



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعرييرج
Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi B.B.A

كلية علوم الطبيعة والحياة وعلوم الأرض والكون
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de l'Univers
قسم العلوم البيولوجية
Département des Sciences Biologiques

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master
Domaine des Sciences de la Nature et de la Vie
Filière : Sciences Alimentaires
Spécialité : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire

Intitulé :

**Étude bibliographique sur le développement de la
lyophilisation dans les industries agroalimentaires**

Présenté par :

Addis Fatima Zahra & Chourghal Aya & Khedara Ferial

Soutenu le 24/06/2023, Devant le Jury :

| | Nom & Prénom | Grade | Affiliation / institution |
|--------------------|--------------------------|-------|----------------------------------|
| Président : | M. BELHADJ Mohamed Tayeb | MAA | Université de Bordj Bou Arreridj |
| Encadrant : | Mme. BOUTANA Wissem | MAA | Université de Bordj Bou Arreridj |
| Examineur : | Mme. BENBOUGUERRA Nawel | MCB | Université de Bordj Bou Arreridj |

Année Universitaire 2022/2023

Remerciement

En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu, tout puissant, de nous avoir données la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner tous nos gratitude.

Nous désirerions aussi remercier les professeurs de l'université de Mohamed El-Bachir EL-Ibrahimi, qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires.

Nous tiendrions à remercier les membres de jury, le président Mr. Belhadj Mohamed Tayeb et l'examinatrice Mme. Benbouguerra Nawel d'avoir acceptés d'évaluer notre modeste travail.

Enfin nous voudrions adresser toute notre reconnaissance à l'encadrante de ce mémoire, Madame Boutana Wissem, l'exceptionnelle pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Dédicace

Au nom du dieu

Le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout puissant.

À mes très chers parents,

*Mon père **Abdennaceur** et ma mère **Tebbani Khalissa** pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,
À mes chers frères et à ma sœur, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral*

*À mon merveilleux grand père décédé **Baba El Bachir** et à ma grand-mère **mima***

*À toute ma famille « **Tebbani** » pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,*

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,

*Merci d'être toujours là pour moi « **Aya , Lina** » .*

Dédicace

Du profond de mon cœur je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers

À mes très chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien-être

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse DIEU, le très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie

*À mon unique et seul frère **Belhaj et sa femme***

*À notre petite princesse « **Taline** »*

*À l'homme qui m'a tant soutenu et m'encouragé malgré les difficultés, à l'homme qui a cru à moi et à mes capacités, à l'homme de ma vie « **Mustapha** »*

*À la mémoire de mon oncle « **HAKIM** »*

Je suis privilégiée d'avoir eu dans ma vie un oncle comme toi, je conserve dans ma mémoire de merveilleux souvenirs du temps passé avec toi

*Repose en paix **KHALI**, tu resteras dans mon cœur pour l'éternité.*

FERIEL

Dédicace

Je dédie ce travail

À ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne,

Son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère

Belwahchi Rebiha.

À l'homme, mon précieux offre du DIEU, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Ali.

À mon mari Chebbah WALID, qui n'a jamais cessé de me soutenir, de m'aider, de me conseiller et de m'encourager tout au long de mes études, que Dieu le protège et lui accorde bonheur et réussite.

À mon adorable petite fille nada, que Dieu la protège et prenne soin d'elle.

À mes frères, Yahia, Taha et Zakaria, et ma sœur Houda, Pour leurs soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

À tous ceux que j'aime.

Merci infiniment.

Fatima Zohra

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciements | |
| Dédicaces | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des abréviations | |
| Introduction générale | 2 |
| Chapitre I : Lyophilisation | 3 |
| I.1 Généralités | 3 |
| I.1.1 Définition | 3 |
| I.1.2 Définition d'un produit lyophilisé | 3 |
| I.2 Principe | 4 |
| I.3 Evolution du processus et équipement | 6 |
| I.4 Procédé de la lyophilisation | 7 |
| I.4.1 Formulation | 7 |
| I.4.2 Congélation | 8 |
| I.4.2.1 Cristallisation de la glace : notion de surfusion | 8 |
| I.4.2.2 Etat cristallin ou amorphe | 10 |
| I.4.2.3 Intérêt de l'état amorphe pour la lyophilisation | 11 |
| I.4.3 La dessiccation primaire | 11 |
| I.4.3.1 L'importance de la température de transition vitreuse | 12 |
| I.4.3.2 La température de collapse Tc | 13 |
| I.4.3.3 Transfert de masse pendant la phase de sublimation | 13 |
| I.4.4 La dessiccation secondaire | 14 |
| I.5 Types de lyophilisation | 15 |
| I.5.1 Lyophilisation classique sous-vide | 15 |
| I.5.2 Lyophilisation sous-pression | 16 |
| I.5.3 Lyophilisation en lit fluidisé | 17 |

| | |
|---|----|
| I.5.4 Lyophilisation en lit fixe avec adsorbant | 19 |
| I.5.5 Lyophilisation sous pression en lit fluidisé d'adsorbant..... | 20 |
| I.6 Avantages et inconvénients | 21 |
| I.6.1 Les avantages | 21 |
| I.6.2 Les inconvénients | 21 |
| I.7 Lyophilisateur | 22 |
| I.7.1 Chambre..... | 23 |
| I.7.2 Étagères..... | 23 |
| I.7.3 Système de condensation..... | 23 |
| I.7.4 Système de vide | 23 |
| I.7.5 Les capteurs | 24 |
| I.7.6 Système de contrôle | 24 |
| I.8 Paramètres critiques du procédé de la lyophilisation..... | 24 |
| I.8.1 La température | 24 |
| I.8.2 Le temps..... | 24 |
| I.8.3 La pression..... | 24 |
| I.8.4 Température de transition vitreuse..... | 24 |
| I.9 Domaines d'application de la lyophilisation | 25 |
| I.9.1 Domaine de la santé..... | 25 |
| I.9.2 Domaine des sciences vétérinaires | 25 |
| I.9.3 Domaine de l'alimentation | 26 |
| I.9.4 Autres domaines..... | 26 |
| Chapitre II : Application de la lyophilisation dans le domaine alimentaire..... | 28 |
| II.1 Les propriétés des produits lyophilisés | 28 |
| II.1.1 La stabilité | 29 |
| II.1.2 L'eau libre..... | 29 |
| II.1.3 L'eau liée | 29 |
| II.2 Reconstitution du produit | 29 |

| | |
|---|----|
| II.3 Facteurs affectant le produit lyophilisé | 30 |
| II.4 Produits alimentaires lyophilisées | 30 |
| II.4.1 Lyophilisation du café soluble..... | 30 |
| II.4.1.1 Technique de la lyophilisation du café | 31 |
| II.4.1.2 Les caractéristiques du café solubles lyophilisé..... | 31 |
| II.4.1.3 Avantages et Inconvénients de la lyophilisation du café soluble | 32 |
| II.4.2 Lyophilisation des produits laitiers..... | 33 |
| II.4.2.1 Fromage frais..... | 33 |
| II.4.2.2 Fromage affiné..... | 34 |
| II.4.2.3 Crème fouettée..... | 34 |
| II.4.2.4 Crème glacée | 35 |
| II.4.3 Les œufs..... | 35 |
| II.4.3.1 Lyophilisation mousse-mat..... | 36 |
| II.4.4 Les feuilles d'olives..... | 37 |
| II.4.4.1 Lyophilisation des feuilles d'olives | 37 |
| II.4.5 Fruits lyophilisés | 38 |
| II.4.6 Légumes lyophilisés | 39 |
| Chapitre III : Synthèse d'articles..... | 43 |
| III.1 Comparaison des changements physiques et chimiques des poudres de fruits de baies après séchage par pulvérisation et par lyophilisation. | 43 |
| III.1.1 Introduction | 43 |
| III.1.2 Objectifs de la déshydratation | 43 |
| III.1.3 Principe de la technique de pulvérisation..... | 44 |
| III.1.4 Les propriétés physico-chimiques..... | 44 |
| III.1.5 Différence entre les propriétés des poudres de fruits de baies avant et après le séchage..... | 45 |
| III.1.6 Conclusion | 45 |

| | |
|---|----|
| III.2 Analyse phytochimique et microbiologique de la poudre de pastèque et de tomate lyophilisée..... | 46 |
| III.2.1 Introduction..... | 46 |
| III.2.2 Préparation des poudres..... | 46 |
| III.2.3 Evaluation des métabolites secondaires..... | 47 |
| III.2.4 Charge microbienne..... | 47 |
| III.2.5 Conclusion..... | 49 |
| Conclusion générale..... | 50 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1: Digramme d'état de l'eau pure. | 5 |
| Figure 2 : Evolution schématique de la température et de la teneur en eau au cours du procédé de lyophilisation | 6 |
| Figure 3: Lyophilisation dans des récipients en verre | 8 |
| Figure 4: Mise en évidence de phénomène de surfusion..... | 9 |
| Figure 5: Profil thermique lors de la congélation d'un système cristallin eau/chlorure de sodium. | 10 |
| Figure 6: Profil thermique lors de la congélation d'un système amorphe..... | 11 |
| Figure 7. Représentation graphique de la fraction massique du saccharose en solution | 12 |
| Figure 8: Transfert de masse durant la phase de sublimation : schématisation des résistances au transfert de chaleur (en $\mu\text{m hg}$) | 14 |
| Figure 9: Lyophilisateur classique sous vide..... | 15 |
| Figure 10: Lyophilisation en lit fluidisé | 18 |
| Figure 11: lyophilisation en lit fix d'absorbant | 19 |
| Figure 12: lyophilisateur pilote SMH 45 USIFROID | 22 |
| Figure 13: Applications et exemples de la lyophilisation dans le domaine alimentaire | 26 |
| Figure 14: Micrographies MEB de l'échantillon de café lyophilisé | 32 |
| Figure 15: Exemple d'apparences de chips des fraises lyophilisées avec différentes méthodes | 38 |
| Figure 16: Schéma du mécanisme et principe du processus de séchage par pulvérisation | 44 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I: Fruits et légumes lyophilisés..... | 41 |
|--|----|

Liste des abréviations

DOL : Dry olive leaf

EMB : Eosin Methylene Blue.

FD : Freeze drying

HDPE : High-density polyethylene

InP : Pression de vapeur d'eau à l'intérieur.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

PA : Actifs pharmaceutiques.

SD : Spray drying .

Tc : La température de collapse Tc.

Teut : Température de cristallisation de l'eutectique.

Tf : La température de fusion à l'équilibre thermodynamique.

Tg : Transition vitreuse.

TsN : La température des nucléus (premiers cristaux de glace).

UFC : Unité formant colonie.

Introduction générale

Introduction générale

L'alimentation est aujourd'hui perçue comme un facteur de santé publique. Des altérations physiologiques, des transformations biochimiques et la croissance de microorganismes, peuvent altérer la couleur, la texture, la saveur et la qualité sanitaire des produits **(Pacelli et al., 2016)**.

La conservation des aliments présente-t-elle autant d'importance que leur production ? En effet, il est plus raisonnable de conserver ce qu'on produit que de produire d'avantage pour combler les pertes. Mais il ne suffit pas de prévenir les pertes ; il faut aussi faire face à la demande croissante, dans le monde d'aliments sains qui se conservent longtemps. On a donc de bonnes raisons de développer des techniques de conservation **(Van, 2000)**.

Parmi les techniques de conservation qui préservent les propriétés gustatives et nutritives : la lyophilisation, c'est une méthode d'élimination de l'eau par sublimation des cristaux de glace d'un matériau congelé. Les paramètres appropriés du processus permettent d'obtenir des produits de meilleure qualité que les produits séchés par des méthodes traditionnelles. La lyophilisation est courante, mais coûteuse. L'un des principaux objectifs du développement du processus de la lyophilisation est de minimiser le temps de séchage (principalement le temps de séchage primaire, qui est le plus long des étapes de séchage) **(Gaidhani et al., 2015)**.

La lyophilisation est largement utilisée dans un certain nombre d'applications depuis de nombreuses années. Elle est couramment utilisée dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Il existe cependant de nombreuses autres utilisations, notamment pour la stabilisation de matériaux vivants tels que les microorganismes, les cultures microbiennes, la préservation de spécimens d'animaux entiers pour l'exposition dans les musées, la stabilisation des produits alimentaires périssables par déshydratation, etc. La stabilisation des produits alimentaires périssables par déshydratation et d'autres articles endommagés par l'eau, ainsi que la concentration et la récupération des produits de réaction. **(Chauhan et al., 2023)**.

En ces jours, l'utilisation de la lyophilisation contenant la majorité des produits soit en alimentation soit dans d'autres domaines, en raison de ces multiples utilisations ce travail se focalise sur le développement de la lyophilisation dans les industries agroalimentaires.

Il est constitué de trois chapitres avec une introduction et une conclusion générale. Dans le premier chapitre nous avons présenté le principe et les étapes de lyophilisation ainsi que l'appareillage dédiés pour cette technique, le deuxième chapitre décrit le procédé de la lyophilisation dans les industries agroalimentaires. Le dernier chapitre a pour objectif principal une synthèse de deux articles de recherche publiés récemment, sous forme d'une brève représentation des résultats et constatations essentielles en relation avec notre travail.

Chapitre I : Lyophilisation

I.1 Généralités

La lyophilisation ou *cryodessiccation* le terme qui signifie « aimer les solvants » (**Wolkers et Oldenhof, 2015**), Le terme « *cryo* » en grec signifie « froid », Le terme *dessiccation* signifie que le produit déshydraté (**Coulibaly, 2016**).

I.1.1 Définition

La lyophilisation est une opération de déshydratation à basse température et à basse pression qui consiste à éliminer l'eau d'un produit congelé par sublimation de l'état solide à l'état gazeux sans passer par l'état liquide (**Raharitsifa, 2008**).

La lyophilisation conserve les caractéristiques du produit et permet de garder ses qualités organoleptiques et nutritionnelles. En plus une grande capacité de réhydratation du produit lyophilisé, les réactions enzymatiques et/ou chimiques sont considérablement limitées en raison des basses températures utilisées, la dégradation des vitamines et la perte des arômes sont profondément réduits par rapport aux autres techniques de déshydratation (**Hammami et René, 1997**).

La conservation des aliments lyophilisés se fait à longue durée, à des températures ambiantes. (**Farenzena, 2001**).

I.1.2 Définition d'un produit lyophilisé

Ce sont les produits résultant du processus de lyophilisation appelé lyophilisat. Les aliments couramment lyophilisés : le café en poudre, le thé, les légumes, les champignons, les herbes aromatiques, les fruits comme les framboises et les fraises, ainsi que la viande et les fruits de mer. Cependant, cette technique est limitée aux produits à haute valeur ajoutée économiquement pour préserver leurs qualités organoleptiques. Les aliments lyophilisés ont une forte hygroscopicité et porosité, ce qui impose un emballage rigoureusement étanche sous vide ou en atmosphère d'azote, cela conduit à leur prix élevé (**Farenzena, 2001**).

Les produits lyophilisés doivent être :

- Secs.
- Stables.
- Modifiés le moins possible par le processus.
- Solubles et faciles à reconstituer.
- Propres et stériles.
- Le procédé doit être économiquement viable (**Adams, 2007**).

I.2 Principe

Le principe fondamental impliqué dans la lyophilisation est un phénomène appelé sublimation, où l'eau passe directement de l'état solide (glace) à l'état de vapeur sans passer par l'état liquide. Le matériau à sécher est d'abord congelé puis soumis à un vide élevé pour chauffer (par conduction ou rayonnement ou par les deux) de sorte que le liquide congelé sublime ne laissant que des composants solides, séchés du liquide original. Le gradient de concentration de vapeur d'eau entre le front de séchage et le condenseur est la force motrice pour l'évacuation de l'eau pendant la lyophilisation (**Gaidhani *et al.*, 2015**).

La technique de lyophilisation s'avère la plus adaptée, et parfois la seule possible, pour les produits sensibles à la chaleur dans divers domaines, notamment l'industrie alimentaire, l'industrie pharmaceutique. Malgré son large éventail d'applications, le principe reste le même, mais la technique est très coûteuse, ce qui limite son utilisation. De plus, cette technologie conduit à un lyophilisat (produit sec) sous forme de poudre microporeuse et hygroscopique dont la réhydratation est quasi-instantanée (**Wang, 2000**).

Le procédé de lyophilisation est composé de 3 étapes principales, successives et indissociables :

- La congélation qui transforme l'eau libre en cristaux de glaces.
- La dessiccation primaire (sublimation) qui permet de sublimer les cristaux de glace formés.
- La dessiccation secondaire (désorption) qui élimine l'eau liée et non congelée adsorbée à la surface des pores de la matière sèche ou incluse dans la masse du lyophilisat (**Bogdani, 2011**).

Chapitre I : Lyophilisation

La **(figure 1)** ci-dessous montre le diagramme d'état de l'eau pure pendant le processus de la lyophilisation. A partir de l'étape de congélation (trajet A) qui s'effectue généralement à pression atmosphérique, la pression de vapeur d'eau à l'intérieur de l'enceinte doit d'abord être abaissée en dessous du point triple (trajet B). La glace est ensuite sublimée en maintenant la température de celle-ci inférieure à sa température de fusion (trajet C) (**Franks, 1990**).

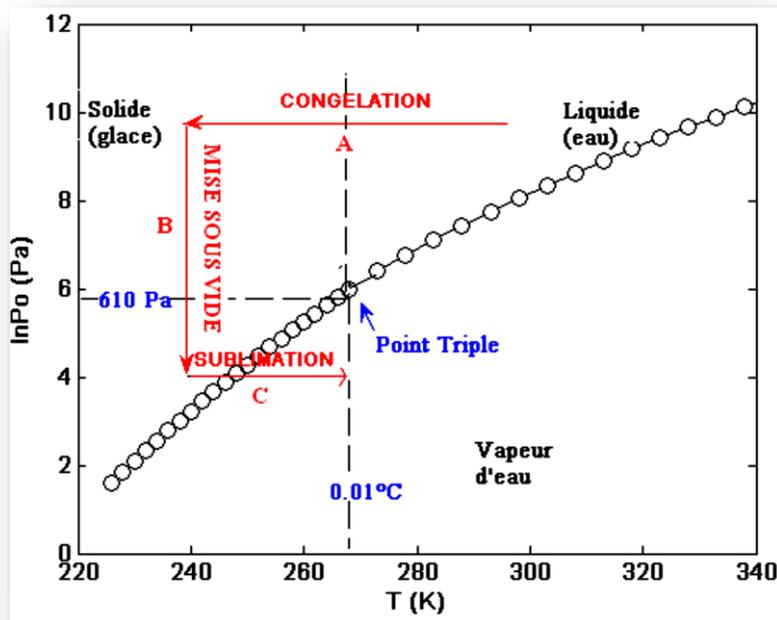


Figure 1: Diagramme d'état de l'eau pure.

