

Rapport du travail de diplôme

**Séchage et enrobage d'un extrait
aqueux de jus de grenade concentré en
substances bioactives**

**Mandant : BioNcap
Professeur : Dimitri Bocquel
Chef de projet : Carole Barbey
Lieu d'exécution : HES-SO Valais
Durée du TD pratique : du 27.04.2009 au 10.07.20**

Séchage d'un extrait de grenade

Diplômante

Carole Barbey



Grenade:
P.J. Redouté

Grenadier punice:
V. de Sion

Travail de diplôme
| édition 2009 |

Filière

Technologie du Vivant

Domaine d'application

Orientation agroalimentaire

Professeur responsable

Dimitri Bocquel

Dimitri.Bocquel@hevs.ch

Partenaire

HES-SO Valais

BioNcap

Objectif du projet

L'objectif de ce travail est de créer une poudre concentrée en substances bioactives. Elle est fabriquée dans un lit fluidisé (Glatt GPCG-). Parallèlement, une régulation du débit d'air de ce même appareil est effectuée dans le cadre du travail de diplôme de Joël Martins (Power & Control).

Méthodes | Expériences | Résultats

L'extrait de grenade est pulvérisée sur de la maltodextrine. Après quelques essais, Il en est ressorti que la maltodextrine DE 20 a une meilleure solubilité, une répartition granulométrique plus centrée et un bon rendement au niveau du pouvoir d'absorption des polyphénols ($86.8 \pm 3.1\%$), avec une concentration finale de 1.9 ± 0.1 mg/ml. Les essais suivants ont permis de définir l'influence de la température de séchage sur les composés polyphénoliques. Il en ressort que les valeurs ne sont pas significativement différentes, sauf à 70°C , où la concentration est plus élevée. L'hypothèse émise est le fait que la dégradation des polyphénols amène à obtenir plusieurs plus petites molécules bioactives, mais qui ne sont pas différenciable par l'analyse spectrophotométrique utilisée. La température de 50°C (3.67 ± 0.10 mg/ml) a été retenue pour effectuer une encapsulation de la poudre avec du shellac. Ce matériau d'enrobage n'est cependant pas adapté, étant donné sa composition initiale trop importante en composés poly phénoliques. La supervision est fonctionnelle et la régulation du débit d'air en fonction de l'ouverture du clapet est faisable.

Table des matières :

| | | |
|-------|---|--------|
| 1. | Introduction..... | - 3 - |
| 1.1 | Objectifs et déroulement du travail..... | - 3 - |
| 1.2 | Approche théorique..... | - 4 - |
| 1.2.1 | Granulation et séchage en lit fluidisé..... | - 4 - |
| 1.2.2 | Encapsulation par enrobage/agglomération en lit fluidisé..... | - 6 - |
| 1.2.3 | Extrait de grenade..... | - 6 - |
| 1.2.4 | Maltodextrine..... | - 7 - |
| 1.2.5 | Shellac..... | - 8 - |
| 2. | Matériel, méthode et application..... | - 9 - |
| 2.1 | Description de l'installation..... | - 9 - |
| 2.2 | Produits comestibles utilisés..... | - 12 - |
| 2.3 | Paramètres fixes et variables..... | - 13 - |
| 2.4 | Détermination de la teneur en matière sèche..... | - 13 - |
| 2.5 | Détermination de la valeur a_w | - 14 - |
| 2.6 | Détermination de la distribution granulométrique par tamisage..... | - 14 - |
| 2.7 | Détermination de la répartition des particules par granulométrie laser..... | - 15 - |
| 2.8 | Détermination de la structure par microscopie électronique..... | - 16 - |
| 2.9 | Détermination de la morphologie par microscopie optique..... | - 16 - |
| 2.10 | Détermination de l'efficacité de la microcapsule..... | - 16 - |
| 2.11 | Détermination de la dissolution de l'enrobage..... | - 17 - |
| 2.12 | Détermination de la concentration en polyphénols..... | - 17 - |
| 2.13 | Détermination de la charge microbienne dans le shellac..... | - 17 - |
| 2.14 | Détermination de la température des produits pulvérisés..... | - 18 - |
| 2.15 | Calibration des sondes de températures..... | - 18 - |
| 3. | Résultats et discussion..... | - 19 - |
| 3.1 | Obtention de paramètres fixes..... | - 19 - |
| 3.1.1 | Choix du type de maltodextrine..... | - 19 - |
| 3.1.2 | Détermination de la concentration et de la quantité d'extrait..... | - 23 - |
| 3.1.3 | Détermination des différents débits d'alimentation..... | - 25 - |
| 3.2 | Résultats concernant la régulation..... | - 26 - |
| 3.2.1 | Suivi des essais et supervision..... | - 26 - |
| 3.2.2 | Régulation du débit d'air..... | - 30 - |
| 3.3 | Influence de la température sur les composés phénoliques..... | - 31 - |
| 3.3.1 | Caractéristiques des poudres obtenues..... | - 33 - |
| 3.4 | Encapsulation..... | - 34 - |
| 3.4.1 | Caractéristiques des capsules obtenues..... | - 35 - |
| 3.4.2 | Test de digestion..... | - 39 - |
| 4. | Conclusion et perspectives..... | - 40 - |
| 5. | Bibliographie..... | - 41 - |
| 6. | Annexes..... | - 42 - |

1. Introduction

1.1 Objectifs et déroulement du travail

Le premier objectif de ce travail est de travailler en collaboration avec la filière Power&Control afin de pouvoir tester et optimiser le nouveau processus de commande et d'acquisition du sècheur-granuleur à lit fluidisé Glatt (GPCG-1). Le diplômé travaillant sur ce projet est Joël Martins [Joël Martins, 2009].

Plus exactement, une régulation de l'ouverture du clapet d'entrée de l'air est demandée. Ceci en tenant compte de la vitesse de l'air (indiqué par un nouvel anémomètre placé à l'entrée de l'air) et des pertes de charges au niveau du produit et au niveau des filtres à air (indiqués par deux nouveaux capteurs de pression) et du contenu du réservoir principal. Pour que ce travail puisse être effectué, une supervision à partir d'un PC à écran tactile sera faite. Cette nouvelle interface permettra de visualiser les grandeurs physiques de l'appareil Glatt, et ceci de façon instantanée. Le suivi des essais pourra ensuite être stocké puis analysé sur fichier Excel®. Si les commandes concernant les divers paramètres de la machine ne sont pas établis sur l'interface, un suivi ne peut être fait. Ce travail est donc à effectuer par Joël Martins durant à peu près le même laps de temps que ce travail-ci.

Dans le but de cette supervision et de cette régulation, un procédé de séchage puis d'enrobage d'un extrait aqueux de jus de grenade concentré en substances bio actives est développé. Les divers essais effectués sont donc une manière utile de tester la régulation automatique ainsi que les nouveaux équipements installés.

L'extrait de grenade est séché afin de pouvoir doser un concentré en substances polyphénoliques sous forme de poudre de manière plus précise que par dosage liquide. La poudre est destinée à des recherches dans le milieu médical qui sont confidentielles. Etant donné qu'aucun essai n'a encore été fait pour obtenir ce genre de poudre, les expériences faites lors de ce travail sont les premières ébauches d'un long travail à poursuivre. Le liquide utilisé lors de ce travail est un extrait de grenade concentré, dont les substances phénoliques sont les principaux composants. Les essais sont donc séchés par séchage granulation en lit fluidisé. L'influence de la température de séchage sur les composés polyphénoliques est le second objectif principal. Les essais ont donc été effectués à des températures de séchages différentes, allant de 35°C à 70°C.

L'extrait de grenade liquide est tout d'abord pulvérisé sur un support choisi, la maltodextrine. Différents types de maltodextrine ont été testés préalablement afin d'obtenir le résultat final le meilleur possible. En effet, le type de maltodextrine étant un paramètre variable, comme beaucoup d'autres, des tests ont été faits afin de sélectionner le type de maltodextrine qui serait le plus adapté au résultat souhaité. Certains paramètres variables doivent donc devenir, par choix, des paramètres fixes au cours des expériences. Les paramètres fixes et variables possibles sont décrits au point 2.3.

Le produit souhaité, doit pouvoir être ingéré de façon à ce que le produit soit résistant au passage acide de l'estomac pour mieux libérer ses composants cibles à partir de l'intestin (en milieu basique). En sachant cela, le produit doit donc avoir une protection contrant aux mieux l'acidité. En premier lieu, des lipides auraient dû être utilisés mais le choix s'est finalement porté sur une matière plus rarement utilisée pour ce genre d'application, qu'est le shellac.

La température concernant l'enrobage avec le shellac est fixe pour tous les essais, bien que cela aurait pu être testé également.

Afin de connaître les caractéristiques des différentes poudres obtenues, avant et après enrobage, diverses analyses ont été faites. Tout d'abord, le tamisage, le taux de matière sèche ainsi que l'activité de l'eau (a_w) de ces poudres sont déterminées. La granulométrie laser est également effectuée afin de pouvoir comparer une méthode plutôt manuelle avec une méthode plus technique. Ces deux méthodes permettent d'avoir une distribution granulométrique des différentes poudres établies, et ainsi fournir des informations quant à l'homogénéité de la poudre et donc définir dans quelle fraction de taille se situe la quantité la plus importante de poudre.

En ce qui concerne les autres analyses, le profil structurelle, morphologique des particules est déterminé à l'aide d'un microscope à balayage électronique ainsi que d'un microscope optique. Le microscope à balayage électronique permet d'avoir des informations supplémentaires qui ne peuvent pas être perçue par l'œil humain et qui diffèrent des informations obtenues par microscopie optique. Pour ce qui est de la détermination de la qualité de l'enrobage sur la poudre, quelques analyses spectrophotométriques sont faites. D'autres parts, étant donné l'importance des composés polyphénoliques dans l'extrait de grenade, le taux de récupération est calculé après le traitement de granulation également par un test en spectrophotométrie spécifique. Cela permet d'obtenir un rendement et ainsi de savoir si la capacité d'absorbance de l'extrait sur la maltodextrine est satisfaisante. Pour ce qui est de la simulation de la digestion, un test est effectué sur les poudres encapsulées.

1.2 Approche théorique

Afin de comprendre au mieux les objectifs et le déroulement de ce travail, quelques informations théoriques sont exprimées ici.

1.2.1 Granulation et séchage en lit fluidisé

Le procédé de séchage et de granulation en lit fluidisé est une combinaison de deux techniques utilisées fréquemment dans le milieu alimentaire.

Il s'agit tout d'abord de l'atomisation qui se fait ici à l'aide d'une double buse et qui va pulvériser le produit à sécher sous forme de petites gouttelettes. Le produit est amené jusqu'à la buse grâce à un tuyau relié à une pompe péristaltique. Pour permettre une pulvérisation sous forme de spray, la deuxième partie de la buse est alimentée par de l'air comprimé dont la pression peut être variée. Pour ce travail, la buse est toujours placée en « top spray » c'est-à-dire à la position supérieure sur le réservoir conique (voir point 2.1).

Ces fines gouttes formées par la buse sont donc amenées dans le réservoir principal pour être répartie sur un support solide, sous forme de poudre, qui est, ici, la maltodextrine. La deuxième technique utilisée pour ce procédé est le mouvement d'air chaud, la convection. C'est de ce fait, par un flux d'air qui provient du fond du réservoir que le support est mis en mouvement. La poudre blanche est ainsi recouverte, petit à petit du liquide qui formera finalement des granules et qui seront séchés (par évaporation du solvant, donc de l'eau) au fur et à mesure du procédé.

Au début de la granulation, le débit d'alimentation doit aller en s'accroissant gentiment, pour éviter que les particules collent entre elles.

Le but du flux d'air est de pouvoir mettre en mouvement les particules présentes dans le réservoir pour créer une fluidisation de celles-ci. Mais, il faut savoir jouer avec ce paramètre, car si le débit d'air est trop faible, les particules ne vont pas pouvoir être soulevée du fond du réservoir, et ne vont donc pas bien se mouvoir. Par contre, si le flux est trop fort, les particules vont encrasser les filtres qu'il y a à la sortie du réservoir, ce qui va générer des pertes. C'est donc, visuellement que l'estimation du flux d'air se fait, en percevant la hauteur approximative des particules fluidisées. L'état d'un lit fluidisé est souvent comparé au comportement d'un liquide, d'où le nom [Vandamme T et al, 2007].

Pour obtenir un lit fluidisé, les particules ne doivent pas simplement être en suspension, mais en mouvement. Le réservoir étant de forme conique, les particules poussées par le flux d'air à l'endroit le plus étroit (au fond), elles n'auront pas la même vitesse au sommet du réservoir, car celui-ci a un diamètre plus large et il faudrait ainsi un débit d'air plus important pour le même résultat. Ce qui n'est pas souhaité. Donc le fait que le cône soit plus large au dessus permet aux particules de retomber dans la périphérie de celui-ci, et ainsi de créer, cette fois, un mouvement.

Le flux d'air, a ainsi été, jusqu'ici, varié manuellement, en ouvrant ou fermant le clapet d'arrivée d'air selon le poids contenu dans le réservoir. Ce poids, variant en fonction du temps, car en fonction du débit d'alimentation du liquide, doit être maîtrisé pour évaluer la hauteur du lit (particules en mouvement). Cela fait partie des objectifs fixés, obtenir une régulation de ce débit d'air afin de permettre une fluidisation correcte tout au long de l'essai. L'importance de la supervision et du contrôle de ce paramètre est donc primordiale. Les explications préalablement données sont schématisées dans l'image 1 ci-dessous.

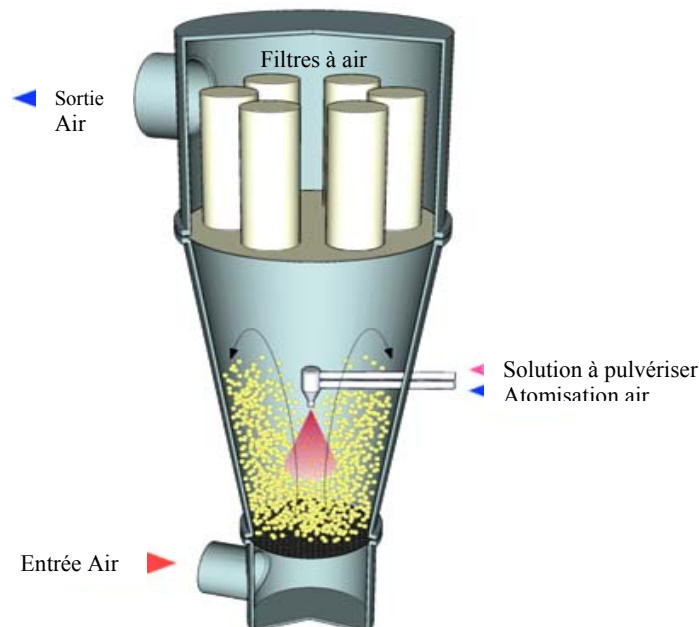


Image 1 Représentation du sécheur granulateur Glatt (GPCG-1) et du mouvement des particules (Source : http://www.biosys.ugent.be/en_ondFR.htm)

Les filtres placés au-dessus du réservoir sont secoués régulièrement afin de ramener le plus de poudre dans le réservoir. Et des capteurs de pression permettent de savoir entre autre s'ils sont très encrassés.

1.2.2 Encapsulation par enrobage/agglomération en lit fluidisé

Le procédé d'encapsulation est utilisé dans les milieux alimentaires, biotechnologiques ou encore médicaux. Cette technique consiste à recouvrir des particules d'une substance spécifique à l'application, permettant ainsi d'apporter au produit initial les caractéristiques désirées. L'encapsulation peut permettre par exemple d'avoir une protection contre la dégradation d'une substance spécifique, isoler certains composants ou encore, libérer des principes actifs dans un milieu désiré (digestion) [Vandamme T. et al, 2007].

Le principe d'enrobage de ce travail est de pouvoir recouvrir et ainsi protéger au mieux les composés phénoliques. Mais ceci afin d'avoir une isolation de l'extrait de grenade lors de l'ingestion et sa libération durant le passage dans les intestins. Le shellac, utilisé pour l'enrobage, doit pouvoir recouvrir uniformément les granulés formés préalablement et ceci de façon homogène, si possible.

Le déroulement des essais d'encapsulation se passe à quelques différences près de la même façon que la granulation. La buse utilisée est la même ainsi que son positionnement sur le réservoir. Le débit d'alimentation peut être un peu plus élevé et plus constant en raison de la granulation qui a déjà été faite et qui a permis de préparer la poudre. En effet, lorsque la poudre a atteint un certain niveau de granulation, le fait d'y ajouter un composant est plus facile car les granules sont déjà formés et séchés et ne collent plus ensemble.

Le shellac est donc pulvérisé sur les granulés qui sont en mouvement pour former une couche de protection. Mais cela prend un certain temps, car la quantité d'enrobage doit être bien plus élevée que la quantité de liquide sprayé, afin de recouvrir entièrement la poudre.

1.2.3 Extrait de grenade

La grenade du nom latin *Punica granatum*, est un fruit qui est constitué principalement d'eau (environ 85%) [Valnet J., 2002] et dont la composition en polyphénols et de plus en plus recherché en raison de ses diverses vertus. Effectivement les polyphénols sont réputés pour avoir entre autre des propriétés antioxydantes et ainsi aider à guérir de maladies cardio-vasculaires par exemple, ou encore permet de lutter contre le vieillissement cellulaire [Sarni-Manchado P et al, 2006]. Les polyphénols sont présents dans tous les végétaux, en quantité variables selon les espèces. Il existe des milliers de structures chimiques correspondant aux divers composés phénoliques. Toutefois leur principales structures contiennent un ou plusieurs cycles benzénique (C₆). Ceux-ci portant ensuite une ou plusieurs fonctions hydroxyles (OH). Au niveau de la nomenclature, le terme polyphénols est souvent utilisé pour désigner l'ensemble des composés, mais il ne devrait désigner que les molécules portant plusieurs hydroxyles phénoliques [Sarni-Manchado P et al, 2006]. Les composants phénoliques n'étant pas connus dans l'extrait qui est utilisé lors de ce travail, le nom de polyphénols sera gardé ici. Le terme de substances bioactives est comparables ici au terme de polyphénols.

De multiples travaux ont été fait sur les composés phénoliques mais reste une source de recherche en raison de ses complexités moléculaires ainsi que des réactions spécifiques pas toujours connues. Par exemple, les connaissances concernant les mécanismes de transports de ces substances impliquées dans l'absorption intestinale sont minimales [Sarni-Manchado P et al, 2006].

L'extrait de grenade utilisé ici est un extrait concentré en substances polyphénoliques, dont la fabrication est confidentielle. Des recherches concernant l'identification des polyphénols sont toujours en cours. L'extrait est donc pulvérisé sur de la maltodextrine pour en faire un complexe dosable, selon le principe de séchage et de granulation en lit fluidisé [point 1.1].



Image 2 Lithographie d'une grenade (Source : <http://www.finerareprints.com>)

1.2.4 Maltodextrine

Divers types de maltodextrines existent et sont utilisées pour des applications variées, que ce soit pour fabriquer de la poudre de lait, du ketchup ou encore des biscuits [Roquette Frères, 2004], mais elle est utilisée également entre autres dans l'industrie chimique et pharmaceutiques. Elle est également utilisée comme support de séchage (« drying carrier ») et c'est pour cette application là qu'elle sera utilisée lors de ce travail.

La maltodextrine est un produit obtenu par hydrolyse d'amidon (de maïs ou de pommes de terre par exemple) qui est purifié puis séché. C'est une poudre blanche qui a un léger goût sucré, c'est en fait un mélange entre différents types de sucres. Elle a la propriété d'être soluble dans l'eau. Elles sont classées selon leur nombre de dextrose équivalent (DE). C'est-à-dire le pouvoir réducteur exprimé en gramme de D-Glucose (dextrose) par 100 g de substance sèche, en d'autres termes, cela indique le degré d'hydrolyse de l'amidon. Des paramètres telles que la viscosité, la solubilité, le goût sucré ou encore le pouvoir d'anti-cristallisation sont dépendant du nombre de dextrose équivalent. Par exemple, la viscosité de la maltodextrine dans de l'eau, diminue avec le nombre de DE. Lorsque le DE est supérieur à 20, on ne parle plus de maltodextrine mais de sirop de glucose, car plus le DE est élevé plus la proportion de sucres simples à chaîne courte sera importante.

Afin de déterminer la maltodextrine la plus appropriée pour ce travail et en faire un paramètre fixe optimal, des essais pratiques sont essentiels. Cinq sortes de maltodextrine sont testées. Les types de maltodextrine utilisés ont des DE de 6, 9, 12, IT19, pour ce qui est du fournisseur Roquette, et de 20 pour la maltodextrine produite par AVEBE Corporation. La maltodextrine IT 19 ne diffère pas des autres types uniquement par son nom mais surtout au niveau de sa granulométrie. La maltodextrine IT (qui existe à divers D.E.), est une gamme qui devrait permettre une meilleure dispersion dans un milieu liquide mais aussi d'éviter les poussières présentes lors d'essais avec des poudres plus fines [Roquette, -]. L'homogénéité, la capacité d'absorption, la solubilité sont ici les paramètres déterminants pour cibler le choix de maltodextrine.

Les distributions granulométriques de chacune sont vérifiées par tamisage ainsi que par granulométrie laser tout comme les autres poudres produites.

