HAL
open science

Nouvelles méthodologies de caractérisation de la réactivité de surface de poudres alimentaires

Claire Gaiani, Ingrid Murrieta-Pazos, Jeremy Petit, Laurence Galet, Rachel Calvet, Sylvie Banon, Joel Scher

To cite this version:

Claire Gaiani, Ingrid Murrieta-Pazos, Jeremy Petit, Laurence Galet, Rachel Calvet, et al.. Nouvelles méthodologies de caractérisation de la réactivité de surface de poudres alimentaires. Industries Alimentaires et Agricoles, 2013, 2013-009/010, pp.20-22. hal-01798128

HAL Id: hal-01798128

https://imt-mines-albi.hal.science/hal-01798128v1

Submitted on 6 Nov 2019

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.

Nouvelles méthodologies de caractérisation de la réactivité de surface de poudres alimentaires

Claire GAIANI[1], Ingrid MURRIETA PAZOS[1,2], Jeremy PETIT[1], Laurence GALET[2], Rachel CALVET[2], Sylvie BANON[1] et Joël SCHER[1]
[1] LIBio, Université de Lorraine,Vandœuvre-lès-Nancy, [2] RAPSODEE, Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement, Ecole des Mines d'Albi

Ces dernières années, de nombreuses études ont porté sur la caractérisation des propriétés des poudres alimentaires, avec notamment comme objectif la prédiction et le contrôle de ces fonctionnalités. Auparavant, la plupart des études attribuaient les propriétés fonctionnelles à la composition globale de la poudre, alors que de récents travaux ont démontré un lien fort entre fonctionnalités et propriétés de surface.

ABSTRACT

As the food powder production increases more and more it is the time to use new and innovative methodologies to understand the behavior of these powders regarding their functional properties. It was recently demonstrated that many functional properties (such as rehydration, caking, flowability, sticking…) were influenced not only by the particle bulk properties but also the particles surface properties. This chapter presents a number of methodologies in order to better characterize powder particle surfaces. Some of them are now well developed and often used by researchers and food industries. Nevertheless, others are less known but may be very promising in the future.

Abréviations : *AFM : Microscopie à Force Atomique ; CGI : Chromatographie Gazeuse Inverse ; CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance ; DVS : Dynamic Vapor Sorption ; EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; MEB : Microscopie Electronique à Balayage ; XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy*

Il semblait donc essentiel de développer de nouvelles méthodologies permettant de caractériser la surface des poudres. C'est ainsi que des approches ont été développées (Figure 1) à différentes échelles d'observation : atomique, moléculaire et microstructurale.

A l'échelle atomique, la complémentarité des techniques XPS (Spectroscopie des Photons X) et EDX (Energie Dispersive des rayons X) s'est révélée intéressante pour sonder la surface des poudres à différentes profondeurs (Figure 2). L'XPS permet ainsi de caractériser la composition atomique de l'extrême surface (≈ 5-10 nm) d'une poudre sur une aire assez importante (700 µm x 300 µm). A l'inverse, l'EDX permet d'explorer les matrices alimentaires plus en profondeur (≈ 1-5 µm) et sur une surface plus étroite (5 μm^2).

Il a ainsi été mis en évidence que les poudres laitières, de par leur procédé d'obtention (séchage par atomisation), présentaient des gradients de composition entre la surface et le cœur des particules. D'une manière générale, les protéines et les lipides sont surreprésentés en surface, alors que le lactose et les minéraux sont plutôt localisés au cœur de la particule. En revanche, la surface est plutôt homogène, quelle que soit la zone analysée.

De plus, il a été observé une répartition différente des constituants dans les poudres céréalières. Les différences de composition entre surface et cœur des particules sont moins marquées, tandis que la distribution des composants en surface est fortement hétérogène.