(Franks, 1990)

La zone de sublimation correspond à la zone des basses pressions de vapeur d'eau et des faibles températures, en dessous du point triple de l'eau (610 Pa ; 0.01°C). Dans le cas où un soluté est dissous dans l'eau, les courbes délimitant chacune des phases dans le diagramme d'état (InP , T) se décalent légèrement. En effet, les solutés résultent un abaissement cryoscopique qui correspond à une diminution de la température de congélation décalant les coordonnées du point triple (P , T) par rapport à celle du solvant pur (eau pure) (**May et al., 1982**). L'évolution des températures et de la teneur en eau lors des étapes de la lyophilisation sont illustrées dans la **(figure 2)** ci-dessous (**Franks, 1985**).

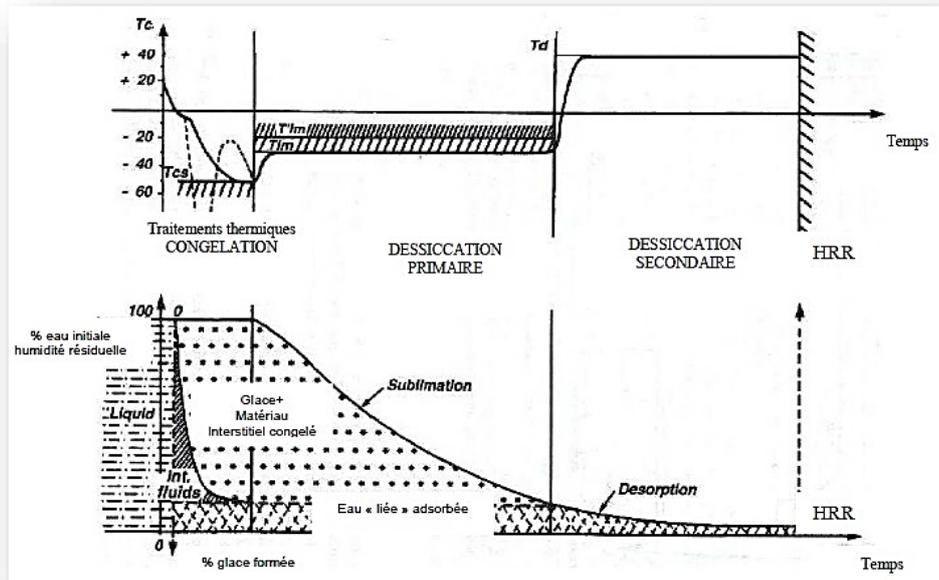


Figure 2 : Evolution schématique de la température et de la teneur en eau au cours du procédé de lyophilisation

(Rey, 1962)

T_{cs} : température maximale de solidification complète (°C).

T_{im} : température minimale de fusion commençante (°C).

T'_{im} : limite absolue de la température (°C).

T_d : température maximale pour le lyophilisat (°C).

HRR : humidité résiduelle requise (%) (Rey, 1962).

I.3 Evolution du processus et équipement

Contrairement à d'autres domaines techniques, les progrès de la lyophilisation peuvent et continuent d'avancer relativement lentement, Il faut appréhender que la lenteur à porter ce processus ne découle pas d'un manque d'effort ou de l'incompétence des premiers enquêteurs, mais c'est dû à la complexité et à la vaste étendue des différents domaines englobant cette technologie (Jennings, 1999).

Après la publication de (Shackell, 1909) et de ses découvertes, sa technique de lyophilisation a été utilisée pour stabiliser les matériaux sensibles à la chaleur. Par exemple, (Hammer, 1911) a montré que les bactéries *Escherichia coli* peuvent être stabilisées jusqu'à 54 jours lorsqu'elle était séchée à l'état congelé, mais seulement quelques jours lorsqu'elles sont séchées à température ambiante. Bien que le procédé, tel que développé par (Shackell, 1909), n'ait été nommé que quelque temps plus tard ; la lyophilisation a été établie, vers 1920, comme

Chapitre I : Lyophilisation

un processus de stabilisation pour les matériaux thermosensibles (**Shackell, 1909 ; Varshney et al., 2015**).

Flosdorf et Mudd ont utilisé un mélange de Methoxyethanol et de glace sèche non seulement comme milieu pour refroidir le piège à froid, mais aussi pour congeler le matériau. (**Couriel, 1980**) souligne que ce n'est qu'en 1939, quelque 30 ans après l'introduction initiale de (**Shackell, 1909**) du processus de lyophilisation, que Greaves a publié un document décrivant l'utilisation de la réfrigération mécanique dans l'équipement de séchage. Il a également fourni le premier aperçu scientifique sur le processus de séchage en identifiant les paramètres clés de fonctionnement (**Shackell, 1909 ; Hauduroy et Piguet, 1960 ; Couriel, 1980**).

Dans toute revue historique, il ne faut pas négliger les efforts de (**Flosdorf et Mudd, 1991**). Bien que les systèmes de pompage étudiés par ces chercheurs n'aient pas trouvé une large acceptation, leurs études ont servi de stimulus pour d'autres (**Adams, 1991**).

Après de nombreuses tentatives infructueuses pour développer un système de pompage efficace pour de grandes quantités de vapeur d'eau, **Struma et McGraw (1991)** ont développé un appareil de séchage qui utilisait un système de réfrigération qui emprisonnait la vapeur d'eau avant qu'elle puisse entrer dans le système de pompage sous vide. Les études concernant la lyophilisation, établie par des chercheurs tels que **Rey et Merymann (1960)**, ont fait des progrès spectaculaires dans les années 1950 et 1960, considérant le développement de la lyophilisation comme une science (**Toepfer, 2011**).

I.4 Procédé de la lyophilisation

L'aperçu général suivant décrit les étapes et l'équipement du processus de la lyophilisation (**Goldblith et al., 1975**)

I.4.1 Formulation

Une formulation est définie comme tout système contenant un solvant qui, une fois enlevé, améliorera la stabilité de la substance. Bien que la substance à stabiliser puisse comprendre des produits floraux et alimentaires, la majorité des préparations lyophilisées seront des produits biologiques, biotechnologiques, diagnostiques (*in vivo et in vitro*), pharmaceutiques et vétérinaires. Ces dernières formulations seront généralement constituées d'un élément actif et éventuellement d'autres composants qui sont ajoutés pour stabiliser la formulation à l'état liquide ou pour des raisons thérapeutiques (**Toepfer, 2011**).

En général, un récipient en verre est rempli avec une quantité spécifiée de la formulation et une fermeture spéciale conçue pour la lyophilisation, comme le montre (**figure 3 A**), est placé en position (**Jennings, 1999**).

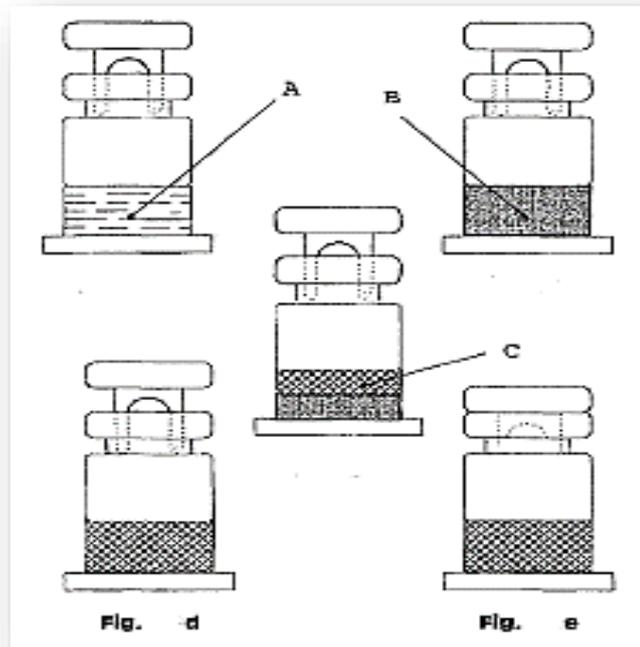


Figure 3: Lyophilisation dans des récipients en verre

(Jennings, 1999)

I.4.2 Congélation

La fonction principale du procédé de congélation est de séparer le solvant du soluté. Pour un système aqueux, l'eau formera des cristaux de glace, et les solutés seront limités à la région interstitielle entre les cristaux de glace.

La température nécessaire pour obtenir la congélation complète de la formulation dépendra de la nature du solvant et des autres constituants qui composent la formulation. La congélation peut être effectuée dans une unité de congélation externe ou sur les étagères du lyophilisateur (**Rey, 2016**). La Figure 3 b présente un exemple de matrice des produits glacés gelés.

I.4.2.1 Cristallisation de la glace : notion de surfusion

La congélation représente la première étape de la lyophilisation. En pratique, lors du refroidissement d'une solution aqueuse, l'eau reste à l'état liquide jusqu'à des températures bien inférieures à la température d'équilibre thermodynamique de cristallisation de l'eau, jusqu'à des valeurs avoisinant les $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce phénomène est appelé surfusion et le degré de surfusion est défini comme l'écart entre la température de fusion à l'équilibre thermodynamique (T_f) et la température à laquelle il y a apparition spontanée des premiers cristaux de glace (nucléus), notée T_{sN} (figure 4) (**Chouvenc, 2004**).

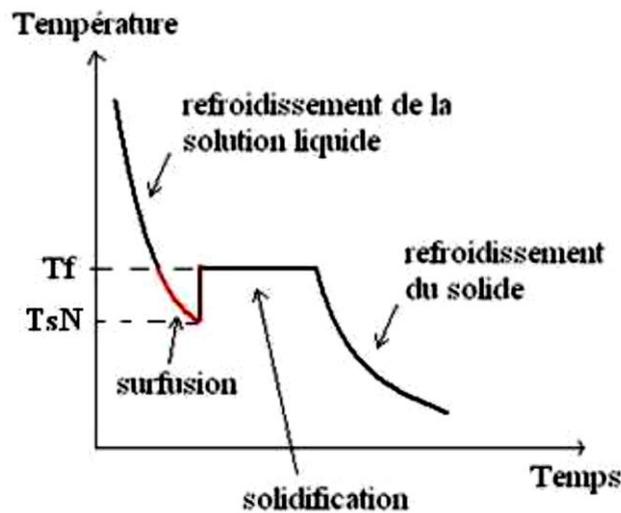


Figure 4: Mise en évidence de phénomène de surfusion (Chouvenc, 2004)

La cristallisation de la glace est un phénomène fortement exothermique, qui s'accompagne d'une augmentation de la température du produit (**figure 4**). Dans la solution aqueuse, la formation des premiers cristaux de glace induit la cryoconcentration des solutés au sein d'une phase de plus en plus visqueuse, jusqu'à la solidification totale (cristalline ou amorphe) de cette phase, aussi appelée « matrice ». Le degré de surfusion est très important car il détermine la morphologie des cristaux de glace (forme, taille, nombre) et, par conséquent, la texture (taille, forme) des pores du lyophilisat (**Chouvenc, 2004 ; Bogdani, 2011**).

Un grand degré de surfusion (congélation rapide) aura pour conséquence la formation d'un grand nombre de cristaux de petite taille. Ceci est une conséquence directe sur l'étape de sublimation. En effet, une faible porosité de la matrice amènera une limitation du transfert de masse de la vapeur d'eau et donc conduira à des temps de sublimation très importants préconise une surfusion modérée et uniforme dans l'ensemble de la solution sous-refroidie (**Nail et Gatlin, 2016**).

Ainsi qu'une vitesse de croissance rapide des cristaux, le protocole optimal de congélation consiste tout d'abord à refroidir la solution à -5°C , puis de la laisser reposer pendant 15 à 30 minutes, avant de la soumettre enfin à une rampe de refroidissement dite modérée de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à -45°C . De manière générale, la taille des cristaux est inversement proportionnelle au degré de surfusion. Un trop faible degré de surfusion peut conduire à la formation de gros cristaux de glace. Ceci aura pour conséquence une diminution de la surface spécifique des pores du lyophilisat donc à une diminution de la vitesse de réhydratation de ce dernier. Il faut donc

trouver un compromis entre un temps de sublimation le plus court possible (coûts opératoires) et une réhydratation rapide du produit lyophilisé (Tang, Xiaolin et Pikal, Michael J, 2004).

I.4.2.2 Etat cristallin ou amorphe

Lors de l'étape de congélation, la croissance des cristaux de glace de proche en proche, épuise le liquide de la phase interstitielle avoisinante (Cryo concentration) qui devient de plus en plus concentrée en soluté et pauvre en eau. L'augmentation de la concentration des solutés a pour conséquence une augmentation rapide de la viscosité, freinant ainsi le phénomène de cristallisation de la glace jusqu'à l'empêcher complètement. Cette solution viscoélastique peut alors se transformer soit en un solide cristallin soit en un solide amorphe (Bogdani, 2011 ; Nail et Gatlin, 2016).

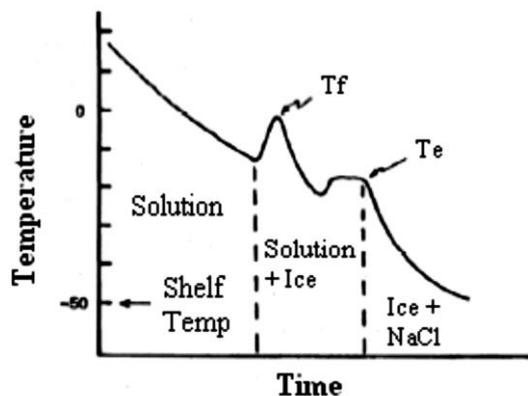


Figure 5: profil thermique lors de la congélation d'un système cristallin eau/chlorure de sodium.

(Nail et Gatlin, 2016)

Dans le premier cas, le composé cristallin, ayant la solubilité la plus faible, forme avec les cristaux de glace un mélange solide. La température augmente jusqu'à la température de cristallisation de l'eutectique (T_{eut}) comme le montre la (figure 5) pour le système chlorure de sodium/eau. L'eutectique est défini comme étant un mélange de deux ou plusieurs composés cristallins solides présentant certaines propriétés physiques identiques à celles d'un corps pur (Ben Abdelkader, 2011 ; Bogdani, 2011).

Lorsque la solution concentrée atteint des viscosités de l'ordre de 10^{12} à 10^{14} Pa.s, elle est alors à l'état vitreux. Cette transition progressive intervient autour d'une température dite « température de transition vitreuse » notée T_g . La structure amorphe obtenue appelée verre se situe sur le plan microscopique entre l'état liquide et l'état cristallin car elle correspond à la prise en masse d'un liquide, sans changement d'état au sens thermodynamique du terme ou au

niveau de l'organisation moléculaire (sans formation de cristaux). La **(figure 6)** décrit le profil thermique lors de la congélation d'un système amorphe (**Bardat *et al.*, 1993 ; Bogdani, 2011**).

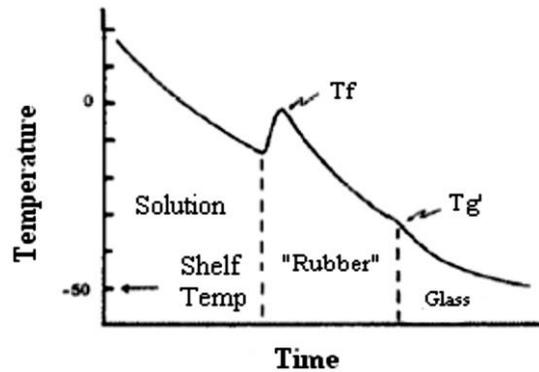


Figure 6: profil thermique lors de la congélation d'un système amorphe (Nail et Gatlin, 2016)

I.4.2.3 Intérêt de l'état amorphe pour la lyophilisation

De nombreuses études de solubilité menées avec différents principes actifs pharmaceutiques (PA) ont mis en évidence la potentialité de la phase amorphe en termes d'amélioration de la vitesse de dissolution. L'une des premières études rapportées dans la littérature en 1960 concerne la novobiocine. Cet antibiotique destiné à traiter les staphylocoques est insoluble dans l'eau à l'état cristallin. En effet il a été montré que l'absorption est bien meilleure lorsque la novobiocine est amorphe car sa solubilité est multipliée par un facteur de 10. Des études comparatives de solubilité des phases amorphes et des phases cristallines correspondantes ont été effectuées également pour l'indométacine la céfalexine. Dans chaque cas, ces études ont permis d'observer une meilleure solubilité de la phase amorphe vis-à-vis de la phase cristalline (**Chouvenc, 2004**).

Un autre grand intérêt de l'état amorphe est que sur le plan cinétique le verre est considéré comme une structure stable sur des périodes de temps de l'ordre de grandeur de la durée du procédé. Les mouvements moléculaires et toute réaction chimique ou biologique sont stoppés ou du moins considérablement ralentis, empêchant ainsi la dégradation du produit (**Bogdani, 2011**)

I.4.3 La dessiccation primaire

Une fois la formulation complètement congelée, la pression dans le lyophilisateur est réduite, et la chaleur est appliquée à la formulation pour amorcer la sublimation des cristaux de glace. Les vapeurs de solvant sublimant passent par l'ouverture vers la fermeture. Au fur et à

mesure que la sublimation des cristaux de glace progresse, l'interface glace-gaz recule à travers la pâte (**Figure 3 C**). L'achèvement du processus de dessiccation primaire se produit lorsque tous les cristaux de glace ont été retirés de la formulation, et le volume occupé par la pâte résultante est équivalent à celui de la matrice congelée (**Jennings, 1999**).

I.4.3.1 L'importance de la température de transition vitreuse

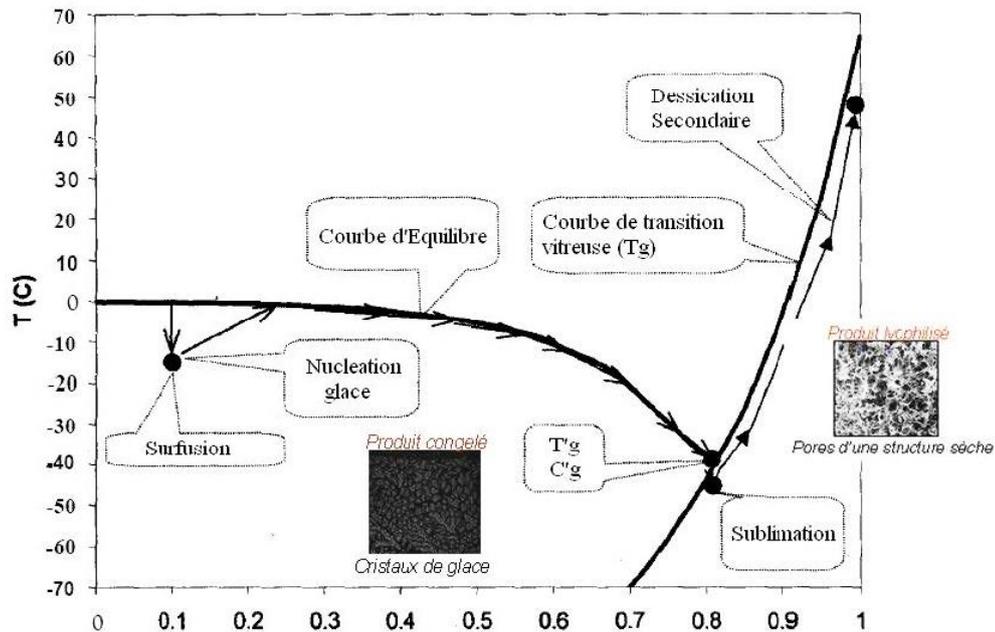


Figure 7. Représentation graphique de la fraction massique du saccharose en solution

(Pikal *et al.*, 2002)

La température de transition vitreuse de la phase cryoconcentrée maximale, notée $T'g$, est un paramètre très important dans l'optimisation du procédé de lyophilisation. Elle correspond au point de transition de phase entre un état liquide (viscoélastique) et une phase solide amorphe (verre), au maximum de concentration en soluté (**figure7**). On utilise la notation Tg pour représenter la température de transition vitreuse d'un produit en l'absence de glace et la notation $T'g$ pour désigner la température de transition vitreuse d'une phase amorphe coexistant avec de la glace (**Pikal *et al.*, 2002**).