1.2.5 Shellac

Le shellac est une résine naturelle produite par des insectes, de nom latin *Kerria lacca* [Glatt Technology, 1999] ou encore *Coccus lacca* [Shellac.net, 2008]. Elle est souvent comparée à de la cire car cela peut être autant bien utilisé pour laquer le bois et le protéger, que pour une utilisation médicale. Par exemple, certaines pilules sont recouvertes de shellac purifié afin de mieux faire glisser le médicament lors de l'ingestion [Shellac.net, 2008]. Mais le shellac est utilisé pour améliorer une multitude de produits. La laque pour cheveux peut être faite à base de shellac, tout comme la couche brillante qui recouvre les fruits pour qu'ils soient plus brillants. Mais plus spécifiquement, le shellac est la première matière utilisée dans le milieu pharmacologique pour les réactions entériques, dans les années 1930 [Glatt Technology, 1999]. Toutefois, étant donné que la matière est souvent vendue sous forme de flocons séchés (pour une conservation prolongée), il faut pouvoir les solubiliser. Pour cela, c'est de l'alcool dénaturé qui est souvent utilisé. Ce qui n'est pas idéal suivant l'application effectuée. C'est pour cela que les industries ont opté pour une solution aqueuse, mais dont le mélange a un pH de 7.3, le shellac n'étant pas soluble dans l'eau à pH 7. Le shellac forme ainsi une solution avec une viscosité plutôt faible, et qui se plastifie en quelque sorte lorsqu'il est séché. Etant donnée ses propriétés thermoplastiques, et sa solubilité dans des solutions alcalines [Wikimedia, 2009], cela paraît idéal pour la pulvérisation et l'enrobage en lit fluidisé, mais aussi pour la simulation de la digestion.

2. Matériel, méthode et application

2.1 Description de l'installation

L'installation utilisée lors de ce travail est représentée dans l'image 3. Elle comprend l'installation générale et les dispositifs supplémentaires permettant d'effectuer la supervision et la régulation. Les différents ajouts sont décrits plus en détails au fur et à mesure de l'explication de l'installation principale, mais les détails concernant les divers branchements figurent dans le rapport de Joël Martins.

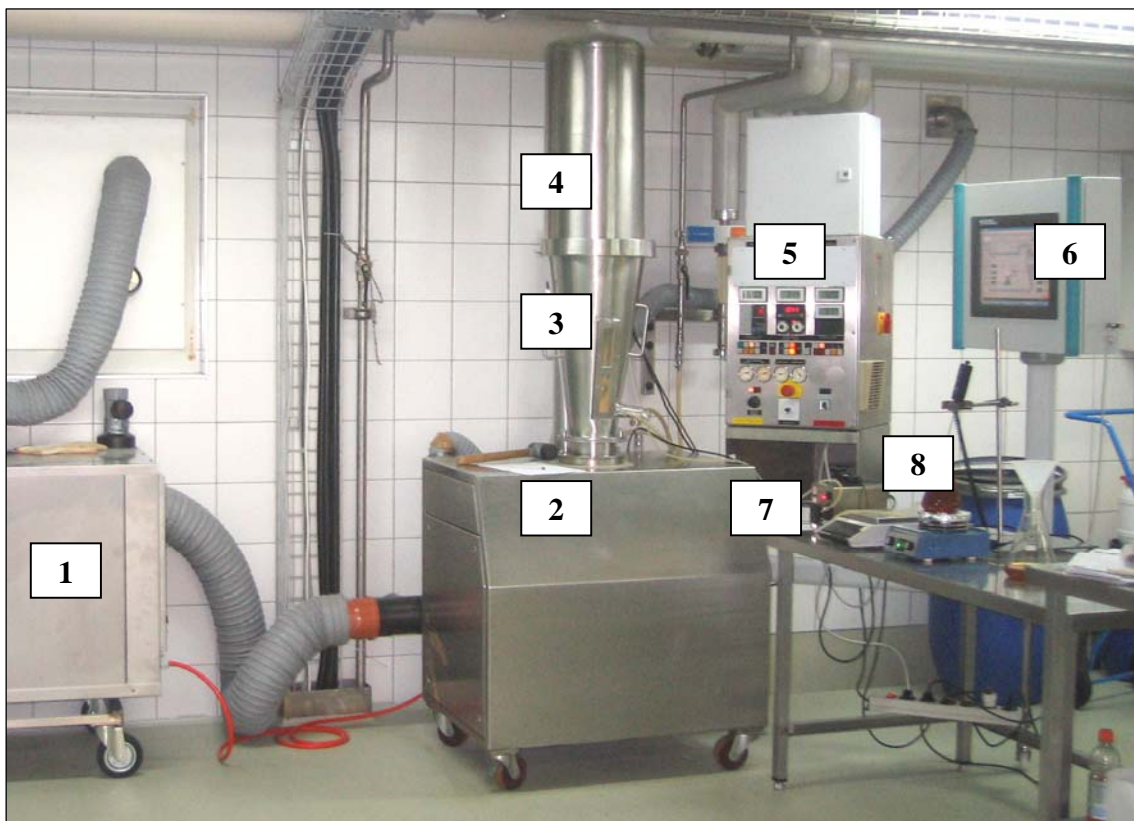


Image 3 Représentation du sécheur granulateur Glatt et des modifications supplémentaires effectuées

L'installation générale inclut le soubassement mobile (2), le réservoir (3), la zone de filtration (4) ainsi que le tableau de commande et de contrôle (5):

- Sécheur granulateur à lit fluidisé : GPCG-1, Glatt GmbH Process Technology

La légende de la numérotation établie à l'image 3 est décrite ci-dessous.

- 1.** Déshumidificateur (Assèchement par adsorption) : Type CR 600, Krüger

Un dẻshumidificateur a ẻtẻ connectẻ ẻ l'installation principale afin de permettre une meilleure reproductibilitẻ au niveau de l'humiditẻ initiale et ainsi d'obtenir un sẻchage plus convenable. Le lien entre les deux appareils est une vanne double, qui permet de faire ẻvacuer une partie de l'air entrant, ceci afin d'empẻchẻ un dẻbit d'air trop important dans le rẻservoir.

Etant donnẻ que l'interface n'a pas ẻtẻ disponible de suite, la mesure de l'humiditẻ de l'air ẻ l'entrẻe, des premiers essais, a ẻtẻ mesurẻ avec une sonde indẻpendante placẻe dans la conduite.

- o Sonde tempẻrature et hygromẻtrie : Part No 3087-A, Ecolog, Elpro-Buchs AG
- 2. Soubassement mobile avec deux prẻ-filtres, une cartouche filtrante et un ventilateur
- 3. Rẻservoir conique oẻ la fluidisation des particules a lieu et oẻ la buse est placẻe

La buse utilisẻe figure sur l'image 4.

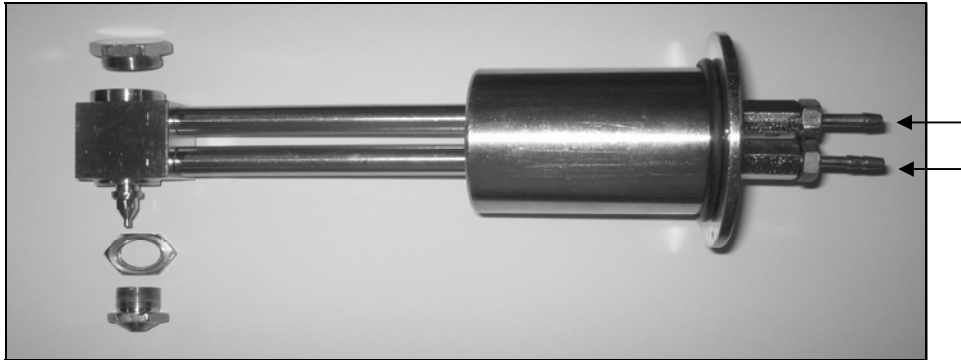


Image 4 Assemblage de la buse

L'air comprimẻ arrive dans l'embouchure du bas (flẻchẻ du bas sur l'image 4) et l'extraire de grenade (ou le shellac) arrive au centre de la buse, par l'embouchure du haut (flẻchẻ du haut sur image 4). L'espace entre l'ẻcrou et la partie extẻrieur de la buse est de **4.2 mm** et dẻtermine l'angle de pulvẻrisation.

- 4. Zone de filtration de l'air de sẻchage qui permet d'ẻpurer l'air en sortie ẻ l'aide d'une double chambre avec filtre antistatique ẻ nettoyage automatique. Filtre utilisẻ : T165P (taille de maille : 20μm), Fasse-Filter Produktions GmbH, Allemagne
- 5. Tableau de commande et de contrẻlẻ pour le systẻme manuel

Le tableau de commande et de contrẻlẻ a subi quelques modifications. Les trois anciens capteurs affichant les pressions dans le produit et dans les filtres ainsi que la vitesse de l'air ont ẻtẻ supprimẻs.

Le capteur de vitesse de l'air ne fonctionnant plus et les capteurs de pression n'ayant qu'une fonction d'affichage possible et ne permettant donc pas l'acquisition des pressions mesurées. Les capteurs ont donc été remplacés par les éléments figurant sur l'image 5 ci-dessous.

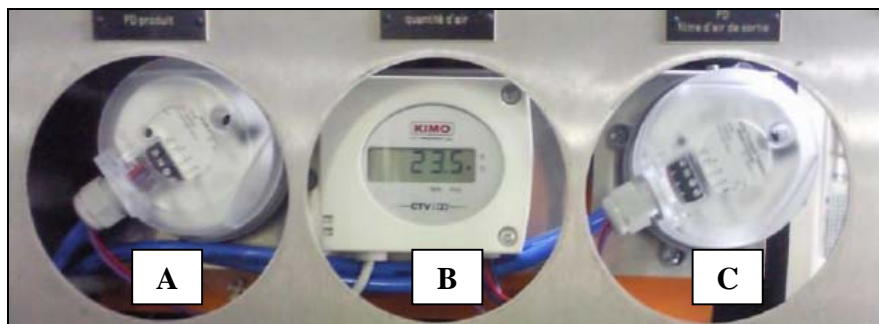


Image 5 Les trois nouveaux capteurs du tableau de contrôle

- A.** Capteur de pression différentielle du produit (0-50 mbar) : Beck
- B.** Capteur de vitesse de l'air entrant (sonde déportée) : CTV 100, KIMO
(Ce capteur peut aussi faire office de sonde de température)
- C.** Capteur de pression différentielle au niveau des filtres (0-50 mbar) : Beck

Les informations concernant les données des dispositifs ainsi que leurs positionnement au niveau électronique sont indiquées dans le travail de diplôme 2009 de Joël Martins (Power & Control).

La dernière modification essentielle figurant sur le tableau de commande (en omettant volontairement les modifications concernant les divers branchements) est celle concernant la commande automatique. Un dispositif a dû être installé afin de pouvoir déterminer si l'essai est effectué manuellement à travers le tableau de commande ou alors à l'aide de l'interface créée sous forme d'écran tactile. La commande à actionner est représentée dans l'image 6.



Image 6 Dispositif de commande du clapet d'air (ici en manuel)

Le fonctionnement et le but de cet interrupteur sont décrits de façon plus explicite dans le mode d'emploi du Glatt qui a été renouvelé par Joël Martins. Les informations concernant l'interface utilisateur y sont également exposées.

- 6.** Ecran tactile (interface utilisateur) : National Instrument

7. Pompe péristaltique : Type 1B.1003-R/65, Flocon 1003, Petro Gas

Le tuyau utilisé pour pomper le produit a un diamètre interne de 3.35 mm et un diamètre externe de 6.35 mm. Dans ces conditions le débit d'alimentation peut atteindre 45.6 g/min environ avec de l'extrait concentré. Mais ce n'est pas vraiment conseillé d'atteindre une telle valeur pour la pulvérisation ! La droite de calibration de la pompe figure en annexe [Calibration de la pompe péristaltique].

8. Balance : PM3000, Mettler

Plaque chauffante: Type RCT basic, IKA-Werke GmbH & Co

Thermomètre sur plaque chauffante : Type IKA ETS D4, IKA-Werke GmbH & Co

La balance est utilisée pour obtenir le débit d'extrait de grenade qui est pulvérisé, en fonction du réglage sur la pompe péristaltique. La plaque chauffante est utilisée pour stabiliser le shellac à une température de 40°C durant l'enrobage.

2.2 Produits comestibles utilisés

2.2.1 Matériel

- Extrait de grenade produit en interne, schéma de fabrication confidentiel
- Shellac : SSB® AQUAGOLD, utilisable jusqu'au 18.02.2009, charge nr. 118580
- Glycérol anhydre $C_3H_8O_3$: M_w 92.10 g/mol, Merck n°8 18709.5000
- Maltodextrine DE 6 : lot/batch E5454, Glucidex®, Roquette
- Maltodextrine DE 9 : lot/batch E1249 Glucidex®, Roquette
- Maltodextrine DE 12 : lot/batch E1114, Glucidex®, Roquette
- Maltodextrine DE IT 19 : lot/batch E4022, Glucidex®, Roquette
- Maltodextrine DE 20 : Granadex®, AVEBE Corporation

2.2.2 Méthode et application

L'extrait de grenade doit être placé à 4°C pour le stockage afin d'éviter la dégradation de ses constituants. Cependant, l'extrait doit être tempéré à température ambiante avant de le pulvériser, afin d'éviter de boucher la buse en raison de la sédimentation du produit. Pour les premiers essais l'extrait a été dilué. Les essais suivants ont été fait avec un extrait non dilué puis le même extrait mais concentré.

Le shellac est pulvérisé techniquement de la même façon que l'extrait de grenade (en « top spray »). Le shellac n'est pas utilisé tel quel. Pour une certaine quantité de shellac, la même quantité d'eau déminéralisée doit y être additionnée puis, 2.5g de glycérol par litre de solution y sont ajoutés. Pour l'enrobage de 1000 g de granules, 2000 g de la solution sont nécessaires. Le shellac est chauffé à 40°C pendant la pulvérisation.

Chacune des maltodextrines précitées sont des poudres se différenciant par leur nombre de dextrose équivalent (DE). Elles ont été testées, analysées (a_w , matière sèche, tamisage) et une d'entre elles a été choisies pour continuer les divers essais pratiques.

2.3 Paramètres fixes et variables

Le sécheur granulateur Glatt permet de varier un grand nombre de paramètres, de même pour les matériaux de bases utilisés. Etant donné que le but de la première partie de ce travail est d'évaluer la température optimale de séchage, des paramètres ont dû être fixés selon les expériences qui ont déjà été effectuées [Deluz S., 2004], [Zuchuat F. ; 2005]. Les paramètres variables seront décrits plus loin et les paramètres restant fixes durant ce travail sont résumés dans la liste suivante :

- La position de la buse de pulvérisation : position supérieure
- Le diamètre de la buse de pulvérisation interne: buse n°8
- L'angle de dispersion de la buse de pulvérisation : dépendant de l'ajustement des deux parties de la buse bi fluide (4.2 mm entre la buse et l'écrou)
- La pression de pulvérisation de l'air comprimé : **2.5 bar**
- La quantité de support utilisé : **500 g** de maltodextrine
- Le filtre antistatique de sortie : T 165 P (filtre le plus grossier)
- L'agitation du filtre antistatique : toutes les 8-10 secondes pendant 5-8 secondes
- La température d'alimentation de l'enrobage : **40°C**
- L'hygrométrie de l'air : précision selon maniement du déshumidificateur
- Le matériau d'enrobage : le shellac

Les paramètres qui sont fixés au cours du travail, selon les résultats obtenus, sont les suivants :

- Le type de maltodextrine utilisé
- La quantité de solution pulvérisée
- La concentration de l'extrait
- Les différents débits utilisés (que ce soit pour la pulvérisation de l'extrait de grenade ou de shellac)

Les paramètres variables sont donc :

- La température de l'air de séchage (en essayant d'avoir une humidité relative plus ou moins stable)
- La régulation du flux d'air : qui dépend entre autre du débit d'air (ouvertures du clapet), et des pressions différentielles (pertes de charges)

Les essais effectués et le déroulement du travail sont exprimés au fur et à mesure de la présentation des résultats.

2.4 Détermination de la teneur en matière sèche

2.4.1 Matériel

- Dessiccateur infra rouge : Mettler Toledo LP16
- Balance : Mettler PM2000
- Plaque aluminium pour balance électronique : VWR international, Pan-158MM
- Impression du résultat : LC-P45 Printer, Mettler Toledo
- Sable de mer lavé avec acide et calciné (SiO_2) : lot 62270, Riedel-deHaën®

2.4.2 Méthode et application

La teneur en matière sèche dans le produit initial et dans le produit sec final (ceci avant et après enrobage) est mesurée grâce à un dessiccateur infra rouge et une balance. Les échantillons sont déposés sur une plaque en aluminium pour l'analyse.

Etant donné qu'il n'y a pas de méthode pour des poudres tels que la maltodextrine ou l'extrait de grenade, le déroulement de l'analyse est décrit ici. L'essentiel est de reproduire le même déroulement pour chaque analyse pour que les résultats puissent être comparés.

Une coupelle en aluminium est placée sur le dessiccateur et est taré. Trois grammes de poudre (que ce soit de la maltodextrine ou de la poudre granulée ou enrobée) sont pesés dans la coupelle et répartis uniformément sur toute la surface. La température de l'analyse est fixée à 120°C et le temps d'intervalle de 2/30s. La touche « % 100...0 » est activée pour avoir un résultat en [g de masse sèche / 100 g de masse humide]. Pour l'analyse des milieux liquides (extrait de grenade et shellac), la coupelle est recouverte avec du sable de quartz afin d'éviter les rayonnements dus à la plaque d'aluminium. Deux grammes de liquide sont ensuite déposés sur le sable. Les paramètres utilisés pour l'analyse de liquides est la même que l'analyse pour les poudres. Dans la partie résultat et discussion, l'unité de matière sèche sera simplifiée par un pourcentage [%].

2.5 Détermination de la valeur a_w

2.5.1 Matériel

- Appareil de mesure : A_w -Sprint TH-500, Novasina
- Coupelle en plastique « ePW » : No 1110601, Novasina

2.5.2 Méthode et application

L'appareil de mesure de la valeur a_w a une température d'analyse fixe de 25.1°C.

La coupelle en plastique est remplie du produit à analyser et est placée dans l' a_w -mètre. L'analyse de l'activité de l'eau se fait sur la maltodextrine, la poudre obtenue après séchage de l'extrait de grenade et sur la poudre encapsulée.

2.6 Détermination de la distribution granulométrique par tamisage

2.6.1 Matériel

- Appareil à tamiser (Analysette) : Type 03.502, Fritsch GmbH, Idar-oberstein, Allemagne
- Tamis utilisés (dimensions de maille comprises entre 0.071 mm et 0.5 mm), selon norme DIN 4188, Fritsch, Allemagne

2.6.2 Méthode et application

Chaque essai obtenu ainsi que chaque poudre de base sont tamisées trois fois avec une quantité de départ qui tapisse le tamis (~50g). La quantité à tamiser et les tamis vides sont pesés à chaque fois. Le tamisage dure 5 minutes à une amplitude de 8. Chaque résultat concerne la fraction des passants et non des refus. Le développement des calculs pour la détermination de ces paramètres sont indiqués en annexe par un exemple [Développement des calculs pour les tamisages].

2.7 Détermination de la répartition des particules par granulométrie laser

2.7.1 Matériel

- Instrument de mesure principal: Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd
- Partie supplémentaire pour poudres sèches : Scirocco 2000, Malvern Instruments Ltd
- Software : Self-Extracting Package for Mastersizer 2000 V5.54, Malvern Instruments Ltd

- Standard utilisé : (Quality Audit Standards) : Microsphères en verre, Malvern
Taille : 15 – 150 μm
Batch : 02
Bouteille : 62714

2.7.2 Méthode et application

La méthode de Fraunhofer a été utilisée pour chacun des essais. Les analyses sont effectuées avec un panier (\varnothing 1.2 mm) et sans les billes, ceci afin de récupérer les trop gros agrégats et éviter de broyer les particules. Après plusieurs essais, le taux d'alimentation (« feed rate ») a été fixé à 80% et la pression d'aspiration à 2.5bar. Les résultats obtenus, et discutés par la suite, sont tous exprimés en pourcentage volume afin de permettre une meilleure comparaison avec le tamisage. Chaque échantillon est analysé trois fois et les résultats présentés sont chaque fois moyennés. Chacune des analyses présentes un résiduel de moins de 1, sans quoi l'analyse ne doit pas être prise en compte.



Image 7 Récipient vibrant et panier de récupération d'agrégats du Scirocco 2000

2.8 Détermination de la structure par microscopie électronique

2.8.1 Matériel

- Microscope électronique à balayage : Type LEO 1525 FEM, Zeiss
Colonne GEMINI, détecteur-SE, In-Lens
Résolution : 3 – 1.5 nm
Accélération : 0.1 – 30 KV
- Patch carbone
- Pulvérisation de platine : BAL-TEC SCD050, Sputter Coater

2.8.2 Méthode et application

Etant donné que l'analyse se fait sous vide, et que cela fonctionne par balayage d'électrons, les échantillons doivent être secs pour l'analyse. La poudre est tout d'abord fixée sur un patch de carbone autocollant puis recouverte par une fine couche de platine (de l'ordre du micron). Cela permet de rendre le produit conductible et ainsi observable.

2.9 Détermination de la morphologie par microscopie optique

2.9.1 Matériel

- Microscope optique : Olympus BH-2

2.9.2 Méthode et application

Quelques images ont été faites par microscopie optique afin d'avoir une autre vision que par microscopie électronique de la structure. Mais des images ont surtout été faites pour avoir une idée de ce qui est attendu lors des analyses en granulométrie laser.

2.10 Détermination de l'efficacité de la microcapsule

2.10.1 Matériel

La description du matériel utilisé est indiquée dans la méthode qui figure en annexe [Test de digestion] [W. Andlauer et al.].