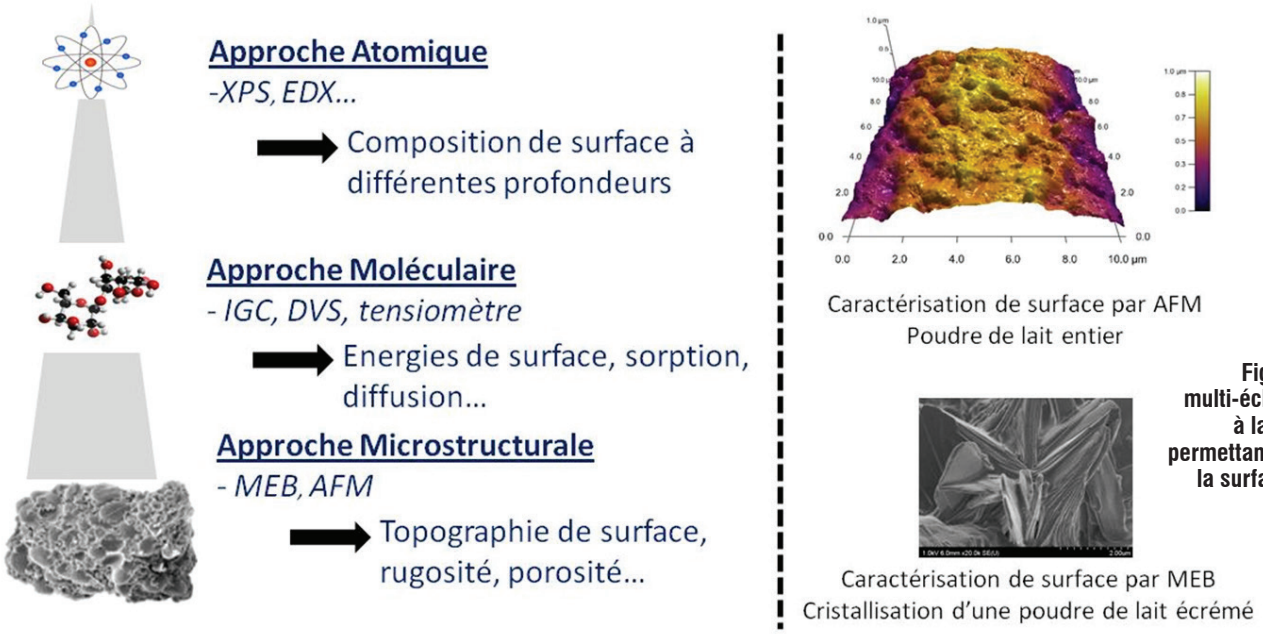

Figure 1. Approche multi-échelle (de l'atome à la microstructure) permettant de caractériser la surface d'une poudre alimentaire.

Pour ces deux grandes familles de poudres alimentaires, ayant des compositions variées (polysaccharides, protéines, lipides, minéraux), il est maintenant possible d'étudier l'influence des paramètres de procédés de séchage (tels que le débit de produit ou les dimensions de la buse de pulvérisation) ou de conservation (comme la température et l'activité d'eau) sur la composition atomique (C, O, N, Ca…) et les liaisons atomiques (C-C, C-O, C=O, O-C=O…) superficielles, et ainsi de caractériser l'hydrophobie et la réactivité de surface de poudres alimentaires.

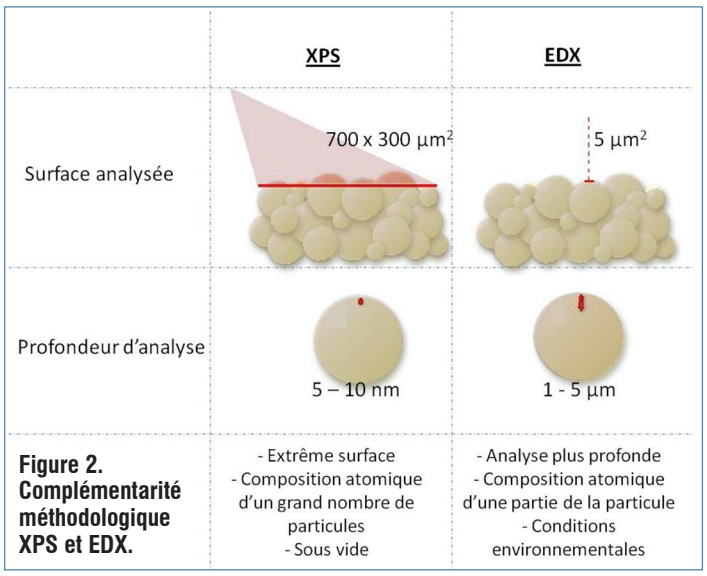

Figure 2. Complémentarité méthodologique XPS et EDX.

La chromatographie gazeuse inverse (CGI) fait partie des techniques permettant de caractériser la surface de poudres à l'échelle moléculaire. Elle consiste à remplir une colonne chromatographique avec le solide particulaire d'intérêt et à analyser son affinité pour une molécule dite « sonde », entraînée au travers de la colonne par un gaz vecteur (Figure 3). Les interactions entre la surface du solide et la sonde sont étroitement liées à la chimie de surface du solide, ainsi qu'à la nature de la sonde. Ainsi, il est possible de caractériser l'état moléculaire de surface d'un solide divisé, en mesurant l'affinité du solide d'intérêt pour plusieurs sondes ayant différentes natures chimiques.

