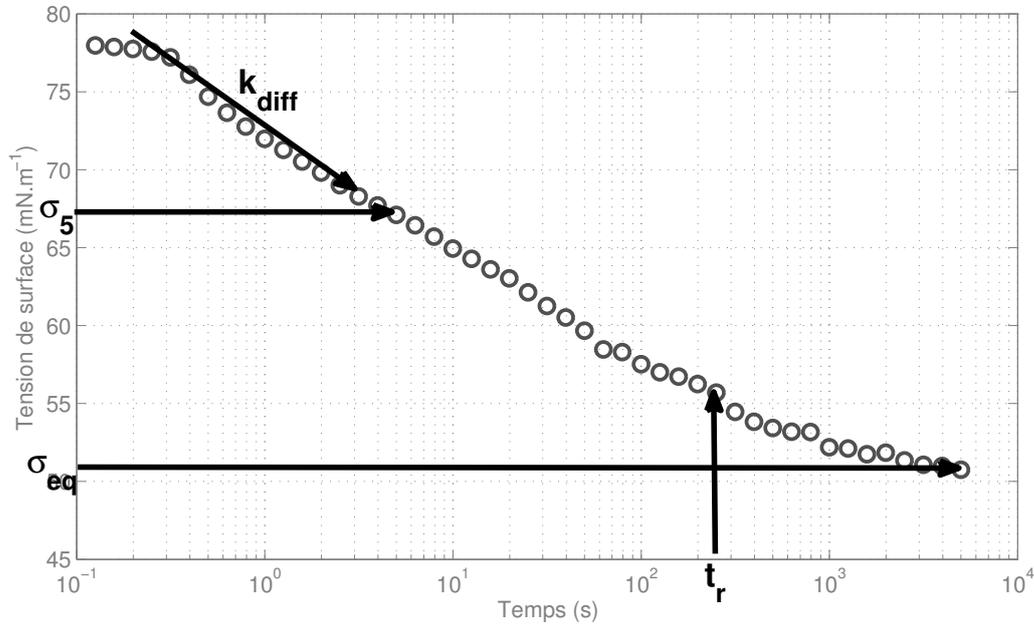


FIGURE 4.11 – Caractérisation de segment particulier de la cinétique de tension de surface par les descripteurs choisis

Le travail sur la détermination des paramètres de modélisation nous permet d'affirmer que ni la tension de surface aux temps courts, ni le temps de réorganisation n'impactent de manière significative la taille de bulle de mousses produites par battage en continu. Les échelles de temps correspondant à ces deux descripteurs ne sont donc pas pertinentes vis-à-vis des mécanismes de structuration des interfaces. Les produits modèles formulés dans le cadre de ce travail ne nous ont pas permis de mettre en évidence statistiquement l'effet de la tension de surface à l'équilibre. Qualitativement il semblerait que cette caractéristique ne soit pas déterminante dans l'acquisition de la structure de mousses. Il faudrait néanmoins valider ce résultat en formulant des produits modèles adaptés. Concernant le coefficient de diffusion apparent, il semble être important à prendre en compte dans la compréhension de l'opération de foisonnement, quelle que soit la formule du produit. Des vitesses de diffusion importantes permettent ainsi de diminuer la taille de bulle. Ces vitesses de diffusion élevées se traduisent par une colonisation plus rapide de l'interface par les tensioactifs en présence. Les bulles ainsi stabilisées présentent une tension de surface plus faible et sont donc plus faciles à allonger à un instant t , et plus susceptibles de se rompre pour former des bulles -filles. On remarquera que le coefficient de diffusion apparent tel que nous l'avons défini intègre les premières quatre secondes de la cinétique de tension de surface, ce qui est relativement proche du temps caractéristique de la tension de surface aux temps courts qui est de 5 s. Pourtant seul le coefficient de diffusion semble participer à la structuration de la mousse. Si l'on revient à son expression de calcul tel que nous l'avons spécifié page

58, ce descripteur est proportionnel à la pression de surface à 4 s (π_4).

$$k_{diff} = \frac{\sigma_0 - \sigma_4}{4^{1/2}} = \frac{\pi_4}{2} \quad (4.11)$$

Ainsi il semblerait que la propriété d'interface de cinétique de tension de surface prédominante dans la création d'interfaces dans un foisonneur de type rotor-stator soit la pression de surface et non la tension de surface aux temps courts.

Ce travail de thèse a également permis de mettre en évidence l'effet de la rigidité d'interface. Cet effet semble dépendre de la nature du tensioactif. Pour la majorité des tensioactifs étudiés ici, des modules viscoélastiques d'interface élevés réduisent la taille de bulle. Cet effet pourrait intervenir dans les mécanismes de coalescence dynamique : des bulles aux interfaces très peu rigides fusionneraient ainsi plus facilement et donneraient lieu à des bulles de taille plus grande que dans le cas d'interface rigide. Cependant la majorité des points de fonctionnement balayés dans ce travail met en œuvre des fractions volumiques de gaz inférieures à 10%. Cela nous permet de supposer que ce n'est pas via une coalescence plus ou moins importante selon les propriétés d'interface que sont générées les différentes tailles de bulle dans nos conditions expérimentales. La rigidité d'interface interviendrait ainsi principalement au moment du fractionnement des bulles. Il est possible que des interfaces rigides soient moins à même de se déformer face à une contrainte donnée, et casseraient ainsi plus facilement. A l'inverse, pour des interfaces moins rigides, les bulles seraient capables de s'allonger face à la contrainte subie et se fractionneraient moins. Une deuxième hypothèse concerne le mode de rupture des bulles. Pour des interfaces très déformables, on peut imaginer un aplatissement de la bulle sous la contrainte, et une rupture par la génération de microbulles satellites aux extrémités de la bulle-mère qui disparaîtraient très rapidement par mûrissement d'Ostwald, ce qui donnerait lieu à des tailles de bulle globalement plus grandes.

Pour un tensioactif spécifique - le SDS - nous avons pu mettre en évidence un effet apparent inverse de la rigidité d'interface : lorsque les modules viscoélastiques des interfaces stabilisées par ce tensioactif augmentent, la taille de bulle augmente également. Le SDS se caractérise par un très faible poids moléculaire, et, combiné à sa nature anionique, la charge surfacique de l'interface qui en résulte est probablement plus importante comparativement aux autres. Les répulsions électrostatiques entre molécules pourraient favoriser le fractionnement des bulles, et de manière d'autant plus importante que la concentration en SDS à l'interface serait grande. Or la rigidité d'interface des produits modèles formulés avec du SDS diminue lorsque la concentration en ce tensioactif augmente. Ainsi, même si à forte concentration en SDS la rigidité de l'interface permet aux bulles de se déformer davantage et de moins se rompre, les répulsions électrostatiques entre molécules de tensioactif pourraient inverser la tendance et pousser les bulles à se fractionner afin de diminuer leur charge d'interface nette. Cette hypothèse serait à valider expérimentalement. Une autre hypothèse pour ce comportement différent serait l'apparition de dodécanol par hydrolyse du SDS pendant l'opération de foisonnement. D'après la littérature (Fainerman *et coll.*, 2010; Mysels et Shinoda, 1959), la présence de dodécanol rigidifie les interface et accélère les cinétiques de tension de surface. Ces modifications importantes des propriétés d'interface ne sont pas prises en compte dans la quantification des effets de ces propriétés de surface, et résultent en une mauvaise

quantification des effets des propriétés cinétiques et viscoélastiques d'interface.

Afin de mieux comprendre l'effet de la rigidité de l'interface sur la structuration de mousses, nous avons observé la morphologie de bulle sous cisaillement pour certains produits modèles (Expérience réalisée à l'institut Pascal axe GePEB, Clermont-Ferrand). Nous avons choisi dans un premier temps deux produits présentant des modules d'interface extrêmes - très faibles ou importants, les autres propriétés d'interface étant les plus semblables possibles. Les produits caractérisés ont été les produits modèles 4 et 6 contenant respectivement du caséinate de sodium et de la saponine. Leur module viscoélastique d'interface valent respectivement $34,0$ et $3,7 \text{ mN.m}^{-1}$, leur tension de surface à l'équilibre est proche de 50 mN.m^{-1} et leur cinétique de tension de surface sont assez similaires d'après leur k_{diff} , qui est le descripteur-clef des cinétiques de tension de surface comme nous l'avons vu précédemment.

A titre de comparaison, nous avons également observé un produit modèle contenant du SDS, ce tensioactif semblant avoir un comportement différent à l'interface. Nous avons ainsi choisi le produit modèle 10, qui présente une tension de surface à l'équilibre proche de 50 mN.m^{-1} comme les deux produits précédents.

Enfin, nous avons aussi caractérisé le sirop de glucose dilué de manière à obtenir une viscosité de $0,7 \text{ Pa.s}$, comparable à celle de tous les produits modèles pour voir le comportement sous cisaillement d'une interface vierge de tensioactif. Des images de bulle dans chacun des produits ont été prises à différents taux de cisaillement. Les photos obtenues sont présentées dans le Tableau 4.11.

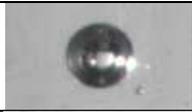
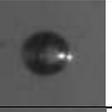
L'observation du comportement sous cisaillement des bulles dans les produits modèles 4 et 6 - contenant du caséinate de sodium et de la saponine (les deux colonnes de gauche du tableau) permet de visualiser qualitativement l'effet de la rigidité d'interface sur la morphologie et éventuellement la rupture sous cisaillement. Nous pouvons observer que la bulle stabilisée par du caséinate de sodium se déforme davantage que celle stabilisée par de la saponine aux faibles vitesses de cisaillement. En revanche, à partir de 75 rpm on observe pour la première bulle la formation d'une excroissance, qui découle en la rupture de la bulle à 100 rpm . Comparativement, la bulle stabilisée par la saponine est capable de se déformer plus, sans jamais donner lieu à l'expulsion de bulles filles, donc la rupture. La rigidité d'interface plus élevée du produit contenant du caséinate de sodium semble ainsi bien diminuer la capacité de la bulle à se déformer au delà d'un certain seuil et provoquer de ce fait sa rupture, ce qui va dans le sens de l'hypothèse énoncée précédemment.