2.10.2 Méthode et application

La méthode utilisée consiste à simuler la digestion de la microcapsule et à pour but de vérifier que la capsule soit résistante lors du passage dans l'estomac (milieu acide) et qu'elle se détruise, pour libérer les actifs phénoliques durant le passage dans l'intestin (milieu basique). [Test de digestion]

2.11 Détermination de la dissolution de l'enrobage

2.11.1 Matériel

- Spectrophotomètre UV (Diod Array Spectrophotometer) : 8452A, Hewlett Packard
- Cuves à usage unique 2.5 ml : Cat. No 759005, Plastibrand®
- Centrifugeuse : Type HiCen XL, Herolab

2.11.2 Méthode et application

Afin de déterminer si le matériau d'enrobage protège bien les granulés formés par la grenade et la maltodextrine, quelques mesures spectrophotométriques UV ont été faites. Cette analyse est une information comparative entre les divers échantillons. Les diverses poudres ont été testées à pH neutre premièrement puis à pH acide et basique afin de pouvoir observer une tendance de libération des composants phénoliques. Les résultats principaux figurent en annexe en raison du nombre de mesures insuffisantes pour permettre une réelle conclusion. [Analyses spectrophotométriques]

2.12 Détermination de la concentration en polyphénols

2.12.1 Matériel

- Réactif de phénol de Folin & Ciocalteu's : Lot & Filing Code 1386482 53008039, Flika Analytical
- Réactif Na₂CO₃ 20% (m/v)
- Cuves à usages unique 2.5 ml : cat. No 7590 05
- Spectrophotomètre : Libra S12, Biochrom

2.12.2 Méthode et application

La méthode concerne l'analyse de la teneur en polyphénols totaux par spectrophotométrie. Les résultats sont exprimés en équivalent d'acide gallique. La méthode et les divers calculs y étant relatifs figurent en annexe [Méthode polyphénols] et [Calculs polyphénols].

2.13 Détermination de la charge microbienne dans le shellac

2.13.1 Matériel

- Milieu PCA (Plate Count Agar) : 23.5g/l, code : 40214554, Biolife
- Eau physiologique (VL): 0.85% chlorure de sodium (code : 368257, Carlo Erba reagents) et 0.1% Peptone; Tryptic digest of casein (code : 4123402, Biolife)
- Spiralsystem : Eddy Jet ; IUL Instruments
- Seringue stérile (pour ensemencement): cat. n° 1780 ; Eddy Jet ; IUL Instruments
- Pipette : 200-1000µl ; Proline ; Biohit

2.13.2 Méthode et application

Le shellac a été appliqué tel qu'obtenu par le fournisseur sur une plaque de milieu PCA, par ensemencement en spirale (en surface). Le temps d'incubation est de 3 jours dans une étuve à 37°C. Le milieu PCA permet de faire croître les germes totaux susceptibles de se retrouver dans le shellac.

2.14 Détermination de la température des produits pulvérisés

2.14.1 Matériel

- Thermomètre de la halle pilote : Testo 926, Testo

2.14.2 Méthode et application

La température de l'extrait de grenade lors de l'alimentation est notée, mais également les températures de l'air ambiant pendant le processus, mais ceci avant la mise en place de l'interface.

2.15 Calibration des sondes de températures

2.15.1 Matériel

- Calibration de la température : Model D55SE, Jofra Calibrators, Ametek Jofa Instruments

2.15.2 Méthode et application

Afin d'obtenir des résultats correctes, autant pour la mise au point de la régulation que pour les essais effectués, toutes les sondes de températures ont été calibrées. Etant donné que les valeurs affichées sur le tableau de commande ne correspondaient pas exactement aux valeurs réelles, et que celles-ci ne peuvent pas être recalibrées ici, les valeurs réelles ont directement été modifiées à travers l'interface utilisateur. Les valeurs des températures sur le tableau de commande ne sont donc plus à prendre en compte.

3. Résultats et discussion

Cette partie implique les raisonnements considérés durant ce travail, ceci afin d'exprimer le fait que les essais ont été pratiqués dans une suite logique, avec des résultats analysés au fur et à mesure pour permettre de continuer le développement.

3.1 Obtention de paramètres fixes

Une partie des paramètres qui ont été variés durant ce travail sont donc devenus des paramètres fixes (voir point 2.3). Pour que ceux-ci deviennent des paramètres fixes, des expériences ont été faites afin de sélectionner les résultats optimaux pour continuer les essais.

3.1.1 Choix du type de maltodextrine

Des essais ont premièrement été faits pour définir le type de maltodextrine qui permette un résultat optimum à tout les points de vue. Que ce soit au niveau de la distribution granulométrique, de la capacité d'absorbance de l'extrait, ou encore au niveau pratique de la préparation d'échantillon pour les analyses spectrophotométriques.

○ Distribution de la taille des particules des maltodextrines

Pour ce qui est de la granulométrie de chacun des types de maltodextrine, la figure 1 représente les résultats obtenus par tamisage et indique la densité de fréquence relative unitaire (indiqué par « $q_3(x)$ » en mm^{-1}) par rapport aux dimensions des mailles. Tandis que la figure 2 indique la fonction de fréquences relatives cumulées des passants.

Les différents points des graphiques ont été reliés par un trait et non par une courbe. Ceci afin de ne pas mal interpréter les endroits où la valeur réelle n'a pu être calculée mais seulement déduite, c'est entre autre en raison de l'importance des écarts entre les divers tamis utilisés.

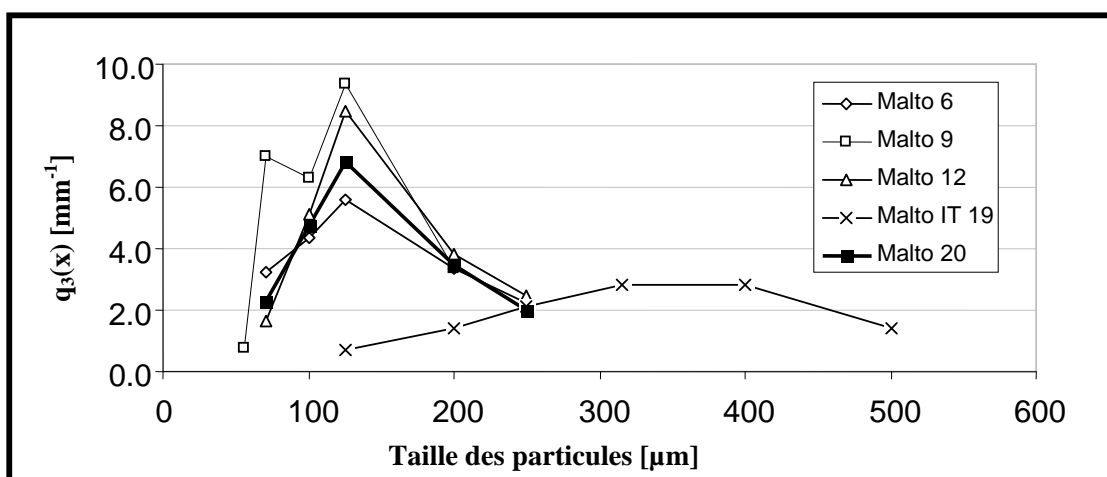


Figure 1 Densité de fréquence relative unitaire des divers maltodextrines en fonction des dimensions des mailles

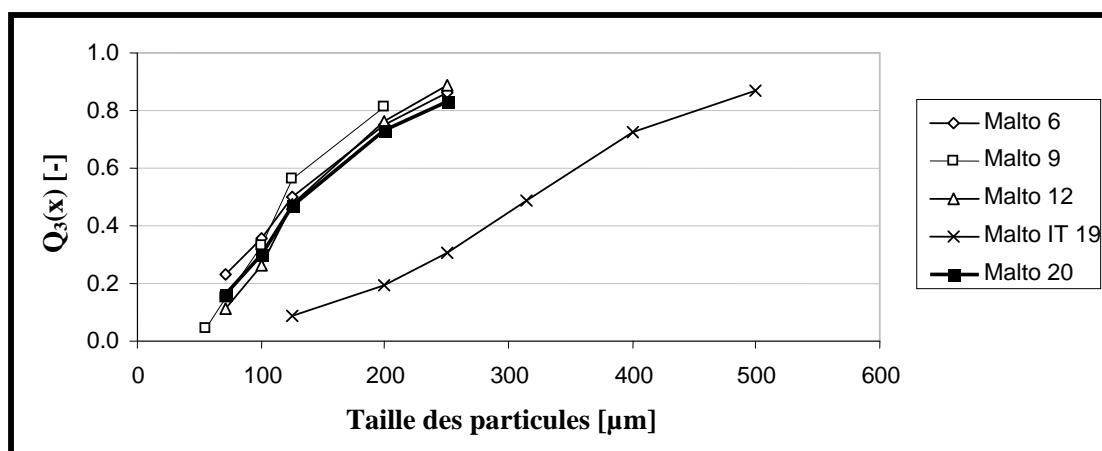


Figure 2 Fonction de fréquences relatives cumulées des divers types de maltodextrine

Les produits Glucidex® sont sensés avoir un maximum de 10% des particules qui ont une taille supérieure à 250μm, ainsi que 50% devraient être plus grande que 40μm. C'est approximativement le cas ici (Figure 2). Pour ce qui est des produits Glucidex® IT, c'est-à-dire de micro granules, 95% des particules sont de tailles plus grandes que 40 μm et uniquement le 5% est supérieur à 500 μm, ce qui est relativement bien représenté dans la figure 2. [Roquettes Frères, 2004]. En effet, la figure 2 permet de déterminer les valeurs médianes de chacune des poudres et ainsi de pouvoir comparer les valeurs préalablement citées. La valeur médiane est la dimension de maille (x_i) à laquelle le 50% des particules ont une taille inférieure à cette grandeur (x_i) et ainsi l'autre moitié a une taille supérieure [Nicolay L., 2008-2009].

La différence entre la maltodextrine de IT 19 et les autres types de maltodextrine utilisée est flagrante. Cette variation est due au fait que la maltodextrine IT 19 soit granulée, donc de taille supérieure. La répartition de cette dernière est également plus étendue et ne correspond donc pas à ce qui est désiré. En effet, plus la maltodextrine sera homogène, c'est-à-dire d'une répartition granulométrique plutôt étroite, plus la poudre qui sera séchée sera homogène. Donc, théoriquement, la maltodextrine DE IT 19 n'est pas adaptée à ce genre d'essais. La maltodextrine DE 9 a une répartition plus irrégulière que les maltodextrine DE 6, 12 et 20.

Une information supplémentaire peut être capturée en tenant compte de l'inclinaison des droites formées par les différents points. Plus l'ensemble des points tend vers la verticale, plus la distribution sera ciblée sur des valeurs ressemblantes, donc plus la poudre sera homogène.

○ Influence de la maltodextrine sur l'extrait de grenade

Afin de voir si une interaction pourrait avoir lieu entre la maltodextrine et l'extrait de grenade, des essais ont été fait avec pour seul paramètre significativement variable le type de maltodextrine. Les résultats concernant la concentration en polyphénols ainsi que le rendement correspondant figure dans le tableau 1. Pour ce qui est des diverses distributions granulométrique, que ce soit par tamisage ou par granulométrie laser, les résultats sont dans les figures 3 et 4. Tous ces essais ont été fait à une température de 40°C

Tableau 1 Concentration en polyphénols et rendement des essais avec les divers types de maltodextrine

| N° | Type malto | Matière sèche malto [%] | Type extrait | m _{extrait pulvérisé} [g] | Matière sèche extrait [%] | Matière sèche poudre [%] | Concentration en polyphénols [mg/ml] | Rendement moyen [%] |
|----|------------|-------------------------|--------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| 1 | 6 | 95.5 ± 0.2 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 95.4 ± 0.0 | 0.2 ± 0.0 | 83.8 ± 6.3 |
| 2 | 9 | 95.7 ± 0.1 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 95.5 ± 0.1 | 0.3 ± 0.0 | 130.1 ± 1.6 |
| 3 | 12 | 95.4 ± 0.1 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 95.3 ± 0.2 | 0.2 ± 0.0 | 92.2 ± 0.5 |
| 4 | IT 19 | 94.9 ± 0.2 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 95.8 ± 0.3 | 0.2 ± 0.0 | 97.0 ± 0.5 |
| 5 | 20 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 100 | 12.9 ± 0.1 | 94.1 ± 0.1 | 1.9 ± 0.1 | 86.8 ± 3.1 |

L'essai 5 a été effectué avec un extrait concentré et ne peut donc pas directement être comparés aux 4 autres essais mais permet de connaître ses caractéristiques.

Le rendement exprime en quelque sorte la capacité d'absorption de l'extrait sur la maltodextrine, le bilan de matière en est l'image correspondante. Ce rendement correspond en d'autres mots, à la quantité d'extrait qui a été retenu sur la maltodextrine, en fonction de la quantité d'extrait qui y a été déposée durant la pulvérisation. Les calculs y étant relatifs figurent en annexe [Calculs polyphénols]. Les rendements sont très satisfaisant pour des premiers essais, mais le fait de diluer ne permet pas une précision exacte.

En ce qui concerne les distributions granulométriques des poudres obtenues lors des premiers essais, certaines corrélations peuvent être observées entre les figures 3 et 4, mais, également, entre les figures 1 et 3, qui peuvent être logiquement facilement comparable, car les maltodextrines utilisées sont les mêmes.

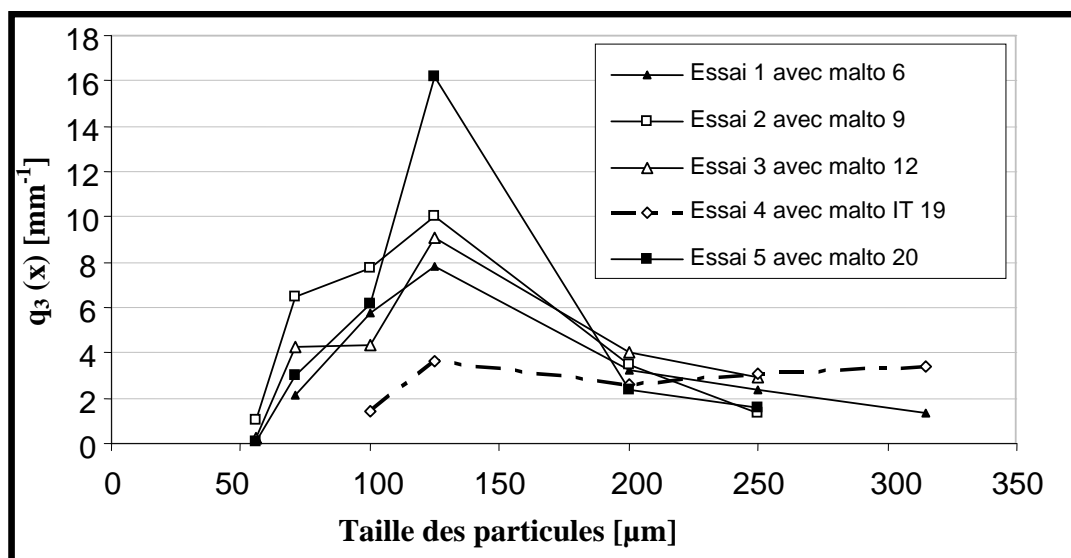


Figure 3 Fonction de densité de fréquences relatives unitaire des passants des divers types de maltodextrine utilisées (tamisage)

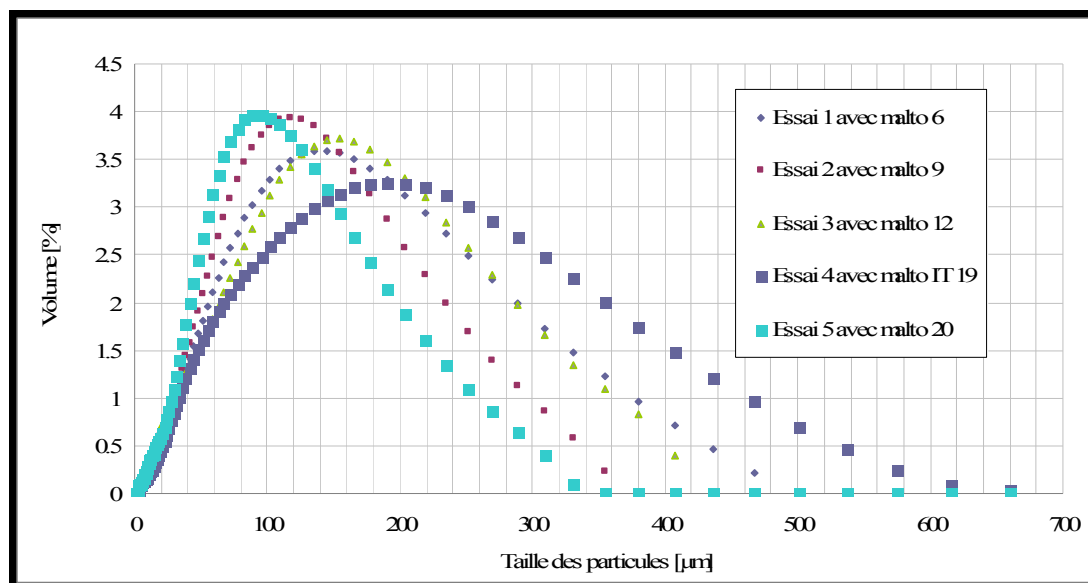


Figure 4 Distribution par granulométrie laser des essais effectués avec les diverses maltodextrines

La maltodextrine IT 19 a, comme lors des résultats des tamisages sur la maltodextrine pure, une divergence au niveau de l'étendue de la distribution. Elle est effectivement plus large que toutes les autres. L'essai 5, effectué avec la maltodextrine 20 est, par contre, la poudre ayant la distribution la plus étroite, mais toutefois de taille générale inférieure. Ces deux méthodes ne fonctionnant pas sur le même principe ni avec la même précision, des comparaisons peuvent paraître infaisable. Toutefois, les corrélations sont présentes et sont dues au fait du rapprochement possible entre les valeurs massique (tamisage) et les fractions comprises dans un volume (granulométrie laser).

Le graphique obtenu avec la méthode de granulométrie laser indique le pourcentage en volume de la répartition. Les autres résultats figurent en annexe avec des valeurs résumées [Granulométrie laser]. Pour explication, sur un certain volume de poudre donné, 4% des particules ont une taille d'environ 100 microns pour l'essai 5, avec la maltodextrine DE 20. Les valeurs obtenues font parties des résultats figurant en annexe.

Le choix entre les poudres s'est ensuite décidé en fonction de leurs solubilité dans de l'eau. En effet, en ce qui concerne l'extraction des polyphénols, une bonne solubilité est un atout important, car l'opacité ou l'inhomogénéité de l'échantillon modifie les résultats.

Le tableau 2 représente les caractéristiques visuelles de chacune des maltodextrines ainsi que leurs taux de matière sèche. Elles sont mélangées à 20 ml d'eau pour l'analyse, et les observations sont faites sur cette solution. Le taux de matière sèche ne varie que très peu en fonction du type de maltodextrine. Toutefois, s'il y a une différence telle que pour la maltodextrine DE 20, le séchage durant le processus permet d'équilibrer cette différence.

Tableau 2 Matières sèches et caractéristiques des diverses maltodextrines

| Type de maltodextrine | % Matière sèche malto | Observations |
|-----------------------|-----------------------|--|
| DE 6 | 95.5 ± 0.2 | Mauvaise solubilité, visqueux, clair dans l'eau |
| DE 9 | 95.7 ± 0.1 | Plus ou moins soluble, visqueux, devient opaque dans l'eau |
| DE 12 | 95.4 ± 0.1 | Bien soluble |
| DE IT 19 | 94.9 ± 0.2 | Bonne solubilité |
| DE 20 | 93.5 ± 0.2 | Bonne solubilité |

En regroupant tout ces paramètres, la maltodextrine de type DE 20 paraît avoir les meilleures caractéristiques. Tous les essais suivants, concernant l'influence de la température de séchage sur les composés phénoliques ainsi que pour l'encapsulation avec le shellac, ont ainsi comme support la maltodextrine 20.

3.1.2 Détermination de la concentration et de la quantité d'extrait

La quantité ainsi que la concentration de l'extrait sont également des paramètres variables. En premier lieu, pensant que l'extrait était trop concentré, il a été dilué deux fois. Les essais pour le choix de la maltodextrine ont donc été fait sur un extrait dilué, comme indiqué précédemment. Cependant, étant donné sa capacité à être pompé et sa pulvérisation possible à travers la buse, les essais concernant l'influence de la température sur les polyphénols ont été faits sur un extrait concentré.

La quantité optimale d'extrait de grenade qui pouvait être pulvérisée sur 500 g de maltodextrine a également été testée. Pour cela, un essai a été effectué. Des échantillons ont été pris à trois reprises durant l'essai, au fur et à mesure de la pulvérisation de l'extrait de grenade non dilué. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3. La calibration de toutes les sondes a été effectuée à partir de cet essai.

Tableau 3 Essai pour la détermination de la quantité optimale d'extrait à pulvériser

| Nom | Type malto | m _{extrait pulvérisé} [g] | T°C séchage [°C] | Matière sèche poudre [%] | Concentration en polyphénols [mg/ml] | Rendement [%] |
|-----|------------|------------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------------------|---------------|
| 6 | 9 | 218.2 | 40 | 94.0 ± 0.2 | 3.6 ± 0.4 | 109.3 ± 12.9 |
| | | 276.9 | 40 | 94.6 ± 0.1 | 5.8 ± 0.1 | 96.1 ± 1.0 |
| | | 330.3 | 40 | 94.7 ± 0.2 | 6.4 ± 0.2 | 89.3 ± 2.1 |

La quantité de poudre prélevée les trois fois, est négligeable ici pour la détermination de la quantité optimale d'extrait à pulvériser. L'évolution de la concentration est à observer et une tendance linéaire est tentée (voir figure 5).