Des mesures, menées avec des sondes apolaires ou polaires (acide ou basique) sur différentes classes granulométriques de semoule de blé dur ont montré que la composition en surface est indépendante de la taille des particules. Les différences d'affinité obtenues pour les sondes testées ont permis de préciser le potentiel d'interaction des molécules présentes en surface des particules de semoule. La sonde chloroforme, acide au sens de Gutmann, conduit à une enthalpie libre d'adsorption spécifique deux fois plus élevée que celle relevée avec des sondes basiques au sens de Gutmann comme l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane ou le 1,4-dioxane. Il en résulte que la semoule de blé présente une surface basique au sens de Gutmann, probablement liée à la présence d'acides gras insaturés tels que l'acide linoléique ou oléique. La présence d'insaturations de type C=C serait alors à l'origine du caractère basique de la surface de la semoule et des interactions élevées avec la sonde acide. L'amidon, entrant aussi dans la composition de la semoule de blé, et plus particulièrement ses fonctions hydroxyle -OH également mises en évidence par XPS, peuvent aussi être responsables du caractère basique de la surface de la semoule. L'intérêt de la CGI réside donc dans sa capacité à estimer les interactions chimiques susceptibles de se produire entre la surface d'une poudre et son milieu environnant. A ce titre, la CGI est une technique analytique appropriée pour estimer l'affinité d'un liant ou

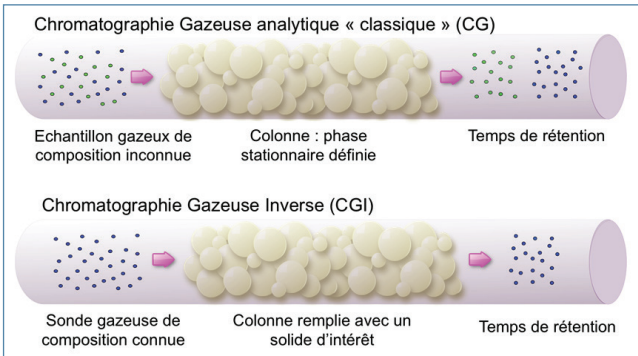

Figure 3. Principe de la Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI).

d'une particule invitée, permettant ainsi de mieux maîtriser les opérations d'enrobage ou d'agglomération.

Outre la CGI, plusieurs méthodes analytiques peuvent être employées pour caractériser l'évolution de la nature chimique des constituants de surface de poudres alimentaires sous l'effet des contraintes externes imposées par le procédé de fabrication ou par les conditions de stockage. En effet, l'altération de la forme chimique des constituants de surface a un impact important sur la réactivité et les propriétés fonctionnelles des poudres (digestibilité, moussabilité, mouillabilité…).

Les propriétés chimiques des constituants de surface d'une poudre peuvent être évaluées en analysant l'ensemble des constituants après réhydratation de l'échantillon. Les méthodes chromatographiques, telle que la chromatographie liquide haute pression (CLHP), permettent de suivre les modifications d'hydrophobicité des protéines (résultant de la modification de leur structure tertiaire) et la perte de la structure native sous l'effet des mécanismes de dénaturation ou d'agrégation protéique. En effet, l'altération de la nature chimique des constituants de surface entraîne l'apparition de nouveaux pics à des temps de rétention différents sur le chromatogramme, des changements de temps de rétention et la disparition des pics correspondant aux espèces natives. L'avantage des méthodes chromatographiques réside principalement dans leur précision et la possibilité de quantifier les différentes espèces protéiques.

Enfin, les méthodes granulométriques basées sur l'analyse d'image développées récemment (granulomorphométrie) permettent d'associer caractérisation microstructurale (taille et forme des agrégats protéiques), identification des interactions chimiques entre constituants (nature des interactions constitutives des agrégats) et évaluation de la capa-

cité d'absorption d'eau. A l'**échelle microstructurale**, c'est principalement la diffusion de l'eau dans les poudres laitières et céréalières qui a été étudiée par DVS (Dynamic Vapor Sorption), combinée avec des méthodes d'imagerie (granulomorphométrie et Microscopie Electronique à Balayage). La granulomorphométrie permet de suivre l'évolution de la taille et de la morphologie des particules, tandis que la microscopie électronique à balayage permet d'identifier les modifications microstructurales de surface (Figure 4).

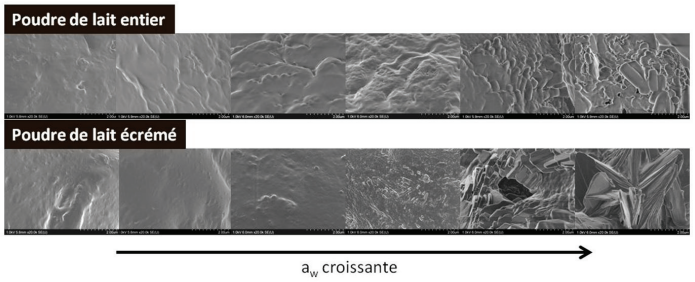

Figure 4. Evolution de la microstructure de surface de poudres laitières lors de l'hydratation.