La (**figure 7**) ci-dessus met en évidence que par refroidissement de la solution, lorsque la température de nucléation spontanée de la glace est atteinte, les premiers nucléus apparaissent. Puis la croissance des cristaux de glace se déroule de proche en proche ce qui

conduit à l'appauvrissement du milieu en eau (**Tang, Xiaolin et Pikal, Michael J %J Pharmaceutical research, 2004**).

La phase interstitielle atteint sa concentration maximale en soluté ($C'g$) et à la température $T'g$, où cette phase se vitrifie. Seule la fraction d'eau qui a cristallisé subira l'étape de sublimation. Cette étape consiste à placer le produit dans une atmosphère dans laquelle la pression partielle de vapeur d'eau est inférieure à la pression de vapeur saturante de la glace, tout en lui apportant suffisamment d'énergie (contact avec l'étagère, rayonnement) pour entretenir la sublimation de la glace. Pour que le produit ne subisse pas de dégradation, il faut maintenir la température de celui-ci en dessous de la température T eutectique pour un système cristallin ou de $T'g$ (**figure7**) pour un système amorphe. Pour maintenir une température constante de sublimation, on doit fournir une quantité d'énergie égale à la chaleur latente de sublimation de la glace soit 2809J/g de glace La température moyenne du produit et en particulier celle du front de sublimation résultera d'un équilibre entre les transferts couplés d'énergie et de matière au sein du produit (**Bogdani, 2011**).

I.4.3.2 La température de collapse T_c

Le collapse ou effondrement de la structure de la zone sèche se produit pendant l'étape de dessiccation primaire (sublimation) lorsque la température du produit est suffisamment élevée pour induire un écoulement visqueux au sein de la matrice sèche. N'étant plus maintenue et rigidifiée par les cristaux de glaces, la couche sèche poreuse perd sa structure mécanique indispensable pour obtenir de bonnes propriétés de réhydratation et de stockage (teneur final en solvant). On observe ce phénomène lorsque la température du produit dépasse une certaine valeur critique appelé température de collapse notée T_c . La température de transition vitreuse T_g et la température de collapse T_c sont généralement très proches, la valeur $T'g$ étant légèrement inférieure à T_c pour les petites molécules de carbohydrates et les polysaccharides. Afin d'éviter le collapse, préconise de toujours se maintenir, pendant l'étape de sublimation, à une température du produit inférieure à $T'g$ (**Rey, 1962 ; Bogdani, 2011**).

I.4.3.3 Transfert de masse pendant la phase de sublimation

Le front de sublimation se déplace de haut en bas du flacon le transfert de la vapeur d'eau à partir du front de sublimation jusqu'au condenseur appelé aussi transfert de masse est limité par plusieurs résistances en séries qui sont :

- La résistance de la couche sèche, notée (R_p)
- La résistance du goulot du flacon et du bouchon partiellement fermé, notée (R_s)

- La résistance liée à la distance parcourue par les molécules d'eau ou de solvant à travers, la chambre de lyophilisation, le tube de connexion et la chambre de condensation, notée R_c .

Les différentes résistances sont schématisées sur (**la figure 8**). La plus grande résistance et celle due à la couche de matière sèche, que les molécules de vapeur d'eau traversent après sublimation des cristaux de glace pour venir se piéger au condenseur (**Ben Abdelkader, 2011**)

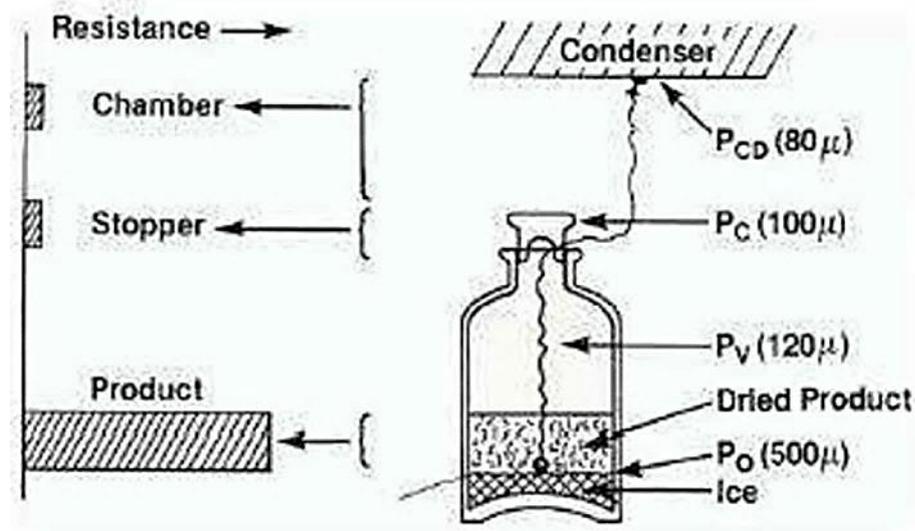


Figure 8: transfert de masse durant la phase de sublimation : schématisation des résistances au transfert de chaleur (en $\mu\text{m hg}$)

(Ben Abdelkader, 2011)

I.4.4 La dessiccation secondaire

Après le séchage primaire est terminée, et toute la glace a sublimé, l'humidité liée est toujours présente dans le produit qui semble sec, mais la teneur en humidité résiduelle peut être aussi élevée que 7-8%, dans de nombreux cas, et le produit final peut ne pas avoir la stabilité désirée (**Jennings et al., 1995**), donc le séchage continu est nécessaire à une température plus chaude pour réduire la teneur en humidité résiduelle à des valeurs optimales. L'étape de dessiccation secondaire dans le cas d'un produit cristallin peut être courte, puisqu'une température plus élevée et une rampe de vitesse de chauffe modérée peuvent être appliquées sans risque d'effondrement de la structure ou collapse. Au contraire, dans le cas d'un produit amorphe, la désorption de l'eau liée demande plus de temps, à cause, d'une part, des mécanismes de diffusion moléculaire très lents au sein de la matrice amorphe visqueuse et, d'autre part, en raison des concentrations élevées en eau liée à la fin de l'étape de sublimation (**Wang, 2000**).

De plus, l'eau qui reste pendant le séchage secondaire est plus fortement liée, ce qui nécessite plus d'énergie pour son élimination. La diminution de la pression au maximum atteignable été pensée pour favoriser la désorption de l'eau (Gaidhani *et al.*, 2015).

I.5 Types de lyophilisation

I.5.1 Lyophilisation classique sous-vide

Depuis la découverte de la lyophilisation par **Bordas et D'Arsonval en (1906)**, la technique classique utilisée par tout industriel ressemble fortement à celle de ces deux inventeurs D'un point de vue technologique, un lyophilisateur classique peut être schématisé comme indiqué sur la (Figure 9) suivante (Wolff et Gibert, 1988).

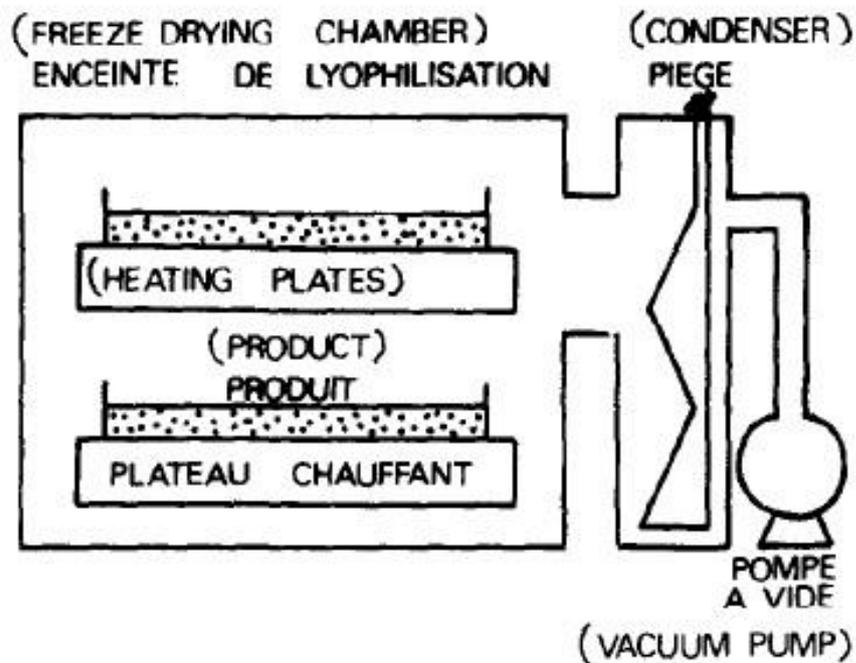


Figure 9: lyophilisateur classique sous vide

(Wolff et Gibert, 1988)

Il comporte une enceinte dans laquelle sont disposés des plateaux et un condenseur relié à une pompe à vide. Le produit à lyophiliser est disposé sur les plateaux dont la température est régulée. Le cycle de fonctionnement du lyophilisateur sous vide se décompose en plusieurs temps (Couriel, 1980).

D'abord un fluide réfrigérant circule à l'intérieur des plateaux afin de congeler le produit (-40°C par exemple). Il est évidemment possible d'effectuer cette phase de congélation hors de l'enceinte de lyophilisation, ce qui était le cas général au début du siècle.

Une fois l'enceinte refroidie (et le produit congelé), elle est mise sous basse pression par l'intermédiaire d'une pompe à vide (100 Pa par exemple). Les conditions de basse température

Chapitre I : Lyophilisation

et de basse pression partielle de vapeur sont alors atteintes. La sublimation peut s'effectuer à condition d'apporter de la chaleur au produit. Ceci est effectué au moyen d'un fluide caloporteur qui circule dans les plateaux (10°C par exemple) (**Wolff et Gibert, 1988**).

La vapeur d'eau formée, si elle n'était pas éliminée lors de la sublimation, induirait une remontée de pression. Aussi celle-là est captée au moyen d'un condenseur refroidi à très basse température (- 70°C par exemple) permettant de conserver ainsi une très basse pression dans le système. Ce piège attire la vapeur sous l'effet d'un gradient de pression partielle, la condense et la transforme en glace (givrage) sous l'effet de la basse température. Afin de préserver durant toute l'opération la basse pression souhaitée, la pompe à vide continue de fonctionner pour extraire les incondensables. Pour effectuer ensuite la déshydratation secondaire, la température est accrue à l'aide des plateaux chauffants jusqu'à des températures voisines de 40 voire 60°C. On accomplit ainsi un séchage sous vide (**Couriel, 1980 ; Varshney et al., 2015**).

En fin d'opération, le vide est rompu en introduisant un gaz dans l'enceinte. Le produit lyophilisé peut alors être retiré et le piège est régénéré par dégivrage. Dans les années 60 et 70, la lyophilisation laissait entrevoir un vaste champ d'application dans les industries alimentaires, pharmaceutique et chimique. Cependant à l'heure actuelle, ce procédé n'a guère conquis que l'industrie pharmaceutique. Cette opération unitaire n'est appliquée qu'à des produits à haute valeur ajoutée, en raison du coût prohibitif de ce procédé, et cela, malgré la très bonne conservation de qualité des produits. Il faut utiliser un équivalent énergétique de 8 kg de vapeur par kg de glace sublimée, alors qu'en séchage, on compte généralement 1 kg de vapeur par kg d'eau éliminée (**Goldblith et al., 1975**).

Pour analyser le coût d'investissement et de fonctionnement de la lyophilisation (dont l'importance est le frein essentiel au développement de ce procédé), il est important de détailler les différentes parties fonctionnelles d'un lyophilisateur (**Wolff et Gibert, 1988**).

1.5.2 Lyophilisation sous-pression

Parallèlement à ces études sur la réduction du coût de la lyophilisation sous vide, plusieurs études visaient à modifier la conception du procédé lui-même. Par exemple, en 1959, **Merymann (1959)** innove dans le domaine de la lyophilisation. Il montre que la lyophilisation de produits biologiques est théoriquement possible sous faible pression et même, dans certaines conditions, à pression atmosphérique. Il invente un procédé avec adsorption d'eau par un adsorbant disposé près du produit congelé, ou au moyen d'un condenseur, dans un courant d'air froid (**Shackell, 1909 ; Varshney et al., 2015**).

L'idée développée est de maintenir la pression partielle de vapeur d'eau à proximité du produit en dessous de la valeur du point triple de l'eau. En présence de gaz inerte sec, la pression

Chapitre I : Lyophilisation

totale peut être maintenue à la pression atmosphérique. En pratique, la durée de lyophilisation s'avère extrêmement longue eu égard à la qualité très médiocre des échanges (**Wolff et Gibert, 1988**).

Dans le même courant d'idées, **Levin et Mateles (1962)**, ont réussi à lyophiliser à pression atmosphérique des morceaux de carotte et de poulet en utilisant du gel de silice comme adsorbant. **Woodward (1963) et Sinnamon (1968)** conduisent le même type d'expérience ; mais ce procédé est alors quasi-abandonné car la lyophilisation à pression atmosphérique s'avère vraiment très lente (30 à 40 heures pour des cubes de 8 mm de carottes par exemple). Il est cependant intéressant de noter que si le facteur limitant de la lyophilisation sous vide est le transfert de chaleur, ici la limitation est due au transfert de matière. En effet la diffusivité de la vapeur dans la partie sèche du produit est plus faible à pression atmosphérique que sous vide. (**Wolff et Gibert, 1988 ; Wolkers et Oldenhof, 2015**).

Pour surmonter ces difficultés, les chercheurs ont tenté de réduire la taille de l'échantillon. Dans ces conditions, **Malecki (1967)** et ses collaborateurs ou encore **Dunoyer et Larousse (1961)** ont montré que les vitesses de lyophilisation sont équivalentes sous vide ou sous pression, même si les transferts limitants ne sont pas identiques dans chacun des deux cas. Par ailleurs **Woodward (1961)**, comparant les coûts énergétiques par unité de masse d'eau enlevée, montre qu'ils sont comparables. Ainsi si les temps de fonctionnement pour de petites particules sont du même ordre de grandeur, l'avantage revient tout de même à la lyophilisation sous pression car le coût d'investissement est réduit par la suppression des organes assurant le vide et par la possibilité d'adaptation du procédé en continu. D'un autre côté, l'énergie peut être apportée par convection, plus efficace que les autres modes de transfert thermique sous vide (**Couriel, 1980**).

I.5.3 Lyophilisation en lit fluidisé

Les avantages de la technique précédente n'étant pas jugés décisifs, une nouvelle voie de recherche s'est orientée vers la mise en œuvre de nouvelles techniques de mise en contact de phases. Une idée a par exemple été de fluidiser les produits dans une enceinte sous basse pression.

En (1966 et 1967), **Mink, Nack, Sachsel et Dryden** inventent des procédés de lyophilisation sous vide en lit fluidisé de produits congelés, mélanges ou non avec d'autres particuliers (**Wolff et Gibert, 1988**). Les principes des procédés sont schématisés sur la (**Figure 10**).

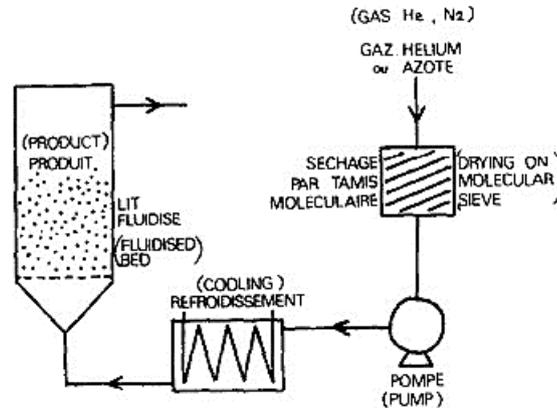


Figure 10: Lyophilisation en lit fluidisé
(Wolff et Gibert, 1988)

Il est possible de cette manière de réduire fortement le temps de lyophilisation, mais cette technique se heurte à d'autres problèmes majeurs. Ainsi il est nécessaire en pratique de limiter la hauteur de la couche fluidisée à quelques centimètres au maximum pour éviter une trop forte perte de charge, faute de quoi la pression d'admission est supérieure à la valeur critique (point triple) et il s'en suit une possibilité de fusion. D'un autre côté la très basse pression requise en haut de couche engendre des contraintes très sévères au niveau de la pompe à vide (**Wolkers et Oldenhof, 2015**).

Malecki (1970), et ses collaborateurs ont tenté de réunir les deux techniques précédentes, en lit fluidisé et sous pression atmosphérique. Ils ont ainsi essayé de lyophiliser du jus de pomme. Pour éviter la fusion, ils ont été contraints de travailler à très basse température (-34°C). De ce fait, la vitesse de lyophilisation était très lente ce qui a empêché l'exploitation de cette idée (**Ward et Matejtschuk, 2019**).

I.5.4 Lyophilisation en lit fixe avec adsorbant

Une autre voie de recherche fut encore celle de l'utilisation de lits d'adsorbants empruntée par **King et Clark (1969)** pour capter la vapeur d'eau voir (**Figure 11**). Des lits fixes de produits congelés alternent avec des lits d'adsorbant. Un gaz sous faible pression traverse cette succession de couches. L'adsorbant capte la vapeur émise et par le biais de son échauffement, fournit simultanément au gaz l'énergie nécessaire à la sublimation, les chaleurs d'adsorption et de sublimation étant du même ordre de grandeur (**Couriel, 1980 ; Ward et Matejtschuk, 2019**).