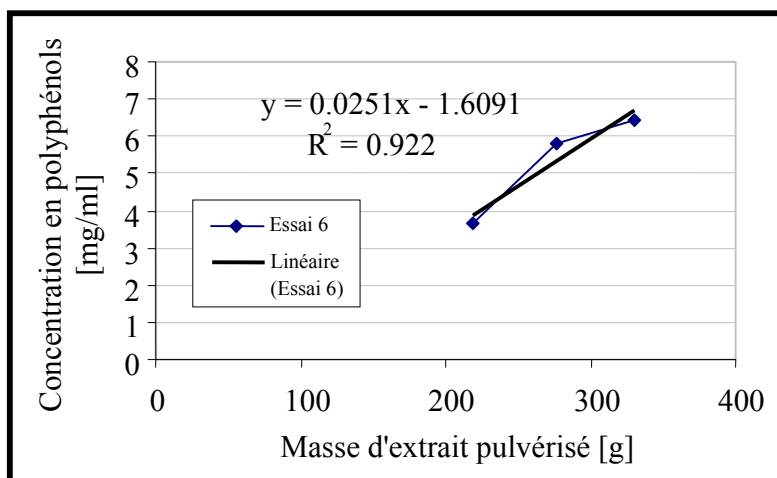


Figure 5 Quantité de polyphénols récupérés en fonction de la masse d'extrait pulvérisée (approximation)

Le graphique ci-dessus est uniquement une façon de faire le lien entre la quantité d'extrait pulvérisée et la quantité de polyphénols récupérée, un exemple en quelque sorte. Même si ce n'est pas une tendance exacte cela permet tout de même d'avoir un aperçu. Ce graphique indique clairement que le coefficient de détermination (R^2) n'est pas assez élevé pour indiquer une signification mais est déjà important vu qu'il est passé 0.9.

Les corrélations entre la différence de masse d'extrait et la différence correspondante obtenue avec les concentrations en polyphénols indiquent qu'il y a une certaine linéarité (Tableau 4).

Tableau 4 Comparaison entre les fractions de masse pulvérisée et des résultats de concentration en polyphénols obtenus

| Nom | Type malto | m extrait pulvérisé [g] | Ecart de la masse [%] | Concentration en polyphénols [mg/ml] | Ecart de la concentration [%] | Différence des pourcents [%] |
|-----|---------------|----------------------------------|-----------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 6 | 9 | 218.2 | 78.8 | 3.6 ± 0.4 | 62.1 | 16.7 |
| | | 276.9 | | 5.8 ± 0.1 | | |
| | | 276.9 | 83.8 | 5.8 ± 0.1 | 90.6 | 6.8 |
| | | 330.3 | | 6.4 ± 0.2 | | |

Il devrait y avoir le même écart entre la quantité d'extrait pulvérisée et la concentration obtenue à la fin, mais l'augmentation du nombre d'expérience pourrait certainement amener à obtenir à ce moment là une information intéressante, de plus encore si la prise d'échantillon est comprise dans les calculs.

3.1.3 Détermination des différents débits d'alimentation

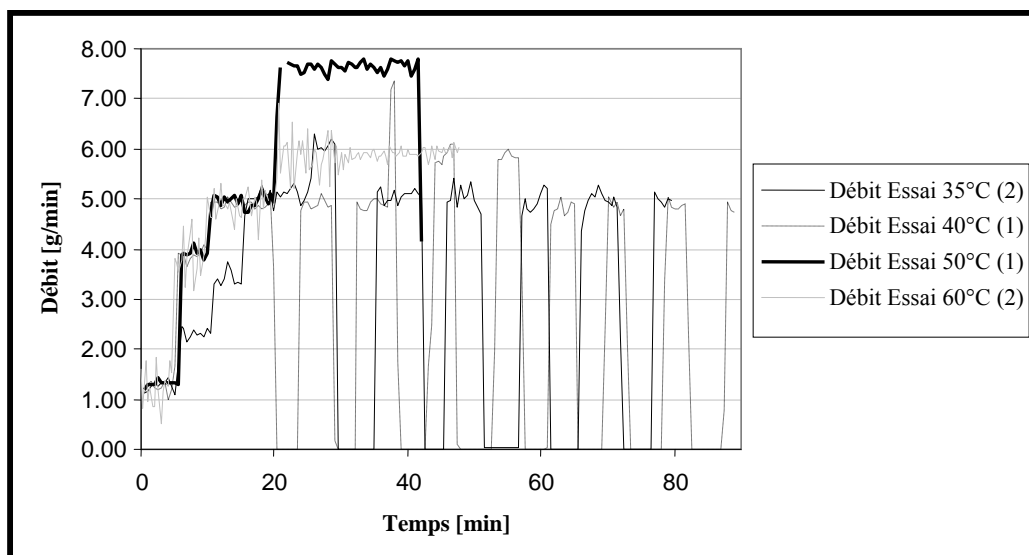
Pour obtenir des valeurs de débits d'alimentation, un lien a été créé entre la balance et la pompe péristaltique (voir suivi des essais).

Le débit d'alimentation fait également partie des paramètres qui devraient être semblables pour chaque essai. Les paliers utilisés sont toutefois peu faciles à reproduire dans l'exactitude. Le débit se gère en fonction de l'évolution de la poudre. Si la poudre se colle, c'est préférable d'arrêter le débit pour un temps qui permette à la poudre de se sécher, que de vouloir continuer pour être reproductible et ainsi gâcher un essai.

Les différents débits ont été comparés pour les essais effectués aux différentes températures, car les valeurs de ceux-ci ont pu être stockés sur fichier Excel, contrairement aux autres. Les débits pour les essais aux quatre premières températures sont indiqués dans la figure 6. Les explications concernant ces essais seront exprimés naturellement ultérieurement.

Les débits sont globalement irréguliers, mais encore une fois, il a été choisi de continuer l'essai malgré un arrêt de la pompe. Comme ce qui est indiqué dans le graphique, lors des fluctuations atteignant l'axe des abscisses, la pulvérisation est stoppée. Rien qu'en regardant l'évolution du débit, les essais à de plus hautes températures semblent plus réguliers (pulvérisation continue). Ce qui a été effectivement le cas pendant l'essai, car à une température plus élevée, la poudre sèche plus rapidement et a ainsi moins de temps pour coller. Le temps de pulvérisation est également plus court, pour la même raison, car plus le séchage est rapide, plus les particules vont sécher vite, plus vite elles seront granulées, plus élevé peut ainsi être le débit.

Figure 6 Evolution des débits des essais concernant les quatre premières températures



La dernière température n'a pas été présentée pour cause de lisibilité et du fait que les explications concernant le débit de celle-ci se reportent à ce qui a été exprimés.

3.2 Résultats concernant la régulation

3.2.1 Suivi des essais et supervision

Le suivi des essais est un des points important pour ce travail, car permet de vérifier le bon fonctionnement de la supervision. Des problèmes et des interrogations sont survenus tout au long de l'évolution du travail. Et par la collaboration active de Joël Martins, les essais ont pu être fait quasiment simultanément et ainsi arriver à ce que la supervision se fasse et qu'il soit possible d'avoir un échange très utile.

Il est question ici tout d'abord du côté pratique. Lors des précédentes expériences sur l'appareil Glatt, des prises de notes d'au minimum trois paramètres différents devaient être prises à des intervalles proches pour pouvoir être représentatif du procédé. A l'aide de ce stockage de données, l'utilité en est indéniable. Les valeurs ont toutes fois été prises manuellement à chaque fois, afin d'éviter la perte d'un essai ayant pour cause le stockage défectueux de toutes les données. En travaillant sur la machine, l'optique n'est pas la même que de travailler sur le côté logistique de celle-ci, et c'est, par complémentarité que le travail peut être compris et appliqué.

Le lien avec l'ordinateur ayant été fait à partir du premier essai concernant l'influence de la température sur les substances bio actives, les valeurs ont pu être directement transposées et stockées dans un fichier Excel®. Ces valeurs permettent d'avoir un suivi de tout l'essai. Autant bien au niveau des températures, des pressions ou encore de l'humidité.

Des différences significatives d'humidité relative entre les essais sont présentes, et il se peut que cela aille une incidence sur la poudre et tout ce qui s'ensuit. Malgré tout, le maniement et la régularité de ce genre de paramètre ne sont pas des plus faciles, étant donné, principalement les différences initiales de température et d'humidité de l'air ambiant (étant donné que les essais ont commencés au début du printemps pour finir au début de l'été). L'emploi du déshumidificateur est donc d'une aide indispensable pour le suivi et la reproductibilité. Il faut par conséquent, savoir l'utiliser et le régler en fonction, ce qui n'a pas été possible lors des premiers essais. Les résultats concernant l'humidité moyenne de chaque essai figurent en annexe dans le tableau récapitulatif [Récapitulatif des essais].

Etant donné le côté pratique de l'emploi d'un déshumidificateur additionnée à la possibilité de stockage des valeurs dans Excel, l'humidité moyenne pendant un essai peut maintenant être indiqué pour pouvoir comparer des essais entre eux, toutefois, il est préférable de prendre en compte l'évolution de ce paramètre. Bien sûr, l'importance réside de toute façon dans le but que les humidités, entre chaque essai, varient le moins possible. Mais il en est de même pour la température produite, la moyenne est inutile si l'évolution n'est pas prise en compte durant l'essai. C'est pour le côté pratique que les humidités relatives ont été moyennées dans les tableaux des résultats. Mais, pour les autres valeurs, cela reste important, et surtout sensé, de voir l'évolution de ces paramètres.

Les tableaux bruts stockés dans Excel sont des tableaux comprenant des milliers de valeurs, et ne peuvent donc pas être étalé ici, et ce serait également inutile. Toutefois, comme exemple, le tableau 5 représente un condensé de ce qui peut être obtenu. Car, effectivement, le côté pratique de ce stockage de données est le fait de pouvoir sélectionner les intervalles de temps désiré. Ainsi, pour une meilleure lisibilité, stocker les mesures toutes les minutes suffit pour avoir un résultat clair et représentatif.

Par contre, pour obtenir une valeur moyenne, d'humidité relative par exemple, il est mieux de garder le plus de valeur possible. Cela dépend donc de l'utilisation qui est souhaitée.

Tableau 5 Exemple de résultats stockés dans fichier Excel (Condensé)

| Temps | Vitesse _air_ aspiration | Pdiff_ filtre | Pdiff_ produit | Temp _air_ entrée | Temp _air_ sortie | Temp_ aspiration | Temp_ prod | débit air aspiration | humidité _air_ aspiration | Débit_ pompe | Poid_ mettler |
|-------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|---------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|
| [min] | [m/s] | [Pa] | [Pa] | [°C] | [°C] | [°C] | [°C] | [m3/h] | [%HR] | [g/min] | [g] |
| 0 | 5.45 | 1199.16 | 206.71 | 50.41 | 38.11 | 31.15 | 42.92 | 72.77 | 20.00 | | |
| 2 | 5.35 | 881.82 | 223.72 | 50.33 | 38.50 | 31.39 | 43.40 | 72.46 | 19.88 | 1.2 | 239.5 |
| 3 | 5.45 | 712.59 | 179.87 | 50.35 | 38.68 | 31.52 | 43.53 | 72.95 | 19.88 | 1.3 | 238.3 |
| 5 | 5.39 | 662.82 | 184.47 | 50.33 | 38.87 | 31.27 | 43.04 | 72.29 | 20.00 | 1.3 | 235.7 |
| 10 | 5.43 | 551.47 | 229.73 | 50.41 | 38.50 | 31.52 | 41.33 | 72.56 | 19.88 | 3.9 | 221.1 |
| 12 | 5.42 | 624.48 | 189.58 | 50.30 | 38.28 | 31.87 | 41.08 | 73.60 | 20.00 | 4.7 | 212.8 |
| 13 | 5.50 | 603.85 | 199.09 | 50.31 | 38.09 | 31.87 | 40.47 | 74.04 | 20.00 | 5.0 | 207.7 |
| 15 | 5.43 | 720.70 | 211.81 | 50.27 | 37.86 | 31.64 | 40.24 | 73.62 | 19.88 | 5.0 | 197.9 |
| 20 | 5.41 | 582.21 | 232.33 | 49.52 | 37.33 | 31.88 | 39.55 | 72.56 | 20.24 | 5.0 | 172.6 |
| 25 | 5.41 | 366.61 | 216.61 | 50.63 | 36.19 | 32.36 | 37.86 | 73.03 | 20.24 | 7.7 | 139.0 |
| 35 | 5.60 | 508.82 | 203.59 | 50.03 | 35.22 | 32.23 | 37.35 | 74.90 | 20.24 | 7.8 | 62.6 |
| 40 | 5.60 | 573.50 | 211.20 | 50.75 | 35.16 | 32.61 | 37.63 | 75.42 | 19.88 | 7.7 | 24.6 |
| 50 | 5.60 | 400.36 | 246.65 | 50.52 | 39.67 | 32.72 | 44.14 | 74.83 | 19.14 | | |
| 60 | 5.48 | 878.22 | 244.85 | 50.58 | 41.47 | 32.60 | 45.29 | 73.24 | 18.39 | | |

Les valeurs stockées sont des valeurs permettant d'avoir des dizaines de chiffres après la virgule, la précision est importante, mais les chiffres significatifs ont été réduits à un ou deux, selon les paramètres. Les calculs et les graphiques sont toujours fait avec tous les chiffres significatifs.

Dans le tableau 5, les intervalles de temps sont volontairement irréguliers afin de pouvoir condenser au mieux le tableau, tout en gardant la ligne directrice de l'essai. Les chiffres ont été arrondis au centième près pour certain. Une colonne de la quantité de masse pulvérisée à chaque instant peut être faite par soustraction du poids de la balance. C'est ici un point positif que d'utiliser un récipient dans lequel toute la matière à pulvériser est pesée, ainsi, le suivi en devient bien plus facile, que ce soit pendant ou après l'essai. Les nuances de gris pour la colonne de débit marque la modification de ce dernier.

Une comparaison a été faite entre les valeurs notées manuellement et les valeurs figurant dans les tableaux Excel. Les valeurs notées ont de toutes façon une exactitude moindre que les valeurs enregistrées par le programme. Mais cela montre bien l'importance d'avoir, premièrement un nombre de valeurs conséquentes, mais aussi les valeurs exactes, selon un temps exactes.

De plus, le gain de temps est conséquent lors des analyses des résultats. La différence n'as pas été étudiées avec les autres paramètres, le principe étant le même. Il faut également tenir compte du fait qu'un essai dure en moyenne une heure et que cela inclut donc des variations d'humidités.

Tableau 6 Comparaison des humidités moyennes notées manuellement et celles stockées dans Excel

| No m | Matière sèche malto 20 [%] | m extrait pulvérisé [g] | Matière sèche extrait [%] | T°C séchage [°C] | Matière sèche poudre [%] | Humidité relative notée pendant l'essai [%] | Valeurs Humidité relative stockées [%] |
|---------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|---|--|
| 7 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | 35 | 94.0 ± 0.1 | 21.9 ± 0.4 | - |
| 8 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | | 94.1 ± 0.2 | 21.1 ± 0.9 | 22.1 ± 2.9 |
| 9 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | 40 | 94.1 ± 0.1 | 25.3 ± 1.2 | 25.2 ± 1.3 |
| 10 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | | 94.2 ± 0.2 | 26.1 ± 1.1 | 26.1 ± 1.0 |
| 11 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | 50 | 95.2 ± 0.2 | 19.6 ± 0.7 | 23 ± 4.7 |
| 12 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | | 95.3 ± 0.2 | 24.2 ± 1.5 | 22.8 ± 1.3 |
| 13 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | 60 | 96.0 ± 0.1 | 22.8 ± 0.3 | 23.1 ± 0.5 |
| 14 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | | 95.5 ± 0.1 | 23.9 ± 1.5 | 23.9 ± 1.4 |
| 15 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | 70 | 97.0 ± 0.8 | 21.6 ± 0.5 | 22.8 ± 2.5 |
| 16 | 93.5 ± 0.2 | 240 | 12.9 ± 0.1 | | 96.4 ± 0.3 | 21.9 ± 0.3 | 22.6 ± 0.6 |

Le premier essai à 35°C étant le premier essai avec lequel la supervision et le suivi des mesures ont pu être fait, l'humidité ne fait pas encore partie des paramètres stockés dans Excel. Pour ce qui est de l'humidité générale, les différences sont moindres entre les essais.

Au début du travail, le joint entourant le clapet d'ouverture et de fermeture du flux d'air a dû être changé, car il était très abîmé et faussait donc les résultats concernant les valeurs d'ouverture du clapet. Les sondes de températures ont dû être calibrées, et cela a pris du temps étant donné qu'elles n'étaient vraiment pas accessibles facilement. Ce qui a également été le cas pour la sonde hygrométrique.

Autre changement conséquent, la balance est maintenant reliée à la pompe péristaltique et permet donc d'avoir un suivi du débit d'alimentation. Cette technique fonctionne si la totalité de la masse à pulvériser est sur la balance. Cela ne peut pas être toujours possible, en raison de quantité trop importante, comme par exemple pour l'encapsulation. Toutefois cela pourrait être possible avec un grand becher, mais lors de ce travail, il a semblé plus simple d'utiliser un erlenmeyer à deux ouvertures, dont une est située dans le fond du récipient et permet d'éviter des pertes et permet également un pompage plus pratique.

Le débit d'air (donné en m³/h) a été mesuré à l'aide de la vitesse mesurée par l'anémomètre et la section de la conduite à l'entrée de l'air. Et les valeurs correspondantes ont pu être affichées par l'intermédiaire de l'interface utilisateur, et varient également au cours de l'essai.

La supervision a, comme déjà exprimé auparavant, comme support un écran tactile. Cela fait office d'interface entre l'utilisateur et l'appareil. Une image de l'écran principal figure dans l'image 8. Cela représente les diverses valeurs des températures, de pressions, de vitesse, d'hygrométrie, mais également de débit, en fonction de la pompe et de la balance. En d'autres termes, toutes les variables sont regroupées dans une seule fenêtre et permet donc une visualisation globale du procédé, ce qui est nettement plus adapté. Les détails concernant les divers onglets sont mieux exprimés dans le travail de diplôme de Joël. Néanmoins, divers onglets sont présents.

L'onglet « Machine view » permet donc de visualiser en temps réel toutes les mesures variables, de même pour l'onglet « Real Time Trend » mais sous forme de graphique, évoluant en abscisse selon le temps. L'onglet « Historical Trend » permet de visualiser les valeurs que l'on souhaite après avoir fait l'essai. Les valeurs peuvent être enregistrées dans un dossier, puis transposées dans un fichier Excel.

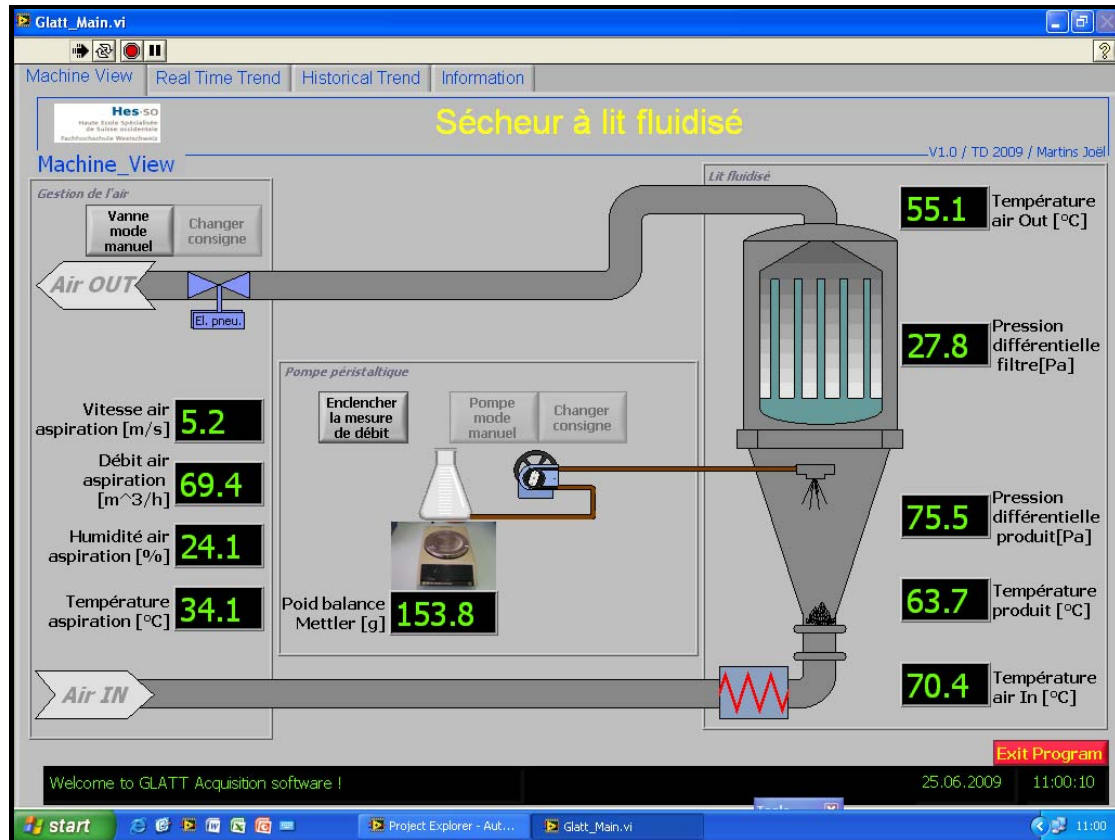


Image 8 Visualisation de l'écran représentant l'interface utilisateur

Une grande partie des essais ayant été fait à l'aide de cette interface ainsi qu'à l'aide du stockage de données dans Excel, la supervision a finalement pu être accomplie.