Ces différentes méthodes analytiques permettent d'obtenir des résultats concordants en ce qui concerne les propriétés de surface des poudres. Par XPS et EDX, une teneur lipidique extrêmement élevée a été mise en évidence en surface des poudres de lait entier. Les images acquises par MEB (Figure 4) mettent également en évidence que la poudre de lait écrémé présente des cristaux de lactose très saillants en surface aux a_w élevées, alors que la poudre de lait entier présente ces cristaux enchâssés dans une couche de matière grasse superficielle.

Lors de l'hydratation des particules, la diffusion de l'eau à différentes a_w, calculée d'après les données de DVS, présente une évolution en cloche, que l'on peut attribuer à l'état physique du lactose :

- dans un premier temps, la diffusion de l'eau dans le grain de poudre est rapide en présence de lactose amorphe,
- dans un second temps, la cristallisation du lactose au contact de l'eau entraîne un ralentissement de la diffusion de l'eau.

Pour les poudres céréalières, l'état physique de la matrice gluten-amidon a été relié aux vitesses de diffusion de l'eau. Celle-ci étant intimement liée à la nature insoluble des composants, entraînant ainsi une évolution de la texture de la matrice aux humidités relatives élevées. Les différences observées en terme de diffusion de l'eau sont principalement liées à la taille des particules.

Ces approches récentes et novatrices devraient permettre à court terme de décrire la réactivité de surface des particules des poudres alimentaires et ainsi de mieux cerner l'influence des paramètres de procédé ou encore du vieillissement. Dans l'avenir, la meilleure caractérisation de l'état de surface de poudres alimentaires associée à la modélisation de l'influence des paramètres de procédé devrait permettre un meilleur contrôle de l'agglomération des poudres ainsi que l'amélioration des propriétés fonctionnelles, telles que l'aptitude à la réhydratation ou encore les propriétés d'écoulement. Ces méthodes prometteuses peuvent également aider à mieux comprendre la répartition des composants sous la surface et leur structuration.

Parallèlement, d'autres investigations sont encore nécessaires pour lier les approches de base (caractérisation globale des particules) avec les applications technologiques, tout en intégrant la contribution de la surface des particules et les paramètres du procédé de fabrication. Les propriétés fonctionnelles principales d'une poudre alimentaire peuvent être liées aux contraintes externes, hydriques, thermiques et/ou mécaniques, et une évaluation fine de ces nouvelles propriétés doit être réalisée. ■

POUR ALLER PLUS LOIN :

Boudriche L., Calvet R., Hamdi B., Balard H. (2012). Surface properties evolution of attapulgite by IGC analysis as a function of thermal treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 399, 1-10.

Murrieta-Pazos I., Gaiani C., Galet L., Cuq B., Desobry S., Scher J. (2011). Comparative study of particle structure evolution during water sorption: Skim and whole milk powders. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 87(1), 1–10.

Murrieta-Pazos I., Gaiani C., Galet L., Calvet R., Scher J. (2012). Composition gradient from surface to core in dairy powders: Agglomeration effect. Food Hydrocolloids. 26(1), 149-158.

Murrieta-Pazos, I., Gaiani, C., Galet, L., Calvet, R., Cuq, B., Scher, J. (2012). Food powders: Surface and form characterization revisited. Journal of Food Engineering, 112(1-2), 1–21.

Murrieta-Pazos I., Galet L., Rolland C., Scher J., Gaiani C. (2013). Interest of Energy Dispersive X-ray technique to characterize the surface composition of milk powder particles. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, in press.

Murrieta-Pazos I. (2012). Caractérisation de la forme et de la surface de poudres laitières et céréalières : Relations entre propriétés et réactivité des particules, Thèse de l'INPL, 16 décembre 2012.

Saad M., Gaiani C., Mullet M., Scher J., Cuq B. (2011). X-ray Photoelectron Spectroscopy for Wheat Powders: Measurement of Surface Chemical Composition. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(5), 1527-1540.

Petit J., Herbig A.-L., Moreau A., Delaplace G. (2011). Influence of calcium on β-lactoglobulin denaturation kinetics: Implications in unfolding and aggregation mechanisms. Journal of Dairy Science, 94, 5794–5810.

Petit J., Herbig A.-L., Moreau A., Le Page J.-F., Six T., Delaplace G. (2012). Granulomorphometry: a suitable tool for identifying hydrophobic and disulfide bonds in β-lactoglobulin aggregates. Application to the study of the aggregation mechanisms occurring in a β-lactoglobulin concentrate between 70 and 95°C. Journal of Dairy Science, 95, 4188-4202.