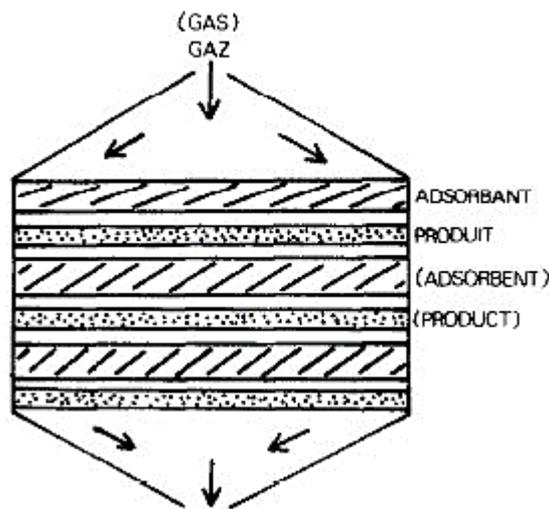


Figure 11: lyophilisation en lit fixe d'adsorbant
(Wolff et Gibert, 1988)

D'un point de vue théorique, les transferts au sein d'une couche fixe sont hétérogènes en donnant lieu à des gradients de température ou de concentration. Même en disposant très régulièrement de fines couches d'adsorbants et de produits congelés, les échanges demeurent médiocres entre ces deux milieux. Ces transferts peuvent être améliorés légèrement si l'on admet une vitesse de passage de gaz levée et donne une perte de charge importante, mais cette procédure est incompatible avec le fait d'opérer sous pression. Pour favoriser les transferts, une possibilité serait encore de mélanger le produit à l'adsorbant, mais se poserait alors un problème de séparation (**Reis, 2014 ; Kawasaki et al., 2019**).

D'un point de vue pratique, les chargements et déchargement des couches minces d'adsorbants et de produits sont longs et lourds. D'autre part, la chaleur d'adsorption étant supérieure (4200 W/kg eau pour le tamis moléculaire 4 A) à la chaleur de sublimation de la glace (2800 kJ/kg eau), il importe constamment de refroidir le gaz par le biais d'échangeurs adéquats. (**Wolff et Gibert, 1988**).

La recherche de procédés nouveaux s'est orientée vers trois idées directrices : la suppression du 'piège' à eau et son remplacement par un adsorbant pour maintenir une basse pression partielle de vapeur d'eau ; l'utilisation de la fluidisation pour favoriser le contact entre phases et augmenter ainsi les transferts ; le travail sous pression avec un gaz inerte pour augmenter les transferts de chaleur au produit, et également la conductibilité thermique de la couche sèche. La conduite sous pression permet enfin de simplifier la technologie du procédé car il n'est plus nécessaire de réaliser une installation étanche avec le maintien d'un vide de quelques dizaines de Pascals. Le début des années 70 marque l'arrêt presque complet de ces études dans la plupart des pays, aucune solution n'ayant satisfait les exigences technico-économiques des années de crise énergétique. Seul certains pays de l'Est ont poursuivi des études sur la lyophilisation à pression atmosphérique (**Shishegarha *et al.*, 2002 ; Coulibaly, 2016**).

I.5.5 Lyophilisation sous pression en lit fluidisé d'adsorbant

Pour créer un procédé nouveau, intéressant et compétitif, la voie semble ouverte à la lyophilisation à pression atmosphérique en utilisant un adsorbant pour capter la vapeur d'eau émise lors de la sublimation (**Jameel et Searles, 2010**).

Il est clair, en outre, que la meilleure technique de mise en contact de phases semble être celle de la fluidisation qui assure d'excellents transferts externes. C'est en se basant sur ces remarques que **Gibert (1977)** dépose un brevet. Les produits congelés sont immergés dans un lit fluidisé d'adsorbant (amidon) maintenu à basse température (en-dessous de la température de fusion commençante du produit) (**Achet, 1978 ; Boehm O'casey, 1979 ; O'casey, 1981**). L'originalité du procédé réside dans l'association d'une part de la fluidisation en tant que technique de mise en contact des phases, d'autre part du mode de capture de l'eau, l'adsorption, enfin de la technique de travail sous pression. Ce procédé présente plusieurs avantages. Tout d'abord les échanges de chaleur externes s'avèrent être très bons (de l'ordre de $200 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$) comparés à ceux que l'on obtiendrait en couche fixe avec une même vitesse d'air ($35 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$). L'intensité des échanges est forte en raison des faibles temps de séjour des particules adsorbantes à l'interface du produit, ces particules jouant le double rôle d'agent de transport de chaleur et de matière. La lyophilisation ne requiert pas d'apport d'énergie car la variation d'enthalpie accompagnant la somation est de l'ordre de grandeur de la chaleur d'adsorption de l'amidon. Ces particules adsorbantes, de par leur mobilité, ne sont alors jamais saturées. En effet, la fluidisation permet un renouvellement constant de particules adsorbantes à la périphérie du produit. En choisissant adéquatement le rapport entre le poids d'adsorbant et le poids d'eau à sublimer, la pression partielle de vapeur reste très faible et uniforme dans toute l'enceinte de

lyophilisation. Il est possible, en fluidisant avec un gaz inerte set, de travailler à pression atmosphérique. On notera encore que la fluidisation n'engendre que très peu de contraintes mécaniques, et donne d'érosion, contrairement au procédé de lyophilisation rotative. Le gaz est recyclé en permanence et circule en boucle fermée. Il est tout à fait envisageable d'adapter ce procédé en continu. **Wolff (1986)** montre que dans ces conditions il est possible de diminuer par trois le prix du kilogramme d'eau éliminée par rapport à la lyophilisation sous vide. L'inconvénient majeur du procédé vient de la difficulté de séparation en fin d'opération entre le produit lyophilisé et l'adsorbant. En pratique cette difficulté implique qu'il y ait compatibilité entre eux (adsorbant alimentaire) (**Yassin, 1984**). Pour l'instant, seule la lyophilisation de produits alimentaires de petites tailles (petits fruits, herbes aromatiques, petits légumes) ou de microorganismes a été envisagée (**Couriel, 1980 ; Wolff et Gibert, 1988 ; Kawasaki et al., 2019**).

I.6 Avantages et inconvénients

I.6.1 Les avantages

- Les substances oxydables sont bien protégées sous vide.
- Longue période de conservation grâce à l'enlèvement de 95% à 99,5% d'eau.
- Quantité de chargement précise et contenu uniforme.
- Peu de contamination due au processus aseptique.
- Perte minimale de substances chimiques volatiles et de composants nutritifs et parfumés sensibles à la chaleur.
- Des changements minimes dans les propriétés parce que la croissance des microbes et l'effet enzymatique ne peuvent pas être exercés à basse température.
- Transport et stockage à température normale.
- Temps de reconstitution rapide.
- Les constituants du matériau séché restent homogènes.
- Le produit est un procédé sous forme liquide.
- La stérilité du produit peut être atteinte et maintenue (**Gaidhani et al., 2015**).

I.6.2 Les inconvénients

- Les composés volatils peuvent être éliminés par un sous vide élevé.
- Opération unitaire la plus coûteuse.
- Problèmes de stabilité associés aux drogues individuelles.
- Certains problèmes liés à la stérilisation et à l'assurance de la stérilité de la chambre de séchage et au chargement aseptique des flacons dans la chambre (**Gaidhani et al., 2015**).

I.7 Lyophilisateur

Le lyophilisateur est une machine qui assure l'opération de lyophilisation. Il contient deux parties (**Tang, Xiaolin et Pikal, Michael J, 2004**) : une chambre de lyophilisation ainsi que des étagères à température contrôlée par le fluide caloporteur (sublimation) ou réfrigérant (congélation) et un condenseur pour séparer la vapeur d'eau à des températures très basses variantes entre -50°C et -80°C (**figure 12**). Les deux chambres sont connectées à travers de grands tuyaux pour assurer le passage de la vapeur d'eau, et parfois il est équipé d'une valve qui se ferme rapidement. Il existe une ou plusieurs pompes à vide en série, sont présentes afin d'assurer le vide dans tout le système. Le produit à lyophiliser est inséré sous forme de solution aqueuse dans des flacons spécialement conçus pour la lyophilisation (**Bogdani, 2011**).

Les flacons sont placés sur les différentes étagères et sont munis des bouchons. Ces bouchons vont transmettre la vapeur d'eau de l'intérieur du flacon à la chambre de lyophilisation. À cet effet, l'eau sublimée durant le stade de dessiccation primaire est condensée sur la paroi froide du condenseur dans la chambre de condensation (**Franks, 1990**).

Plusieurs variables de fonctionnement (température de l'étagère, pression de la chambre, vitesse de congélation) doivent être déterminées avec précision pour assurer de bonnes propriétés d'utilisation des produits lyophilisés (porosité, aspect, couleur, etc.) (**Nail et Gatlin, 2016**).

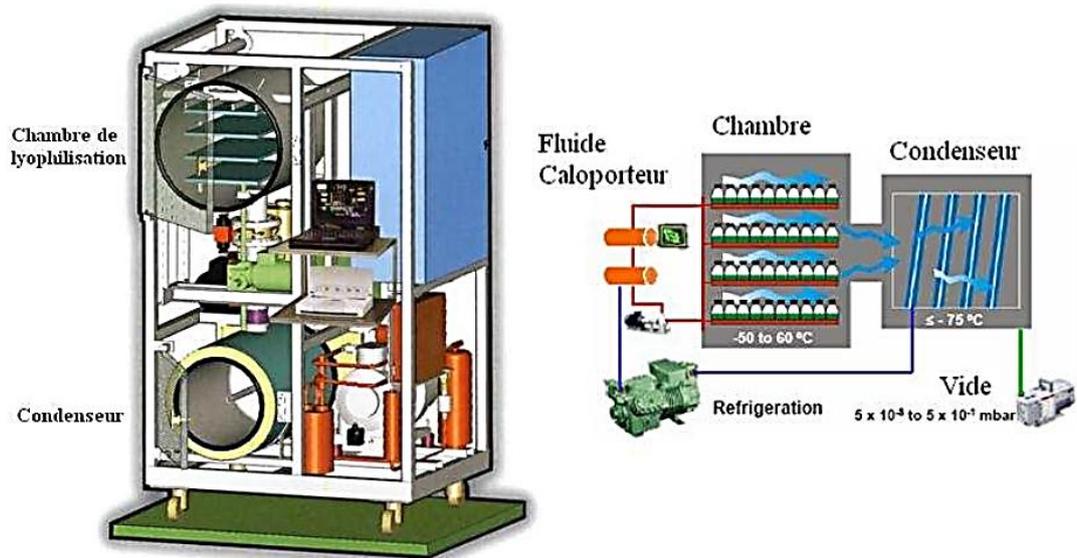


Figure 12: lyophilisateur pilote SMH 45 USIFROID

(Bogdani, 2011)

Le lyophilisateur se compose des éléments essentiels suivants :

I.7.1 Chambre

C'est un récipient métallique, composé d'acier inoxydable, constitué de rayonnages afin de traiter le produit. Généralement très lisse à l'intérieur et bien isolée. La porte de la chambre est soit en plastique transparent ou en acier inoxydable contenant un joint élastomère. La chambre présente deux fonctions essentielles : la disponibilité de la pression et la température nécessaires pour chaque étape, assurer un environnement sécurisé pour le produit tout au long du processus (**Pikal *et al.*, 2002**).

I.7.2 Étagères

Les Étagères existent en nombre d'un à deux dans les laboratoires de recherche, tandis qu'elles peuvent exister en plusieurs nombres pour les lyophilisateurs des usines de production, Les étagères ont plusieurs fonctions, elles agissent comme un échangeur de chaleur en transmettant de l'énergie au produit durant la congélation et pendant les étapes de sublimation et désorption du cycle de lyophilisation (**Deepak et Iqbal, 2015**).

Les étagères doivent être :

- Plat pour assurer un bon contact avec le contenant du produit ;
- Assez lourd pour tenir une surface plane ;
- Les étagères sont creuses de manière à assurer un écoulement en serpentin du fluide caloporteur ;
- Assurer un écoulement serpentin du fluide caloporteur ;
- Généralement de l'huile de silicone ;
- Assez solide pour résister système de bouchage (**Antonsmith *et al.*, 1997**).

I.7.3 Système de condensation

Ce système se compose de serpentins ou de plaques, qui sont réfrigérés par l'expansion directe d'un réfrigérant. La chambre de condensation permet d'abriter les surfaces du condenseur pour éliminer l'eau dans le processus de séchage (**Deepak et Iqbal, 2015**).

Il existe deux types de condenseurs, "Condenseur interne" et "condenseur externe", le premier situé dans la chambre de séchage et le second est placé au fond de la chambre. L'emplacement du condenseur n'affecte pas la qualité de l'air (**Tsinotides et Baker, 2002**).

I.7.4 Système de vide

Le système du vide fournit la pression nécessaire pour canaliser l'air primaire et secondaire. Ensemble avec le système de condensation et à l'aide d'une pompe à vide rotative à deux étages, une basse pression est obtenue. Concernant les grandes chambres, plusieurs pompes à vide peuvent être utilisées. Les pompes à vide utilisées dans les lyophilisateurs

Chapitre I : Lyophilisation

compriment les gaz incondensables à travers la chambre de condensation et les rejettent directement dans l'atmosphère **(Deepak et Iqbal, 2015)**.

I.7.5 Les capteurs

La mesure de La pression de la chambre ainsi que de la température du produit et de la température du condenseur sont importants tout au Long du processus et sont les paramètres les plus contrôlés **(Barbaree et Smith, 1981)** .

L'appareil de mesure de température utilisé est un thermomètre à résistance ou thermocouple tandis que le capteur de vide ou de pression est un manomètre capacitif (couramment utilisé) Jauge thermoélectrique (un compteur Pirani). **(Deepak et Iqbal, 2015)**.

I.7.6 Système de contrôle

Les commandes du lyophilisateur peuvent être manuelles ou automatiques. Les éléments de contrôle sont la température des étagères, la pression de la chambre et le temps. Le réglage de ces paramètres doit être contrôlé en fonction du produit ou du processus. Cela peut prendre de quelques heures à quelques jours, des données telles que la température du produit et la température du condenseur peuvent également être sauvegardés **(Spier et Griffiths, 1994)**.

I.8 Paramètres critiques du procédé de la lyophilisation

I.8.1 La température

Pour une meilleure qualité du produit la température de fusion doit être supérieur à la température de dessiccation primaire (sublimation), plus la température de cette dernière est faible plus il y aurait une diminution d'activité biologique du produit **(Coulibaly, 2016)**.

I.8.2 Le temps

Pour calculer la durée de la phase de dessiccation et le taux de chute de température, des équations sont différenciés d'un produit à un autre selon les normes **(Raharitsifa, 2008)**.

I.8.3 La pression

La pression change à chaque phase de dessiccation primaire ou secondaire. La réduction de la pression dans la chambre accroître le taux de sublimation, diminue la concentration de vapeur sur l'échantillon pour fournir une résistance minimale des molécules d'eau quittant l'échantillon **(Coulibaly, 2016)**.

I.8.4 Température de transition vitreuse

La transition vitreuse (T_g) est définie comme l'intervalle de température où un produit amorphe passe d'un état vitreux rigide et cassant à un état caoutchouteux souple et flexible. Cette zone montre une baisse de viscosité **(Raharitsifa, 2008)**.

T_g élevée, viscosité élevée du produit, presque aucune diffusion moléculaire. Le produit était vitreux, il n'y avait aucun changement dans la texture du produit et aucune perte d'arôme

Chapitre I : Lyophilisation

ou de goût. Le produit conserve ses propriétés structurelles et organoleptiques (**Raharitsifa, 2008**).

Des températures élevées pendant la lyophilisation peuvent entraîner une dégradation thermique du produit. La transition vitreuse est considérée comme un paramètre de référence à ne pas dépasser pour éviter cette dégradation (**Coulibaly, 2016**).

I.9 Domaines d'application de la lyophilisation

Des diverses applications du processus de la lyophilisation se trouvent dans diverses industries, on veut garder l'idée que même ces applications peuvent varier, les principes de bases du processus de la lyophilisation restent les mêmes (**Jennings, 1999**).

I.9.1 Domaine de la santé

La lyophilisation est très utilisée dans le domaine de la santé en comprenant les produits pharmaceutiques, les produits chimiques composés et les vaccins. Les produits biotechnologiques qui sont principalement des produits à base de protéines. Les produits lyophilisés dans ce domaine représentent environ 8 à 10 % des coûts totaux (**Rey et May, 2004 ; Rey, 2016**).

I.9.2 Domaine des sciences vétérinaires

Ce domaine représente la deuxième utilisation la plus courante de la lyophilisation, les produits lyophilisés dans le domaine de vétérinaire sont principalement les vaccins des animaux et des vaccins pour inoculation de troupeaux de bovins et d'ovins ou de grands troupeaux tels que de volailles. La protection des animaux et l'investissement du producteur est le but de la lyophilisation dans ce domaine. Les produits lyophilisés en vétérinaire protègent également le consommateur des maladies qui peuvent être transmises par la consommation de produits animaux (**Rowe, 1970 ; Ward et Matejtschuk, 2019**).