3.2.2 Régulation du débit d'air

Afin d'obtenir une régulation du débit d'air, il faut avant tout que le contrôle des mesures soient au point. Ce qui a été vérifié pendant les essais (voir suivi des essais).

La fluidisation est, selon l'application, quelque fois décrite dans la littérature comme un système où des particules sont suspendues grâce à la poussée d'un fluide (soit de l'air se comportant tel un fluide) [Grogg, 1998]. Ce système permet aux particules de se retrouver dans un état dispersé. La description de ce système est définie par le logarithme naturel de la vitesse débitante de l'air ($\ln w_a$) par rapport au logarithme naturel de la perte de charge (Δp). Ainsi, lorsqu'un lit fluidisé est souhaité, l'étape précédente est tout d'abord l'évolution d'un lit fixé, c'est-à-dire qu'avec un flux d'air faible, les particules restent immobiles. Par contre, si le flux augmente, la perte de charge va augmenter. Puis, arrivé à une certaine vitesse de l'air, les forces de pression que l'air exerce sur les particules vont pousser celles-ci pour qu'elles puissent se trouver en équilibre. Avec une augmentation minime du flux d'air, les particules vont être suspendues, les particules seront dispersées. Mais, c'est ici que survient la différence avec le procédé de ce travail. La perte de charge après la suspension des particules ne varie pas, bien que la vitesse débitante soit augmentée. Il n'y a pas donc pas de différence de pression au moment où la fluidisation est atteinte, mais uniquement pour un lit fixé (c'est-à-dire à vitesse faible). La différence de pression (pression différentielle) du produit est utilisée ici pour indiquer les différentes étapes de fluidisation par l'intermédiaire d'une perte de charge. C'est probablement pour cela que les différences de pression étudiées durant ce travail n'ont pas donné d'information primordiale, ci ce n'est une indication de l'encrassement des filtres, mais cela ne devrait avoir lieu que plus rarement si une solution pour déterminer le niveau du lit est appliquée.

La régulation, effectuée par Joël, fait le lien entre la vitesse de l'air (anémomètre) et le mouvement du clapet (qui est exprimé en pourcentage d'ouverture). Elle permet donc de donner un certain débit d'air et de le maintenir constant tout au long de l'essai. Mais étant donné le problème principal de l'évolution de la masse dans le réservoir, une augmentation du flux d'air doit être appliqués. La régulation effectuée est utile, mais ne permet d'augmenter le débit que par l'intermédiaire de l'utilisateur. Il faudrait donc que le manipulateur sache à quel débit d'air il veut être et pouvoir le changer, pour que l'ouverture du clapet coïncide avec le flux qui est demandé.

Ce qui a été compris durant ce travail est de pouvoir faire une régulation qui permette d'avoir, non pas un flux constant, mais bien un accroissement du débit d'air en fonction de la matière qui est travaillée, ce qui a été fait. Mais, ceci, encore une fois, sans l'intervention d'une personne. En conséquence, pour réguler totalement le débit d'air selon l'ouverture ou la fermeture du clapet, le niveau auquel les particules sont devrait pouvoir être identifié. La hauteur du lit doit donc être constante. Et cela ne peut être possible sans l'intervention d'un témoin qui pourrait indiquer le niveau à chaque instant.

Ce témoin, ou espion, pourrait alors être lié à la régulation (déjà faite) pour que l'utilisateur n'ait plus qu'à vérifier si les particules fluidisent toujours effectivement de la même façon, à la même hauteur. C'est après plusieurs discussions techniques que diverses solutions sont apparues. Et ceci ayant été fait vers la fin du travail, lorsque les essais concernant l'extrait de grenade prenaient bientôt fin. En conséquence, c'est pour cela que cette partie ne figure non pas dans les perspectives mais bien dans une discussion de résultat.

L'ajout d'un laser permettant de donner un certain signal lorsque le laser repère une trop grande quantité de particules dans son faisceau (limite à intégrer par l'utilisateur) était l'une des idées. Mais le problème de ce système est l'encrassement de celui-ci. Pendant l'essai, la poudre peut se coller aux parois, et ainsi fausser la perception du laser. La surface doit donc rester propre. Il faudrait donc quelque chose qui puisse se « nettoyer ». L'une des possibilités est d'imaginer une sorte de bille en verre transparente, qui laisse passer le faisceau, et qui puisse être raclée par un joint en téflon qui l'entourerait. La bille, plaquée contre la paroi, serait mise en mouvement à l'aide d'un micromoteur placé à l'extérieur. Et ainsi la bille serait raclée régulièrement par le joint en téflon. Après la mise en place de ce système, une intensité lumineuse serait dirigée contre cette bille pour atteindre le côté opposé du réservoir et ainsi obtenir un signal plus ou moins intense selon la quantité de particules croisées en chemin. Ce n'est bien sûr qu'une idée émise mais ce serait probablement une bonne chose de tenter quelque chose qui puisse enfin aider à maintenir un lit fluidisé correcte.

Sinon, la structure conique du réservoir joue un rôle essentiel dans la fluidisation, c'est ce changement de diamètre qui permet le mouvement des particules. Ainsi si le diamètre supérieur est trop faible, les particules ne vont pas redescendre au bon moment et vont se retrouver coincées dans les filtres. Il se peut donc qu'un appareil pilote, étant donnée sa hauteur, ne suffise pas à obtenir une telle régulation, mais ceci n'est qu'une hypothèse.

3.3 *Influence de la température sur les composés phénoliques*

Afin de déterminer l'influence de la température sur les composés phénoliques, cinq températures de séchage ont été testées, de 35°C à 70°C, comme indiqué dans le tableau 7 de résultat. Les débits y étant relatifs ont été présentés au point 3.1.2 et les humidités relatives moyennes résumées dans le tableau 6.

Pour rappel, le type de maltodextrine pour tous les essais concernant l'influence de la température sur les substances bioactives a un pouvoir DE 20 et un taux de matière sèche de 93.5 ± 0.2 %. La quantité d'extrait pulvérisé est de 240 g à chaque fois.

Tableau 7 Résultats concernant l'influence de la température sur les substances bioactives

| N° | Température de séchage [°C] | Matière sèche poudre [%] | Activité de l'eau [-] | Concentration en polyphénols [mg/ml] | Rendement [%] |
|----------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 7 et 8 | 35 | 94.1 ± 0.1 | 0.301 ± 0.044 | 3.56 ± 0.09 | 80.1 ± 1.9 |
| 9 et 10 | 40 | 94.1 ± 0.0 | 0.245 ± 0.014 | 3.44 ± 0.07 | 77.4 ± 1.5 |
| 11 et 12 | 50 | 95.2 ± 0.1 | 0.203 ± 0.015 | 3.67 ± 0.10 | 82.7 ± 2.3 |
| 13 et 14 | 60 | 95.8 ± 0.4 | 0.146 ± 0.033 | 3.40 ± 0.01 | 76.7 ± 0.3 |
| 15 et 16 | 70 | 96.7 ± 0.4 | 0.156 ± 0.057 | 3.89 ± 0.01 | 87.5 ± 0.3 |

Il faut porter attention au fait que plus la température de séchage est élevée, plus l' a_w a tendance à baisser, c'est en raison de la maniabilité du processus. Le temps de séchage doit logiquement être diminué lors de température plus importante et ce paramètre a été plutôt dur à gérer, étant donnée la complexité du procédé et des interactions entre la variation des divers paramètres.

L'activité de l'eau ainsi que la matière sèche de chacune des poudres ont ainsi tendance à différer selon la température de séchage, mais la différence reste minime car l'écart type de toutes ces valeurs est de 1.08 % pour la matière sèche et de 0.07 pour l'activité de l'eau (a_w).

Toutefois, pour assurer une meilleure reproductibilité encore entre les essais, le nombre d'expérience devrait être multiplié. En effet, il faut bien tenir compte du fait que les essais n'ont pu être faits qu'à double, faute de temps. La figure 7 ci-dessous paraît indiquer une différence, ou plutôt une influence de la température sur les composés recherchés.

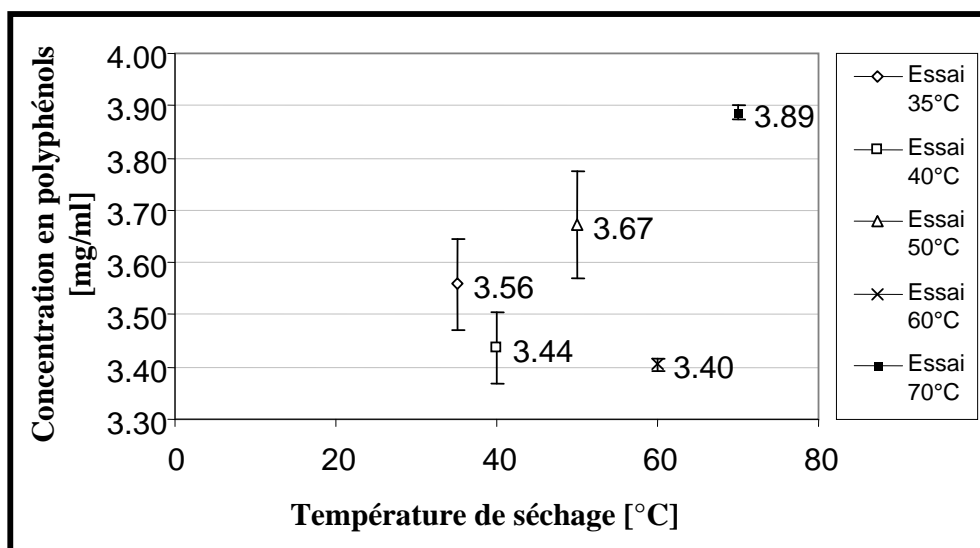


Figure 6 Influence de la température de séchage sur les composés phénoliques

Mais encore une fois, le nombre d'expérience accomplie ici est primordial, car les écart-types indiquent tout de même ici que certaines valeurs pourraient très bien être confondues. L'exemple type est de prendre le résultat pour une température de 35°C et de 50°C. L'écart type inférieur de l'essai à 50°C chevauche la moyenne obtenue pour l'essai à 35°C. Cela indique donc que les valeurs que peut prendre un essai à 50°C ne sont pas déterminantes selon la concentration en polyphénols. Par contre, l'observation du résultat obtenu avec l'essai à 70°C indique une quantité en polyphénols qui est relativement plus élevée. Il se peut ainsi qu'à 70°C, les composés phénoliques présents dans l'extrait commencent à se dégrader, ou plutôt, à se partager. Les polyphénols présents, pourraient, à une certaine température, selon expériences à faire, se diviser pour former également des structures polyphénoliques, et ainsi en obtenir de plus grandes quantité, mais pas de la sorte désirée. Ceci est hypothétique en raison du manque d'analyse effectuée pour déterminer ce qui est retrouvé dans la poudre finale obtenue. .

Une méthode statistique ne peut probablement pas déterminer si une tendance est présente concernant l'influence de la température, entre autre aussi à cause, encore une fois, de la complexité des polyphénols et des changements possible au niveau moléculaire. Une méthode analytique pouvant caractériser les polyphénols et leurs variations seraient sûrement plus utile. Il faut pour cela trouver une méthode qui puisse être abordée.

Les anthocyanes sont des molécules qui donnent la pigmentation rouge ou bleue des fleurs ou des fruits [DerMarderosian A., 2009]. C'est une famille appartenant à l'ensemble des flavonoïdes (dont les structures phénoliques sont en C15). La chromatographie liquide en phase inverse (RP) est décrite comme la méthode étant la plus utilisée pour séparer et quantifier individuellement les anthocyanes mais non pas pour les identifier individuellement.

Celles-ci sont souvent analysées par HPLC pour les caractériser, mais cela demande une comparaison avec des molécules de référence ainsi qu'une préparation importante [Sarni-Manchado, 2006] [Amakura Y, 2000]. Donc même avec une analyse de type HPLC il n'y a pas de moyen de savoir quel type de polyphénols est-ce exactement, en raison entre autre de la complexité de ces structures moléculaires et des multiples structures polyphénoliques existantes. Cela aurait pu être une possibilité pour ce travail, mais aucune substance de référence n'était connue aux instants des essais. Les recherches concernant les caractéristiques de l'extrait produit ici sont en cours comme dit précédemment.

3.3.1 Caractéristiques des poudres obtenues

Des images obtenues par microscopie électronique seront présentées dans la partie d'encapsulation uniquement, car représente, à quelques détails près, le même résultat pour toutes les poudres.

La matière sèche, l' a_w , la concentration en polyphénols ainsi que le rendement ayant déjà été présentés dans le tableau 7, la distribution granulométrique est présentée ici.

Dans la figure 8, peu de différences sont à observer entre les essais. Etant donné que les poudres faites de maltodextrine et d'extrait de grenade ont été faites avec le même type de maltodextrine, il est ainsi normal, d'obtenir un résultat similaire en ce qui concerne la répartition granulométrique de chacune de ces poudres.

Pour ce qui est de la courbe représentant la maltodextrine DE 20, elle est décalée par rapport aux autres. C'est un résultat cohérent étant donné que la maltodextrine a pris en volume, a pris en masse également, en raison de l'extrait de grenade qui s'y est additionné au fur et à mesure de la granulation. La même comparaison sera faite avec la poudre encapsulée avec le shellac.

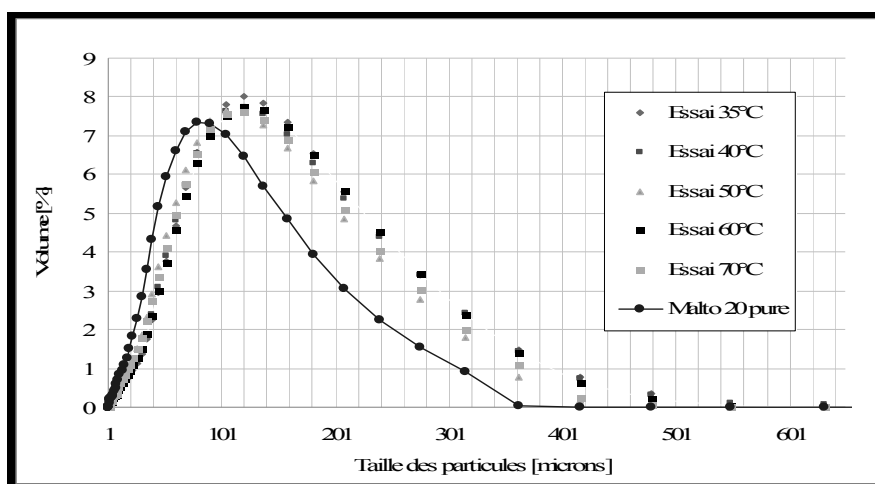


Figure 7 Distribution de tailles des particules par granulométrie laser

Il est ainsi satisfaisant de voir que les paramètres, pour chaque essai, pour chaque double, soient remarquablement similaires. Le but étant d'obtenir une influence d'un paramètre par rapport à un

autre, c'est-à-dire l'influence de la température sur la capacité de retenir des polyphénols sur de la maltodextrine, il est préférable de n'avoir que ces deux paramètres qui varient.

3.4 Encapsulation

L'encapsulation n'a pu être testée qu'une fois. Toutefois l'essai a tout de même été doublé pour permettre un raisonnement plus certain. Les paramètres de ces deux essais, figurent dans le tableau 8 ainsi que dans le tableau 9.

Bien que le rendement à 70°C ait été plus élevé encore, les essais d'encapsulation ont été fait à 50°C étant donné que le pourcentage de polyphénols (rendement) était le deuxième plus élevé lors des analyses concernant l'influence de la température et que l'hypothèse de la dégradation a été prise en compte.

Les essais d'encapsulation ont été fait avec de la maltodextrine DE 20, ainsi qu'avec 240g d'extrait de grenade concentré à un taux de matière sèche de 12.9 ± 0.1 %. Les bilans de ces essais sont présentés dans le tableau ci-après.

Tableau 8 Résultats obtenus pour les essais avant encapsulation

| N° | Valeur a_w de la poudre obtenue [-] | Matière sèche de la poudre obtenue [%] | Concentration en polyphénols de l'extrait [mg/ml] | Concentration en polyphénols de la poudre obtenue [mg/ml] | Rendement [%] |
|-----|---------------------------------------|--|---|---|----------------|
| 17a | 0.242 | 94.7 ± 0.1 | 18.61 ± 0.26 | 2.37 ± 0.07 | 88.9 ± 2.6 |
| 18a | 0.188 | 95.2 ± 0.1 | 18.16 ± 0.07 | 2.37 ± 0.03 | 92.9 ± 1.0 |

Les rendements sont très bons et sont pratiquement semblables. Les rendements sont comparables aux essais effectués pour la détermination de l'influence de la température.

Tableau 9 Caractéristiques des essais encapsulés

| N° | Masse de poudre à encapsuler [g] | Solution de shellac pulvérisée [g] | Matière sèche du shellac [%] | Valeur a_w de la poudre obtenue [-] | Matière sèche de la poudre obtenue [%] |
|-----|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|--|
| 17b | 394 | 788 | 13.1 ± 0.1 | 0.233 | 95.1 ± 0.1 |
| 18b | 435 | 870 | 13.1 ± 0.1 | 0.446 | - |

Les valeurs a_w peuvent fortement varier, en fonction de l'instant à laquelle l'analyse est faite, et dans quelles conditions. Effectivement, si la poudre est analysée tout de suite après la fin de l'essai ou un jour après, les résultats seront différents, c'est ce qui a été remarqué. La valeur a_w de l'essai 18b n'étant pas compatible par rapport aux autres, l'essai n'est pas pris en compte. Il aurait fallu vérifier la différence d' a_w à des moments différents.

Une analyse microbiologique sur le shellac a été faite et n'as décelé aucun germe. La plaque incubée avait toutefois laissé la marque d'application de la solution, décrivant ainsi une spirale, de couleur plutôt blanche opaque. Ceci a été observé après avoir tenté de récupérer des germes qui n'étaient en fait pas présent à la surface. Après réflexion, le shellac aurait dû être observé sous microscope optique afin d'obtenir un résultat représentatif.

3.4.1 Caractéristiques des capsules obtenues

La figure 8 indique le peu de différence obtenue concernant la granulométrie, entre les doubles des essais effectués pour l'encapsulation. La différence entre les doubles est faible, en prenant bien en compte le fait que ce ne sont pas uniquement des analyses sur un échantillon différents, mais bien un essai différent. La comparaison entre les poudres non encapsulées et encapsulées sont bien représentatives de la prise de volume des poudres encapsulées. Pour les comparaisons suivantes, la moyenne de ces courbes est effectuée.

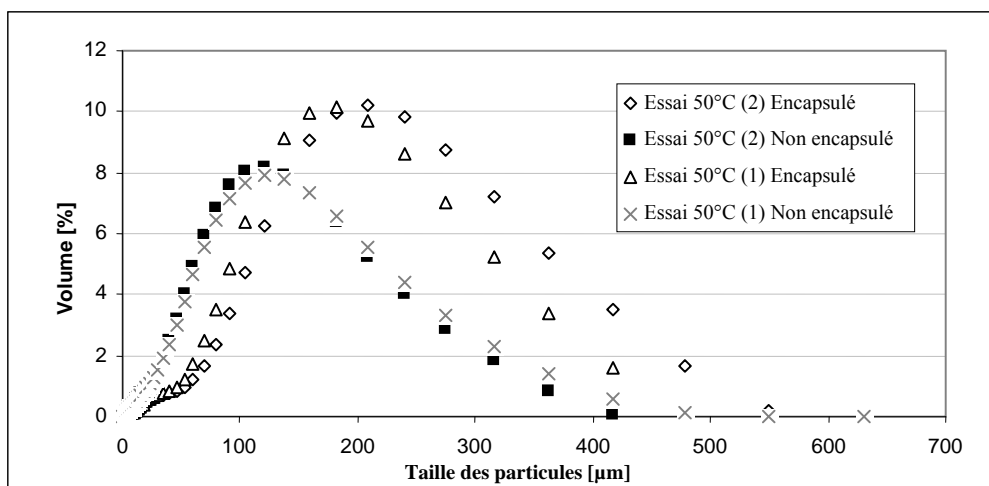


Figure 8 Comparaison de la granulométrie des essais à encapsuler et encapsulé

Pour ce qui est de la structure des poudres obtenues, les comparaisons entre la maltodextrine pure (DE 20), la poudre granulée et la poudre encapsulées sont représentées par des images obtenues au microscope électronique. Ces différences sont également soulignées par des analyses en granulométrie laser ainsi que par tamisages.

