

L'ESTIMATION DES PROPRIETES D'EQUILIBRE DANS LES PROCÉDES DE TRANSFORMATION OU DE CONSERVATION DES PRODUITS CARNES PAR UNE METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPES.

C.G. DUSSAP, J.B. GROS

Laboratoire de génie chimique et biochimique, Université B. Pascal, CUST, 24 avenue des Landais, BP 206, 63174 Aubière cedex, France.

Introduction

Les propriétés d'équilibre de l'eau sont utilisées constamment car elles permettent de préciser le comportement d'un aliment dans un environnement donné. L'activité de l'eau en est un exemple. Le travail présenté rend compte d'une méthode qui, outre les propriétés d'équilibre de l'eau, permet d'accéder aux propriétés de tous les constituants dans une solution aqueuse. La méthode est une méthode de contribution de groupes dérivée du modèle UNIFAC qui calcule les propriétés d'équilibre à partir de l'enthalpie libre d'excès des différents constituants du mélange. Par bilans, on peut alors déterminer les propriétés d'équilibre liquide-vapeur, les propriétés liquide-liquide ou liquide-solide des solutions, leurs propriétés osmotiques et, si on connaît les constantes de dissociation, le pH. Nous traiterons ici de deux exemples d'application, la déshydratation osmotique et la conservation sous atmosphère contrôlée.

Modèle

Le modèle de solution développé par Achard et al. (1994) est la somme de deux contributions :

/1/ le modèle UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficients; Fredenslund *et al.*, 1975) modifié par Larsen et al. (1987) pour la prévision des activités des molécules non ioniques dans le mélange. Ce modèle est basé sur le concept de contribution de groupes. Chaque molécule est décomposée en groupements fonctionnels et le coefficient d'activité est la somme de deux termes : le premier tient compte de la forme (surface et volume) des groupes à l'aide de paramètres structuraux et le deuxième des interactions énergétiques entre groupements. On prend ainsi en compte les interactions dites de courte portée.

/2/ un modèle tenant compte de la présence de constituants ioniques. Il décrit les interactions de longue portée entre espèces ioniques et se fonde sur la théorie de Debye-Hückel, telle qu'elle a été modifiée par Pitzer (1973).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{UL} + \ln \gamma_i^{PDH}$$

Le modèle tient également compte de la présence des molécules d'eau liées aux cations par des interactions de solvation. On considère que les anions sont très peu ou pas hydratés. On tient compte de la solvation des cations par les molécules d'eau à l'aide d'un nombre d'hydratation. Ce nombre est caractéristique d'un ion donné et non d'un sel donné, ce qui facilite le traitement des mélanges contenant de nombreux constituants dissociés.

Le modèle de solution fournit la composition détaillée de la solution (concentrations des espèces chargées ou non) et les activités des différents solutés. En particulier, il calcule le pH défini comme :

$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+})$$

a_{H^+} désigne l'activité des ions H^+ . Lorsque la solution contient des électrolytes faibles, une méthode originale de résolutions des équilibres multiples de dissociation permet de déterminer automatiquement le nombre et la nature des espèces présentes réellement dans le mélange. Ceci est nécessaire : en effet, si on dissout par exemple Na_2HPO_4 dans de l'eau, les espèces Na^+ , H^+ , OH^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 doivent aussi être considérées.

Résultats

Ce modèle a été utilisé pour estimer des propriétés d'équilibre nécessaires à la mise en œuvre d'opérations telles que la déshydratation osmotique (a_w , coefficients d'activité), ou la production de molécules à propriétés d'arômes par fermentation (pH, coefficient de Henry). Il est actuellement testé en microbiologie prévisionnelle (a_w , pH).

Déshydratation osmotique

Dans les procédés de déshydratation osmotique, les aliments sont immergés dans des solutions aqueuses concentrées contenant des sels, des sucres ou d'autres agents dépresseurs de l'activité de l'eau. La déshydratation de la viande peut être réalisée par des solutions salées et sucrées ; le temps de traitement dépend entre autres, de la différence entre l'activité de l'eau dans la solution et dans la viande, et des valeurs relatives des coefficients de diffusions apparents de l'eau, des sucres et des ions dans la viande. Différents mélanges ont été déterminés de telle sorte que l'activité de l'eau soit égale à 0,85, et une solution contenant 1000 g d'eau, 200 g de NaCl, 420 g de saccharose et 1 g de xanthane a pu ainsi être sélectionnée. La figure 1 montre que le modèle fournit des

informations supplémentaires, en particulier il met en évidence l'influence relativement faible du sucre sur le coefficient d'activité du sel.