I.9.3 Domaine de l'alimentation

Le café est le produit lyophilisé le plus célèbre, mais il n'est pas lyophilisé au sens propre du mot. Le café est d'abord extrait du grain de café avec de l'eau chaude, et la teneur en eau est réduite pour former un extrait visqueux concentré. L'extrait est ensuite soigneusement transformé pour former des granulés congelés. Ces granulés de café sont ensuite séchés dans des conditions qui génèrent un effondrement partiel ou une refonte contrôlée qui donne aux granules une couleur brun foncé, si le café est vraiment lyophilisé, sa couleur s'apparaîtrait brun doré donc on peut dire que c'est un séchage pas une lyophilisation. Les produits alimentaires lyophilisés peuvent être des additifs, on prend l'exemple des baies dans les céréales du petit-déjeuner (voir la figure pour d'autres exemples) ou bien des produits qui peuvent être consommés sans reconstitution comme la crème glacée (Hui, 2008 ; Liu *et al.*, 2022)

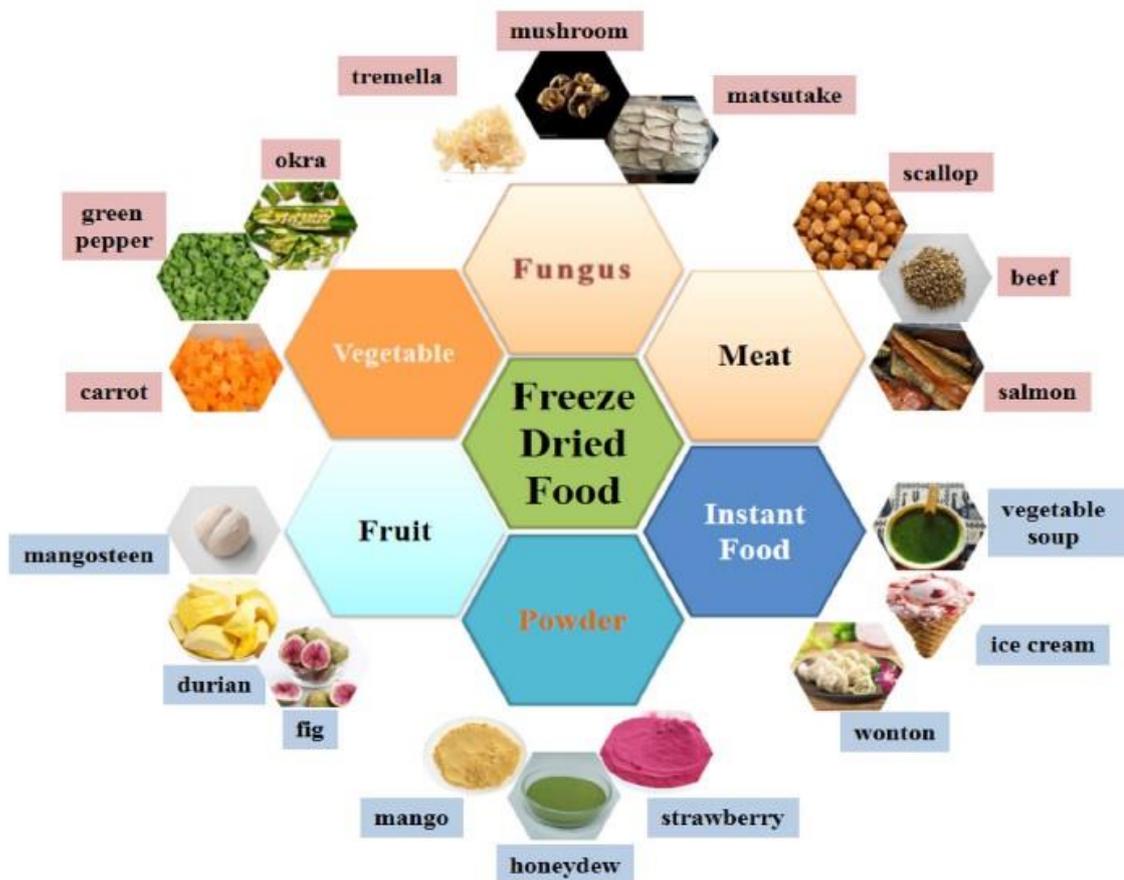


Figure 13: Applications et exemples de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

I.9.4 Autres domaines

D'autres applications de la lyophilisation comprennent la lyophilisation de produits floraux et empaillage. Dans la lyophilisation des produits floraux, uniquement la partie florale de la plante qui répand au processus de séchage en changeant de couleur légèrement. Dans le

Chapitre I : Lyophilisation

séchage des plantes la nature de la plante jouent un rôle important, Par exemple, les cactus, afin de conserver l'eau, sont équipés d'une couche externe presque imperméable au transport de la vapeur d'eau. Une plante comme un cactus s'avérerait difficile ou presque impossible à sécher sans d'abord provoquer la couche extérieure pour permettre le transport de la vapeur d'eau. Cette technique de lyophilisation peut représenter un marché très important, la croissance du marché attend le développement d'un meilleur processus. Le prétraitement de la fleur avant la lyophilisation lorsqu'elle est fraîchement coupée ou même pendant sa croissance aide à obtenir un produit plus naturel pour une longue durée **(Jennings, 1999)**.

Aussi la taxidermie des petits animaux fait partie du processus de la lyophilisation. Beaucoup de petits mammifères, tels que les écureuils et les rats laveurs, ont été lyophilisés avec succès, malgré le succès de cette technique elle est utilisée de façon limitée. La lyophilisation a joué un rôle déterminant dans le sauvetage de précieux manuscrits, livres et documents qui ont subi des dégâts des eaux à la suite d'un incendie ou d'une inondation **(Jennings, 1999)**. Par congélation rapide de tous les documents, puis lyophilisation, de nombreux documents et manuscrits précieux ont été sauvegardé à près de leur état d'origine. Bien que de tels services ne soient pas souvent requis, le fait que cette technologie a des applications qui peuvent s'avérer bénéfiques pour les générations futures **(Goldblith et al., 1975)**

Chapitre II : Applications de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

Introduction

Les processus du séchage effectués à des températures plus basses à un objectif pour le séchage des aliments, évitant ainsi les dommages associés à l'exposition à des températures élevées ou à des températures modérées pendant de longues périodes (changements dans les propriétés physiques, chimiques et biologiques du produit incluent la dégradation des sucres, des protéines et la perte ou l'altération des composés aromatiques). Les propriétés physiques les plus critiques du produit sont la couleur et la structure (**Voda *et al.*, 2012 ; Reis, 2014 ; Ward et Matejtschuk, 2019**).

La lyophilisation est considérée comme la meilleure méthode d'élimination de l'eau car, comparée aux autres méthodes de séchage des aliments, elle donne des produits finaux de la plus haute qualité. L'absence d'eau liquide et les basses températures requises pour la sublimation sont responsables de l'arrêt de la plupart des réactions de détérioration, par exemple, les réactions microbiologiques, permettant ainsi l'obtention d'un produit final d'excellente qualité (**Rey, 2004 ; Voda *et al.*, 2012 ; Reis, 2014**).

Cela est particulièrement important pour les aliments à valeur ajoutée comme les aliments fonctionnels, aliments pour bébés et d'autres catégories spéciales d'aliments, étant donné que la lyophilisation est le procédé le plus coûteux pour la fabrication d'un produit déshydraté (**Rey et May, 2004**).

D'autre part, il existe de nombreux exemples d'aliments lyophilisés. Les fruits lyophilisés, comme les fraises, les framboises et les bleuets, ainsi que les légumes comme les pois, le maïs et les haricots verts sont des exemples courants. La lyophilisation est également utilisée pour conserver des viandes comme le bœuf, le poulet et le poisson. De plus, de nombreux produits de café et de thé instantanés sont fabriqués à l'aide de cette technologie qui peut prolonger la durée de vie du produit tout en maintenant sa valeur nutritionnelle et sa saveur (**Richelle *et al.*, 2001**).

II.1 Les propriétés des produits lyophilisés

Les propriétés physiques des aliments lyophilisés, comme leur résistance à la manipulation et au transport, sont également des facteurs importants à prendre en considération. Les pâtes apparemment acceptables sont souvent dotées de propriétés supérieures par rapport à leurs homologues effondrés, comme une humidité résiduelle plus faible et une reconstitution plus rapide. Cependant, il est important que ces propriétés s'étendent à toute la durée de vie du produit, et pas seulement immédiatement après la fabrication (**Day et McLellan, 1996**), et parmi les propriétés à mettre l'accent sur :

II.1.1 La stabilité

L'objectif principal du processus de lyophilisation est d'améliorer la stabilité de la formulation (c'est-à-dire de ralentir l'horloge cinétique en raison de la dégradation de l'ingrédient actif ou de la perte de puissance). Une formulation séchée est considérée comme stable tant que son activité ou sa puissance se situe dans un intervalle de valeurs données. Par exemple, la puissance des ingrédients actifs varie de 110 % à 90 %. La durée de conservation du produit est déterminée par la durée pendant laquelle la formulation lyophilisée entière reste dans les limites de puissance définies (**Jennings, 1999**).

La fonction principale de la lyophilisation a été définie comme l'amélioration de la stabilité d'une formulation principalement par la réduction du système solvant, surtout l'eau, à des quantités qui ne soutiendront plus la croissance biologique ou les réactions chimiques. La quantité d'eau restante dans le produit, afin d'atteindre la stabilité souhaitée, dépend du produit. La raison de cette dépendance du produit est qu'il y a fondamentalement deux types d'eau qui peuvent être présents dans la formulation lyophilisée (**Jennings et al., 1995**).

II.1.2 L'eau libre

L'eau libre est l'eau qui est associée à la formation de la matrice du produit de glace. Il peut s'agir de l'eau qui s'est cristallisée pendant le processus de congélation ou de l'eau qui a formé une solution solide avec les autres constituants de la formulation. Cette eau doit être réduite par sublimation afin d'atteindre la stabilité souhaitée du produit. En général, l'eau libre résiduelle est réduite à moins de 1% en poids du produit final séché (**Harris et al., 1954 ; Jennings, 1999**).

II.1.3 L'eau liée

L'eau liée est l'eau qui n'a pas participé à la formation de la matrice de glace ou de la solution solide contenant les solutés. C'est l'eau nécessaire à la stabilité du constituant actif. Par exemple, ce peut être l'eau qui est impliqué dans le maintien de la configuration de pliage d'une molécule de protéine. L'élimination de cette eau modifierait non seulement la configuration de la protéine, mais aussi sa fonctionnalité chimique. Il est donc essentiel que le processus de lyophilisation réduise la teneur en eau libre du produit mais n'affecte pas l'eau liée à la nature du constituant actif (**Swift, 1937**).

II.2 Reconstitution du produit

La reconstitution est le processus utilisé pour rétablir le produit lyophilisé à sa formulation originale. Le procédé consiste à ajouter une quantité connue de diluant à la pâte séchée. Pour le gâteau idéal, l'ajout du diluant, à savoir de l'eau, entraîne une

dissolution rapide (moins de 1 min) et complète du gâteau séché. Les propriétés (par exemple, l'activité du constituant actif et le pH) de la solution résultante devraient être dans les limites prescrites de la formulation originale. Des temps de reconstitution excessivement longs, une perte de puissance ou la formation d'une solution trouble sont des indications d'un processus de lyophilisation incorrect ou d'un dysfonctionnement de l'équipement de lyophilisation. Étant donné que la lyophilisation n'élimine que l'eau, il est commun que tous les produits n'aient pas besoin d'être réhydratés avec de l'eau pour être pleinement fonctionnels. Cela peut ne pas être le cas et les produits lyophilisés présentent souvent une activité plus élevée lorsqu'ils sont reconstitués dans un milieu isotonique tel qu'une solution saline plutôt que de l'eau (**García-Carrillo, 1982 ; Adams, 2007**).

II.3 Facteurs affectant le produit lyophilisé

Il est faux de supposer qu'un produit lyophilisé n'est pas endommagé pendant le stockage et les facteurs qui endommagent le produit lyophilisé comprennent :

- Lumière.
- Teneur en eau.
- Température. Alors que les produits lyophilisés sont plus stables que leurs homologues en solution, les matériaux lyophilisés sont sensibles à la décomposition thermique et peuvent être affectés par la température de stockage.
- Gaz réactifs.
- Dommages causés par les radicaux libres.
- Réactions chimiques spéciales, y compris les réactions de Maillard.
- Rayonnement nucléaire de fond (**Adams, 2007**).

II.4 Produits alimentaires lyophilisés

II.4.1 Lyophilisation du café soluble

Le café soluble, également appelé café instantané ou café en poudre, est obtenu à partir de grains de café fraîchement moulu (**Ghirişan et Miclăuş, 2017**). L'extraction se fait par l'eau chaude à haute pression afin d'en extraire les composés solubles dans l'eau. Cette matière soluble est ensuite refroidie et parfois centrifugée, concentrée par chauffage et séchée pour réduire l'humidité à environ 5 % (**Caparino et al., 2012**).

Il existe une méthode de lyophilisation qui convertit l'extrait de café liquide en une poudre sèche, C'est une méthode douce pour les produits sensibles. Le café liquide

Chapitre II : Application de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

concentré est d'abord congelé, puis l'eau est transformée en glace. Ensuite l'eau transformée en cristaux de glace est éliminée sous forme de vapeur par sublimation à haute température (**Khalloufi *et al.*, 2005 ; Ratti, 2013**).

La lyophilisation fournit un produit de meilleure qualité, en surmontant la perte de saveur et d'arôme mais n'est utilisée qu'à l'échelle industrielle pour sécher le café (**Suwelack et Kunke, 2002**).

Le café est l'une des produits alimentaires riches en antioxydants, L'activité antioxydant du café est liée aux acides chlorogénique, férulique, caféique, et n-coumarique qu'il contient. Les mélanoidines (pigments bruns) et les phénylalanines ayant une forte activité antioxydant sont synthétisées pendant le processus de torréfaction lorsque la réaction de Maillard se produit (**Anese *et al.*, 1999**).

II.4.1.1 Technique de la lyophilisation du café

La solution de café concentrée, avec des couches de 7 mm placées dans des boîtes de Pétri, est congelée pendant 1 heure à -80 °C dans un congélateur (**Ghirişan et Miclăuş, 2017**) Ensuite, les échantillons congelés sont transférés dans le lyophilisateur pour une période de 7 heures sous une pression de 0,1 mbar et à une température d'étagère à partir de 20 °C. La température du condenseur sera maintenue à -50 °C. La poudre de café lyophilisée obtenue est stockée dans un dessiccateur à la température ambiante (**Ratti *et al.*, 2013**).

II.4.1.2 Les caractéristiques du café solubles lyophilisé

- **La teneur en eau**

La teneur en eau (% de la base humide) déterminée par gravimétrie par la perte de masse sur la poudre de café montre que l'humidité du café lyophilisé (7,46 %) qui signifie une meilleure conservation et une meilleure stabilité, était attendue en raison de l'utilisation de la poudre de café (**Reineccius, 2004**).

- **Les structures microscopiques**

Le café lyophilisé a une structure floconneuse avec des formes irrégulières présente dans la (figure 14) (Ghirişan et Miclăuş, 2017).



Figure 14: Micrographies MEB de l'échantillon de café lyophilisé (Ghirişan et Miclăuş, 2017)

- **Porosité**

La valeur obtenue de la porosité du café soluble étaient : ϵ_b (SF) = 0.624 donc, la poudre de café lyophilisé a un degré moyen de porosité (Nindo *et al.*, 2003).

- **Capacité antioxydante**

La torréfaction affecte considérablement la composition des polyphénols du café par la réaction de Maillard et confère au café son goût agréable et son pouvoir antioxydant (Richelle *et al.*, 2001).

La capacité antioxydante du café est due à la présence de constituants naturels et de composés formés pendant son traitement, L'activité antioxydante des poudres de café obtenues a été évaluée par leur capacité à réduire les radicaux libres, au cours de lyophilisation le café contient une faible activité antioxydant (Vignoli *et al.*, 2011).

II.4.1.3 Avantages et Inconvénients de la lyophilisation du café soluble

Quelques avantages de la lyophilisation de café instantané :

- Conservation de la saveur et de l'arôme : La lyophilisation est un processus doux qui aide à préserver la saveur et l'arôme du café. Contrairement à d'autres méthodes de séchage, la lyophilisation ne génère pas de chaleur, ce qui peut modifier la saveur et l'arôme du café, la lyophilisation permet de produire un café soluble ou instantané avec une saveur et un arôme similaire au café frais (Patel *et al.*, 2009).
- Longue durée de conservation : Le café instantané lyophilisé a une durée de conservation plus longue que le café moulu traditionnel. En raison de la faible teneur en humidité, le café lyophilisé ne se détériore pas aussi rapidement que le

Chapitre II : Application de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

café moulu, le café lyophilisé ne se gâte pas aussi rapidement que le café moulu et le café instantané lyophilisé peut être conservé pendant des mois sans perte notable de la qualité (**del Castillo *et al.*, 2002**).

- Facilité de transport et de stockage : Le café instantané lyophilisé est plus facile à transporter et à stocker que le café moulu traditionnel, Le café lyophilisé est plus léger et plus petit que le café moulu, et le café instantané produit par lyophilisation est facile à transporter et à conserver à long terme sans perte de qualité (**Amit *et al.*, 2017**).

Cependant, il y a quelques inconvénients de la lyophilisation du café :

- Perte de certains arômes : la lyophilisation du café entraîne une perte de certains composés aromatiques, notamment les acides gras volatils. Cela peut affecter la saveur et l'arôme du café (**Ghirişan et Miclăuş, 2017**).
- Coût élevé : La lyophilisation est un processus coûteux en raison de l'équipement requis et du temps attribué pour le processus. Par conséquent, le café lyophilisé peut être plus cher que le café moulu (**Ghirişan et Miclăuş, 2017**).
- Changement de la texture : La lyophilisation peut également modifier la texture du café, le rendant plus friable et moins dense que le café conventionnel. (**Nireesha *et al.*, 2013**).
- Perte de certains nutriments : La lyophilisation peut entraîner une perte de certains nutriments du café, notamment les antioxydants et les composés phénoliques, qui ont des propriétés bénéfiques pour la santé (**Nebesny *et al.*, 2003**).

II.4.2 Lyophilisation des produits laitiers

Une étude intéressante publiée par The Milk Industry montre plus spécialement, l'application des techniques de lyophilisation dans l'industrie laitière (**Pragati et Preeti, 2014**).

II.4.2.1 Fromage frais

Une étude de l'union soviétique qui concerne la lyophilisation du fromage frais sur une grande échelle contient un article décrivant l'installation de la production journalière du fromage frais. La caillebotte est congelée avec un taux d'humidité environ de 70% en la refroidissant à une vitesse de (1,2 à 1,8 °C) jusqu'au (-18 à -20 °C), sous un vide très poussé, correspondant à une pression absolue de mercure de 0,5 à 0,8 mm, l'humidité s'évapore dont la température maximale est de +30°C et le produit après séchage contient 2,9% à 4% d'humidité. Cette installation, peut être utilisée pour dessécher des caillebottes

Chapitre II : Application de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

utilisées pour la fabrication du fromage blanc, contenant une haute ou faible teneur en graisse, en résultant un produit très poreux.

La reconstitution de ce produit est d'une façon satisfaisante par addition d'eau à 20-30°C, en gardant sa composition chimique initiale sans présenter aucune augmentation d'acidité. Des essais organoleptiques testés sur le produit, répondent qu'il est satisfaisant et correspondait aux normes commerciales **(Genin, 1966)**.

II.4.2.2 Fromage affiné

L'application de la lyophilisation au séchage de différent genre de fromages. Non seulement, cette technique a été appliquée à la caillebotte, au fromage blanc, au double crème, mais aussi appliquée au Camembert, au fromage de Tilsitt, au Gouda, à l'Emmenthal, et au fromage bleu danois. Les produits ont été séchés soit par lyophilisation, soit par séchage ordinaire dans un vide très poussé entre 30 et 50°C en vue de comparer la qualité des produits obtenus **(Bauernfeind et Pinkert, 1970)**.

D'excellents résultats ont été obtenus par lyophilisation du fromage blanc, le produit est poreux, blanc, il se réhumecte facilement et gonfle très rapidement, en quelques secondes **(Mackens, 1972)**.

Des études sur d'autres fromages montrent deux points : Premier point, si les produits traités gardent essentiellement leur forme initiale, l'obtention d'une structure poreuse essentielle dépend de la teneur initiale en eau du produit. Deuxième point, l'aptitude au gonflement et la mouillabilité du produit après séchage dépendent également de la teneur en humidité et la teneur en graisse. La lyophilisation du fromage donne un produit poreux absorbant de l'eau, si seulement la teneur initiale du fromage traité soit très élevée. **(Genin, 1966)**.