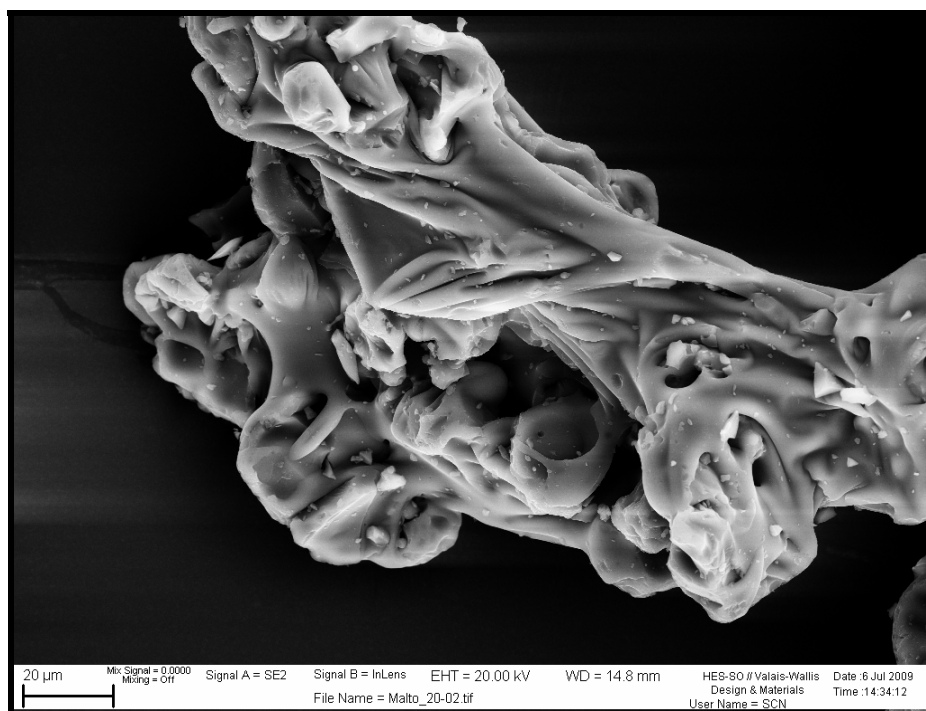


Image 9 Maltodextrine DE 20

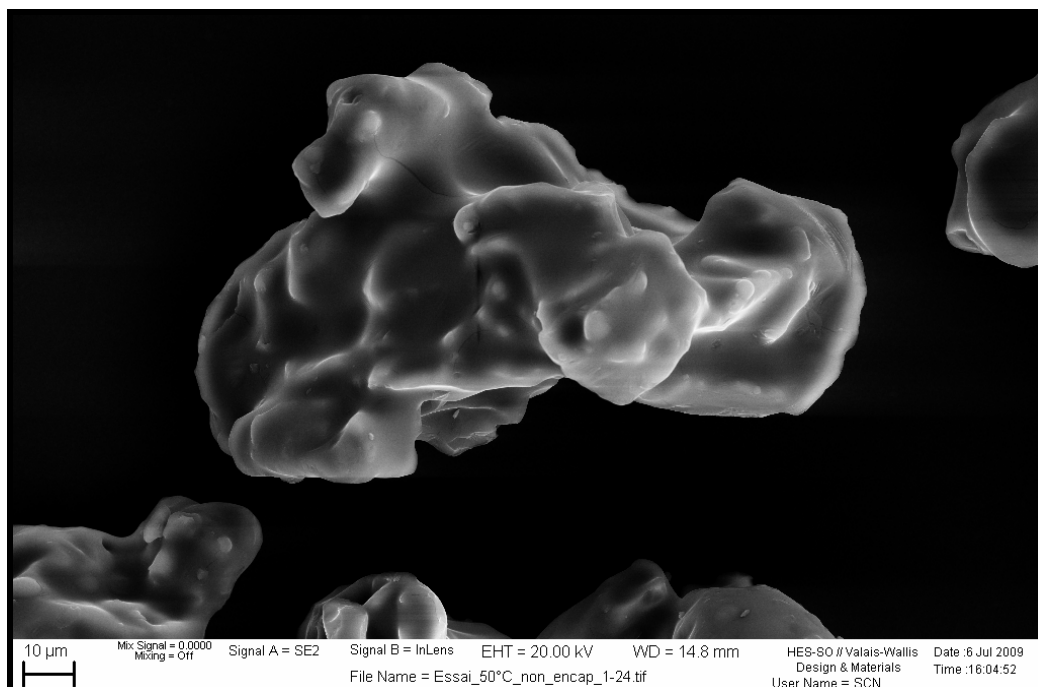


Image 10 Poudre non encapsulée, séchée à 50°C

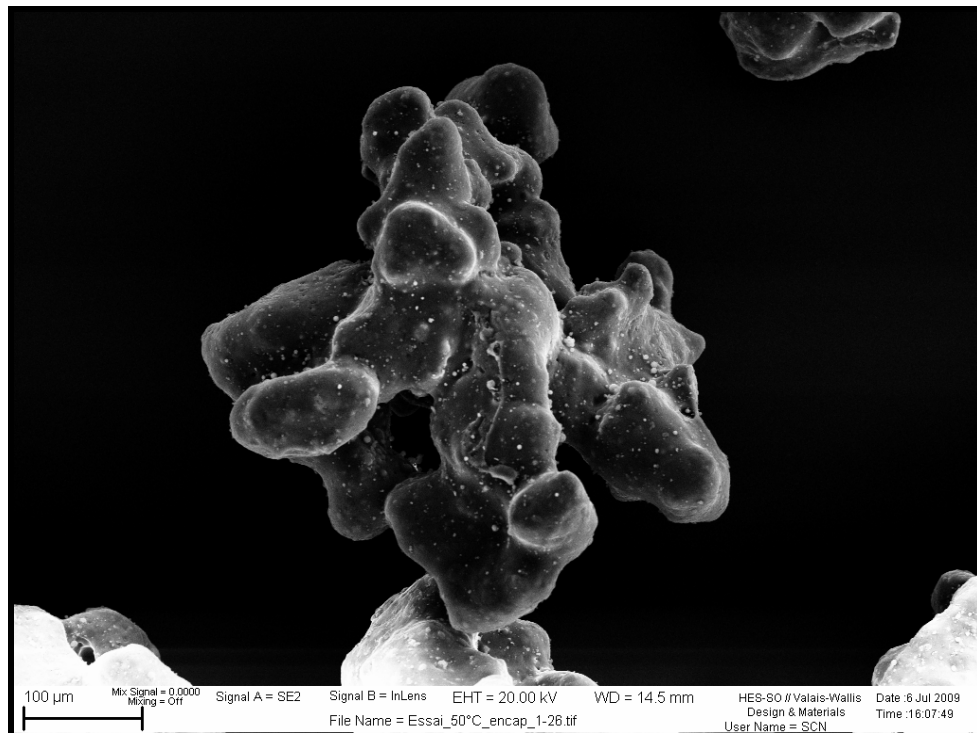


Image 11 Poudre encapsulée avec du shellac

Les différentes images présentées ci-dessus représentent les diverses étapes de la poudre. La maltodextrine a une structure plutôt irrégulière et cristalline. La surface n'est pas très lisse. Mais grâce à l'image 10, la réflexion qui peut être faite est qu'il y eu un changement. La structure est effectivement plus régulière, plus lisse, plus arrondie. Elle représente bien le fait qu'un liquide ait été sprayés uniformément dessus. Toutefois, cela veut peut être aussi dire que l'extrait n'as pas été séchés avant d'arriver sur la maltodextrine, ce qui est bien, mais peut être est-ce aussi à cause de l'interaction entre le liquide est la température qui a modifié la maltodextrine. Mais les images concernant l'influence de la température sur les composés phénoliques ne sont pas visuellement différentes. Su la dernière image, la poudre est encapsulée, donc devrait être recouverte de shellac. Cela peut être le contraire de ce qui s'est passé lors de la granulation. Effectivement, des petites billes, des petites particules ont l'air d'être accrochées à la structure. Il se peut que le matériau d'enrobage ce soit solidifié trop vite et que cela n'ait ainsi pas eu le temps d'atteindre la poudre fluidisée dans sa totalité, et ainsi donner un aspect granuleux. Ce qui aurait été souhaitable ici, c'est de percevoir une surface lisse et régulière, pour une protection efficace. La température de 40°C du shellac n'est peut être pas adaptée, ou alors il faudrait maintenir cette température jusqu'à la sortie de la buse, pour que le shellac reste liquide suffisamment longtemps. Appliquer une température d'air de séchage plus faible pourrait également être une solution.

Les analyses granulométriques permettent de vérifier la réelle différence de distribution de la taille des particules entre la maltodextrine « pure », la poudre non encapsulée et la même poudre mais enrobée de shellac. Les courbes présentées sont toujours des courbes moyennées.

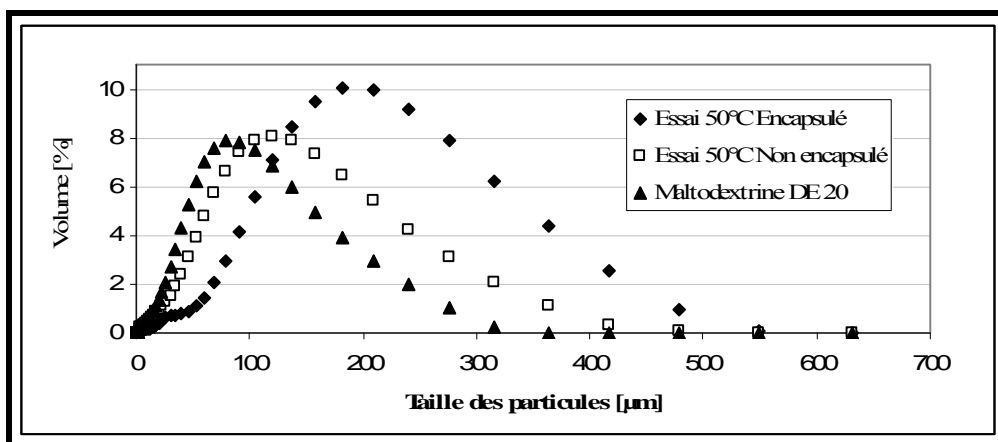


Figure 9 Distribution granulométrique des différentes poudres (maltodextrine, poudre non encapsulée, poudre encapsulée)

La différence au niveau de l'ampleur du volume est significativement différente et indique ainsi la prise de volume au fur et à mesure des procédés. Le tableau 10 résume les principales valeurs et permet une comparaison numérique.

Tableau 10 Quelques diamètre des particules obtenues par granulométrie laser

| Nom | Résiduel [%] | D [v, 0.1] [µm] | D [v, 0.5] [µm] | D [v, 0.9] [µm] |
|--------------------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Maltodextrine DE 20 | 0.391 | 22.224 | 70.475 | 159.174 |
| Essai 50°C Non encapsulé | 0.372 | 29.466 | 97.641 | 214.416 |
| Essai 50°C Encapsulé | 0.442 | 64.666 | 161.233 | 300.574 |

Le résiduel est en fait la comparaison entre un modèle et les valeurs obtenues pour un échantillon, suivant les différences d'intensité, le résiduel sera différent. Moins il y a de corrélation avec un modèle existant, plus la différence sera élevée, plus le résiduel sera élevé et ainsi moins le résultat sera représentatif. Pour ce qui est des valeurs en microns, elles représentent les valeurs des diamètres selon le pourcentage de répartition. Par exemple, la maltodextrine DE 20 a un D [v, 0.1] de 22.224 µm, cela indique que 10% (volume) des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur. Dans le même ordre des choses, 10% (volume) ont un diamètre supérieur à 159.174 microns. En annexe figure les mêmes mesures pour tous les essais, résumées dans un tableau [Granulométrie laser].

3.4.2 *Test de digestion*

La méthode utilisée pour la simulation de la digestion étant une méthode non spécifique pour ce travail, et pour ces matériaux, les résultats non pas été très exhaustifs. En raison tout d'abord du dosage de l'échantillon qu'il a fallu tester et ensuite de la saturation de celui-ci, en retenant que les résultats concernant la concentration en polyphénols étaient très satisfaisants. Il est important de souligner que pour ce qui est du côté pratique, la dissolution de la poudre encapsulée obtenue, avec la maltodextrine DE 20 est efficace. Deux essais ont été fait.

Le premier essai (avec 0.2 grammes d'échantillon) n'était pas assez concentré pour permettre une quelconque influence ou différenciation entre les solutions en milieux acides et en milieux alcalins. Car le but de ce test fut de déterminer, tout d'abord, la quantité en polyphénols, donc la quantité d'extrait qui se libérait en milieu acide. En d'autres termes, savoir si l'enrobage au shellac était plus ou moins résistant à la simulation du passage dans l'estomac. Les résultats de ces échantillons ont été comparés à la quantité de polyphénols libérés en lieu basique, c'est-à-dire à la biodisponibilité des composés bioactifs dans l'intestin. Une différence de couleur était toutefois visible entre les échantillons en milieu basique et ceux en solution acide. La solution simulant le passage dans les intestins était plus jaunâtre, ce qui est bon signe car indique une quantité en polyphénols plus élevée. Mais ces différences n'étaient plus significatives au moment de la préparation des analyses des polyphénols avec le réactif de Folin, et donc de même lors de la lecture au spectrophotomètre. La prise d'échantillon n'était sans doute pas assez élevée et ainsi ne permettait pas de prendre en compte les valeurs émises par le spectrophotomètre.

Un deuxième essai a donc été tenté avec une dose plus élevée d'échantillon de poudre encapsulée. La différence entre les échantillons fut moins visible bizarrement et les analyses des polyphénols ont saturés. Les échantillons contenaient cette fois-ci une trop grande quantité de polyphénols.

S'interrogeant sur l'évolution du pH, des mesures ont été faites au moment où le pH devait être de 7.4. La solution d'enrobage était déjà à un pH de 7.4, ce qui a probablement influencé premièrement les résultats. Ce pH est toutefois nécessaire pour permettre une mise en solution aqueuse du shellac. Ensuite, le shellac a été analysé pour connaître sa teneur en polyphénols. Le shellac présentait déjà une importante fraction de polyphénols (2.6 mg/ml) et ainsi influençait de manière significative le test de digestion. Il serait ainsi préférable d'utiliser plutôt un lipide pour ce genre d'application.

Bien sûr, le shellac est utilisé, et apprécié pour ses propriétés élastiques, formant une protection efficace lors de l'ingestion d'une pilule [Wikipédia, 2009], toutefois, ce genre de pilule n'implique probablement pas le fait d'avoir comme composés actifs des polyphénols.

4. Conclusion et perspectives

L'obtention d'une poudre concentrée en composés bioactifs a pu être établie en effectuant des essais permettant d'avoir la meilleure poudre possible. Les résultats concernant l'influence de la température ne sont pas entièrement satisfaisants dans le sens où le nombre d'analyse n'était pas proportionnel, ou du moins pas représentatif, de toutes les variables qu'il peut y avoir durant un essai. Des essais supplémentaires auraient donc dû être faits pour vérifier les différences de concentrations, mais faute de temps, cela n'a malheureusement pas pu être effectué. Toutefois l'hypothèse de la dégradation à une température de 70°C est, semble possible. Reste à effectuer des analyses d'identification pouvant le prouver. L'obtention d'une poudre a tout de même été possible et cela est déjà une étape convaincante.

Afin d'obtenir peut-être moins de perte dans les filtres (voir annexe : [Valeur a_w , matières sèches et Bilans]), la quantité de maltodextrine qu'on place dans le réservoir aurait également dû être testée et pas seulement déterminée en fonction des essais effectués précédemment.

Seuls des bilans de masse ont été faits, seulement en fonction des matières sèches et des masses respectives. Ceci en raison du manque d'information pour le développement de bilans énergétiques. Effectivement, même pour un bilan de matière, il faut avoir une valeur d'humidité de sortie. Il faudrait donc placer une sonde hygrométrique également à la sortie de l'air. Les matières sèches ne suffisent pas, le contenu de l'eau dans le produit ne suffit pas. Il faut connaître le contenu de l'eau dans l'air, avant (ce qui est le cas), mais aussi après être passé à travers la poudre.

Pour ce qui est de l'encapsulation, le shellac apparaissait être un bon compromis entre ces propriétés thermoplastiques, sa facilité de pulvérisation et sa solubilité dans les solutions alcalines. Mais, la teneur en polyphénols dans la solution de shellac implique une déviation des résultats, car une poudre encapsulée avec des polyphénols, analysée pour sa capacité à libérer ses composés bioactifs n'a pas beaucoup de sens. Ainsi, il vaudrait mieux retenter l'encapsulation avec un lipide, pour que la protection soit meilleure. L'enrobage avec des lipides est une technique fréquente, et pourrait donc être testée assez facilement en utilisant par exemple du Bergazid [Plattner C., 2009].

En ce qui concerne la supervision, le suivi des essais témoigne d'un objectif accompli. Les sondes ont été calibrées et indiquent donc des températures et des mesures correctes. Mais cela doit pouvoir être vérifié régulièrement et facilement et ceci n'est malheureusement pas le cas. L'interface utilisateur est un outil opérationnel qui permet un gain de temps, que ce soit pendant l'essai ou après l'essai, pour l'analyse des données. Ce stockage des données sur Excel permet une grande diversité de modulations des paramètres (qui n'ont d'ailleurs pas toutes pu être exprimées ici).

Pour ce qui est de la régulation, elle n'est pas totalement effectuée, mais permet déjà une facilité avancée, car le lien entre le débit et l'ouverture du clapet a pu être fait. La prochaine étape est de trouver un dispositif permettant de réguler, sans l'aide de l'utilisateur, la hauteur du lit fluidisé en fonction de la vitesse de l'air qui a pu être reliée à un débit mais surtout à l'ouverture du clapet. L'utilisation d'un faisceau lumineux comme détecteur paraît être la meilleure solution pour cela.

5. Bibliographie

- Amakura Y., « Determination of phenolic acids in fruit juices by isocratic column liquid chromatography », Institut national des sciences de la santé, Japon, 2000
- Andlauer W., J. Kolb, P.Fürst, « Isoflavones from Tofu are absorbed and metabolized in the isolated rat small intestine », Institute for Biological Chemistry and Nutrition, American Society for Nutritional Sciences, 2000
- Bernis A. et al., « Etude et modélisation du comportement hydrodynamique d'un lit fluidisé gaz-solide stabilisé magnétiquement », Laboratoire de Génie des Procédés, Département Génie de l'Environnement ESIGEC, France, 1998
- Bodmeier R. et al., « Improvement in the disintegration of shellac-coated soft gelatine capsules in simulated intestinal fluid », Université de Berlin, Allemagne, 2003
- Deluz S., « Micro-encapsulation de nutriments par la technologie « hot melt » », Travail de diplôme, Filière Agroalimentaire et Biotechnologie, Haute école valaisanne (HEV), Sion, 2004
- DerMarderosian A., « Anthocyanins and polyphenol oxidase from dried arils of pomegranate (*Punica Granatum* L.) », Université des sciences de Philadelphie, Etats Unis, 2009
- Dewettinck K. et Huyghebaert A., « Fluidized bed coating in food technology », Université de Ghent, Belgique, 1999
- Gharsallaoui A. et al., « Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients : An overview », Université de bourgogne, France, 2007
- Glatt Technology Training System (Binzen, D), « Particle Coating for food and nutraceuticals », 20-21 Octobre, 1999
- Grogg A.-F., « Introduction au génie des procédés », Haute école valaisanne (HEV), Sion, 1998
- Katsube T. et al., « Effect of air-drying temperature on antioxidant capacity and stability of phenolic compounds in mulberry (*Morus alba* L.) leaves », "Shimane Institute for Industrial Technology", Japon, 2008
- Krause K.P., Müller R.H., « Production of aqueous shellac dispersions by high pressure homogenisation », Université de Berlin, Allemagne, 2001
- Nicolay L., « Chapitre 8 : Séparation des particules solides », Module 315/Génie alimentaire, HES-SO/Valais-Wallis, Sion, 2008-2009

- Plattner C., « Mikroverkapselung von Nährstoffen mit der « hot melt »-Technologie », Travail de diplôme Nr. 855, Université technique de Dresden, 2008
- Roquette Frères, Glucidex® Maltodextrins and Dried Glucose Syrups, Food and Dietetic Food, 2004
- Roquette Frères, « Bulletin technique : Glucidex® IT », France, -
- Sarni-Manchado P, Cheynier Véronique (coordinatrices), « Les polyphénols en agroalimentaire », Collection Sciences & Techniques Agroalimentaires, Editions TEC & DOC, Lavoisier, 2006
- Shellac.net : The one-stop shop for shellac, « What is Shellac ? », «Who uses it? », « <http://www.shellac.net> », 1999-2008
- Valnet Jean, « Se soigner par les légumes, les fruits et les céréales », 9^e édition, Librairie Maloine, page 303, 2002
- Wikimedia Foundation, Wikipedia®, « <http://en.wikipedia.org/wiki/Shellac> », modifié le 30.04.2009
- Zuchuat F., Crelier S., Gresilbox : Acquisition de compétences dans le domaine de la granulation de bactéries dan un séchoir à lit fluidisé, HEVs, Département Technologie du vivant, projet n° 12473, Sion, 2005

6. Annexes

- Calibration de la pompe péristaltique (A.1)
- Développement des calculs pour les tamisages (A.2)
- Test de digestion et matériel utilisé (A.3)
- Analyses spectrophotométriques (A.4)
- Méthode polyphénols et calculs polyphénols (A.5)
- Granulométrie laser (A.6)
- Valeurs a_w , matières sèches et bilans (A.7)
- Récapitulatif des essais (A.8)

Remerciements

Monsieur Jean-Antoine Meiners

Dimitri Bocquel et Daniel Dick

Julien Héritier et Denis Prim

Monsieur Nicolas Schmidt

Monsieur Alain-François Grogg et Monsieur Jean-Claude Héritier

Je tiens à remercier toutes ces personnes du temps qu'ils ont pu m'accorder pour répondre à mes interrogations et également pour les précieuses informations qu'ils m'ont données.

Cette calibration est effectuée avec de l'extrait de grenade concentré.