La colonne de droite du tableau correspond à la déformation d'une bulle dans un solution de sirop de glucose de même viscosité que les produits modèles, mais sans aucun tensioactif. Par rapport aux deux produits décrits précédemment, les bulles se déforment beaucoup moins dans ce milieu, qui se caractérise par une tension de surface de 80 mN.m^{-1} . Cette tension de surface s'oppose à la déformation de la bulle, et lui permet de maintenir sa forme sphérique.

L'avant-dernière colonne du tableau correspond au produit modèle 10, contenant du SDS, et qui présente la même tension de surface à l'équilibre que les produits modèles 4 et 6, décrits dans les deux premières colonnes du tableau. On constate pour ce produit un allongement comparable, voire supérieur, à celui observé pour le caséinate de

sodium pour les faibles taux de cisaillement. A 75 *rpm*, tandis que pour le caséinate de sodium l'interface ne semblait plus pouvoir supporter une déformation plus importante, dans le cas du SDS, l'interface semble s'allonger encore plus, pour générer semblerait-il des microbulles satellites aux extrémités à partir de 150 *rpm*. Pour valider l'effet de la répulsion électrostatique, il aurait fallu comparer les morphologies sous cisaillement de produits contenant des concentrations en SDS variables.

Tableau 4.11 – Morphologie des bulles sous cisaillement et à la rupture pour certains produits modèles ; Expériences réalisées à l'institut Pascal axe GePEB, Clermont-Ferrand

<i>RPM</i>	<i>Caseinate</i>	<i>Saponine</i>	<i>SDS</i>	<i>Without surfactant</i>
0				
25				
50				
75				
100				
150				
200				
250				
300				

Scale  1,5 mm

L'effet de la pression sur la taille de bulle est plus complexe à analyser. Certains auteurs ont montré qu'elle n'avait pas d'impact sur la taille de bulle en sortie de tête de foisonnement, avant détente à pression atmosphérique (Balerin *et coll.*, 2005). D'autres auteurs mettent en évidence des variations importantes de la structure de mousse selon la pression de foisonnement (Müller-Fischer et Windhab, 2005). Nos résultats semblent conforter cette dernière observation. Nos données expérimentales montrent en effet une dépendance nette de la taille de bulle à la pression de foisonnement, avec des évolutions non monotones des effets. Cela suggère qu'au moins deux phénomènes antagonistes sont impliqués dans la structuration des mousses. De plus, trois tendances différentes d'évolution ont été dégagées, selon le produit modèle - donc les propriétés d'interface en présence - et cela indépendamment de la vitesse de foisonnement. La Figure 4.12 représente la différence entre les diamètres moyens de bulle obtenus à 1 et 3 bar en fonction de la viscoélasticité d'interface des produits.

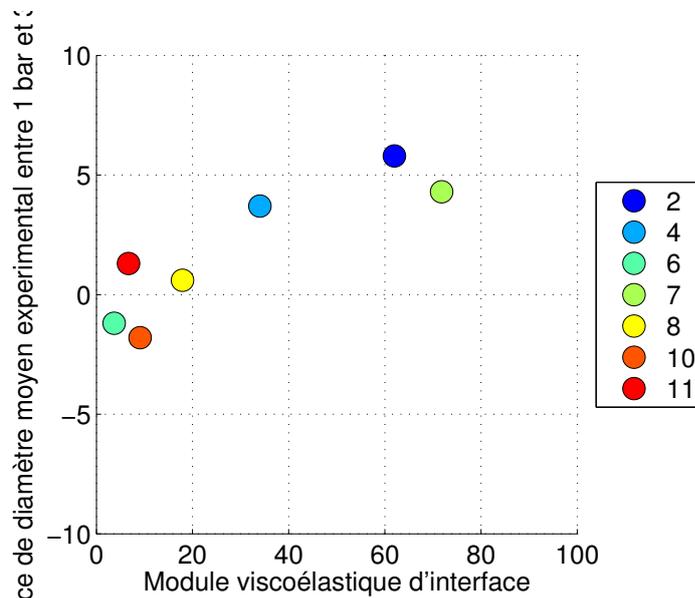


FIGURE 4.12 – Différence entre les diamètres moyens expérimentaux obtenus à 1 et 3 bar à 900 rpm en fonction de la viscoélasticité d'interface des produits

Des différences positives signifient que les diamètres moyens obtenus à 1 bar sont plus élevés qu'à 3 bar. On constate que pour de faibles niveaux de rigidité d'interface, la pression n'a pas beaucoup d'effet sur la taille de bulle. En revanche, pour des niveaux de viscoélasticité plus élevés, l'augmentation de la fraction volumique dans la tête se traduit par des tailles de bulle plus grandes ($\Delta d_{32}^{P1-P3} > 0$), ce qui confirme l'interaction entre les effets de la pression et des propriétés d'interface.

D'un point de vue théorique, la pression dans la tête de foisonnement impacte d'une part le taux de foisonnement (i.e. la fraction volumique dans la tête), ainsi que l'intensité de la détente du gaz dans la mousse en sortie de ligne. Concernant le taux de foisonnement, sa variation impacte la viscosité du mélange. Plus le taux de foisonnement est important, plus la viscosité de la dispersion augmente, ce qui peut accroître les contraintes de cisaillement au cours de l'opération et par conséquent générer des tailles de bulle plus petites. Cette dépendance de la taille de bulle à la fraction volumique de gaz a été décrite et modélisée par Jansen *et coll.* (2001). La diminution de la taille

de bulle lorsque la pression diminue peut s'expliquer par ce phénomène. De même, les produits modèles présentant des rigidités d'interface distinctes, il est possible que la viscosité des produits dans la tête ne soit pas la même à un taux de foisonnement donné, du fait de la déformabilité différente des bulles, et de la contribution de leur interface aux frictions visqueuses. Des interfaces rigides renforceraient l'effet de la viscosité sur le fractionnement des bulles en cas de fractions volumiques assez importantes (Denkov *et coll.*, 2009). Ceci pourrait expliquer les différentes évolutions de l'effet de la pression de foisonnement selon le produit.

Des taux de foisonnement importants peuvent cependant également favoriser la rencontre entre bulles, et donc leur coalescence, comme l'ont montré Müller-Fischer et Windhab (2005). Des bulles plus grandes résulteraient de foisonnements à faible pression. D'après l'équation 4.12, les taux de foisonnement effectifs dans la tête dans nos conditions expérimentales étaient de 4,8% à 5 bar, 7,7% à 3 bar et 20% à 1 bar.

$$TF = \frac{\Phi}{\Phi + (1 - \Phi) \cdot Pf} \quad (4.12)$$

Au regard des valeurs des taux de foisonnement aux différentes pressions, il est peu probable que la coalescence dynamique intervienne à 3 ou 5 bar. En effet, en dessous de 10% de fraction volumique, on peut négliger l'effet de la coalescence (Wang *et coll.*, 2014). Il n'y a qu'à un bar où les grandes tailles de bulle pourraient être attribuées à un phénomène de coalescence.

La pression de foisonnement joue aussi sur le niveau de détente subi par les mousses en sortie de ligne. Plus la pression dans la tête est importante, plus la détente sera intense. Il est possible que selon les propriétés des interfaces, les bulles résistent plus ou moins à cette détente, avec notamment l'apparition de phénomènes de coalescence statiques et des diamètres de bulle plus grands.

Afin d'identifier si les produits se comportent différemment à la détente, nous nous sommes intéressés aux profils de distribution obtenus pour les produits modèles dans leurs différentes conditions de foisonnement. En cas de coalescence plus importante à certaines pressions, les distributions en taille seront différentes. Les distributions que nous avons observées étant toutes de type monomodales, nous avons décidé de les décrire par leur largeur de distribution, estimée par l'écart-type des tailles entre les bulles d'un même échantillon de mousse. Plus l'écart-type est faible, plus la mousse est constituée de bulles de taille homogène. La Figure 4.13 montre les écarts-types en fonction du diamètre moyen, calculés pour chaque échantillon de mousse prélevé, tous produits modèles et conditions opératoires confondus. Nous pouvons constater que l'ensemble des points s'aligne sur une droite de référence, d'équation $y = 0,37x - 1,1$.

Des résultats similaires ont été également présentés par Kroezen et Groot Wassink (1987) qui ont relié l'écart-type au diamètre moyen par l'équation suivante :

$$ET = 0,084 \cdot d_{10}^{1,45} \quad (4.13)$$

où d_{10} correspond au diamètre moyen numérique, et non volumique (diamètre de Sauter). Les auteurs n'ont avancé aucune hypothèse explicative pour la dépendance de l'écart-type au diamètre moyen des bulles. Concernant les mousses de notre étude, ce résultat montre que les mécanismes de structuration sont identiques pour tous les produits, et qu'aucun d'eux ne présente une déstructuration plus marquée que les autres au cours de la détente.

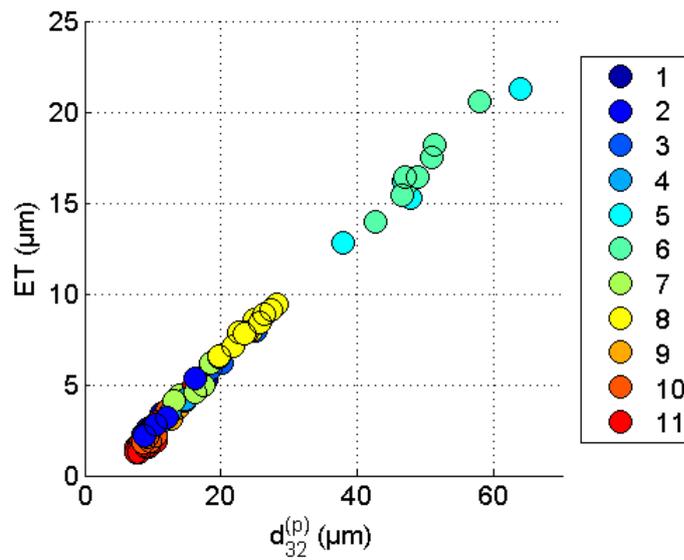


FIGURE 4.13 – Evolution de la largeur de distribution déterminée par l'écart-type (ET) avec le diamètre moyen des mousses

L'effet de la pression reste donc toujours difficile à décrire, mais les effets différents selon le tensioactif en présence laissent à penser que des interactions entre bulle, mettant en jeu les propriétés d'interface sont impliquées. Pour des foisonnements à 5 bar, les descripteurs sélectionnés dans le cadre de ce travail sont néanmoins suffisamment représentatifs des propriétés d'interface et des variables de procédé pour prédire correctement la taille de bulle et proposer des hypothèses plus précises sur les mécanismes de structuration des mousses dans un foisonneur de type rotor-stator.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de quantifier l'effet des propriétés d'interface sur la structuration de mousses élaborées dans un foisonneur de type rotor-stator. Sur la base de la littérature existante, nous avons identifié les propriétés pertinentes à prendre en compte : tension de surface à l'équilibre, cinétique de tension de surface et propriétés rhéologiques d'interface. Afin d'évaluer l'effet respectif de ces propriétés sur la taille de bulle nous avons formulé des produits modèles. Le cahier des charge pour l'étape de formulation était l'obtention d'un ensemble de produits modèles de rhéologie simple, présentant une grande diversité sur ces propriétés en utilisant différents tensioactifs et à des concentrations précises ainsi que des sirops de glucose à de nature et de concentration différentes.