II.4.2.3 Crème fouettée

Il a été souligné que la stabilité de la crème fouettée varie et elle peut être améliorée de plusieurs façons mais la plus courante consiste à ajouter des substances qui ne sont pas d'origine laitières. Une étude française montre que la crème peut considérablement améliorer la crème Fouettée avec des produits laitiers lyophilisés. Par exemple, du lait entier ou Lait écrémé ou crème pendant le traitement biologique par la culture des Yaourts par le genre *Lactobacillus* qui est acidophile, kéfir ou présure. Le mélange est alors séché par lyophilisation. A ce mélange est ajouté à la crème liquide cela correspond à 10-100g par litre de crème grâce à cette procédure, En résultat, une crème fouettée stabilisée contenant 20% de graisses voire moins **(Olori et al., 1999)**.

Chapitre II : Application de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

Une autre méthode consiste à sécher par lyophilisation la crème additionnée des produits précédents ayant subi un traitement biologique, le mélange est ensuite séché par lyophilisation et après reconstitution par addition d'eau, pourra servir à la préparation de crème fouettée (**Genin, 1966**).

II.4.2.4 Crème glacée

Un procédé de séchage par lyophilisation a été décrit par une revue américaine forcément exploité dans une usine aux Etats-Unis pour le séchage de la crème glacée. Le produit desséché, contenu dans des sacs de polyéthylène sous atmosphère contenant de l'azote, a une excellente qualité de conservation (**Genin, 1966**).

L'utilisation de ce produit serait la fabrication de confiserie et de pâtisserie. Il a été indiqué que les frais de séchage du produit s'élèvent mais on pense que ces dépenses pourront être sensiblement réduites par l'amélioration des méthodes de travail (**Berg et al., 2012**).

L'état actuel du séchage par lyophilisation des produits alimentaires, y compris les produits laitiers et son développement actuel aux Etats-Unis, ont fait l'objet d'une étude récente d'Anastos : Ce pays semble avoir plus que ça 10 usines de lyophilisation produisant de grandes variétés de nutriments, particulièrement différents Produits laitiers tels que le fromage cottage et les œufs. Un mélange de lait, de crème sure (aigre ou acidulé) et de la crème glacée (**Mackens, 1972**).

Par exemple, le fromage blanc desséché utilisé dans la décoration à base de crème acidifiée est vendu en boîtes de 70 g, il faut juste ajouter au produit 4 fois son poids d'eau en vue de sa reconstitution. Aussi des parts de fromage bleu utilisé aussi dans la préparation de garniture, se vendent en boîtes d'une quarantaine de grammes, pour une reconstitution, un ajout une quantité d'eau de 5 fois son poids est nécessaire (**Genin, 1966**).

II.4.3 Les œufs

Les œufs sont une riche source de protéines de haute qualité, car ils contiennent tous les acides aminés nécessaires au corps humain, et contiennent également toutes les vitamines (à l'exception de la vitamine C) et de nombreux minéraux essentiels. Les œufs se composent principalement de blanc d'œuf (albumen) et jaune d'œuf. Le blanc d'œuf qui fait partie de l'alimentation de millions de personnes dans le monde et qui est l'un des aliments les plus périssables et les plus délicats, et est principalement composé de protéines et a d'excellentes propriétés moussantes ; il est largement utilisé dans les

industries de la boulangerie et de la confiserie (par exemple : mélanges de gâteaux, meringue), les œufs peuvent être conservés par des méthodes de déshydratation comme la lyophilisation à mousse-mat. **(Muthukumar, 2007)**.

II.4.3.1 Lyophilisation mousse-mat

La lyophilisation mousse-mat, une méthodologie qui peut être appliquée à différents produits, mais une recherche appropriée doit être effectuée pour déterminer les exigences particulières pour chaque produit. Elle est prometteuse de séchage du blanc d'œuf pour produire de la poudre de blanc d'œuf de meilleure qualité. Cette méthode utilise les avantages de la lyophilisation et du séchage mousse-mat. Les stabilisateurs choisis pour le blanc d'œuf et leur concentration pouvant ne pas convenir à d'autres produits, des recherches plus poussées sont nécessaires pour déterminer les besoins de chaque produit individuellement. Le blanc d'œuf avec ses excellentes propriétés moussantes est un candidat approprié pour ce processus. En appliquant cette méthode, le temps de lyophilisation est réduit pour réduire le coût de lyophilisation. Comme la surface est augmentée par la mousse, le temps de séchage revient plus court avec la lyophilisation mousse-mat que la lyophilisation classique. Toutefois, l'utilisation de mousse pourrait avoir une incidence sur la charge de séchage, car la densité est considérablement réduite par la mousse **(Muthukumar, 2007)**.

Les étapes suivantes sont impliquées dans le processus de lyophilisation mousse-mat :

- Préparation de la solution de blanc d'œuf : Le blanc d'œuf est séparé du jaune et mélangé avec de l'eau pour former une solution.
- Ajout d'un stabilisateur : Une petite quantité de stabilisant, comme la gomme xanthane, est ajoutée à la solution de blanc d'œuf pour améliorer la mousse et la stabiliser pendant le séchage.
- Formation de mousse : La solution de blanc d'œuf est fouettée pour former une mousse ayant un volume et une densité spécifique.
- Formation du tapis : La mousse est versée sur un plateau ou un moule et déposée dans un tapis.
- Congélation : Le tapis est gelé à basse température, généralement sous -40 °C, pour former des cristaux de glace dans la structure de mousse.
- Séchage : Le tapis congelé est placé dans une chambre à vide et chauffé sous pression réduite pour sublimer les cristaux de glace directement de la

Chapitre II : Application de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

phase solide à la phase vapeur, laissant derrière la poudre de blanc d'œuf sec.

Le plus important de la lyophilisation du blanc d'œuf est l'ajout d'un stabilisant, comme la gomme xanthane, pendant le moussage. Ce stabilisateur améliore la mousse et la stabilise pendant le séchage, ce qui a un impact positif sur la réduction du temps de séchage total et la production de poudre de blanc d'œuf d'excellente qualité (**Muthukumar, 2007**).

II.4.4 Les feuilles d'olives

Les feuilles d'olivier sont une riche source de composés bioactifs, tels que l'oleuropéine, l'hydroxytyrosol et le tyrosol, qui ont été signalés pour avoir divers avantages pour la santé. Ces composés possèdent des propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes et antihypertenseurs. Par conséquent, les feuilles d'olivier sont considérées comme une source précieuse d'antioxydants naturels et de composés bioactifs utilisés dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. Les variables les plus importantes affectant la teneur en oleuropéine (L'oleuropéine est un composé phénolique présent dans les feuilles d'olivier et dans l'huile d'olive. Elle est connue pour ses propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et antimicrobiennes), il indique également que la teneur en oleuropéine est plus élevée dans les feuilles plus jeunes et plus vertes (**Kashaninejad *et al.*, 2020**).

II.4.4.1 Lyophilisation des feuilles d'olives

À partir de l'extrait liquide, Un extrait lyophilisé a été obtenu à 50°C en utilisant un mélange aqueux d'éthanol à 80 % (v/v) à un rapport solvant/g DOL (DOL : feuille d'olivier sèche) de 20 ml. Avant la lyophilisation, l'éthanol a été éliminé par un évaporateur rotatif, puis l'extrait restant a été soumis à la lyophilisation. Tout d'abord, les échantillons ont été congelés avec de l'azote liquide (-196 °C), équilibrés à -80 °C pendant 2 h, puis soumis à la lyophilisation pendant 48h (**Kashaninejad *et al.*, 2020**).

II.4.4.1.1 Utilisation

La poudre de feuilles d'olive peut être utilisée dans une variété de produits tels que des compléments alimentaires, des produits pharmaceutiques et cosmétiques. Elle est également utilisée comme ingrédient dans certains aliments et boissons. (**Santo *et al.*, 2013**).

II.4.5 Fruits lyophilisés

Une grande variété des fruits lyophilisés qui ont été rapportés dans la littérature notamment des fraises, des mûres, des goyaves, des ananas, etc...**(Franceschinis et al., 2014)**. Les fruits frais contenant des niveaux élevés d'humidité sont difficiles à déshydrater par les techniques de séchage classiques en raison des dommages significatifs car leurs propriétés physiques, principalement l'effondrement et les pertes des liquides sévère dus à la rupture de la peau **(Bhatta et al., 2020)**.

Les études des différents paramètres de qualité (cinétique de séchage, changements de couleur et de volume) des fraises en tranches et entières à différentes températures de conservation (30, 40, 50, 60 et 70 °C) voir la figure 15. Le niveau de rétrécissement s'est avéré indépendant de la température de conservation, les fraises entières et en tranches présentant une réduction de volume moyenne de 8 % et 2 %, respectivement **(Bhatta et al. 2020)**.



Figure 15: Exemple d'apparences de chips des fraises lyophilisées avec différentes méthodes

(Liu et al., 2022)

La qualité de la goyave obtenue par lyophilisateurs est présentée dans le tableau 1. (Congélation à -20 C° pendant 24 h, et pression du vide inférieure à 613,2 Pa, 10 C°, 24 h pour la lyophilisation). La porosité, la couleur, la réhydratation et la rétention de la vitamine C de la goyave produite par la lyophilisation étaient meilleures **(Bhatta et al. 2020)**.

Les fruits à peau cireuse et résistante à l'eau sont souvent difficiles à déshydrater, comme les baies d'argousier **(Hasan et al., 2019)** qui sont des fruits délicats contenant des antioxydants naturels, des acides ascorbiques, des caroténoïdes et des flavonoïdes **(Bhatta et al., 2020)**.

Etude sur l'effet de la lyophilisation (4 Pa de vide, 20 C° ou 50 C° de température de conservation) pour obtenir des fruits séchés. Sera retenait 93% de plus de caroténoïdes,

34 % de plus de vitamine C et 11 % de plus de composés phénoliques. Mais il y a une légère diminution de certains composés tels que la vitamine E (**Bhatta et al., 2020**).

II.4.6 Légumes lyophilisés

Les légumes sont une bonne source de nutriments essentiels dans l'alimentation humaine. Les légumes sont généralement déshydratés pour une consommation à long terme. Des études sur la lyophilisation de certains légumes, notamment asperges, les carottes, le potiron et les tomates, sont présentées dans le tableau 1 (**Bhatta et al., 2020**).

Le séchage des asperges tranchées par lyophilisation a été étudié pour sa grande capacité de conservation et sa teneur maximale en acide ascorbique (**Nindo et al., 2003**).

La citrouille lyophilisée a de nombreuses applications dans des formules telles que les soupes, les nouilles, les pains et les gâteaux. Plusieurs auteurs ont étudié la lyophilisation de la citrouille pour caractériser ses propriétés nutritionnelles et physicochimiques pour les applications alimentaires mentionnées ci-dessus. Les études ont rapporté la diminution de la teneur en eau de 90% à 8% dans le potiron lyophilisé, la lyophilisation a induit un ramollissement de la citrouille. En plus, le changement de couleur était important (changement total de couleur) (**Ciurzyńska et al., 2014**).

Une étude de l'effet de la lyophilisation sur la teneur en phénols, la capacité antioxydante et la teneur en acide ascorbique des tomates lyophilisées a révélé que la teneur en phénols était environ le double de celle des autres méthodes de séchage (**Gümüşay et al., 2015**).

L'étude de l'effet de la lyophilisation sur la quantité phénolique, la capacité antioxydante et la teneur en acide ascorbique des tomates lyophilisées avaient une teneur phénolique environ deux fois plus élevée que celle des autres méthodes de séchage (654,60 vs. 314,27-355,79 mg d'équivalent acide gallique/100 g dm). Contrairement à la lyophilisation, les procédés utilisant des températures de séchage élevées peuvent provoquer l'activation des processus d'oxydation (l'activation d'enzymes oxydantes), ce qui entraîne une perte de composés phénoliques. (**Bhatta et al., 2020**).

Des enzymes telles que les oxydases et les hydrolases sont également libérées en raison de la destruction de la structure de la tomate à des températures de séchage élevées. La rétention de la teneur en acide ascorbique (65,47 contre 4,14-24,39 mg/100 g de matière sèche) et de la capacité antioxydante (1699,59 contre 873,32-1148,86 mg de trolox/100 g de matière sèche) était la plus élevée chez les tomates lyophilisées. (**Bhatta et al., 2020**).

Chapitre II : Application de la lyophilisation dans le domaine alimentaire

(**Rajkumar *et al.*, 2017**) ont rapporté une réhydratation et une rétention de goût élevées des carottes lyophilisées. En termes de rétrécissement, le retrait des carottes lyophilisées était de 35,53 %. Il a également été rapporté dans la littérature que les légumes à feuilles tels que les épinards peuvent être déshydratés par lyophilisation. An-Erl King et al ont découvert que les épinards lyophilisés avaient une porosité et une surface élevées. La teneur en chlorophylle des épinards lyophilisés diminue avec l'augmentation de la température et du temps de stockage.

La lyophilisation est largement utilisée pour la déshydratation des aliments d'origine végétale, notamment les fruits, les légumes et les épices. Bien que le temps de traitement soit long et que la méthode de séchage soit coûteuse, elle est préférée en raison de la qualité finale élevée (**King *et al.*, 2001**).

Une méthode de séchage coûteuse, mais appréciée pour sa grande qualité finale. Bien que les vitamines et autres composés biologiques précieux soient perdus après la lyophilisation, cette méthode de déshydratation est la meilleure pour La qualité des nutriments est préservée par rapport aux autres méthodes de déshydratation, en particulier lors de l'utilisation sous vide. De plus, les paramètres de qualité tels que la réhydratation et la porosité des aliments lyophilisés sont bénéfiques pour la fabrication de divers produits alimentaires tels que les soupes, les boissons instantanées, les gâteaux, etc (**Bhatta *et al.*, 2020**)

Tableau I: Fruits et légumes lyophilisés (Bhatta *et al.*, 2020)

| Aliment | Préparation de l'échantillon | Conditions de lyophilisation | Qualité clé étudiée |
|--------------------|------------------------------|--|--|
| Tomates /Gingembre | Tranché | T (non déclaré si étagère où condenseur) = nombre - 50 C° Pression = 0,001330 Pa Temps = 24h | Phénolique total ; acide ascorbique; capacité antioxydant |
| Goyave | Cube de 1cm | T (tablettes) = 10 C° Pression = moins de 613,2 Pa Temps = 24h | Couleur ; porosité ; Réhydratation ; texture ;Vitamine C |
| Carotte | Tranche de 3-4 mm | T (tablettes) = 30 C° T (condenseur) = -60 C° Pression = 6 Pa | Teneur en humidité ; Teneur en caroténoïdes ; Teneur en lycopène |
| Mûres | Jus avec agents de support | T (non déclaré si étagère ou condenseur) = -84 C° Pression = 0,0004 Pa Temps = 48h | Humidité ; Propriété thermique ; Densité ; morphologie |
| Fraises | Tranchés ou entiers | T (tablettes) = 30-70 C° Pression = 4 Pa Temps = 12, 24 ou 48 h | Couleur ; volume |
| Citrouille | Cubes de 10 mm | T (tablette) = 10 C° Pression = 63 Pa Temps = 24h | Teneur en humidité ; eau Activité ; couleur |
| Poivre vert | 2cm.2cm | T (non déclaré si étagère où condenseur) = -47 à -50 C° Pression = 0,666 Pa Temps = 38h | Texture ; couleur |

Chapitre III : Synthèse d'articles

Cette partie représente une synthèse de deux articles publiés récemment, le premier représente une comparaison des changements physiques et chimiques entre des poudres de fruits de baies qui ont été séchées par pulvérisation et par lyophilisation, tandis que le deuxième se focalise sur une analyse phytochimique et microbiologique de la poudre de pastèque et de tomate lyophilisée. En faisant des liaisons avec la thématique du présent travail.

III.1 Comparaison des changements physiques et chimiques des poudres de fruits de baies après séchage par pulvérisation et par lyophilisation.

III.1.1 Introduction

Selon (**Hamad et al., 2023**), les fruits sont un phytochimique utile qui est un produit alimentaire fonctionnel essentiel dans l'industrie des fruits séchés. La production de poudres des fruits implique le séchage des fruits frais très humides. Le séchage est une opération de transformation des aliments énergivore qui joue un rôle important dans la qualité des produits. (**Shishir et al., 2017**) voient qu'il est essentiel de comprendre les changements physiques et chimiques qui se produisent pendant le séchage dans différentes méthodes, afin d'améliorer l'efficacité des processus et la qualité des produits.

L'article détermine deux méthodes de séchage (vaporisation et lyophilisation) pour régir les changements dans le produit séché de baie qui a reçu beaucoup d'attention en raison de leur rôle positif possible dans la santé humaine, les chercheurs (**Flores et al., 2014 ; Wilkowska et al., 2016 ; Darniadi et al., 2018**) ont affirmé que leur teneur en polyphénols, principalement des anthocyanes, pourrait être responsable de la prévention de diverses maladies.

III.1.2 Objectifs de la déshydratation

Les auteurs (**Mohammed et al., 2020**) ont mentionnés que la raison principale de la déshydratation est de réduire la teneur en eau naturelle en dessous du niveau critique (12-15%) requis pour la croissance microbienne, ou le produit séché final aura une activité de l'eau inférieure à 0,6 sans nuire les nutriments importants. Cela permet de prolonger la durée de conservation des aliments et de prévenir leur détérioration, ainsi que l'étude menée par (**Romano et al., 2018**) montre que la déshydratation vise également à préserver la saveur, l'arôme, l'aspect et la capacité à reprendre la forme ou l'aspect d'origine lors de la reconstitution avec de l'eau. (**Nayak et al., 2015**) ajoutent, le processus de déshydratation implique également des changements importants, peut rendre les aliments plus pratiques à stocker et à transporter, car elle réduit considérablement leur poids et leur volume.

III.1.3 Principe de la technique de pulvérisation

Le séchage par pulvérisation est annoté par (Normand *et al.*, 2013 ; Shishir *et al.*, 2017) comme un procédé qui transforme le liquide en matière en poudre pour en faciliter le stockage, le transport et la manipulation et son temps de séchage est raccourci en utilisant de l'air chaud comme moyen de séchage. La pulvérisation (figure16) est une pratique courante dans les industries alimentaires et laitières.