Tableau 1 Valeurs utilisées pour déterminer la droite de calibration

| Valeur sur pompe [-] | Masse [g] | Temps [min] | Débit [g/min] |
|----------------------|-----------|-------------|---------------|
| 10 | 4.8 | 1 | 4.8 |
| 15 | 7.4 | 1 | 7.4 |
| 20 | 9.9 | 1 | 9.9 |
| 30 | 14.9 | 1 | 14.9 |
| 40 | 20.2 | 1 | 20.2 |

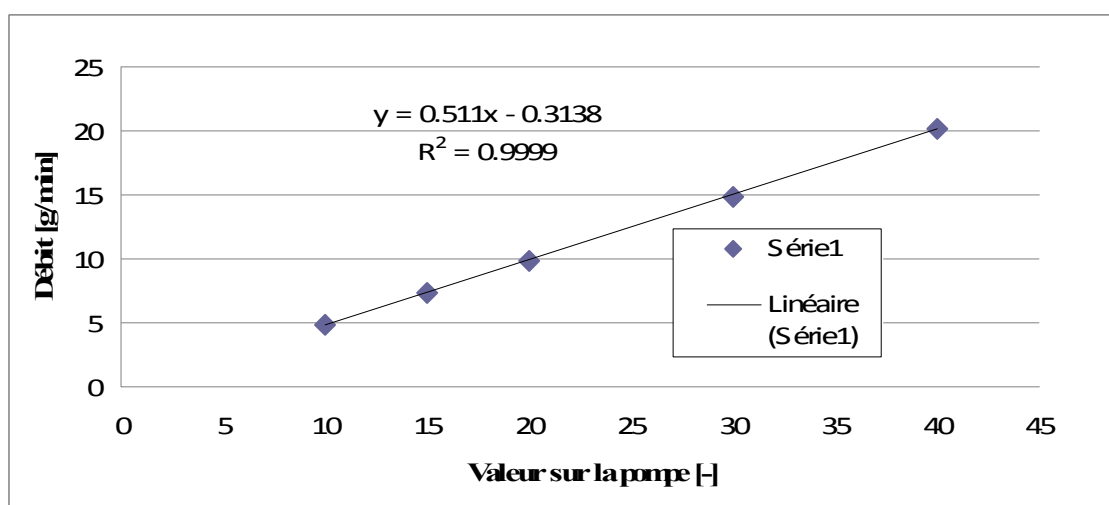


Figure 1 Droite de calibration de la pompe péristaltique

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs moyennes obtenues par les trois tamisages de l'essai effectué à 40°C avec la maltodextrine DE 20.

Tableau 2 Représentation des valeurs obtenues et calculées pour chaque tamisage

| Classe | N° Tamis | Diamètre maille | Masse de poudre par tamis | Ecart type de la moyenne des masses | Fraction massique de poudre par classe | Fraction massique cumulée des passants | Fraction massique cumulée des refus | Intervalle de classe | Densité de fréquence relative unitaire par tamis |
|-----------------------|----------|-----------------|---------------------------|-------------------------------------|--|--|-------------------------------------|----------------------|--|
| Ni | N° | Xi | Δmi | s = √v | ΔDi = (Δmi/m) | ΣΔDi | Rj = (1-Dj) | Δxi | qi = (ΔDi/Δxi) |
| [-] | [-] | [μm] | [g] | [g] | [-] | [-] | [-] | [-] | [-] |
| | | 0 | | | | | | | |
| 1 | Fond | | 0.133 | 0.153 | 0.002 | | | 0.056 | 0.044 |
| | | 56 | | | | 0.002 | 0.998 | | |
| 2 | 21 | | 2.433 | 1.940 | 0.045 | | | 0.015 | 3.021 |
| | | 71 | | | | 0.048 | 0.952 | | |
| 3 | 20 | | 9.533 | 7.941 | 0.178 | | | 0.029 | 6.122 |
| | | 100 | | | | 0.225 | 0.775 | | |
| 4 | 19 | | 21.733 | 4.497 | 0.405 | | | 0.025 | 16.189 |
| | | 125 | | | | 0.630 | 0.370 | | |
| 5 | 18 | | 9.533 | 4.899 | 0.178 | | | 0.075 | 2.367 |
| | | 200 | | | | 0.808 | 0.192 | | |
| 6 | 17 | | 4.333 | 1.266 | 0.081 | | | 0.050 | 1.614 |
| | | 250 | | | | 0.888 | 0.112 | | |
| 7 | 16 | | 5.95 | 1.344 | 0.111 | | | | |
| m _{poudre} = | 53.7 | Malto 20 | | | | 1 | 0 | | |

Ecart type de la moyenne des masses :
$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = v$$

(N est le nombre de mesures et x les valeurs obtenues)

La densité de fréquence relative unitaire ainsi que la fraction massique cumulée sont représentées graphiquement ci-dessous.

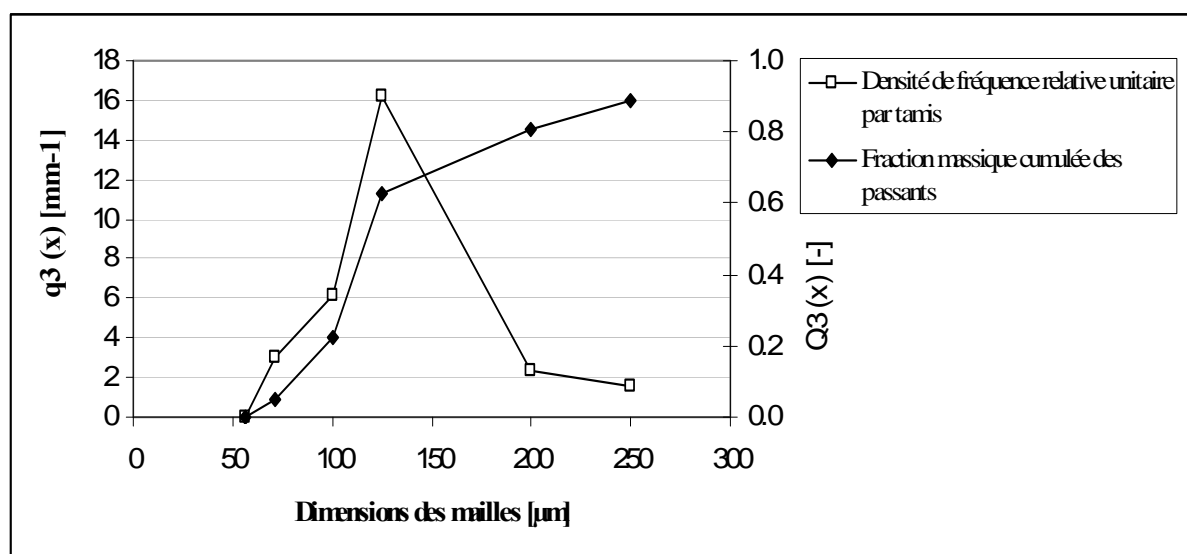


Figure 2 Représentation des courbes effectuées à l'aide du tableau 2

Cette méthode de digestion est basée sur les travaux de PrD W. Andlauer et al. [W. Andlauer et al, 2000] et consiste en la digestion de plantes broyées afin de déterminer l'activité sur la lipase.

Pour le travail sur l'extrait de grenade, l'échantillon est analysé tel quel et ne subit donc pas de broyage. La quantité initiale d'échantillon est testée avec 2.5 g.

Matériel

Produits utilisés

- Pancréatine provenant du pancréas de porc :
Sigma P/N: P1625-100G, lot: 017K1291
- Pepsine provenant de la muqueuse stomacale de porc :
Sigma-Aldrich P/N: P7000-25G, lot: 086K1319
- Hydroxyde de sodium (NaOH): Panreac P/N: 181691.1211
- Acide chlorhydrique (HCl): Panreac P/N: 181021, lot: 240823
- Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃): Fluka P/N: 71627
- Sel biliaire: Fluka P/N: 48305-50G-F, lot: 1319519
- Chlorure de sodium (NaCl): Fluka P/N: 71382, lot: 443099/1

Préparation des solutions

- Solution de pepsine (7g/l): 0.175g de pepsine + 25 ml de HCl 0.1M
- Solution tampon 1 : NaCl/NaHCO₃: 1.50 g NaCl + 0.34 g NaHCO₃ dans 200 ml d'eau déminéralisée, le pH est ajusté à 7.4 avec du HCl
- Solution de pancréatine (7g/l) + sel biliaire (7.4 g/l) : respectivement 0.175g et 0.185g dans 25 ml de solution tampon 1.
- Solution de NaHCO₃: 0.034g NaHCO₃ + 10 ml eau déminéralisée

Méthode

Mélanger tout d'abord 2.5 g d'échantillon avec 12 ml d'HCl 0.1M. Ajuster le pH à 1.9 avec du NaOH. Placer ensuite le mélange à 37°C dans un bain-marie durant 5 minutes.

Ajouter 2 ml de la solution de pepsine. Le mélange est ensuite maintenu à 37°C durant 1 heure (simulation du passage dans l'estomac).

Le pH est ensuite ajusté à 7.4 par l'ajout de la solution de NaOH 1M. Ajouter 0.8 ml de la solution de NaHCO₃ puis 2 ml de la solution de pancréatine. Laisser réagir le mélange durant 2 heures à 37°C (simulation du passage dans les intestins).

Récupérer le surnageant. Observer les différences de teintes. Continuer avec la méthode de la détermination des polyphénols totaux, par spectrophotométrie UV.

Matériel

- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH): 30% (p/v), lot 10141UGR, Panreac
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl): 1M, lot 95101 PER, Panreac
- Cuves à usages unique : 2.5ml macro, Cat. No 759005, Plastibrand®

Mode opératoire

Préparation des échantillons :

1. Solution de shellac
2. Maltodextrine: 5 g dans 10 ml d'eau déminéralisée
3. Poudre non encapsulée : 5 g dans 10 ml d'eau déminéralisée
4. Poudre encapsulée :
 - A pH neutre : 5 g de poudre + 10 ml d'eau déminéralisée
 - A pH acide : 5 g de poudre + 10 ml (eau déminéralisée + HCl)
 - A pH alcalin : 5 g de poudre + 10 ml (eau déminéralisée + NaOH)

Centrifuger les essais des points **3.** et **4.** pendant 15 minutes à 4000 rpm (2612 g). Récupérer le surnageant et pipeter 90µl de liquide et y ajouter 2,91 ml d'eau déminéralisée. Effectuer la mesure au spectrophotomètre (spectre de 300 à 700 nm).

Des analyses ont également été faites de la même façon sur les fractions obtenues après tamisages.

Résultats obtenus



Figure 3 Echantillon à pH 9 (à gauche)
et à pH 2 (à droite)

La figure de gauche représente une poudre mise en solution à pH9 et à pH2. Un changement de couleur est facilement identifiable. L'hypothèse qui peut être émise ici est que le shellac libère plus de composants à pH9 qu'à pH2, ceci par observation d'une coloration plus prononcée à pH9.



Figure 4 Echantillon en solution après centrifugation

La figure 2 représente la séparation, après centrifugation, des fractions de poudre qui ont été tamisées. L'analyse est effectuée sur la partie liquide pour pouvoir déterminer si, selon la taille des particules, il y aurait une influence au niveau de la répartition de l'extrait.

Ci-dessous, la représentation des résultats d'absorbance obtenus :

| # | Name | Abs<380nm> | Abs<370nm> | |
|----|-----------------------|------------|------------|--|
| 1 | Capsule inf 0.2 mm | 0.82109 | 0.96524 | Semble avoir une tendance : L'absorbance diminue lorsque la taille des particules augmente, jusqu'à 0.315 pour ensuite diminuer |
| 2 | Capsule inf 0.2 mm | 0.85849 | 0.99940 | |
| 3 | Capsule sup. 0.2 mm | 0.71838 | 0.83882 | |
| 4 | Capsule sup. 0.2 mm | 0.73325 | 0.85622 | |
| 5 | Capsule sup. 0.2 mm | 0.66115 | 0.77242 | |
| 6 | Capsule sup. 0.25 mm | 0.65848 | 0.77182 | |
| 7 | Capsule sup. 0.25 mm | 0.65215 | 0.76155 | |
| 10 | Capsule sup. 0.315 mm | 0.54814 | 0.64439 | |
| 11 | Capsule sup. 0.315 mm | 0.54526 | 0.64064 | |
| 12 | Capsule sup. 0.4 mm | 0.62700 | 0.74123 | |
| 13 | Capsule sup. 0.4 mm | 0.67075 | 0.78903 | |
| 1 | Sup. 0.315 pH2 | 0.24762 | 0.26279 | Abs. plus basse à pH acide |
| 2 | Sup. 0.315 pH2 | 0.23538 | 0.25061 | |
| 3 | Sup. 0.315 pH9 | 0.61388 | 0.71745 | Abs. plus élevée à pH 9 |
| 4 | Sup. 0.315 pH9 | 0.49408 | 0.58855 | |
| 5 | Sup. 0.315 pH9 | 0.50081 | 0.59467 | |
| 6 | Sup. 0.315 pH9 | 0.61064 | 0.71494 | |
| 11 | 50°C (1) encap. | | 0.83978 | |
| 12 | 50°C (2) encap. | | 0.82747 | |

Pour la tendance de l'absorbance des fractions, il se peut que suivant la fraction qui est présente, l'extrait est plus ou moins réparti, donc une certaine fraction (ici à 0.315 mm) pourrait donner de meilleur résultat.

L'absorbance élevée de la poudre encapsulée prouve que les composants formant le shellac absorbe déjà trop.

La différence de pH est traduite par une absorbance plus basse pour un pH acide que pour un pH9. Donc moins de libération de l'extrait à pH acide.

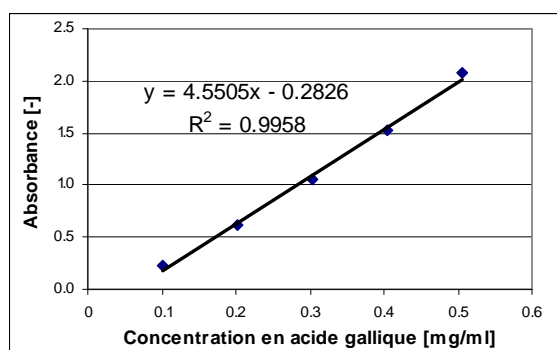
Calculs relatifs à la méthode de détermination des polyphénols totaux

Exemple : Analyse du 04.05.09

L'acide gallique 100% à une concentration de 1.01 mg/ml est utilisé ici. Les diverses solutions sont ensuite effectuées. Et les absorbances de chacune des solutions sont déterminées. Les résultats sont les suivants :

| Dilution [%] | Concentration correspondante [mg/ml] | Absorbance [-] | Absorbance du blanc [-] | Absorbance moins le blanc [-] |
|--------------|--------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------------|
| 50% | 0.505 | 2.075 | 0.005 | 2.070 |
| 40% | 0.404 | 1.525 | | 1.520 |
| 30% | 0.303 | 1.055 | | 1.050 |
| 20% | 0.202 | 0.623 | | 0.618 |
| 10% | 0.101 | 0.228 | | 0.223 |

A l'aide de ces valeurs, on obtient la droite de calibration :



La pente vaut ainsi : **4.5505**
Et l'ordonnée à l'origine : **-0.2826**

En effectuant la préparation des échantillons selon la méthode donnée, des valeurs d'absorbances sont obtenues. Les calculs permettant d'obtenir la concentration en polyphénols sont les suivants :

Exemple : Essai 1 avec malto 6 (toujours à double)

| Nom | Dilution | Abs. [-] | Abs. moins le blanc [-] | Concentration selon droite de calibration [mg/ml] | Concentration avec dilution [mg/ml] |
|----------------|----------|--------------|-------------------------|---|-------------------------------------|
| Essai 1 | 1 | 0.544 | 0.539 | 0.18 | 0.18 |
| Essai 1 | 1 | 0.461 | 0.456 | 0.16 | 0.16 |

Calcul de la concentration selon droite de calibration : $(0.539 - (-0.2826)) / 4.5505 = 0.18$

Calcul de la concentration avec dilution : $(0.18 \times 1) = 0.18$

Calcul de la concentration désorbée : $0.18 \text{ mg/ml} \times (15\text{ml} / 10\text{g}) \times 500\text{g} = 135.41 \text{ mg}$

| Volume solvant [ml] | Masse aliquot [g] | Masse malto [g] | Quantité désorbée [mg] | Masse extrait [g] | Concentration de l'extrait [mg/ml] | Quantité adsorbée [mg] | Rendement [%] |
|---------------------|-------------------|-----------------|------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------|---------------|
| 15 | 10 | 500 | 135.41 | 50.0 | 3.07 | 153.50 | 88.2 |
| 15 | 10 | 500 | 121.73 | 50.0 | 3.07 | 153.50 | 79.3 |

Calcul de la concentration adsorbée : $50.0 \text{ g} \times 3.07 \text{ mg/ml} = 153.50 \text{ mg}$

Calcul du rendement : $(135.41 / 153.50) \times 100 = 88.2 \%$

(L'inverse du rendement donne les pertes occasionnées)

Les valeurs principales concernant toutes les poudres obtenues sont décrites dans le tableau ci-dessous. Un exemplaire des résultats complets figure à la page suivante et le tableau correspondant indique le pourcentage (volume) de particules correspondant à une certaine valeur (« Histogramm ») et le pourcentage (volume) pour lesquelles les particules ont une taille inférieure à la taille mentionnée (« Cumul »).

| Nom Echantillon | Résiduel [%] | D [v, 0.1] [µm] | D [v, 0.5] [µm] | D [v, 0.9] [µm] |
|--------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Moyenne Essai 1 (M6) | 0.507 | 34.088 | 118.182 | 277.618 |
| Moyenne Essai 2 (M9) | 0.737 | 29.051 | 100.253 | 219.77 |
| Moyenne Essai 3 (M12) | 0.593 | 27.033 | 118.101 | 266.297 |
| Moyenne Essai 4 (M IT 19) | 0.582 | 34.254 | 138.735 | 348.667 |
| Moyenne Essai 5 (M20) | 0.462 | 24.77 | 80.091 | 178.345 |
| Moyenne Essai 6 (M9) | 0.5 | 41.224 | 117.657 | 240.579 |
| Moyenne Malto M20 | 0.391 | 22.224 | 70.475 | 159.174 |
| Moyenne Essai 35°C (1) | 0.297 | 35.304 | 109.761 | 252.027 |
| Moyenne Essai 35°C (2) | 0.507 | 30.673 | 94.807 | 203.872 |
| Moyenne Essai 40°C (1) | 0.476 | 32.452 | 106.517 | 260.838 |
| Moyenne Essai 40°C (2) | 0.811 | 30.94 | 94.356 | 204.729 |
| Moyenne Essai 50°C (1) | 0.355 | 28.616 | 96.678 | 214.26 |
| Moyenne Essai 50°C (2) | 0.382 | 25.07 | 84.257 | 196.557 |
| Moyenne Essai 60°C (1) | 0.468 | 27.088 | 93.315 | 215.496 |
| Moyenne Essai 60°C (2) | 0.3 | 32.907 | 109.2 | 244.334 |
| Moyenne Essai 70°C (1) | 0.268 | 23.005 | 83.371 | 191.275 |
| Moyenne Essai 70°C (2) | 0.364 | 29.797 | 104.203 | 229.875 |
| Essai 35°C (moyenne) | 0.402 | 32.902 | 101.639 | 228.252 |
| Essai 40°C (moyenne) | 0.644 | 31.667 | 99.874 | 231.209 |
| Essai 50°C (moyenne) | 0.368 | 26.685 | 90.271 | 206.029 |
| Essai 60°C (moyenne) | 0.384 | 29.65 | 101.055 | 230.235 |
| Essai 70°C (moyenne) | 0.316 | 25.916 | 93.207 | 211.853 |
| Moyenne Essai 50°C (2) encapsulé | 0.471 | 69.759 | 173.844 | 321.238 |
| Moyenne Essai 50°C (2) non encapsulé | 0.371 | 29.098 | 95.57 | 206.493 |
| Moyenne Essai 50°C (1) encapsulé | 0.414 | 60.857 | 149.806 | 277.814 |
| Moyenne Essai 50°C (1) non encapsulé | 0.372 | 29.835 | 99.845 | 222.462 |
| Essai 50°C Encapsulé (moyenne) | 0.442 | 64.666 | 161.233 | 300.574 |
| Essao 50°C Non encapsulé (moyenne) | 0.372 | 29.466 | 97.641 | 214.416 |

Result Analysis Report



MASTERSIZER

Sample Name:
Averaged Essai 50°C (1)