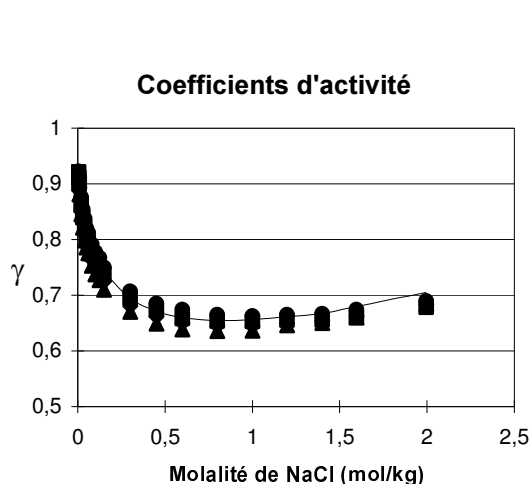


Figure 1. Comparaison des valeurs expérimentales du coefficient d'activité moyen de NaCl à différentes molalités en présence de saccharose à différentes molalités (● 0, ■ 0,31, ◆ 0,68 and ▲ 1,11 mol/kg) et du modèle de solution (—).

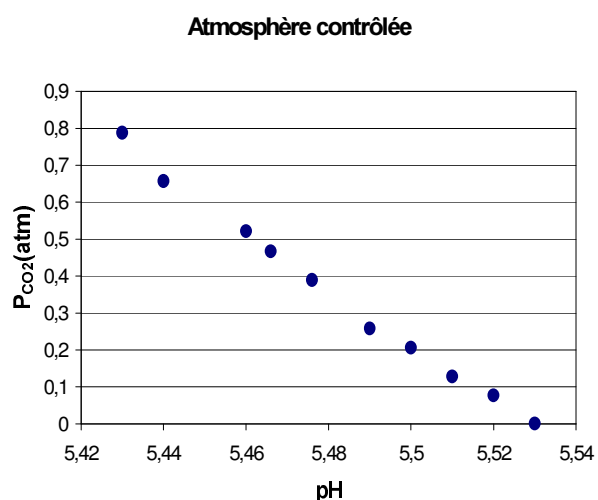


Figure 2. Influence de la pression partielle en gaz carbonique, dans un mélange CO_2 -azote sous une pression totale de 1 atmosphère, sur le pH de la viande.

Conservation sous atmosphère contrôlée

La viande rouge et les produits de charcuterie et de salaison (pâtés, boudins, andouillettes, saucissons...) peuvent être emballés sous atmosphère contrôlée. Pour la viande en l'état, le mélange gazeux utilisé est 80% O_2 et 20% CO_2 , ou 70% O_2 , 25% CO_2 , et 5% N_2 . Pour les produits cuits, il est composé de 50% CO_2 et de 50% N_2 , pour les saucissons ou les grosses pièces tranchées de 10% CO_2 et de 90% N_2 . La figure 2 montre l'influence de la teneur en gaz carbonique sur le pH d'une viande initialement à pH 5,53. La viande modèle considérée se limite à sa fraction soluble, qui a la composition suivante: (g/1000g) eau, 755 ; K^+ 3,9 ; Na^+ 1,0 ; Mg^{++} 0,2 ; Ca^{++} 0,012 ; P 2,0 ; acide lactique 9,0 ; (mol/1000g) carnosine, anserine et résidu hystidylimidazole des protéines myofibrillaires 0,0035 (Puolanne et Kivikari, 2000). On peut constater dans ce cas précis, que le gaz carbonique peut être utilisé sans conséquence sur le pH de la viande après rigor, sur un domaine relativement large, mais que la quantité absorbée sous forme de bicarbonate n'est pas négligeable. Ce résultat peut avoir une influence sur l'apparence des emballages, car l'équilibre n'est pas obtenu instantanément. Enfin, le calcul du pouvoir tampon de cette viande donne $37 \text{ mmol } H^+ \text{ pH}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, dans le domaine de pH 5,5-7. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de Puolanne et Kivikari (2000) qui ont mesuré pour le longissimus dorsi de porc : pH $5,44 \pm 0,06$; pouvoir tampon minimum $38,9 \pm 2,2 \text{ mmol } H^+ \text{ pH}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ à pH $5,56 \pm 0,04$; pouvoir tampon moyen entre 5,5 et 7, $52 \text{ mmol } H^+ \text{ pH}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, et pour le triceps brachii de porc : pH $5,90 \pm 0,14$; pouvoir tampon minimum $32,2 \pm 1,9 \text{ mmol } H^+ \text{ pH}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ à pH $5,64 \pm 0,04$; pouvoir tampon moyen entre 5,5 et 7, $45 \text{ mmol } H^+ \text{ pH}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Conclusion

Les modèles de contribution de groupes peuvent permettre une estimation rapide des propriétés d'équilibre entre les aliments et leur environnement et ainsi une meilleure maîtrise de la mise en œuvre de procédés nouveaux ou existants.

Références bibliographiques

- Achard, C., Dussap C.G., Gros J.-B., Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. *AIChE J.*, 40 (1994) 1210-1222.
- Fredenslund, A., Jones R.L., Prausnitz J.M., Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal mixtures. *AIChE J.* 21 (1975) 1086.
- Larsen, B.L., Rasmussen P., Fredenslund A., A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 2274-2286.
- Pitzer, K.S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equation. *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 268-277.
- Puolanne E., Kivikari R., Determination of buffering capacity of post rigor meta. *Meat Science*, 56 (2000) 7-13.