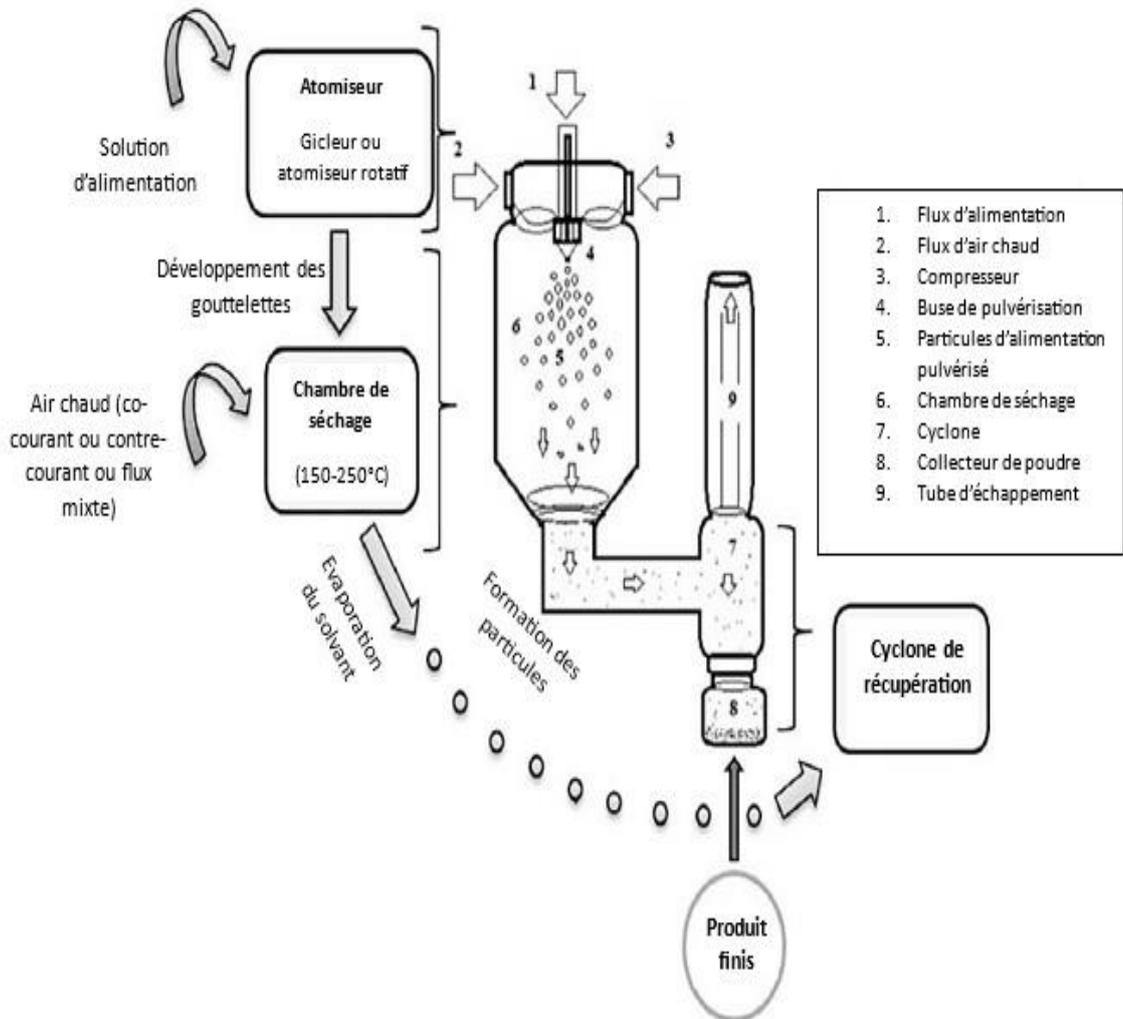


Figure 16: Schéma du mécanisme et principe du processus de séchage par pulvérisation

III.1.4 Les propriétés physico-chimiques

Les produits alimentaires notamment les fruits subissent des changements indiqués par (Fang *et al.*, 2010) au niveau de la structure, flaveur, goût, odeur et la valeur nutritionnelle durant le processus de déshydratation. Les propriétés physiques peuvent être changés lorsque la chaleur est impliquée, l'eau est éliminée, ainsi une modification des propriétés de déformation et d'écoulement, de plus la viscosité et la texture du produit final. Selon (do Espírito Santo *et al.*, 2013 ; Hardy *et al.*, 2017 ; Hamad *et al.*, 2023), ce processus peut affecter la teneur en

eau, la densité, la porosité, le pH, les composés phytochimiques et les propriétés antioxydantes des fruits séchés. Une modification significative de la couleur des fruits, qui peut être associée à l'élimination d'eau et à des réactions chimiques, et les composés volatils responsables du goût et de la saveur des aliments peuvent être affectés par l'application de températures élevées pendant le processus de séchage. De plus, les réactions enzymatiques et non-enzymatiques qui se produisent pendant le processus de séchage peuvent également affecter la composition chimique des fruits séchés, ainsi que les changements dans ces propriétés peuvent être dus à la méthode de séchage utilisée ainsi qu'à d'autres facteurs tels que la température et le temps de séchage.

III.1.5 Différence entre les propriétés des poudres de fruits de baies avant et après le séchage

La comparaison menée par (Flores *et al.*, 2014 ; Wilkowska *et al.*, 2016 ; Darniadi *et al.*, 2018) des propriétés des poudres de fruits de baies avant et après le séchage pour les méthodes de séchage par pulvérisation (SD) et par lyophilisation (FD), montre que le produit comparatif des deux méthodes de séchage sont les suivant :

- Les poudres FD ont une couleur plus vive que celles obtenues par SD.
- La phase de la poudre est passée d'un état liquide/dispersion/émulsion à un matériau amorphe pour les méthodes SD et FD.
- Les particules de poudre provenant du SD sont plus denses et plus sphériques en apparence, tandis que celles obtenues par FD ont des particules irrégulières plus grandes qui ressemblent à du verre brisé ou à des structures en forme d'écailles.
- La teneur en humidité des poudres de SD est nettement inférieure à celle de FD.
- Les baies séchées de FD ont un meilleur goût en raison du composé volatil initial responsable du goût.
- Le produit SD a des pertes plus élevées de composé phénolique total.
- Il indique que la chaleur détruit l'anthocyanine, et les produits de FD ont une intensité de couleur plus élevée.

III.1.6 Conclusion

Les chercheurs susmentionnés ont conclu que la lyophilisation est une option lorsque la qualité du produit est une priorité, car le processus n'applique pas de chaleur adaptée au matériau alimentaire sensible, donc la qualité du produit de lyophilisation est meilleure que le séchage par pulvérisation en termes de goût/odeur et de couleur, et il a une valeur nutritionnelle

plus élevée et des composés bioactifs. Cependant, la morphologie des baies séchées en poudre est légèrement meilleure.

III.2 Analyse phytochimique et microbiologique de la poudre de pastèque et de tomate lyophilisée

III.2.1 Introduction

Ajoutant à l'information que les fruits sont un phytochimique utile, Les auteurs (**Perkins-Veazie *et al.*, 2007**) soulignent également l'importance du lycopène, un caroténoïde antioxydant présent dans les tomates et les pastèques et qui fait l'objet d'un intérêt croissant de la recherche. Selon (**Shahnawaz *et al.*, 2012 ; Srivastava et Kulshrestha, 2013**) le lycopène est un puissant capteur de radicaux oxygénés et un antioxydant très efficace. Les chercheurs mentionnent que les tomates et les pastèques sont deux types de fruits comestibles qui appartiennent à des familles botaniques différentes. Les tomates appartiennent à la famille des *Solanacées*, tandis que les pastèques appartiennent à la famille des *Cucurbitacées*, et sont les sources les plus connues de lycopène dans l'alimentation occidentale, contenant en moyenne 48,6 et 30,1 µg de lycopène/g de poids frais

Les auteurs (**Chauhan *et al.*, 2023**) notent que les tomates et les pastèques ont une durée de conservation limitée en raison de leur teneur élevée en eau et de leur sensibilité aux microorganismes et aux enzymes. Ainsi, en les séchant par lyophilisation à un certain niveau d'humidité tout en préservant leurs propriétés nutritionnelles, ils peuvent être transformés en poudres qui peuvent être utilisées dans plusieurs préparations culinaires.

III.2.2 Préparation des poudres

Selon (**Chauhan *et al.*, 2023**), pour la préparation de la poudre des fruits séchés (les pastèques et les tomates), les échantillons ont été congelés à -35°C pendant 24 heures et séchés sous vide à -20°C pendant 24 heures (pour les tomates) et 48 heures (pour les pastèques). Les échantillons lyophilisés ont été emballés dans des sachets HDPE et stockés dans des conditions normales.

Les étapes de préparation des échantillons sont les suivantes :

- A. Prendre une quantité appropriée des échantillons préparés.
- B. Mélanger les échantillons avec du butanol, du méthanol et de l'eau.
- C. Mettre les échantillons sur un agitateur orbital pendant 24 heures.
- D. Filtrer les échantillons à travers un filtre Whatman n°4 pour être utilisés pour une analyse ultérieure.

III.2.3 Evaluation des métabolites secondaires

Dans cette étude, l'évaluation des métabolites secondaires de poudre séchée de pastèque et de tomate se fait par l'Analyse qualitative du : tanin ; saponine ; flavonoïde ; alcaloïde et des composés phénoliques, d'après (**Chauhan *et al.*, 2023**) la présence de ces composés a été prouvée.

L'étude de (**Habila *et al.*, 2010**) a présenté une estimation du Contenu phénolique total par l'utilisation de la méthode Folin-Ciocalteu, où le contenu phénolique a été calculé à partir de la courbe standard de l'acide gallique, (**Chauhan *et al.*, 2019**) ajoutent que l'estimation du pouvoir réducteur des extraits méthanoliques augmente avec la concentration.

Selon (**Ijaz *et al.*, 2017**), le pouvoir réducteur est une mesure de la capacité d'un composé à agir en tant qu'agent réducteur, c'est-à-dire à donner des électrons à une autre substance. Dans le domaine des extraits de plantes, le pouvoir réducteur est souvent utilisé comme indicateur de l'activité antioxydante, des composés qui peuvent neutraliser les radicaux libres et prévenir les dommages oxydatifs dans les cellules. Aussi, les mesures faites de l'activité antioxydante totale et de la teneur en lycopène dans la poudre lyophilisée, fournissent des informations importantes sur les propriétés antioxydantes et nutritionnelles de cette poudre.

D'après (**Capek *et science*, 2004 ; Ijaz *et al.*, 2017 ; Chauhan *et al.*, 2019**), l'activité antioxydante totale est une mesure de la capacité d'un composé à neutraliser les radicaux libres, qui peuvent causer des dommages oxydatifs dans les cellules. D'ailleurs cette étude montre que la tomate et la pastèque ont une activité de capture du monoxyde d'azote, ce dernier réagit avec l'oxygène pour produire des composants stables tels que le nitrate et le nitrite, sous des conditions aérobies.

III.2.4 Charge microbienne

(**Braide *et al.*, 2014**) ont présentés l'analyse microbiologique comprenait l'isolement, le dénombrement et l'identification des bactéries et des champignons à l'aide d'un protocole standard. Les milieux utilisés pour cette analyse comprenaient la gélose nutritive, l'eau peptonée, la gélose EMB, la gélose au sel de mannitol et la gélose sabouraud dextrose, chaque échantillon a été inoculé dans des plaques de gélose en double et les valeurs moyennes des numérations bactériennes et fongiques ont été enregistrées en tant qu'unités formant des colonies par ml (UFC/ml).

Les résultats obtenus de cette étude selon (**Chauhan *et al.*, 2023**), sont les suivants :

- Estimation qualitative des métabolites secondaires : les métabolites secondaires sont de nombreuses molécules organiques produites par les cellules végétales par le biais de

Chapitre III : Synthèse d'articles

voies métaboliques. l'estimation qualitative a été effectuée pour les tanins, les saponines, les flavonoïdes, les phénols, les alcaloïdes et les terpénoïdes. Les résultats montrent une différence dans les deux types d'extraits.

- Estimation quantitative Contenu phénolique total : La teneur phénolique totale a été calculée en mg. L'extrait a été préparé dans du butanol, du méthanol et une solution aqueuse. Le pourcentage le plus élevé de phénol total a été observé dans l'extrait méthanoïque et le plus faible dans l'extrait aqueux.
- Estimation du pouvoir réducteur : Le pouvoir réducteur de la poudre lyophilisée a été mesuré en préparant des extraits butanoïque, méthanoïque et aqueux. Il a été constaté que l'extrait butanoïque avait le pouvoir réducteur le plus élevé tandis que l'extrait aqueux avait le pouvoir réducteur le plus faible.
- Activité de piégeage du monoxyde d'azote : L'oxyde nitrique réagit avec l'oxygène pour produire des produits stables comme le nitrate et le nitrite, Par conséquent, on peut supposer que la tomate et la pastèque ont une activité de piégeage de l'oxyde nitrique.
- Capacité antioxydante totale et teneur en lycopène : La capacité antioxydante totale est la capacité d'un antioxydant à supprimer l'effet nocif des radicaux libres dans le sang et les cellules. La capacité antioxydante des différentes compositions a été trouvée dans l'ordre croissant. La valeur la plus élevée a été trouvée dans l'extrait butanoïque et la plus faible dans l'extrait méthanoïque. Les observations ci-dessus permettent de conclure que la capacité antioxydante est due à la présence de lycopène et d'autres métabolites secondaires présents dans la tomate et la pastèque.

Le lycopène est un pigment rouge que l'on trouve généralement dans les fruits et les légumes. Il s'agit d'un pigment caroténoïde qui possède des propriétés antioxydantes. Les tomates fraîches ou les produits à base de tomates et la pastèque sont des sources importantes de pigment lycopène. Les auteurs affirment qu'avec l'augmentation de la poudre de tomate, la teneur en lycopène augmente également.

- Analyse microbiologique : Pour l'étude microbiologique, des procédures standard ont été suivies pour identifier la charge bactérienne et fongique. L'analyse microbiologique est un outil permettant d'établir la relation entre le développement et la manipulation du produit fini afin d'identifier la charge minimale de micro-organismes pendant le stockage pour prouver la stabilité des produits.

III.2.5 Conclusion

Les observations de cette étude ont montré que la poudre lyophilisée contenait respectivement des saponines, des flavonoïdes, des tanins, des phénols, des alcaloïdes et des terpénoïdes. Une analyse quantitative a également été effectuée et la quantité de métabolites secondaires et l'activité antioxydant ont été évaluées. Les tomates et la pastèque sont naturellement riches en lycopène, ce qui a été rapporté dans cette étude. On peut en conclure que ces poudres peuvent être consommées par des personnes de différents groupes d'âge, ce qui contribue à apporter des bienfaits naturels pour la santé de la population.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de ce travail et d'après l'étude des différents travaux réalisés par différents auteurs nous pouvons conclure que :

D'abord, La lyophilisation est la technique de pointe d'aujourd'hui pour conserver les aliments par élimination de l'eau qu'ils contiennent. En revanche, il s'agit d'une technique qui requiert un savoir-faire scientifique minimum et des tables de référence dues à l'expérimentation appliquée au produit concerné. Elle demande aussi des moyens financiers considérables pour obtenir les conditions d'applications, et du personnel qualifié. Aussi on a conclu que le résultat est généralement un produit beaucoup plus stable que celui de l'échantillon de départ.

Bien que des progrès récents aient été réalisés dans le développement de technologies de déshydratation hybrides afin de réduire l'énergie et les coûts associés à ces procédés, il n'existe pas encore de procédé de déshydratation supérieur à la lyophilisation en termes de qualité nutritionnelle et physique du produit final. En effet, la lyophilisation peut être considérée comme une méthode plus douce que les méthodes conventionnelles de séchage à l'air et elle reste une technique très performante.

Liste des références

- Adams G. (2007). The principles of freeze-drying. *Cryopreservation and freeze-drying protocols*, 15-38.
- Adams G.J.D.t. (1991). Freeze-drying of biological materials. *9*(4), 891-925.
- Amit S.K., Uddin M.M., Rahman R., Islam S., Khan M.S.J.A. & Security F. (2017). A review on mechanisms and commercial aspects of food preservation and processing. *6*(1), 1-22.
- Anese M., Nicoli M.C., Massini R. & Lerici C.R. (1999). Effects of drying processing on the Maillard reaction in pasta. *Food Research International*, *32*(3), 193-9.
- Antonsmith T., Pikal M., Rambhatla S. & Ramot R. (1997). Formulation and evaluation of tigeylene injection by lyophilization. In: Inter Pharm Press, USA.
- Barbaree J. & Smith S. (1981). Loss of vacuum in rubber stoppered vials stored in a liquid nitrogen vapor phase freezer. *Cryobiology*, *18*(5), 528-31.
- Bardat A., Biguet J., Chatenet E., Courteille F.J.P.J.o.P.S. & Technology. (1993). Moisture measurement: a new method for monitoring freeze-drying cycles. *47*(6), 293-9.
- Bauernfeind J. & Pinkert D.J.A.i.f.r. (1970). Food processing with added ascorbic acid. *18*, 219-315.
- Ben Abdelkader H. (2011). Étude de l'impact des méthodes de séchage sur la qualité nutritionnelle et physico-chimique des poudres de fromage gouda.
- Berg S., Bretz M., Hubbermann E.M. & Schwarz K.J.J.o.F.E. (2012). Influence of different pectins on powder characteristics of microencapsulated anthocyanins and their impact on drug retention of shellac coated granulate. *108*(1), 158-65.
- Bhatta S., Stevanovic Janezic T. & Ratti C. (2020). Freeze-drying of plant-based foods. *Foods*, *9*(1), 87.
- Bogdani E. (2011). Étude expérimentale et optimisation du procédé de lyophilisation de l'ibuprofène en milieu organique. In: Université Claude Bernard-Lyon I.
- Braide W., Offor-Emenike I., Oranusi S.J.M.R.J.o.F.S. & Technology. (2014). Isolation and characterization of heterotrophic micro-organisms and dominant Lactic Acid Bacteria (LAB) from different brands of yoghurt and ice cream. *2*(1), 001-7.
- Caparino O., Tang J., Nindo C., Sablani S., Powers J. & Fellman J.J.J.o.f.e. (2012). Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine 'Carabao' var.) powder. *III*(1), 135-48.
- Capek I.J.A.i.c. & science i. (2004). Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *110*(1-2), 49-74.
- Chauhan N., Antarkar S.J.S., Agri, Food & Research E. (2023). Phytochemical and microbiological analysis of developed Freeze dried Watermelon and Tomato powder. *11*.
- Chauhan N., Singh A., Singhal D. & Johri S.J.I.J.C.P.S. (2019). Characterisation of copper oxide nano particles using Annona reticulata extract and their antioxidant and photocatalytic activities. *10*(1), 14-9.
- Chouvenc P. (2004). Optimisation du procédé de lyophilisation du complexe lipoprotéique DC-Chol/Uréase. In: Lyon 1.
- Ciurzyńska A., Lenart A. & Gręda K.J. (2014). Effect of pre-treatment conditions on content and activity of water and colour of freeze-dried pumpkin. *LWT-Food Science and Technology*, *59*(2), 1075-81.
- Coulibaly W.H. (2016). Mise en place d'un starter lyophilisé pour la fermentation alcoolique de la bière de sorgho. In: Université Nangui Abrogoua (Côte d'Ivoire).
- Couriel B.J.J.o.t.P.D.A. (1980). Freeze drying: past, present and future. *34*(5), 352-7.