Measured by:
Administrator

Measured:
mardi, 30. juin 2009 14:23:48

Sample bulk lot ref:
1

Result Source:
Averaged

Analysis model:
General purpose

Sensitivity:
Normal

Particle Name:
Fraunhofer

Accessory Name:
Scirocco 2000

Obscuration:
0.51 %

Dispersant Name: Dispersant RI:
Dry dispersion 1.000

Weighted Residual:
0.305 %

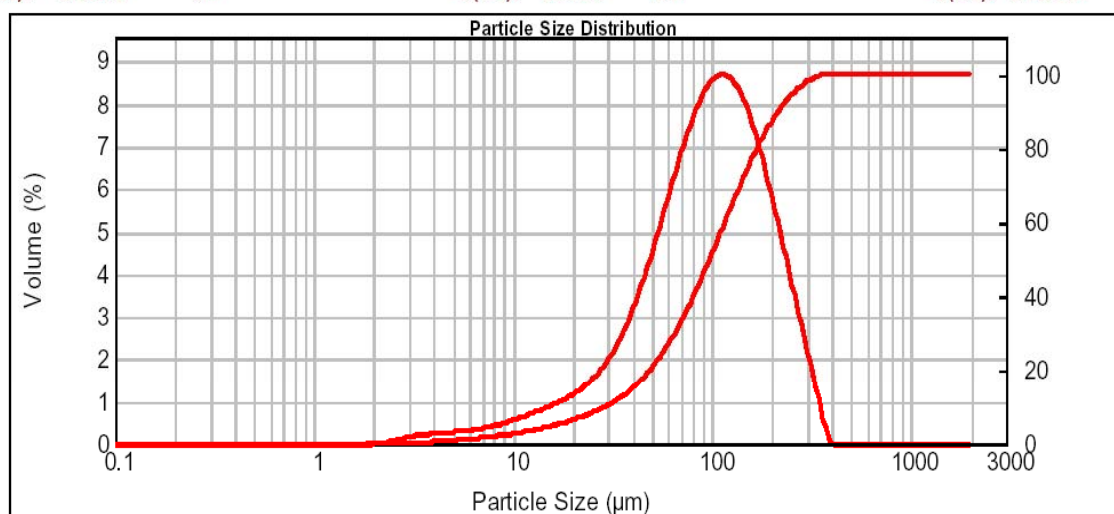
Concentration:
0.0009 %Vol

Span :
1.920

Uniformity:
0.586

Result units:
Volume

d(0.1): 28.616 um d(0.5): 96.678 um d(0.9): 214.260 um



Histogramm

| Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % | Size (µm) | Volume In % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020 | 0.00 | 0.142 | 0.00 | 1.002 | 0.00 | 7.096 | 0.30 | 50.238 | 3.74 | 355.656 | 0.17 |
| 0.022 | 0.00 | 0.159 | 0.00 | 1.125 | 0.00 | 7.962 | 0.34 | 56.368 | 4.35 | 399.052 | 0.00 |
| 0.025 | 0.00 | 0.178 | 0.00 | 1.262 | 0.00 | 8.934 | 0.40 | 63.246 | 4.96 | 447.744 | 0.00 |
| 0.028 | 0.00 | 0.200 | 0.00 | 1.416 | 0.00 | 10.024 | 0.46 | 70.963 | 5.52 | 502.377 | 0.00 |
| 0.032 | 0.00 | 0.224 | 0.00 | 1.589 | 0.00 | 11.247 | 0.52 | 79.621 | 6.00 | 563.677 | 0.00 |
| 0.036 | 0.00 | 0.252 | 0.00 | 1.783 | 0.01 | 12.619 | 0.59 | 89.337 | 6.35 | 632.456 | 0.00 |
| 0.040 | 0.00 | 0.283 | 0.00 | 2.000 | 0.02 | 14.159 | 0.66 | 100.237 | 6.53 | 709.627 | 0.00 |
| 0.045 | 0.00 | 0.317 | 0.00 | 2.244 | 0.03 | 15.887 | 0.74 | 112.468 | 6.53 | 796.214 | 0.00 |
| 0.050 | 0.00 | 0.356 | 0.00 | 2.518 | 0.08 | 17.825 | 0.83 | 126.191 | 6.34 | 893.367 | 0.00 |
| 0.056 | 0.00 | 0.399 | 0.00 | 2.825 | 0.12 | 20.000 | 0.94 | 141.589 | 5.95 | 1002.374 | 0.00 |
| 0.063 | 0.00 | 0.448 | 0.00 | 3.170 | 0.16 | 22.440 | 1.08 | 158.866 | 5.41 | 1124.683 | 0.00 |
| 0.071 | 0.00 | 0.502 | 0.00 | 3.557 | 0.18 | 25.179 | 1.26 | 178.250 | 4.73 | 1261.915 | 0.00 |
| 0.080 | 0.00 | 0.564 | 0.00 | 3.991 | 0.19 | 28.251 | 1.50 | 200.000 | 3.99 | 1415.892 | 0.00 |
| 0.089 | 0.00 | 0.632 | 0.00 | 4.477 | 0.21 | 31.698 | 1.80 | 224.404 | 3.23 | 1588.656 | 0.00 |
| 0.100 | 0.00 | 0.710 | 0.00 | 5.024 | 0.22 | 35.566 | 2.18 | 251.785 | 2.45 | 1782.502 | 0.00 |
| 0.112 | 0.00 | 0.796 | 0.00 | 5.637 | 0.24 | 39.905 | 2.63 | 282.508 | 1.69 | 2000.000 | 0.00 |
| 0.126 | 0.00 | 0.893 | 0.00 | 6.325 | 0.26 | 44.774 | 3.15 | 316.979 | 0.95 | | |
| 0.142 | 0.00 | 1.002 | 0.00 | 7.096 | 0.26 | 50.238 | | 355.656 | | | |

Cumul

| Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % | Size (µm) | Vol Under % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020 | 0.00 | 0.142 | 0.00 | 1.002 | 0.00 | 7.096 | 1.72 | 50.238 | 21.11 | 355.656 | 99.83 |
| 0.022 | 0.00 | 0.159 | 0.00 | 1.125 | 0.00 | 7.962 | 2.02 | 56.368 | 24.85 | 399.052 | 100.00 |
| 0.025 | 0.00 | 0.178 | 0.00 | 1.262 | 0.00 | 8.934 | 2.36 | 63.246 | 29.19 | 447.744 | 100.00 |
| 0.028 | 0.00 | 0.200 | 0.00 | 1.416 | 0.00 | 10.024 | 2.76 | 70.963 | 34.15 | 502.377 | 100.00 |
| 0.032 | 0.00 | 0.224 | 0.00 | 1.589 | 0.00 | 11.247 | 3.22 | 79.621 | 39.67 | 563.677 | 100.00 |
| 0.036 | 0.00 | 0.252 | 0.00 | 1.783 | 0.00 | 12.619 | 3.74 | 89.337 | 45.67 | 632.456 | 100.00 |
| 0.040 | 0.00 | 0.283 | 0.00 | 2.000 | 0.01 | 14.159 | 4.33 | 100.237 | 52.02 | 709.627 | 100.00 |
| 0.045 | 0.00 | 0.317 | 0.00 | 2.244 | 0.03 | 15.887 | 4.99 | 112.468 | 58.56 | 796.214 | 100.00 |
| 0.050 | 0.00 | 0.356 | 0.00 | 2.518 | 0.06 | 17.825 | 5.74 | 126.191 | 65.09 | 893.367 | 100.00 |
| 0.056 | 0.00 | 0.399 | 0.00 | 2.825 | 0.15 | 20.000 | 6.57 | 141.589 | 71.43 | 1002.374 | 100.00 |
| 0.063 | 0.00 | 0.448 | 0.00 | 3.170 | 0.26 | 22.440 | 7.51 | 158.866 | 77.38 | 1124.683 | 100.00 |
| 0.071 | 0.00 | 0.502 | 0.00 | 3.557 | 0.42 | 25.179 | 8.59 | 178.250 | 82.79 | 1261.915 | 100.00 |
| 0.080 | 0.00 | 0.564 | 0.00 | 3.991 | 0.60 | 28.251 | 9.85 | 200.000 | 87.52 | 1415.892 | 100.00 |
| 0.089 | 0.00 | 0.632 | 0.00 | 4.477 | 0.79 | 31.698 | 11.34 | 224.404 | 91.51 | 1588.656 | 100.00 |
| 0.100 | 0.00 | 0.710 | 0.00 | 5.024 | 1.00 | 35.566 | 13.14 | 251.785 | 94.74 | 1782.502 | 100.00 |
| 0.112 | 0.00 | 0.796 | 0.00 | 5.637 | 1.22 | 39.905 | 15.32 | 282.508 | 97.19 | 2000.000 | 100.00 |
| 0.126 | 0.00 | 0.893 | 0.00 | 6.325 | 1.46 | 44.774 | 17.95 | 316.979 | 98.89 | | |

Tableau récapitulatif des matières sèches et des valeurs a_w

| Nom | Paramètres | Activité de l'eau [-] | Moyenne et écart type de l' a_w [-] | Matière sèche [%] | | | Moyenne + Ecart-type [%] |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------------|-------|-------|--------------------------|
| | | | | 1 | 2 | 3 | |
| Malto 6 | malto pure | - | - | 95.5 | 95.2 | 95.7 | 95.5 ± 0.2 |
| Malto 9 | malto pure | - | - | 95.6 | 95.9 | 95.7 | 95.7 ± 0.1 |
| Malto 12 | malto pure | - | - | 95.5 | 95.5 | 95.3 | 95.4 ± 0.1 |
| Malto IT 19 | malto pure | - | - | 94.7 | 94.9 | 95.1 | 94.9 ± 0.2 |
| Malto 20 | malto pure | 0.354 | - | 93.7 | 93.5 | 93.3 | 93.5 ± 0.2 |
| Extrait de grenade | Extrait dilué 2x | - | - | 0.4 | 0.4 | - | 0.4 ± 0.0 |
| Extrait de grenade | Extrait non dilué | - | - | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 1.0 ± 0.1 |
| Extrait de grenade | Extrait concentré | - | - | 13.0 | 12.8 | 12.9 | 12.9 ± 0.1 |
| Shellac | shellac en solution | - | - | 13.2 | 13.0 | 13.1 | 13.1 ± 0.1 |
| 1 | Malto 9, 100 g extrait, dilué 2x | 0.122 | - | 95.6 | 95.4 | 95.5 | 95.5 ± 0.1 |
| 3 | Malto 12, 100g extrait, dilué 2x | 0.152 | - | 95.4 | 95.1 | 95.3 | 95.3 ± 0.2 |
| 4 | Malto IT 19, 100g extrait, dilué 2x | 0.176 | - | 95.8 | 96.2 | 95.5 | 95.8 ± 0.3 |
| 5 | Malto 20, 100 g extrait concentré | 0.118 | - | 94.0 | 94.12 | 94.21 | 94.1 ± 0.1 |
| 6.1 | Malto 9, 218.2 g extrait, non dilué | - | - | 93.9 | 94 | 94.2 | 94.0 ± 0.2 |
| 6.2 | Malto 9, 276.9 g extrait, non dilué | - | - | 94.4 | 94.7 | 94.6 | 94.6 ± 0.1 |
| 6.3 | Malto 9, 330.3 g extrait, non dilué | 0.257 | - | 94.8 | 94.7 | 94.5 | 94.7 ± 0.2 |
| Essai 35°C (1) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.332 | 0.301 ± 0.044 | 94.1 | 94.0 | 93.9 | 94.0 ± 0.1 |
| Essai 35°C (2) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.270 | | 94.0 | 94.3 | 94.1 | 94.1 ± 0.2 |
| Essai 40°C (1) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.235 | 0.245 ± 0.014 | 94.0 | 94.2 | 94.1 | 94.1 ± 0.1 |
| Essai 40°C (2) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.255 | | 94.1 | 94.4 | 94 | 94.2 ± 0.2 |
| Essai 50°C (1) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.213 | 0.203 ± 0.015 | 95.0 | 95.3 | 95.2 | 95.2 ± 0.2 |
| Essai 50°C (2) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.192 | | 95.1 | 95.5 | 95.2 | 95.3 ± 0.2 |
| Essai 60°C (1) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.122 | 0.146 ± 0.033 | 95.9 | 96.1 | 96.1 | 96.0 ± 0.1 |
| Essai 60°C (2) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.169 | | 95.4 | 95.6 | 95.6 | 95.5 ± 0.1 |
| Essai 70°C (1) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.115 | 0.156 ± 0.057 | 96.6 | 96.5 | 97.9 | 97.0 ± 0.8 |
| Essai 70°C (2) | Malto 20, 240 g extrait concentré | 0.196 | | 96.2 | 96.7 | 96.4 | 96.4 ± 0.3 |

Tableau récapitulatif des bilans

| Nom | m Malto [g] | Type malto | m extrait [g] | m _{shellac} [g] | MS _{malto} [%] | MS extrait [%] | Bilan théorique [g MS] | m _{poudre} récupérée | m récup. filtre | Somme poudre [g] | MS _{poudre} récupérée [%] | Bilan réel [g MS] | Pertes [%] | Durée essai avec préchauffage [min] |
|------------------------|-----------------------------------|---------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|--|-------------------------|---------------|---|
| 1 | 500 | 6 | 100 | - | 95.5 | 0.4 | 477.8 | 466.5 | 5.3 | 471.8 | 95.4 | 450.1 | 5.8 | 46 |
| 2 | 500 | 9 | 100 | - | 95.7 | 0.4 | 479.1 | 469.6 | 16.9 | 486.5 | 95.5 | 464.6 | 3.0 | 45 |
| 3 | 500 | 12 | 100 | - | 95.5 | 0.4 | 477.6 | 466.3 | 20 | 486.3 | 95.3 | 463.2 | 3.0 | 45 |
| 4 | 500 | 19 | 100 | - | 94.9 | 0.4 | 474.9 | 467.1 | - | 467.1 | 95.8 | 447.7 | 5.7 | 45 |
| 5 | 500 | 20 | 100 | - | 93.5 | 12.9 | 480.4 | 429.6 | 2.1 | 431.7 | 94.1 | 406.3 | 15.4 | 50 |
| 6 | 500 | 9 | 218 | - | 95.7 | 1.1 | 481.1 | - | - | - | 94.0 | - | - | 80 |
| | 495 | 9 | 277 | - | 95.7 | 1.1 | 476.9 | - | - | - | 94.6 | - | - | - |
| | 490 | 9 | 330 | - | 95.7 | 1.1 | 472.7 | 421.3 | 2.2 | 423.5 | 94.7 | 400.9 | 15.2 | - |
| 35°C (1) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 443.6 | - | 443.6 | 94.0 | 417.0 | 16.4 | 73 |
| 35°C (2) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 440.6 | 19.2 | 459.8 | 94.1 | 432.8 | 13.2 | 70 |
| 40°C (1) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 345.3 | 67.5 | 412.8 | 94.1 | 388.5 | 22.1 | 110 |
| 40°C (2) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 406.7 | - | 406.7 | 94.2 | 383.0 | 23.2 | 105 |
| 50°C (1) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 447.5 | 44.5 | 492 | 95.2 | 468.2 | 6.1 | 67 |
| 50°C (2) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 440.9 | 57.5 | 498.4 | 95.3 | 474.8 | 4.7 | 90 |
| 60°C (1) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 362 | 68.4 | 430.4 | 96.0 | 413.3 | 17.1 | 112 |
| 60°C (2) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 358.1 | 106.6 | 464.7 | 95.5 | 444.0 | 10.9 | 74 |
| 70°C (1) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 407.5 | 35.9 | 443.4 | 97.0 | 430.1 | 13.7 | 109 |
| 70°C (2) | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 418.1 | 42.6 | 460.7 | 96.4 | 444.3 | 10.9 | 66 |
| 50°C (1) Pas encapsulé | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 443.2 | 70.2 | 513.4 | 94.7 | 486.4 | 2.4 | 115 |
| 50°C (2) Pas encapsulé | 500 | 20 | 240 | - | 93.5 | 12.9 | 498.5 | 448.8 | 26.2 | 475 | 95.2 | 452.2 | 9.3 | 110 |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| Nom | m _{poudre} récupérée [g] | | | m _{shellac} [g] | MS _{poudre} récupérée [%] | MS _{shellac} [%] | Bilan théorique [g MS] | m _{poudre} récupérée | m récup. filtre | Somme poudre [g] | MS _{poudre} récupérée [%] | Bilan réel [g MS] | Pertes [%] | Durée essai avec préchauffage [min] |
| 50°C (1) Encapsulé | 394 | | | 788 | 94.7 | 13.1 | 476.3 | 473.8 | 19.7 | 493.5 | 95.1 | 469.1 | 1.5 | 123 |
| 50°C (2) Encapsulé | 435 | | | 870 | 95.2 | 13.1 | 528.1 | 527 | 18 | 545 | 93.0 | 506.9 | 4.0 | 136 |

Remarque : La matière sèche du dernier essai a été estimée en fonction de son a_w ainsi que par comparaison avec les autres essais. Fautes de mesures.

Récapitulatif des essais effectués et des concentrations en polyphénols obtenus

| Nom | Type malto | m malto [g] | Matière sèche malto [%] | Type extrait | m extrait pulvérisé [g] | Matière sèche extrait [%] | T°C séchage [°C] | Concentration polyphénols [mg/ml] | | | | Moyenne [mg/ml] | Ecart-type [mg/ml] | Moyenne essai [mg/ml] | Ecart-type essai [mg/ml] |
|-------------|------------|-------------|-------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------------|------|------|------|-----------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| Malto 6 | 6 | - | 95.5 ± 0.2 | - | - | - | - | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.01 | - | - |
| Malto 9 | 9 | - | 95.7 ± 0.1 | - | - | - | - | 0.06 | 0.06 | 0.08 | 0.07 | 0.07 | 0.01 | - | - |
| Malto 12 | 12 | - | 95.4 ± 0.1 | - | - | - | - | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.01 | - | - |
| Malto IT 19 | IT 19 | - | 94.9 ± 0.2 | - | - | - | - | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.01 | - | - |
| Malto 20 | 20 | - | 93.5 ± 0.2 | - | - | - | - | 0.07 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.02 | - | - |
| 1 | 6 | 500 | 95.5 ± 0.2 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 40 | 0.18 | 0.16 | - | - | 0.17 | 0.01 | - | - |
| 2 | 9 | 500 | 95.7 ± 0.1 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 40 | 0.26 | 0.27 | - | - | 0.27 | 0.00 | - | - |
| 3 | 12 | 500 | 95.4 ± 0.1 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 40 | 0.19 | 0.19 | - | - | 0.19 | 0.00 | - | - |
| 4 | IT 19 | 500 | 94.9 ± 0.2 | Dilué 2 x | 100 | 0.4 ± 0.0 | 40 | 0.20 | 0.20 | - | - | 0.20 | 0.00 | - | - |
| 5 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Dilué 2 x | 100 | 12.9 ± 0.1 | 40 | 1.85 | 1.94 | - | - | 1.89 | 0.07 | - | - |
| 6 | 9 | 500 | 95.7 ± 0.1 | Non dilué | 218.2 | 1.1 ± 0.1 | 40 | 3.33 | 3.95 | - | - | 3.64 | 0.43 | - | - |
| | 9 | < 500 | 95.7 ± 0.1 | Non dilué | 276.9 | 1.1 ± 0.1 | 40 | 5.76 | 5.85 | - | - | 5.81 | 0.06 | - | - |
| | 9 | < 500 | 95.7 ± 0.1 | Non dilué | 330.3 | 1.1 ± 0.1 | 40 | 6.33 | 6.54 | - | - | 6.43 | 0.15 | - | - |
| 7 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 35 | 3.75 | 3.49 | - | - | 3.62 | 0.18 | 3.56 | 0.09 |
| 8 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 35 | 3.53 | 3.46 | - | - | 3.50 | 0.05 | | |
| 9 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 40 | 3.50 | 3.47 | - | - | 3.48 | 0.02 | 3.44 | 0.07 |
| 10 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 40 | 3.45 | 3.33 | - | - | 3.39 | 0.08 | | |
| 11 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 50 | 3.67 | 3.83 | - | - | 3.75 | 0.11 | 3.67 | 0.10 |
| 12 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 50 | 3.68 | 3.52 | - | - | 3.60 | 0.11 | | |
| 13 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 60 | 3.33 | 3.46 | - | - | 3.40 | 0.09 | 3.40 | 0.01 |
| 14 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 60 | 3.58 | 3.24 | - | - | 3.41 | 0.24 | | |
| 15 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 70 | 4.01 | 3.79 | - | - | 3.90 | 0.16 | 3.89 | 0.01 |
| 16 | 20 | 500 | 93.5 ± 0.2 | Concentré | 240 | 12.9 ± 0.1 | 70 | 3.86 | 3.90 | - | - | 3.88 | 0.03 | | |

| | | |
|-------------|--|--|
| HEVs | Analyse de la teneur en polyphénols totaux par spectrophotométrie | |
| | | |

1. Domaine d'application

Mesure de la quantité en composé phénolique dans un produit.

2. Mesures à prendre

Précautions standard lors de la manipulation des produits chimiques. Toutes les solutions résiduelles sont à jeter dans les récupérateurs de solvants usés.

3. Principe

L'acide gallique est utilisé ici pour déterminer la droite de calibration sur laquelle les valeurs des échantillons analysés pourront être comparées. Etant donné que l'acide gallique se lie aux composés phénoliques, en ayant la concentration en acide gallique correspondant, la quantité en composés phénoliques pourra être déterminée. Ceci s'effectue par mesure spectrophotométrique à une longueur d'onde de 755 nm.

4. Matériel

- Eprouvette (deux par échantillons)
- Cuves à usage unique de 2.5ml (une par éprouvette et une pour le blanc)
- Bain à ultrasons, vortex
- Bain-marie (40°C)
- Balance
- Micro-pipettes

5. Réactifs

- Réactif de Folin & Ciocalteu's
- Na₂CO₃ (20% m/v)
- Acide gallique Sigma G7384-1006, irritant

6. Procédure analytique

Préparation de la solution de calibration

Préparer des dilutions différentes (50%, 40%, 30%, 20% et 10%) d'acide gallique pour obtenir les valeurs d'absorbance et ainsi la droite de calibration correspondante.

Préparation des échantillons

Peser 10.0 g de poudre à analyser. Transférer quantitativement dans le ballon jaugé de 20.0 ml, dissoudre dans de l'eau déminéralisée et ajuster au trait de jauge. Passer au bain à ultrasons pendant 10 min. Dans un tube Falcon, pipeter 500µl d'échantillon, ajouter 7.5 ml d'eau et 500µl de réactif de Folin. Vortexer. Laisser reposer 10 minutes à température ambiante puis ajouter 500µl de Na₂CO₃. Placer les tubes dans le bain-marie à 40°C durant 20 minutes. Faire de même pour le blanc.

| | | |
|----------------|--|-------------|
| Mao / 15.06.09 | | |
| | | Seite 1 / 2 |

| | | |
|-------------|--|--|
| HEVs | Analyse de la teneur en polyphénols totaux par spectrophotométrie | |
| | | |

Détermination des équivalents

Allumer le spectrophotomètre et régler la longueur d'onde à 755 nm. Placer les cuvettes remplies de chaque solution d'acide gallique et d'échantillon et lire la valeur d'absorbance.

7. Résultats

Noter les valeurs d'absorbance obtenue avec les diverses dilutions d'acide gallique et les comparer avec les valeurs obtenues avec les échantillons à l'aide de la droite de calibration préalablement obtenue.