Après cette première étape ces produits modèles ont été foisonnés par battage en continu sur un équipement de type rotor-stator en faisant varier les pressions opératoires ainsi que la vitesse de foisonnement. Les différences entre les tailles de bulles des mousses obtenues ont été rapprochées des propriétés d'interface et des variables opératoires appliquées afin d'identifier leurs effets respectifs sur la structuration de mousse.

Une démarche de modélisation par analyse dimensionnelle a permis de quantifier ces effets de manière plus précise. Plusieurs modèles de prédiction ont été développés, permettant de déterminer la structure de mousse avec une précision de 90% pour des produits très divers. Tous les modèles mettent en évidence l'effet important de la vitesse de foisonnement. Des vitesses importantes génèrent des contraintes de cisaillement plus élevées et favorisent le fractionnement des bulles. La tension de surface à l'équilibre ne semble pas impacter de manière significative la taille des bulles. Ces dernières semblent plutôt influencées par les coefficients de diffusion apparents des tensioactifs en présence. La rigidité contribue quant à elle fortement à la structuration des mousses. Des interfaces rigides permettent ainsi de générer des tailles de bulle plus petites que des interfaces déformables. Les structures de mousse obtenues ont également mis en évidence une interaction entre les propriétés d'interface et la pression de foisonnement dans les mécanismes de dispersion des bulles. La complexité des mécanismes mis en jeu ne nous ont cependant pas permis de conclure sur l'effet de la pression en tant que telle.

Comme tout travail de recherche, cette étude ouvre un certain nombre de perspectives. La première est bien évidemment d'apporter plus de précision encore sur les mécanismes de structuration. Nous avons ainsi identifié quelques propriétés d'interface dont la prise en compte pourrait probablement améliorer la compréhension de cette opération. La charge d'interface pourrait être par exemple à l'origine de ruptures de bulle plus importantes pour certains tensioactifs. D'autre part, l'effet de la tension de

surface à l'équilibre n'a pas pu être étudié statistiquement dans le cadre de cette étude. Des produits modèles complémentaires pourraient être constitués pour valider ou pas la pertinence de cette caractéristique dans la prédiction de taille de bulle. D'autres modèles d'adsorption des tensioactifs pourraient être également confrontés à nos données afin de dégager de nouveaux descripteurs des cinétiques, plus représentatifs des conditions expérimentales du procédé, avec notamment la prise en compte des phénomènes de convection (Ybert et Di Meglio, 1998). De plus, on peut évoquer l'influence du caractère visqueux ou élastique de l'interface : les produits modèles formulés au cours de ce travail ont présenté des rapports similaires entre ces deux grandeurs, ce qui nous a empêché d'évaluer leur impact respectif. En intégrant d'autres tensioactifs ou en faisant varier les quantités de sirop de glucose, il est possible que des propriétés encore plus diversifiées soient obtenues pour les produits modèles. Enfin, il serait intéressant d'élargir l'espace produit considéré en incluant des matrices Newtoniennes de viscosité différente, ainsi que des produits rhéofluidifiants.

Les conditions opératoires balayées pendant le foisonnement nous ont permis d'explorer principalement l'implication des propriétés d'interface dans les phénomènes de rupture de bulle. Leur impact sur les dynamiques de coalescence dans la tête de foisonnement n'a pas du tout été étudié. Or un grand nombre d'auteurs analysent la structure d'une mousse en sortie de foisonneur comme le résultat d'une succession de ruptures et de coalescences de bulle. Les mécanismes de coalescence sont donc importants à prendre en compte dès lors que l'on se situe dans un domaine de fonctionnement où la coalescence ne peut être négligée.

Ce travail de thèse a permis de généraliser un modèle de prédiction de taille de bulle à un ensemble de produits. Jusqu'à présent, la plupart des modèles prédictifs présentés dans la littérature n'étaient valables que pour un type de produit particulier. Afin de prolonger cette démarche et de se rapprocher de conditions de foisonnement industrielles, il serait pertinent d'élargir l'espace produit considéré à des systèmes de rhéologie plus complexes, et de prendre en compte également l'effet de la géométrie du rotor-stator, afin d'accroître le niveau de généralité du modèle et quantifier une plus grande partie des phénomènes impliqués dans la structuration de mousses.

L'évolution de la structure des mousses a été mesurée après leur génération afin de valider leur stabilité sur le temps de caractérisation. Pour certaines mousses, les suivis de stabilité ont été effectués sur des temps plus longs (résultats non présentés dans ce manuscrit). Les données obtenues suggèrent un effet important des propriétés d'interface sur le type et l'intensité de vieillissement (drainage, coalescence ou murissement). La stabilité d'une mousse étant une caractéristique importante, il serait particulièrement intéressant de pouvoir la relier avec les propriétés du produit - de l'interface et de la phase continue - pour une structure de mousse donnée. A long terme, des modèles de prédiction de stabilité de mousse pourraient être développés.

Enfin, nous savons que la texture de produits dispersés est intimement liée à leur structure. Dans ce travail, nous avons dégagé des leviers d'impact supplémentaires sur la structure de mousses. Il apparaît ainsi possible de générer des mousses de taille de bulle contrôlée, ce qui constitue un point de départ intéressant pour étudier les interactions entre la structure et la perception sensorielle de mousse, en découplant les effets de la structure de la dispersion de la rhéologie de la phase continue.

Références bibliographiques

- B. ADHIKARI, T. HOWES, A. SHRESTHA et B. BHANDARI. *Effect of surface tension and viscosity on the surface stickiness of carbohydrate and protein solutions*. Journal of Food Engineering p. 1136–1143, Avril 2007.
- K. E. ALLEN, B. MURRAY et E. DICKINSON. *Whipped cream-like textured systems based on acidified caseinate-stabilized oil-in-water emulsions*. International Dairy Journal p. 1011–1021, Octobre 2008.
- C. AMINE, J. DREHER, T. HELGASON et T. TADROS. *Investigation of emulsifying properties and emulsion stability of plant and milk proteins using interfacial tension and interfacial elasticity*. Food Hydrocolloids, vol. 39 p. 180–186, Août 2014.
- V. AROULMOJI, V. AGUIÉ-BÉGHIN, M. MATHLOUTHI et R. DOUILLARD. *Effect of sucrose on the properties of caffeine adsorption layers at the air/solution interface*. Journal of colloid and interface science p. 269–76, Août 2004.
- R. BAEZA, C. CARRERA SÁNCHEZ, A. PILOSOFF et J. RODRÍGUEZ PATINO. *Interactions of polysaccharides with β -lactoglobulin spread monolayers at the air-water interface*. Food Hydrocolloids p. 959–966, Novembre 2004.
- R. BAEZA, A. PILOSOFF, C. CARRERA SÁNCHEZ et J. RODRÍGUEZ PATINO. *Adsorption and rheological properties of biopolymers at the air-water interface*. AIChE Journal p. 2627–2638, Juillet 2006.
- C. BALERIN, P. AYMARD, F. DUCEPT et G. CUVELIER. *Influence des facteurs formulation et procédé sur la taille des bulles générées par un foisonnement continu sous pression*. GFR, p. 3–6, 2005.
- C. BALERIN, P. AYMARD, F. DUCEPT, S. VASLIN et G. CUVELIER. *Effect of formulation and processing factors on the properties of liquid food foams*. Journal of Food Engineering p. 802–809, Février 2007.
- C. BALERIN, P. AYMARD, S. VASLIN, F. DUCEPT et G. CUVELIER. *Influence of formulation and process parameters on foam properties*. ICEF, 2004.
- A. BALS et U. KULOZIK. *The influence of the pore size, the foaming temperature and the viscosity of the continuous phase on the properties of foams produced by membrane foaming*. Journal of Membrane Science p. 5–11, Août 2003.
- R. BEE, A. CLEMENT et A. PRINS. *Behaviour of an Aerated Food Model*. Dans E. Dickinson, éditeur, Food Emulsions and Foams, p. 128–143, Royal Society of Chemistry, 1987.