- Darniadi S., Ho P., Murray B.S.J.J.o.t.S.o.F. & Agriculture. (2018). Comparison of blueberry powder produced via foam-mat freeze-drying versus spray-drying: evaluation of foam and powder properties. *98*(5), 2002-10.
- Day J.G. & McLellan M. (1996). Cryopreservation and Freeze-Drying Protocols. *Applied Biochemistry and Biotechnology-Part B-Molecular Biotechnology*, *5*(1), 72-.
- del Castillo M.D., Ames J.M., Gordon M.H.J.J.o.a. & chemistry f. (2002). Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews. *50*(13), 3698-703.
- do Espírito Santo E.F., de Lima L.K.F., Torres A.P.C., de Oliveira G. & Ponsano E.H.G. (2013). Comparison between freeze and spray drying to obtain powder *Rubrivivax gelatinosus* biomass Comparação entre a secagem por liofilização e atomização para produção de biomassa bacteriana.
- Fang Z., Bhandari B.J.T.i.f.s. & technology. (2010). Encapsulation of polyphenols—a review. *21*(10), 510-23.
- Farenzena S. (2001). *Application de la technique MEPS, microextraction en phase solide, pour la détermination de la rétention des arômes de fraises pendant la lyophilisation*: National Library of Canada= Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa.
- Flores F.P., Singh R.K., Kerr W.L., Pegg R.B. & Kong F.J.F.c. (2014). Total phenolics content and antioxidant capacities of microencapsulated blueberry anthocyanins during in vitro digestion. *153*, 272-8.
- Franceschinis L., Salvatori D.M., Sosa N. & Schebor C. (2014). Physical and functional properties of blackberry freeze-and spray-dried powders. *Drying Technology*, *32*(2), 197-207.
- Franks F.J.C.-I. (1990). Freeze drying: from empiricism to predictability. *11*, 93-110.
- Franks F.J.P.o.W.i.F.i.R.t.Q.S. (1985). Complex aqueous systems at subzero temperatures. 497-509.
- Gaidhani K.A., Harwalkar M., Bhambere D. & Nirgude P.S. (2015). Lyophilization/freeze drying—a review. *World journal of pharmaceutical research*, *4*(8), 516-43.
- García-Carrillo C.J.Z.f.V.R.B. (1982). Influencia de la Temperatura y el Grado de Vacío sobre la Conservación de la Vacuna *Brucella abortus* Cepa 19 Liofilizada. *29*(1), 57-66.
- Genin G.J.L.L. (1966). Le séchage par lyophilisation et ses applications aux produits laitiers. *46*(459-460), 621-30.
- Ghirişan A. & Miclăuş V.J.S.U.B.-B.C. (2017). Comparative study of spray-drying and freeze-drying on the soluble coffee properties. *62*(4), 309-16.
- Goldblith S.A., Rey L.R. & Rothmayr W. (1975). *Freeze drying and advanced food technology*: Academic Press.
- Gümüşay Ö.A., Borazan A.A., Ercal N. & Demirkol O. (2015). Drying effects on the antioxidant properties of tomatoes and ginger. *Food chemistry*, *173*, 156-62.
- Habila J., Bello I., Dzikwi A., Musa H., Abubakar N.J.A.J.o.P. & Pharmacology. (2010). Total phenolics and antioxidant activity of *Tridax procumbens* Linn. *4*(3), 123-6.
- Hamad A., Hayuningtyas A., Jitphongsakul P.J.J.o.C.P. & Technology M. (2023). Comparison of Physical and Chemical Changes of Dried Berries Fruits Powders from Spray and Freeze Drying. *1*(2), 37-44.
- Hammami C. & René F. (1997). Determination of freeze-drying process variables for strawberries. *Journal of Food Engineering*, *32*(2), 133-54.
- Hardy Z., Jideani V.A.J.C.r.i.f.s. & nutrition. (2017). Foam-mat drying technology: A review. *57*(12), 2560-72.
- Harris, Robert & freezingdrying. J.C.J.B.a.o. (1954). Biological applications of freezing and drying.
- Hasan M.U., Malik A.U., Ali S., Imtiaz A., Munir A., Amjad W., Anwar R.J.J.o.F.P. & Preservation. (2019). Modern drying techniques in fruits and vegetables to overcome postharvest losses: A review. *43*(12), e14280.

- Hauduroy P. & Piguet J. (1960). Les applications de la lyophilisation dans les collections de types microbiens. In *Fundamental Problems in Vacuum Techniques Ultra-High Vacuum* (pp. 721-3): Elsevier.
- Hui Y.H. (2008). *Food drying science and technology: microbiology, chemistry, applications*: DESTech Publications, Inc.
- Ijaz F., Shahid S., Khan S.A., Ahmad W. & Zaman S.J.T.J.o.P.R. (2017). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Abutilon indicum* leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activities. *16*(4), 743-53.
- Jameel F. & Searles J. (2010). Development and optimization of the freeze-drying processes. *Formulation and process development strategies for manufacturing biopharmaceuticals. United States: John Wiley and Sons, Inc*, 763-96.
- Jennings T.A. (1999). *Lyophilization: introduction and basic principles*: CRC press.
- Jennings T.A., Duan H.J.P.J.o.P.S. & Technology. (1995). Calorimetric monitoring of lyophilization. *49*(6), 272-82.
- Kashaninejad M., Sanz M., Blanco B., Beltrán S., Niknam S.M.J.F. & Processing B. (2020). Freeze dried extract from olive leaves: Valorisation, extraction kinetics and extract characterization. *124*, 196-207.
- Kawasaki H., Shimanouchi T. & Kimura Y.J.J.o.c. (2019). Recent development of optimization of lyophilization process. *2019*, 1-14.
- Khalloufi S., ROBERT J.L. & Ratti C. (2005). Solid foods freeze-drying simulation and experimental data. *Journal of Food Process Engineering*, *28*(2), 107-32.
- King V.A.-E., Liu C.-F. & Liu Y.-J. (2001). Chlorophyll stability in spinach dehydrated by freeze-drying and controlled low-temperature vacuum dehydration. *Food Research International*, *34*(2-3), 167-75.
- Liu Y., Zhang Z., Hu L.J.C.R.i.F.S. & Nutrition. (2022). High efficient freeze-drying technology in food industry. *62*(12), 3370-88.
- Mackens D.W. (1972). A study of the use of 88.7 degrees C. cream dressing on the quality of cottage cheese.
- May J.C., Grim E., Wheeler R.M. & West J.J.J.o.b.s. (1982). Determination of residual moisture in freeze-dried viral vaccines: Karl Fischer, gravimetric and thermogravimetric methodologies. *10*(3), 249-59.
- Mohammed N.K., Tan C.P., Manap Y.A., Muhiaddin B.J. & Hussin A.S.M.J.M. (2020). Spray drying for the encapsulation of oils—A review. *25*(17), 3873.
- Muthukumar A. (2007). Foam-mat freeze drying of egg white and mathematical modeling.
- Nail S.L. & Gatlin L.A. (2016). Freeze-drying: principles and practice. In *Pharmaceutical Dosage Forms-Parenteral Medications* (pp. 367-96): CRC Press.
- Nayak B., Liu R.H., Tang J.J.C.r.i.f.s. & nutrition. (2015). Effect of processing on phenolic antioxidants of fruits, vegetables, and grains—a review. *55*(7), 887-918.
- Nebesny E., Budryn G.J.E.F.R. & Technology. (2003). Antioxidative activity of green and roasted coffee beans as influenced by convection and microwave roasting methods and content of certain compounds. *217*, 157-63.
- Nindo C.I., Sun T., Wang S., Tang J. & Powers J. (2003). Evaluation of drying technologies for retention of physical quality and antioxidants in asparagus (*Asparagus officinalis*, L.). *LWT-Food Science and Technology*, *36*(5), 507-16.
- Nireesha G., Divya L., Sowmya C., Venkateshan N. & Lavakumar V.J.I.j.o.n.t.i.p.s. (2013). Lyophilization/freezing drying—an review. *3*(4), 87-98.
- Normand V., Subramaniam A., Donnelly J. & Bouquerand P.-E.J.C.p. (2013). Spray drying: thermodynamics and operating conditions. *97*(2), 489-95.
- Olori V., Brotherstone S., Hill W. & McGuirk B.J.L.P.S. (1999). Fit of standard models of the lactation curve to weekly records of milk production of cows in a single herd. *58*(1), 55-63.

- Pacelli S., Manoharan V., Desalvo A., Lomis N., Jodha K.S., Prakash S. & Paul A.J.J.o.M.C.B. (2016). Tailoring biomaterial surface properties to modulate host-implant interactions: implication in cardiovascular and bone therapy. *4*(9), 1586-99.
- Patel R., Patel M., Suthar A.J.I.J.o.S. & Technology. (2009). Spray drying technology: an overview. *2*(10), 44-7.
- Perkins-Veazie P., Collins J.K., Clevidence B. & Wu G.J.A.H. (2007). Watermelons and health. *731*, 121.
- Pikal M., Rambhatla S. & Ramot R. (2002). The impact of the freezing stage in lyophilization: effects of the ice nucleation temperature on process design and product quality. *American Pharmaceutical Review*, *5*, 48-53.
- Pragati S. & Preeti B. (2014). Technological revolution in drying of fruit and vegetables. *Int J Sci Res*, *3*(10), 705-11.
- Raharitsifa N. (2008). Optimisation de la lyophilisation du jus de pomme en tapis mousse. In: Université Laval.
- Rajkumar G., Shanmugam S., Galvao M.d.S., Leite Neta M.T.S., Dutra Sandes R.D., Mujumdar A.S. & Narain N. (2017). Comparative evaluation of physical properties and aroma profile of carrot slices subjected to hot air and freeze drying. *Drying Technology*, *35*(6), 699-708.
- Ratti, Bhandari B., Bansal N. & Zhang M., Schuck, P., Eds. (2013). Handbook of food powders: processes and properties. 57-84.
- Ratti C. (2013). Handbook of food powders: processes and properties. *Bhandari, B., Bansal, N., Zhang, M., Schuck, P., Eds*, 57-84.
- Reineccius G.A.J.D.t. (2004). The spray drying of food flavors. *22*(6), 1289-324.
- Reis F.R. (2014). *Vacuum drying for extending food shelf-life*: Springer.
- Rey L. (1962). *Progrès récents en lyophilisation*: FeniXX.
- Rey L. (2016). Glimpses into the realm of freeze-drying: classical issues and new ventures. In *Freeze-drying/lyophilization of pharmaceutical and biological products* (pp. 15-42): CRC Press.
- Rey L. & May J.C. (2004). *Freeze-drying/lyophilization of pharmaceutical & biological products, revised and expanded*: CRC Press.
- Rey L.J.D.T.P.S. (2004). Glimpses into the realm of freeze-drying: fundamental issues. *137*, 1-32.
- Richelle M., Tavazzi I. & Offord E. (2001). Comparison of the antioxidant activity of commonly consumed polyphenolic beverages (coffee, cocoa, and tea) prepared per cup serving. *Journal of agricultural and food chemistry*, *49*(7), 3438-42.
- Romano N., Mobili P., Zuñiga-Hansen M.E. & Gómez-Zavaglia A.J.F.r.i. (2018). Physico-chemical and structural properties of crystalline inulin explain the stability of *Lactobacillus plantarum* during spray-drying and storage. *113*, 167-74.
- Rowe T.W.J.C.T.i.C. (1970). Freeze-drying of biological materials: some physical and engineering aspects. 61-138.
- Santo E.F.d.E., Lima L.K.F.d., Torres A.P.C., Oliveira G.d., Ponsano E.H.G.J.F.S. & Technology. (2013). Comparison between freeze and spray drying to obtain powder *Rubrivivax gelatinosus* biomass. *33*, 47-51.
- Shackell L.J.A.J.o.P.-L.C. (1909). An improved method of desiccation, with some applications to biological problems. *24*(3), 325-40.
- Shahnawaz M., Sheikh S.A., Soomro A.H., Panhwar A.A., Khaskheli S.G.J.A.J.o.F.S. & Technology. (2012). Quality characteristics of tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) stored in various wrapping materials. *3*(5), 123-8.
- Shishegarha F., Makhlof J. & Ratti C. (2002). Freeze-drying characteristics of strawberries. *Drying Technology*, *20*(1), 131-45.
- Shishir M.R.I., Chen W.J.T.i.f.s. & technology. (2017). Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices. *65*, 49-67.

- Spier R.E. & Griffiths J.B. (1994). *Animal cell biotechnology* (Vol. 6): Academic Press.
- Srivastava S. & Kulshrestha K.J.A.o.A.Z. (2013). Nutritional content and significance of tomato powder. *52*(2), 121-4.
- Suwelack W. & Kunke D. (2002). Process for freeze drying coffee extract. In: Google Patents.
- Swift H.F.J.J.o.b. (1937). A simple method for preserving bacterial cultures by freezing and drying. *33*(4), 411-21.
- Tang X. & Pikal M.J. (2004). Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice. *Pharmaceutical research*, *21*, 191-200.
- Tang X. & Pikal M.J.J.P.r. (2004). Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice. *21*, 191-200.
- Toepfer G.J.H.W.d.B.G.u.T.d.b.G.B.P.Z. (2011). Zelle. 764-85.
- Tsinotides N. & Baker D. (2002). The importance of freezing on lyophilization cycle development. *Asi. J. Biopharm*, *19*, 16-21.
- Van K. (2000). LA CONSERVATION DES ALIMENTS PAR IRRADIATION.
- Varshney D., Singh M.J.L.B. & Approaches V.M.-B. (2015). History of lyophilization. 3-10.
- Vignoli J., Bassoli D. & Benassi M.d.T. (2011). Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. *Food chemistry*, *124*(3), 863-8.
- Voda A., Homan N., Witek M., Duijster A., van Dalen G., van der Sman R., Nijssse J., van Vliet L., Van As H. & van Duynhoven J.J.F.R.I. (2012). The impact of freeze-drying on microstructure and rehydration properties of carrot. *49*(2), 687-93.
- Wang W.J.I.j.o.p. (2000). Lyophilization and development of solid protein pharmaceuticals. *203*(1-2), 1-60.
- Ward K.R. & Matejtschuk P. (2019). Lyophilization of Pharmaceuticals and Biologicals.
- Wilkowska A., Ambroziak W., Czyzowska A., Adamiec J.J.P.J.o.F. & Sciences N. (2016). Effect of microencapsulation by spray-drying and freeze-drying technique on the antioxidant properties of blueberry (*Vaccinium myrtillus*) juice polyphenolic compounds. *66*(1), 11.
- Wolff E. & Gibert H. (1988). Développements technologiques nouveaux en lyophilisation. *Journal of food engineering*, *8*(2), 91-108. doi:[https://doi.org/10.1016/0260-8774\(88\)90057-X](https://doi.org/10.1016/0260-8774(88)90057-X)
- Wolkers W.F. & Oldenhof H. (2015). *Cryopreservation and freeze-drying protocols*: Springer.

Résumé

Le critère de qualité devient de plus en plus important dans le choix des consommateurs. Ainsi, les produits et ingrédients industriels sont censés offrir diverses propriétés pratiques (goût, promotion de la santé, sécurité, etc.) qui correspondent à celles des produits frais.

L'objectif du présent travail consiste à une synthèse bibliographique sur le développement de la lyophilisation dans les industries agroalimentaires. Ce processus a trouvé de nombreuses applications pour la production d'aliments et de produits pharmaceutiques de haute qualité.

Les principales étapes du processus de lyophilisation, comme la congélation du produit et le séchage primaire et secondaire sont décrites dans ce travail, les mécanismes de chaque étape du procédé de lyophilisation sont également analysés. La recherche englobe également, une description de l'équipement du lyophilisateur en détaillant ses composants et le principe de chacun avec une représentation du contenu des articles qui ont une relation avec ce mode de conservation. En analysant les tendances mondiales en matière d'aliments et d'habitudes alimentaires, certaines prédictions sur l'avenir de la lyophilisation en tant que méthodes de conservation des aliments peuvent être faites. De ce point de vue, la demande d'aliments ou d'ingrédients lyophilisés va certainement augmenter dans les années à venir.

Mots clés : aliments, conservation, lyophilisation, industries, agro-alimentaire.

Abstract

Quality is becoming increasingly important in consumer choice. Thus, industrial products and ingredients are supposed to offer various practical properties (taste, health promotion, safety, etc.) that correspond to those of fresh products.

The purpose of this work is to provide a bibliographical synthesis on the development of lyophilization in the food processing industries. This process has found many applications for the production of high-quality food and pharmaceutical products.

The main stages of the freeze-drying process, such as product freezing, primary and secondary drying, are described in this work, the problems and mechanisms of each stage of the freeze-drying process are also analyzed. The research also includes a description of the equipment of the freeze dryer by detailing its components and the principle of each with a representation of the contents of the articles that have a relationship with this mode of preservation.

By analyzing global trends in food and eating habits, some predictions about the future of freeze-drying as a method of food preservation can be made. From this point of view, the demand for freeze-dried foods or ingredients will certainly increase in the coming years.

Keywords: food, preservation, freeze-drying, industries, food Industry

ملخص

أصبحت الجودة ذات أهمية متزايدة في اختيار المستهلك. وبالتالي، من المفترض أن تقدم المنتجات والمكونات الصناعية خصائص عملية مختلفة (الطعم، وتعزيز الصحة، والسلامة، وما إلى ذلك) تتوافق مع تلك الخاصة بالمنتجات الطازجة.

والغرض من هذا العمل هو تقديم ملخص ببيولوجرافي عن تطوير تقنية التجفيف بالتجميد في صناعات تجهيز الأغذية. وجدت هذه العملية العديد من التطبيقات لإنتاج منتجات غذائية وصيدلانية عالية الجودة. ويرد في هذا العمل وصف للمراحل الرئيسية لعملية التجفيف بالتجميد، مثل تجميد المنتجات، التجفيف الأولي والثانوي، كما يجري تحليل مشاكل وآليات كل مرحلة من مراحل عملية تجفيف التجميد. يتضمن البحث أيضاً وصفاً لمعدات المجفف من خلال تفصيل مكوناته ومبدأ كل منها مع تمثيل لمحتويات المواد التي لها علاقة بهذه الطريقة في الحفظ.

من خلال تحليل الاتجاهات العالمية في الغذاء وعادات الأكل، يمكن عمل بعض التنبؤات حول مستقبل التجفيف كطريقة للحفاظ على الغذاء. من وجهة النظر هذه، سيزداد الطلب على الأطعمة المجففة بالتجميد أو المكونات بالتأكيد في السنوات القادمة.

الكلمات الرئيسية: الغذاء، الحفظ، التجفيف بالتجميد، والصناعات، والأغذية الزراعية.