- J. BENJAMINS, A. CAGNA et E. LUCASSEN-REYNDERS. *Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 114 p. 245–254, Août 1996.
- J. BEZELGUES, S. SERIEYE, L. CROSSET-PERROTIN et M. LESER. *Interfacial and foaming properties of some food grade low molecular weight surfactants*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects p. 56–62, Décembre 2008.
- M. A. BOS et T. VAN VLIET. *Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants : a review*. Advances in Colloid and Interface Science p. 437–471, Juillet 2001.
- E. BUCKINGHAM. *On physically similar systems : illustrations of the use of dimensional equations* p. 345–376, 1914.
- G. CAMPBELL et E. MOUGEOT. *Creation and characterisation of aerated food products*. Trends in Food Science & Technology p. 283–296, Septembre 1999.
- C. CARRERA SANCHEZ et J. RODRÍGUEZ PATINO. *Interfacial, foaming and emulsifying characteristics of sodium caseinate as influenced by protein concentration in solution*. Food Hydrocolloids p. 407–416, Mai 2005.
- C. CHANG et E. FRANCES. *Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface : a critical review of mathematical models, data, and mechanisms*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 100 p. 1–45, 1995.
- S. COSTA. Rhéologie multiéchelle des mousses liquides. Thèse de Doctorat, Université Paris Est, 2012.
- J.-L. COURTHAUDON, E. DICKINSON et D. G. DALGLEISH. *Competitive adsorption of β -casein and nonionic surfactants in oil-in-water emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 145 p. 390–395, Septembre 1991a.
- J.-L. COURTHAUDON, E. DICKINSON, Y. MATSUMURA et D. C. CLARK. *Competitive adsorption of β -lactoglobulin + tween 20 at the oil-water interface*. Colloids and Surfaces p. 293–300, Janvier 1991b.
- S. DAMODARAN. *Protein-Stabilized Foams and Emulsions*. Dans S. Damodaran et A. Paraf, éditeurs, Food Proteins and Their Applications, p. 57–110, Marcel Dekker, New York, 1997.
- G. DELAPLACE, K. LOUBIÈRE, F. DUCEPT et R. JEANTET. Modélisation en génie des procédés par analyse dimensionnelle. Méthode et exemples résolus. Lavoisier edition, 2014.
- G. DELAPLACE, P. COPPENOLLE, J. CHEIO et F. DUCEPT. *Influence of whip speed ratios on the inclusion of air into a bakery foam produced with a planetary mixer device*. Journal of Food Engineering p. 532–540, Février 2012.
- C. DELORGERIL, G. CUVELIER, S. VASLIN et B. LAUNAY. *Etude rhéologique d'un produit alimentaire foisonné : influence du procédé et suivi du vieillissement*. Les Cahiers de Rhéologie, vol. 17 p. 131–146, 2000.

- N. D. DENKOV, S. TCHOLAKOVA, K. GOLEMANOV, K. ANANTHPADMANABHAN et A. LIPS. *The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology*. *Soft Matter* p. 3389, 2009.
- E. DICKINSON. *Proteins at liquid interfaces*. Dans E. Dickinson, éditeur, *An introduction to food colloids*, chapitre 6, p. 140–173, Oxford University Press, 1992.
- E. DICKINSON. *Adsorbed protein layers at fluid interfaces : interactions, structure and surface rheology*. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* p. 161–176, Septembre 1999.
- E. DICKINSON. *Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems*. *Food Hydrocolloids* p. 25–39, Janvier 2003.
- E. DICKINSON. *Food emulsions and foams : Stabilization by particles*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* p. 40–49, Avril 2010.
- E. DICKINSON et D. J. MCCLEMENTS. *Molecular basis of protein functionality*. Dans *Advances in Food Colloids*, p. 27–76, London, blackie ac edition, 1996.
- G. DJELVEH, O. BACATI et J. GROS. *Mechanical aspects of gas dispersion in continuous foaming food processes using scraped surface heat exchangers*. *Journal of Food Engineering* p. 213–223, Janvier 1994.
- G. DJELVEH et J. GROS. *Estimation of physical properties of foamed foods using energy dissipation in scraped-surface heat exchangers*. *Journal of Food Engineering* p. 45–56, Janvier 1995.
- G. DJELVEH, J. GROS et J. CORNET. *Foaming process analysis for a stirred column with a narrow annular region*. *Chemical Engineering Science* p. 3157–3160, Septembre 1998.
- A. DOCOSLIS, R. F. GIESE et C. J. V. OSS. *Influence of the water-air interface on the apparent surface tension of aqueous solutions of hydrophilic solutes*. *Colloids and surfaces B : Biointerfaces*, vol. 19 p. 147–162, 2000.
- S. DOMENEK, E. PETIT, F. DUCEPT, S. MEZDOUR, N. BRAMBATI, C. RIDOUX, S. GUEDJ et C. MICHON. *Influence of concentration and ionic strength on the adsorption kinetics of gelatin at the air/water interface*. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* p. 48–55, Décembre 2008.
- V. FAINERMAN. *Adsorption kinetics from concentrated micellar solutions of ionic surfactants at the water-air interface*. *Colloids and Surfaces* p. 333–347, Mars 1992.
- V. FAINERMAN, E. LUCASSEN-REYNDERS et R. MILLER. *Adsorption of surfactants and proteins at fluid interfaces*. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* p. 141–165, Décembre 1998.
- V. FAINERMAN, S. LYLYK, E. AKSENEKO, J. PETKOV, J. YORKE et R. MILLER. *Surface tension isotherms, adsorption dynamics and dilational visco-elasticity of sodium dodecyl sulphate solutions*. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* p. 8–15, Février 2010.
- A. FIROOZ et P. CHEN. *Surface tension and adsorption kinetics of amphiphiles in aqueous solutions : The role of carbon chain length and temperature*. *Journal of Colloid and Interface Science* p. 183–191, Mars 2012.

- R. GANZEVLES, M. COHEN STUART, T. VAN VLIET et H. DE JONGH. *Use of polysaccharides to control protein adsorption to the air-water interface*. Food Hydrocolloids p. 872–878, Août 2006a.
- R. GANZEVLES, K. ZINOVIADOU, T. VAN VLIET, M. COHEN STUART et H. DE JONGH. *Modulating surface rheology by electrostatic protein/polysaccharide interactions*. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids p. 10089–96, Novembre 2006b.
- G. GAROFALAKIS, B. MURRAY et D. SARNEY. *Surface Activity and Critical Aggregation Concentration of Pure Sugar Esters with Different Sugar Headgroups*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 229 p. 391–398, 2000.
- G. GOCHEV, I. RETZLAFF, E. AKSENEKO, V. FAINERMAN et R. MILLER. *Adsorption isotherm and equation of state for beta -Lactoglobulin layers at the air / water surface*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 422 p. 33–38, 2013.
- H. GRACE. *Dispersion phenomena in high-viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems*. Chemical engineering communications p. 225–277, 1982.
- D. GRAHAM et M. PHILLIPS. *Proteins at Liquid Interfaces. I. Kinetics of Adsorption and Surface Denaturation*. Journal of Colloid and Interface Science p. 403–414, 1978.
- D. GUZEY, D. J. MCCLEMENTS et J. WEISS. *Adsorption kinetics of BSA at air-sugar solution interfaces as affected by sugar type and concentration*. Food Research International p. 649–660, Août 2003.
- P. HALLING. *Protein-stabilized foams and emulsions*. Critical reviews in food science and nutrition p. 155–203, Janvier 1981.
- W. HANSELMANN et E. J. WINDHAB. *Flow Characteristics and Modelling of Foam Generation in a Continuous Rotor / Stator Mixer*. Journal of Food Engineering, vol. 38 p. 393–405, 1999a.
- W. HANSELMANN et E. J. WINDHAB. *Foam generation in a continuous rotor-stator mixer*. Dans Bubbles in Food, p. 65–73, 1999b.
- X.-Y. HUA et M. ROSEN. *Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions*. Journal of Colloid and Interface Science p. 652–659, Août 1988.
- N. HUANG, S. DOMENEK, J. L. GROSSIORD et C. MICHON. *Rhéométrie interfaciale*. Rhéologie, vol. 18 p. 41–58, 2010.
- F. HUSBAND, D. SARNEY, M. BARNARD et P. WILDE. *Comparison of foaming and interfacial properties of pure sucrose monolaurates, dilaurate and commercial preparations*. Food Hydrocolloids p. 237–244, Avril 1998.
- L. INDRAWATI et G. NARSIMHAN. *Characterization of protein stabilized foam formed in a continuous shear mixing apparatus*. Journal of Food Engineering p. 456–465, Octobre 2008.

- L. INDRAWATI, Z. WANG, G. NARSIMHAN et J. GONZALEZ. *Effect of processing parameters on foam formation using a continuous system with a mechanical whipper*. Journal of Food Engineering p. 65–74, Septembre 2008.
- K. M. B. JANSEN, W. G. M. AGTEROF et J. MELLEMA. *Droplet breakup in concentrated emulsions*. Journal of Rheology p. 227, Janvier 2001.
- J. JANSSEN, A. BOON et W. AGTEROF. *Droplet break-up in simple shear flow in the presence of emulsifiers*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 91 p. 141–148, Novembre 1994.
- J. KINSELLA. *Functionnal properties of proteins : possible relationships between structure and function in foams*. Food Chemistry, vol. 7 p. 273–288, 1980.
- E. KOLODZIEJCZYK, V. PETKOVA, J.-J. BENATTAR, M. LESER et M. MICHEL. *Effect of fluorescent labeling of β -lactoglobulin on film and interfacial properties in relation to confocal fluorescence microscopy*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects p. 159–166, Mai 2006.
- A. KROEZEN et J. GROOT WASSINK. *Foam Generation in Rotor-Stator Mixers*. Journal of the Society of Dyers and Colourists p. 2–7, 1986.
- A. KROEZEN et J. GROOT WASSINK. *Bubble size distribution and energy dissipation in foam mixers*. Journal of the Society of Dyers and Colourists p. 386–394, Octobre 1987.
- A. KROEZEN, J. GROOT WASSINK et E. BERTLEIN. *Foam generation in a rotor-stator mixer schaumzeugung in einem rotor-stator mischer*. Chemical Engineering and Processing p. 145–156, Octobre 1988.
- N. KROG. *Food emulsifiers and their chemical and physical properties*. Dans K. Larsson et S. Friberg, éditeurs, Food Emulsions, Marcel Dekker, New York, 1990.
- M. LAPORTE, D. DELLA VALLE, C. LOISEL, S. MARZE, A. RIAUBLANC et A. MONTILLET. *Rheological Properties of Food Foams Produced by SMX Static Mixers*. Food Hydrocolloids, Mai 2014.
- C. LARPENT. *Les tensioactifs*. Dans Techniques de l'Ingénieur, chapitre K 342, p. 1–16, 1995.
- C. K. LAU et E. DICKINSON. *Instability and structural change in an aerated system containing egg albumen and invert sugar*. Food Hydrocolloids p. 111–121, Janvier 2005.
- C. K. LAU et E. DICKINSON. *Stabilization of aerated sugar particle systems at high sugar particle concentrations*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects p. 289–300, Juillet 2007.
- M. LESER, L. SAGALOWICZ, M. MICHEL et H. J. WATZKE. *Self-assembly of polar food lipids*. Advances in colloid and interface science p. 125–36, Novembre 2006.
- L. LIU, Q. ZHAO, T. LIU et M. ZHAO. *Dynamic surface pressure and dilatational viscoelasticity of sodium caseinate/xanthan gum mixtures at the oil-water interface*. Food Hydrocolloids p. 921–927, Juillet 2011.

- C. LOISEL et A. LEFEBVRE. *Formulation des émulsions et des mousses alimentaires*. Dans *Emulsions alimentaires et foisonnement*, chapitre 1, p. 15–98, lavoisier edition, 2013.
- F. MACRITCHIE et A. ALEXANDER. *Kinetics of adsorption of proteins at interfaces. Part I. The role of bulk diffusion in adsorption*. *Journal of Colloid Science* p. 453–457, Juin 1963.
- J. MALDONADO-VALDERRAMA, A. MARTÍN-RODRIGUEZ, M. GÁLVEZ-RUIZ, R. MILLER, D. LANGEVIN et M. CABRERIZO-VÍLCHEZ. *Foams and emulsions of β -casein examined by interfacial rheology*. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* p. 116–122, Juin 2008.
- J. MALDONADO-VALDERRAMA et J. RODRÍGUEZ PATINO. *Interfacial rheology of protein-surfactant mixtures*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* p. 271–282, Août 2010.
- G. MARY. *Prise en compte des effets du produit et du procédé au cours de l'opération de foisonnement par battage en continu - Analyse dimensionnelle*. Thèse de Doctorat, AgroParisTech, 2011.
- G. MARY, S. MEZDOUR, G. DELAPLACE, R. LAUHON, G. CUVELIER et F. DUCEPT. *Modelling of the continuous foaming operation by dimensional analysis*. *Chemical Engineering Research and Design* p. 2579–2586, Décembre 2013.
- A. MASSEY, A. KHARE et K. NIRANJAN. *Air Inclusion Into a Model Cake Batter Using a Pressure Whisk : Development of Gas Hold-up and Bubble Size Distribution*. *Food Engineering and Physical Properties* p. 1152–1157, 2001.
- D. J. MCCLEMENTS. *Modulation of Globular Protein Functionality by Weakly Interacting Cosolvents*. *Critical reviews in food science and nutrition* p. 417–471, 2002.
- A. B. METZNER et R. E. OTTO. *Agitation of non-Newtonian fluids*. *AIChE Journal* p. 3–10, Mars 1957.
- S. MEZDOUR, C. BALERIN, G. CUVELIER et F. DUCEPT. *Effect of the rheology of the continuous phase on foaming process : viscosity-temperature impact*. Dans *Bubbles in Food 2*, chapitre 18, p. 175–183, 2008.
- S. MEZDOUR, G. CUVELIER, M. CASH et C. MICHON. *Surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose at air-water interface*. *Food Hydrocolloids* p. 776–781, Juillet 2007.
- C. MICHON, A. VIZZA, M. CASH, D. BOUDIN et G. CUVELIER. *Use of hydroxypropyl cellulose to improve the whipping quality of dairy whipped cream*. *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, vol. 13 p. 327–334, 2006.
- N. MÜLLER-FISCHER, H. BLEULER et E. WINDHAB. *Dynamically enhanced membrane foaming*. *Chemical Engineering Science* p. 4409–4419, Août 2007a.
- N. MÜLLER-FISCHER, D. SUPPIGER et E. J. WINDHAB. *Impact of static pressure and volumetric energy input on the microstructure of food foam whipped in a rotor-stator device*. *Journal of Food Engineering* p. 306–316, Mai 2007b.

- N. MÜLLER-FISCHER et E. J. WINDHAB. *Influence of process parameters on microstructure of food foam whipped in a rotor-stator device within a wide static pressure range*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects p. 353–362, Août 2005.
- B. MURRAY. *Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins*. Current Opinion in Colloid & Interface Science p. 426–431, Novembre 2002.
- B. MURRAY. *Stabilization of bubbles and foams*. Current Opinion in Colloid & Interface Science p. 232–241, Octobre 2007.
- S. MYSELS et K. SHINODA. Soap films : studies of their thinning. Pergamon press edition, 1959.
- I. NARCHI. Etude du procédé de foisonnement en continu des milieux modèles : Interaction formulation-procédé sur les propriétés du produit fini. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2008.
- I. NARCHI, C. VIAL et G. DJELVEH. *Influence of bulk and interfacial properties and operating conditions on continuous foaming operation applied to model media*. Food Research International p. 1069–1079, Octobre 2007.
- I. NARCHI, C. VIAL, M. LABBAFI et G. DJELVEH. *Comparative study of the design of continuous aeration equipment for the production of food foams*. Journal of Food Engineering p. 105–114, Janvier 2011.
- I. NICORESCU, C. LOISEL, A. RIAUBLANC, C. VIAL, G. DJELVEH, G. CUVELIER et J. LEGRAND. *Effect of dynamic heat treatment on the physical properties of whey protein foams*. Food Hydrocolloids p. 1209–1219, Juin 2009.
- A. PEREZ, C. CARRARA, C. SÁNCHEZ, L. SANTIAGO et J. RODRÍGUEZ PATINO. *Interfacial dynamic properties of whey protein concentrate/polysaccharide mixtures at neutral pH*. Food Hydrocolloids p. 1253–1262, Juillet 2009.
- A. PEREZ, C. SÁNCHEZ, J. RODRÍGUEZ PATINO, A. RUBIOLO et L. SANTIAGO. *Foaming characteristics of β -lactoglobulin as affected by enzymatic hydrolysis and polysaccharide addition : Relationships with the bulk and interfacial properties*. Journal of Food Engineering p. 53–60, Novembre 2012.
- C. PERNELL, E. FOEGEDING, P. LUCK et J. DAVIS. *Properties of whey and egg white protein foams*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects p. 9–21, Mai 2002.
- V. M. PIZONES RUIZ-HENESTROSA, M. J. MARTINEZ, C. CARRERA SÁNCHEZ, J. RODRÍGUEZ PATINO et A. PILOSOFF. *Mixed soy globulins and β -lactoglobulin systems behaviour in aqueous solutions and at the air-water interface*. Food Hydrocolloids, vol. 35 p. 106–114, Mars 2014.
- A. PRINS. *Principles of Foam Stability*. Dans E. Dickinson et G. Stainsby, éditeurs, Advances in Food Emulsions and Foams, chapitre 3, p. 91–122, Elsevier Applied Science, 1988.
- H. RAZAFINDRALAMBO, C. BLECKER, S. MEZDOUR, C. DEROANNE, J. CROWET, R. BRASSEUR, L. LINS et M. PAQUOT. *Impacts of the carbonyl group location*

- of ester bond on interfacial properties of sugar-based surfactants : experimental and computational evidences.* Journal of Physical Chemistry B p. 8872–8877, Juillet 2009.
- B. D. RIBEIRO, D. S. ALVIANO, D. W. BARRETO et M. A. Z. COELHO. *Functional properties of saponins from sisal (Agave sisalana) and juá (Ziziphus joazeiro) : Critical micellar concentration, antioxidant and antimicrobial activities.* Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 436 p. 736–743, Septembre 2013.
- M. R. RODRÍGUEZ NIÑO, P. J. WILDE, D. C. CLARK, F. A. HUSBAND et J. M. RODRÍGUEZ PATINO. *Rheokinetic Analysis of Protein Films at the Air-Aqueous Subphase Interface. 2. Bovine Serum Albumin Adsorption from Sucrose Aqueous Solutions.* Journal of Agricultural and Food Chemistry p. 3016–3021, Août 1997.
- J. RODRÍGUEZ PATINO, C. CARRERA SÁNCHEZ et M. RODRÍGUEZ NIÑO. *Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations.* Advances in colloid and interface science p. 95–113, Août 2008.
- J. RODRÍGUEZ PATINO, J. MIÑONES CONDE, H. MILLÁN LINARES, J. PEDROCHE JIMÉNEZ, C. CARRERA SÁNCHEZ, V. PIZONES et F. MILLÁN RODRIGUEZ. *Interfacial and foaming properties of enzyme-induced hydrolysis of sunflower protein isolate.* Food Hydrocolloids p. 782–793, Juillet 2007.
- J. M. RODRÍGUEZ PATINO, M. RODRÍGUEZ NIÑO, C. CARRERA SÁNCHEZ, J. M. NAVARRO GARCÍA, G. R. RODRIGUEZ MATEO et M. CEJUDO FERNÁNDEZ. *The effect of temperature on food emulsifiers at fluid-fluid interfaces.* Colloids and Surfaces B : Biointerfaces p. 87–99, Juillet 2001.
- F. RUMSCHEIDT et S. MASON. *Particle Motions in sheared suspensions. XII- Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow.* Journal of Colloid Science, vol. 16 p. 238–261, 1961.
- J. SALAGER et L. CHOPLIN. *Formation , formulation et propriétés des mousses.* Dans Techniques de l'Ingénieur, chapitre J2 200, p. 1–15, 2008.
- C. SCHMITT, T. DA SILVA, C. BOVAY, S. RAMI-SHOJAEI, P. FROSSARD, E. KOLODZIEJCZYK et M. LESER. *Effect of time on the interfacial and foaming properties of beta-lactoglobulin/acacia gum electrostatic complexes and coacervates at pH 4.2.* Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids p. 7786–95, Août 2005.
- C. SCHORSCH. *Formulation des mousses laitières.* Dans Techniques de l'Ingénieur, chapitre J 2 268, p. 1–11, 2007.
- G. SERRIEN, G. GEERAERTS, L. GHOSH et P. JOOS. *Dynamic surface properties of adsorbed protein solutions : BSA, casein and buttermilk.* Colloids and Surfaces p. 219–233, Novembre 1992.
- K. SOUIDI, A. MARDARU, M. ROUDET, A. MARCATI, D. DELLA VALLE et G. DJELVEH. *Effect of impellers configuration on the gas dispersion in high-viscosity fluid using narrow annular gap unit. Part 1 : Experimental approach.* Chemical Engineering Science, vol. 74 p. 287–295, Mai 2012.
- E. TALANSIER. *Etude du foisonnement par mélangeur statique à la structuration des mousses de blanc d'oeuf dénaturé par traitement thermique.* Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2009.

- G. TAYLOR. *The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid*. Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences p. 41–48, Octobre 1932.
- G. TAYLOR. *The formation of Emulsions in Definable Fields of Flow*. Proceedings of the Royal Society of London, vol. 146 p. 501–523, 1934.
- R. THAKUR, C. VIAL et G. DJELVEH. *Foaming of Commercial Grade Food Products in a Continuous Stirred Column*. Chemical Engineering Research and Design p. 1083–1089, Octobre 2003a.
- R. THAKUR, C. VIAL et G. DJELVEH. *Influence of operating conditions and impeller design on the continuous manufacturing of food foams*. Journal of Food Engineering p. 9–20, Novembre 2003b.
- R. THAKUR, C. VIAL, G. DJELVEH et M. LABBAFI. *Mixing of complex fluids with flat-bladed impellers : effect of impeller geometry and highly shear-thinning behavior*. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification p. 1211–1222, Octobre 2004.
- R. THAKUR, C. VIAL, K. NIGAM, E. NAUMAN et G. DJELVEH. *Static Mixers in the Process Industries - A Review*. Chemical Engineering Research and Design p. 787–826, Août 2003c.
- B. TRIPP, M. J.J. et J. ANDRADE. *Adsorption of Globular Proteins at the Air/Water Interface as Measured via Dynamic Surface Tension : Concentration Dependence, Mass-Transfer Considerations, and Adsorption Kinetics*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 173 p. 16–27, 1995.
- C. VIAL et G. DJELVEH. *Foisonnement des émulsions alimentaires*. Dans Emulsions alimentaires et foisonnement2, chapitre 4, p. 217–309, lavoisier edition, 2013.
- C. VIAL, R. THAKUR, G. DJELVEH et L. PICGIRARD. *Continuous manufacturing of a light-textured foamed fresh cheese by dispersion of a gas phase. I. Influence of process parameters*. Journal of Food Engineering p. 1–13, Novembre 2006.
- I. VLAHOV, P. VLAHOVA et R. LINHARDT. *Regioselective synthesis of sucrose monoesters as surfactants*. Journal of Carbohydrate Chemistry, vol. 16 p. 1–10, 1997.
- P. WALSTRA. *Surface Phenomena*. Dans Physical Chemistry of Foods, chapitre 10, p. 316–396, Marcel Dekker, New York, 2003.
- W. WANG, K. LI, P. WANG, S. HAO et J. GONG. *Effect of interfacial dilational rheology on the breakage of dispersed droplets in a dilute oil-water emulsion*. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 441 p. 43–50, Janvier 2014.
- A. WANGSAKAN, P. CHINACHOTI et D. J. MCCLEMENTS. *Effect of different dextrose equivalent of maltodextrin on the interactions with anionic surfactant in an isothermal titration calorimetry study*. Journal of agricultural and food chemistry p. 7810–4, Décembre 2003.
- A. WANGSAKAN, P. CHINACHOTI et D. J. MCCLEMENTS. *Isothermal titration calorimetry study of the influence of temperature, pH and salt on maltodextrin-anionic surfactant interactions*. Food Hydrocolloids p. 461–467, Juin 2006.

- A. WARD et L. TORDAI. *Time dependence of boundary of solutions. I. The role of diffusion in time effect.* J. Chem. Phys, vol. 14 p. 453–461, 1946.
- P. WIERENGA et H. GRUPPEN. *New views on foams from protein solutions.* Current Opinion in Colloid & Interface Science p. 365–373, Octobre 2010.
- P. WILDE. *Interfaces : their role in foam and emulsion behaviour.* Current Opinion in Colloid & Interface Science p. 176–181, Juillet 2000.
- A. WILLIAMS, J. JANSSEN et A. PRINS. *Behaviour of droplets in simple shear flow in the presence of a protein emulsifier.* Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 125 p. 189–200, 1997.
- E. WINDHAB, M. DRESSLER, K. FEIGL, P. FISCHER et D. MEGIAS-ALGUACIL. *Emulsion processing - from single-drop deformation to design of complex processes and products.* Chemical Engineering Science p. 2101–2113, Avril 2005.
- K. WOJCIECHOWSKI. *Surface activity of saponin from Quillaja bark at the air/water and oil/water interfaces.* Colloids and surfaces. B, Biointerfaces, vol. 108 p. 95–102, Août 2013.
- R. WÜSTNECK, V. FAINERMAN, E. AKSENEKO, C. KOTSMAR, V. PRADINES, J. KRÄGEL et R. MILLER. *Surface dilatational behavior of β -casein at the solution/air interface at different pH values.* Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 404 p. 17–24, Juin 2012.
- X. YANG et E. FOEGEDING. *The stability and physical properties of egg white and whey protein foams explained based on microstructure and interfacial properties.* Food Hydrocolloids p. 1687–1701, Octobre 2011.
- C. YBERT et J. DI MEGLIO. *Study of protein adsorption by dynamic surface tension measurements : Diffusive regime.* Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, vol. 14 p. 471–475, 1998.

Annexes

Résumé de l'étude préliminaire

Dans le cadre de cette étude préliminaire deux tensioactifs de nature différente - un isolat de protéine sérique (Prolacta90, Lactalis, France) et un sucroester (E473, Stéarine Dubois, France) - ont été incorporés à trois concentrations (0, 1, 0, 5 et 1, 0% p/p) dans des dilutions de sirop de glucose. Les niveaux de dilution du sirop de glucose ont été fixés de manière à obtenir trois niveaux de viscosité : 0, 2, 0, 7 et 1, 4 *Pa.s*. Pour chaque tensioactif neuf produits ont donc été formulés.

Chacun de ces produits a été caractérisé pour ses cinétiques de tension de surface, sa tension de surface à l'équilibre ainsi que son comportement à l'écoulement. Les méthodes de caractérisation ont été les mêmes que celles présentées dans les Matériels et Méthodes du manuscrit (paragraphe 2.3) page 54); elles sont également détaillées dans les deux articles correspondants. Les cinétiques ont été décrites par des coefficients de diffusion apparents ainsi que par des temps de réorganisation, déterminés à partir du modèle d'adsorption développé par Serrien *et coll.* (1992). Les 18 produits présentés ci-dessus ont été foisonnés sur la ligne pilote décrite dans la partie 2.5.

Les tailles de bulles obtenues ont été reliées à la nature du tensioactif en présence, sa concentration, ses cinétiques d'adsorption ainsi que la viscosité du produit. Au cours de l'étape de modélisation nous avons été obligé d'écarter les produits contenant du sucroester en raison de difficultés expérimentales. Une analyse dimensionnelle réalisée sur les produits à base d'isolat de protéine sérique a montré la pertinence de prendre en compte les cinétiques d'adsorption en supplément de la tension de surface à l'équilibre pour la prédiction de taille de bulle. Le modèle de prédiction obtenu (Equation 4.14) présente un R^2 de 0,94 et une p-value de 4, 2.10⁻⁴. La Figure 4.14 représente les diamètres calculés à partir du modèle de prédiction en fonction des diamètres expérimentaux.

$$\frac{d_{32}}{D} = A_1 \cdot \left(\frac{\eta}{\rho D^{1.5} g^{0.5}} \right)^{b_1} (C)^{b_2} \left(\frac{trg^{0.5}}{D^{0.5}} \right)^{b_3} \quad (4.14)$$

Au cours de cette étude préalable nous avons été confrontés à quelques contraintes expérimentales qui nous ont empêché de considérer dans l'étape de modélisation l'ensemble des produits formulés. Nous avons en effet remarqué que certains tensioactifs - ici le sucroester - influencent la rhéologie de la phase continue lorsqu'ils dépassent une certaine concentration. Ceci est dû à l'organisation des tensioactifs en phases lamellaires au-delà d'une concentration critique, ce qui modifie la rhéologie du système. Les effets sur la taille de bulle de la rhéologie de la phase continue et des cinétiques de tension de surface ou de la tension de surface à l'équilibre ne sont alors pas dissociables.

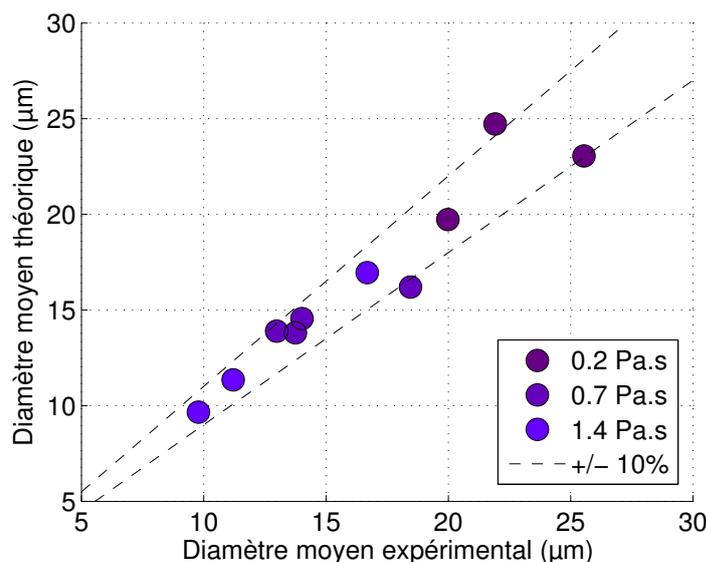


FIGURE 4.14 – Diamètres calculés à partir du modèle de prédiction en fonction des diamètres expérimentaux pour les produits contenant de l'isolat de protéine sérique

La présence de ces structures d'agrégation empêche également la caractérisation tensiométrique du produit.

D'autre part nous avons remarqué que la viscosité de la phase continue impactait de manière significative les cinétiques de tension de surface. Les facteurs viscosité de la phase continue et cinétique de tension de surface ne sont pas indépendants dans le plan d'expérience ; leurs effets ne peuvent ainsi pas être dissociés et le modèle de prédiction traduit moins bien les effets respectifs de l'une et l'autre variable. Le graphique de la Figure 4.15 représente à titre d'exemple les valeurs des temps de réorganisation pour les neuf produits contenant l'isolat de protéine sérique en fonction de leur viscosité.

Enfin, il a été difficile de relier les différentes tailles de bulles obtenues avec les deux tensioactifs à une propriété d'interface bien précise car elles étaient toutes différentes : tension de surface à l'équilibre, cinétique de tension de surface ainsi que la rhéologie d'interface (non caractérisée dans ce cas).

L'ensemble de ces éléments nous a donc amené à définir le cahier des charges pour la formulation des produits modèles présenté dans le manuscrit.

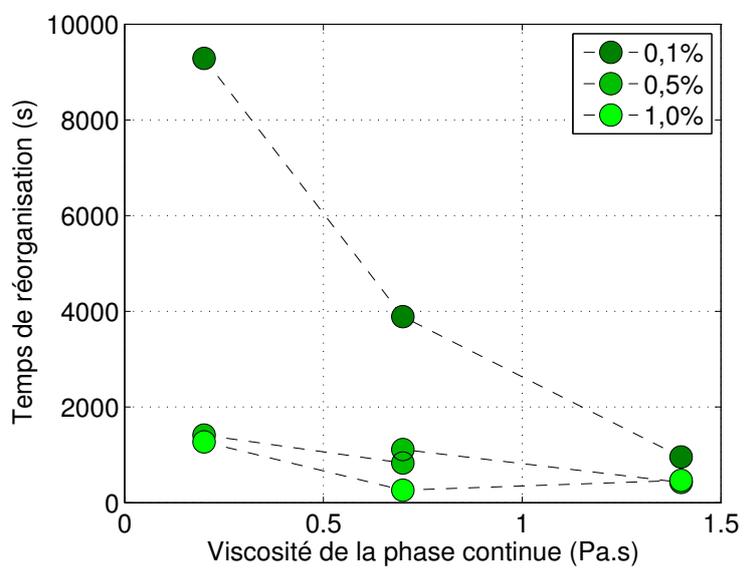


FIGURE 4.15 – Impact de la viscosité du produit sur le temps de réorganisation de l'interface pour les produits contenant l'isolat de protéine sérique

Données statistiques des modèles adimensionnaux

Variabiles testées	Produits modèles considérés	Prise en compte du deuxième lot de sirop	p-value	R^2	Variabiles non significatives
N, σ_5	Tous à 50 $mN.m^{-1}$	non	0,0898	0,21	\emptyset
N, E'			$1, 3.10^{-6}$	0,74	\emptyset
N, E^*			$2, 8.10^{-7}$	0,78	\emptyset
N, E^*, σ_5			$8, 2.10^{-7}$	0,8	σ_5
N, E^*	Tous à 50 $mN.m^{-1}$ sans le SDS	non	$3, 10^{-10}$	0,94	\emptyset
N, E^*, σ_5			$1, 9.10^{-9}$	0,94	σ_5
N, E'			$1, 4.10^{-6}$	0,81	\emptyset
N, E', σ_5			$2, 5.10^{-6}$	0,85	σ_5
$N, E^*, k_{diff}, t_r, \sigma_5$	Tous à 50 $mN.m^{-1}$	oui	$3, 2.10^{-9}$	0,84	t_r, σ
N, E^*, k_{diff}, t_r			$5, 6.10^{-10}$	0,84	t_r
$N, E^*, k_{diff}, \sigma_5$			$5, 2.10^{-10}$	0,84	σ_5
N, E^*, k_{diff}			$7, 4.10^{-11}$	0,84	\emptyset
N, E^*			$8, 9.10^{-8}$	0,69	\emptyset
N, E^*, σ_5			$2, 6.10^{-7}$	0,70	σ_5
N, E^*, k_{diff}	Tous à 50 $mN.m^{-1}$ sans le SDS		$2, 8.10^{-13}$	0,94	k_{diff}
N, E^*			$2, 3.10^{-14}$	0,94	\emptyset
N, E^*, σ_5			$2, 3.10^{-13}$	0,94	σ_5

Variables testées	Produits modèles considérés	Prise en compte du deuxième lot de sirop	p-value	R^2	Variables non significatives
$N, E^*, k_{diff}, t_r, \sigma_5$			$2, 8.10^{-10}$	0,77	E^*, t_r, σ_5
N, E^*, k_{diff}, t_r			$4, 8.10^{-11}$	0,77	t_r
$N, E^*, k_{diff}, \sigma_5$			$6, 2.10^{-11}$	0,77	σ_5
N, E^*, k_{diff}			9.10^{-12}	0,77	\emptyset
$N, E^*, \sigma_{eq}, \sigma_5, t_r$			$2, 5.10^{-5}$	0,55	σ_{eq}, t_r
N, E^*, σ_{eq}, t_r			$1, 1.10^{-4}$	0,47	t_r
N, E^*, σ_5, t_r			$7, 2.10^{-6}$	0,55	t_r
N, E^*	Tous	oui	$4, 10^{-3}$	0,25	\emptyset
N, E^*, σ_{eq}			5.10^{-5}	0,45	\emptyset
N, E^*, σ_5			$6, 1.10^{-6}$	0,51	\emptyset
$N, E^*, \sigma_5, \sigma_{eq}$			$2, 2.10^{-5}$	0,51	σ_{eq}
N, E', σ_5			$4, 6.10^{-6}$	0,52	\emptyset
N, E', σ_{eq}			$4, 6.10^{-6}$	0,52	\emptyset
$N, E', \sigma_{eq}, \sigma_5$			4.10^{-6}	0,56	σ_5

Variables testées	Produits modèles considérés	Prise en compte du deuxième lot de sirop	p-value	R^2	Variables non significatives
N, E^*			2.10^{-12}	0,87	\emptyset
N, E^*, σ_5			1.10^{-11}	0,88	σ_5
N, E^*, σ_{eq}			$1, 4.10^{-13}$	0,92	\emptyset
N, E'		oui	$2, 6.10^{-7}$	0,69	\emptyset
$N, E^*, k_{diff}, \sigma_5, t_r$	Tous sans le SDS		$9, 9.10^{-11}$	0,90	σ_5, k_{diff}, t_r
$N, E^*, k_{diff}, \sigma_5$			$5, 3.10^{-11}$	0,89	σ_5, k_{diff}
N, E^*, k_{diff}, t_r			$3, 5.10^{-11}$	0,89	k_{diff}, t_r
N, E^*, k_{diff}			$9, 0.10^{-12}$	0,88	k_{diff}
N, E^*			$1, 5.10^{-5}$	0,91	\emptyset
N, E'			$9, 6.10^{-6}$	0,92	\emptyset
N, E', σ_5		oui	$7, 2.10^{-5}$	0,93	σ_5, E'
N, E', σ_{eq}	SDS		$6, 9.10^{-5}$	0,93	σ_{eq}, E'
N, E^*, σ_5			$7, 4.10^{-5}$	0,93	σ_5, E^*
N, E^*, σ_{eq}			$6, 9.10^{-5}$	0,93	σ_{eq}, E^*

Table des figures

1.1	Relation entre rhéologie de la phase continue et durée de vie des mousses	12
1.2	Exemples de morphologie de bulles	13
1.3	Schéma des forces d'attraction entre les molécules dans un liquide . . .	16
1.4	Effet du type d'écoulement sur la valeur du Ca_{cr}	19
1.5	Modes de déformation pour différents rapports de viscosité	19
1.6	Effet du rapport des viscosités λ sur la valeur du Ca_{cr} pour deux types d'écoulement	20
1.7	Courbe de Grace (Jansen <i>et coll.</i> , 2001)	20
1.8	Evolution de la quantité d'air incorporée en fonction du temps de battage	21
1.9	Foisonneur HAAS-MONDOMIX et découpe de la tête de foisonnement . .	23
1.10	Hydrodynamique dans la tête de mélange	23
1.11	Classifications des tensioactifs de faible poids moléculaire	34
1.12	Diagramme de phase simplifié d'un tensioactif en milieu aqueux et évolution de la concentration en tensioactif soluble avec la concentration totale	35
1.13	Structures typiques d'agrégation de tensioactif et évolution selon la teneur en eau	35
1.14	Adsorption de tensioactifs à une interface gaz-liquide	36
1.15	Adsorption d'une protéine à une interface gaz-liquide	37
1.16	Représentation schématique des effets Marangoni et Gibbs	38
1.17	Tension de surface, concentration surfacique et moussabilité	38
1.18	Démarche expérimentale de la thèse	46
2.1	Structure chimique du SDS	50
2.2	Structure chimique du cetyl phosphate de potassium	50
2.3	Structure chimique du sucroester	51
2.4	Structure de la phosphatidylcholine (gauche) et de la lyso-phosphatidylcholine (droite)	51
2.5	Structure chimique de la saponine	51
2.6	Structure chimique du polysorbate 80	52
2.7	Photo du MCR 301 utilisé pour les caractérisations rhéologiques	54
2.8	Schéma du tensiomètre à goutte	55
2.9	Principe de fonctionnement du tensiomètre à maximum de pression . . .	56
2.10	Détermination du coefficient de diffusion apparent et du temps de réorganisation	58
2.11	Schéma du dispositif d'observation de bulle sous cisaillement	59
2.12	Schéma de la ligne pilote utilisée	61
2.13	Schéma de la tête du foisonneur Mondomix en coupe longitudinale . . .	62
2.14	Profil d'évolution typique d'une mousse au cours du temps (min)	64

2.15	Répétabilité pour le SDS à 0,35% - essais à 3 bar, 900 (gauche) et 1200 rpm (droite)	65
3.1	Évolution de la tension de surface au cours du temps du sirop de glucose	70
3.2	Effet de la concentration en sucre (glucose ou saccharose) sur la tension de surface à l'équilibre en l'absence de tensioactif	71
3.3	Données de tension de surface pour des mesures en oscillations : comparaison du sirop de glucose et du produit modèle 3	72
3.4	Propriétés cinétiques de tension de surface des tensioactifs en l'absence de sirop de glucose	73
3.5	Comparaison des cinétiques de tension de surface pour les produits modèles 2, 6 et 7 et leurs équivalents dans l'eau	75
3.6	Comparaison des modules d'interface complexes et élastiques pour les produits modèles 1, 4 et 8 et leurs équivalents dans l'eau	78
3.7	Effet de la composition du sirop de glucose sur les cinétiques de tension de surface	79
3.8	Cinétiques de tension de surface des produits modèles	80
3.9	Modules complexes et élastiques d'interface des produits modèles	82
3.10	Suivi de la cristallisation du cetyl phosphate de potassium aux interfaces	83
3.11	Cercles des corrélations sur les plans 1-2 et 2-3	87
3.12	Projection des produits modèles dans le plan 1-2 défini par l'ACP	88
4.1	Diamètres expérimentaux pour l'ensemble des produits modèles foisonnés à pression fixe de 5 bar	90
4.2	Évolutions des diamètres moyens expérimentaux en fonction des descripteurs de tension de surface	91
4.3	Diamètres moyens expérimentaux en fonction du niveau de viscoélasticité (E^*)	92
4.4	Diamètres de bulles expérimentaux en fonction de la pression de foisonnement	93
4.5	Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.3 en fonction des diamètres expérimentaux	95
4.6	Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.5 en fonction des diamètres expérimentaux	98
4.7	Diamètres moyens théoriques calculés par les équations 4.6 et 4.7 en fonction des diamètres expérimentaux	100
4.8	Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.9 en fonction des diamètres expérimentaux des produits modèles à 50 mN.m^{-1}	103
4.9	Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.10 en fonction des diamètres expérimentaux	105
4.10	Diamètres moyens théoriques calculés par l'équation 4.10 pour les produits modèles 7 et 11	106
4.11	Caractérisation de segment particulier de la cinétique de tension de surface par les descripteurs choisis	108
4.12	Différence entre les diamètres moyens expérimentaux obtenus à 1 et 3 bar à 900 rpm en fonction de la viscoélasticité d'interface des produits	112
4.13	Evolution de la largeur de distribution déterminée par l'écart-type (ET) avec le diamètre moyen des mousses	114
4.14	Modèle de l'étude préliminaire	128
4.15	Impact de la viscosité sur le temps de réorganisation de l'interface	129

Liste des tableaux

1.1	Valeurs de tension de surface de quelques catégories de liquide	16
1.2	Tableau comparatif des dispositifs de foisonnement en continu	25
1.3	Diversité des études réalisées sur le foisonnement par battage en continu	29
1.4	Valeurs du capillaire critique ou du nombre de Weber pour différents produits foisonnés en rotor-stator	30
1.5	Etudes réalisées sur l'effet des propriétés viscoélastiques d'interface sur les propriétés foisonnantes du système global	43
2.1	Caractéristiques des sirops de glucose utilisés	49
2.2	Poids moléculaires et CMC/CAC indicative dans l'eau des tensioactifs étudiés	53
2.3	Formules des produits modèles sélectionnés (viscosité de 0,7 Pa.s)	60
2.4	Données de répétabilité du $d_{32}^{(p)}$ pour certains produits foisonnés	66
3.1	Différences de tension de surface à l'équilibre et de coefficient de diffusion apparent entre les produits modèles et leurs équivalents dans l'eau	75
3.2	Tension de surface à l'équilibre et descripteurs des cinétiques de tension de surface des produits modèles	81
3.3	Mesures de pH et d'activité d'eau pour certains produits modèles	84
3.4	Tableau récapitulatif des propriétés caractérisées des produits modèles .	85
3.5	Matrice de corrélation ; les valeurs en gras sont corrélées, avec $p < 0,05$	86
3.6	Valeurs propres	87
4.1	Données statistiques du modèle prédictif 1-1	95
4.2	Données statistiques du modèle prédictif 1-2	96
4.3	Données statistiques du modèle prédictif 1-3	97
4.4	Données statistiques du modèle prédictif 2-1	99
4.5	Données statistiques du modèle prédictif 2-2	101
4.6	Données statistiques du modèle prédictif 2-3	101
4.7	Données statistiques du modèle prédictif 3-2	102
4.8	Données statistiques du modèle prédictif 3-3	104
4.9	Données statistiques du modèle prédictif 3-4	104
4.10	Données statistiques du modèle prédictif 3-5	104
4.11	Morphologie des bulles sous cisaillement et à la rupture pour certains produits modèles ; Expériences réalisées à l'institut Pascal axe GePEB, Clermont-Ferrand	111

Valorisations scientifiques des travaux

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont été effectués au sein de l'UMR 1145 - Ingénierie Procédés Aliments (GENIAL ; AgroParisTech, INRA, le CNAM). Ils ont été financés par une bourse de l'école doctorale ABIÉS. Différentes collaborations ont été mises en place au cours de cette thèse, notamment avec LVMH Recherche, qui nous ont fourni certaines matières premières et apporté leur expertise sur les systèmes dispersés. Les résultats obtenus ont fait l'objet de plusieurs publications et communications à des congrès détaillés ci-dessous.

Publications dans des revues à comité de lecture

Séguineau de Préval, E. ; Ducept F. ; Cuvelier, G. ; Mezdour, S. ; Effect of bulk viscosity and surface tension kinetics on structure of foam generated at the pilot scale. *Food Hydrocolloids*, 34, 2014, p. 104-111

Séguineau de Préval, E. ; Ducept F. ; Mary, G. ; Cuvelier, G. ; Mezdour, S. ; Influence of surface properties and bulk viscosity on bubble size prediction during foaming operation. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. and Eng. Aspects*, 442, 2014, p. 88-97

Communications à des congrès

Séguineau de Préval, E. ; Ducept F. ; Cuvelier, G. ; Mezdour, S. ; Effect of surface and rheological properties on the structure of model food foam. Food Colloids Conference, Copenhagen, Danemark, 16-18 Avril 2012 (Poster)

Séguineau de Préval, E. ; Ducept, F., Cuvelier G., Mezdour, S. ; Relevant surface properties on the structuration of model food foam generated at pilot scale. ECIS2012, Malmö, Suède, 2-7 Septembre 2012 (Poster)

Séguineau de Préval, E. ; Ducept, F., Granda, P., Cuvelier, G., Mezdour, S. ; Modélisation des effets des cinétiques de tension de surface couplées aux variables procédés sur la structure de mousse par analyse dimensionnelle. SFGP 2013, Lyon (France), 8-10 Octobre 2013 (Poster)

Séguineau de Préval, E. ; Ducept, F., Granda, P., Cuvelier, G., Mezdour, S. ; Quantification de l'effet de l'élasticité de surface sur la structure de mousse par l'étude de produits modèles. GFR 2013, Nantes, France, 28-30 Octobre 2013 (Conférence)

Séguineau de Préval, E. ; Ducept, F., Granda, P., Cuvelier, G., Mezdour, S. ; Bubble size prediction in foam : influence of interface properties and operating variables. Food Colloids Conference, Karlsruhe, Allemagne, 13-16 Avril 2014 (Poster)

Séguineau de Préval, E. ; Ducept, F., Granda, P., Cuvelier, G., Mezdour, S. ; Bubble size prediction : effect of interfacial properties on foam produced at pilot scale. EU-FOAM 2014, Thessalonique, Grèce, 7-10 Juillet 2014 (Conférence)

Prise en compte de l'effet des propriétés d'interface dans la prédiction de structure de mousses élaborées par battage en continu

Etude de produits modèles

Résumé : L'objectif de ce travail a été de quantifier l'effet de propriétés d'interface sur la taille de bulle de mousses produites par battage en continu, et d'identifier de manière plus précise les mécanismes impliqués dans la structuration des mousses. Les interactions avec certaines variables de procédé - vitesse et pression de foisonnement - ont également été étudiées. Pour cela, nous avons formulé des solutions modèles Newtoniennes présentant des niveaux de viscoélasticité d'interface ainsi que des profils cinétiques de tension de surface différents. Six agents tensioactifs, à des concentrations allant de 0,1 à 1%, ont été utilisés en association avec du sirop de glucose : isolat de protéine sérique, caséinate de sodium, saponine, sucroester, cetyl phosphate de potassium et SDS. Les différences en longueur de chaîne, masse moléculaire et morphologie ainsi que des interactions distinctes entre ces molécules et le sirop de glucose ont permis d'obtenir des bases à foisonner diversifiées en terme de comportement rhéologique d'interface et de cinétique de tension de surface. Ces propriétés ont été quantifiées puis reliées aux propriétés macroscopiques des mousses préparées à l'échelle pilote à l'aide d'un foisonneur de type rotor-stator et dans des conditions opératoires contrôlées. Les résultats ont mis en évidence des effets à la fois des cinétiques d'interface et de la rigidité d'interface. La confrontation de nos données à des modèles développés par analyse dimensionnelle nous a permis de quantifier leur impact. Des vitesses élevées d'abaissement de tension de surface traduisent une structuration rapide de l'interface, ce qui facilite le fractionnement des bulles. Des modules viscoélastiques d'interface élevés résultent en des tailles de bulle plus petites, ce qui pourrait être dû à une capacité à la déformation sous la contrainte plus faible, et donc à une propension plus importante à la rupture.

Mots clefs : Foisonnement, prédiction de taille de bulle, propriétés d'interface, analyse dimensionnelle, rotor-stator

Bubble size prediction: Impact of interface properties on foam structure produced in rotor-stator devices based on the study of model products

Abstract: The objective of this work was to quantify and model the individual impact of surface properties aside from the equilibrium surface tension on the bubble size of foam produced in an industrial device: surface tension kinetics and viscoelastic interface properties. Interactions with foaming pressure and mixing rate have also been studied. To do so we formulated a range of model products presenting different levels for these interface properties by using various surface active agents. Six surface active agents have been used: whey protein isolate, sodium caseinate, saponin, sucrose ester, potassium cetyl phosphate and SDS. Their concentration have been varied from 0.1% to 1.0% in a solution of glucose syrup. The size, molecular weight and structure differences between these molecules as well as their distinct interactions with the glucose syrup led to products covering a wide range of interface properties in terms of surface tension kinetics and interface rigidity. The bubble sizes obtained after whipping on an instrumented pilot line were linked to the above mentioned bulk properties and the operating conditions. Results highlighted the effect of surface tension kinetics and interface rheology. By using dimensional modelling, we have been able to quantify more precisely their impact. High surface tension rates lead to small bubbles, due to the sharper decrease of surface tension, which facilitates bubble rupture. High interface moduli generate smaller bubbles, which could be due to a lower deformation capacity under strain, and thus a higher propensity to rupture.

Keywords: Whipping, Bubble size prediction, interface properties, dimensional analysis, rotor-stator