



HAL
open science

Approche multi-échelles de la congélation des produits alimentaires

Hayat H. Benkhelifa

► **To cite this version:**

Hayat H. Benkhelifa. Approche multi-échelles de la congélation des produits alimentaires. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université paris saclay, 2023. tel-04327051

HAL Id: tel-04327051

<https://agroparistech.hal.science/tel-04327051>

Submitted on 6 Dec 2023

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

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

Approche multi-échelles de la congélation des produits alimentaires

Habilitation à diriger des recherches
de l'Université Paris-Saclay

présentée et soutenue à AgroParisTech, le 26 juin 2023,
par

Hayat BENKHELIFA

Composition du jury

Francine FAYOLLE Professeur, Oniris	Rapportrice
Philippe BOHUON Professeur, Institut Agro Montpellier	Rapporteur
Guillaume DELAPLACE Directeur de Recherche, INRAE	Rapporteur
Karine LOUBIÈRE Directrice de Recherche, CNRS	Examinatrice
Michel HAVET Professeur, Oniris	Examineur
François PUEL Professeur, CentraleSupélec	Examineur

Table des matières

Introduction générale	3
I Parcours professionnel et contexte des activités de recherche	5
1. Curriculum vitae synthétique	5
2. Contexte des activités de recherche	8
2.1 Cadre structurel et présentation des équipes.....	8
2.2 Thème de recherche et projets	9
2.3 Environnement de travail, collaborations et positionnement	10
II Synthèse des travaux de recherche	12
1. Introduction.....	12
2. Contexte scientifique et approche développée	13
2.1 Différents types de produits / Différents types de procédés.....	13
2.2 Phénomènes à l'échelle macroscopique	18
2.3 Phénomènes à l'échelle microscopique	21
2.4 Approche développée	23
2.5 Approches expérimentales.....	24
2.6 Approches de modélisation.....	27
3. Cristallisation sous cisaillement : exemple des sorbets et crèmes glacées.....	33
3.1 Contexte et problématique scientifique	33
3.2 Méthodologie développée et principaux résultats	36
3.3 Conclusion	60
4. Transfert de chaleur et de matière lors de la congélation d'aliments solides : exemple de la viande hachée	63
4.1 Contexte et problématique scientifique	63
4.2 Méthodologie développée et principaux résultats	64
4.3 Conclusion	74
5. Transferts de chaleur et de matière lors de la congélation d'aliments poreux : exemple d'un produit modèle de type génoise	75
5.1 Contexte et problématique scientifique	75
5.2 Méthodologie développée et principaux résultats	76
5.3 Conclusion	85
III Perspectives de recherche	86
1 Cristallisation sous cisaillement.....	86
1.1 Influence de la présence d'air lors de la cristallisation de l'eau.....	86
1.2 Cristallisation de la matière grasse.....	87

2	Congélation d'aliments solides.....	90
2.1	Extension de la démarche à d'autres aliments solides.....	90
2.2	Caractérisation après décongélation : lien entre microstructure et caractéristiques macroscopiques de la qualité.....	91
3	Modélisation multi-échelles de la congélation	92
4	Étude à l'échelle de la chaîne du froid : qualité, risque sanitaire et optimisation énergétique	93
4.1	Étude de la qualité sur plusieurs maillons de la chaîne du froid.....	93
4.2	Couplage qualité, microstructure et risque sanitaire le long de la chaîne du froid : thèse QualiSure (2021-2024).....	94
4.3	Couplage qualité, microstructure, risque sanitaire et optimisation énergétique le long de la chaîne du froid : Projet ANR SUPERshield (2023- 2027)	95
5	Conclusion	96
	Références bibliographiques	97

Annexes

Introduction générale

La congélation est un procédé de transformation largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire (20 % de la production agroalimentaire en Europe), lors duquel la température du produit est descendue sous son point de congélation. Une partie de l'eau contenue dans le produit se solidifie et se transforme alors en glace. La congélation augmente la durée de conservation grâce à deux effets combinés :

- La descente en température qui réduit les cinétiques des réactions de dégradation conduisant à l'altération de l'aliment.
- Le changement d'état de l'eau qui est au cœur du procédé de congélation et qui diminue l'activité de l'eau, c'est-à-dire, la disponibilité de l'eau notamment pour le développement des micro-organismes.

Couplée à un stockage à des températures négatives, la congélation est l'une des méthodes utilisées pour préserver les caractéristiques originales de nombreux aliments périssables. Dans ce cas, le contrôle des paramètres du procédé de congélation et des conditions de stockage doit permettre que la solidification de l'eau n'altère qu'au minimum la structure du produit. Mais la congélation intervient aussi pour transformer et créer une texture souhaitée dans le cas de certains produits initialement à l'état liquide et destinés à être consommés à l'état congelé, tels que les desserts glacés. Pour ces aliments, la problématique de la congélation est différente puisque les cristaux font partie de la structure du produit final.

D'un point de vue mécanistique, la congélation est gouvernée par le phénomène de cristallisation qui se déroule selon deux mécanismes : la nucléation suivie de la croissance des cristaux de glace. Ces deux mécanismes sont fortement contrôlés par la vitesse de congélation et définissent la microstructure cristalline (nombre, distribution de tailles, localisation et morphologie des cristaux de glace) des produits en cours de congélation. La microstructure ainsi définie est fortement corrélée aux critères de qualité macroscopique organoleptique, nutritionnelle et sanitaire des produits alimentaires congelés.

Il est donc important de bien comprendre les mécanismes par lesquels les paramètres opératoires affectent la qualité macroscopique et microscopique des produits afin de pouvoir jouer sur les leviers de contrôle dans l'intégralité de la chaîne du froid et ainsi limiter leur impact.

Mes travaux de recherche ont pour objectif de comprendre les interactions se manifestant à des échelles différentes entre des phénomènes fortement couplés (transfert de chaleur, de matière et écoulement) lors de la congélation des aliments. Ces travaux sont conduits depuis 2002 en tant que maître de conférences à AgroParistech au sein de l'UMR SayFood (Food and Bioproduct Engineering) d'INRAE, AgroParisTech et de l'Université Paris-Saclay, et au sein de l'unité de recherche de Génie des Procédés Frigorifiques (FRISE) d'INRAE et de l'Université Paris-Saclay. Au départ, centrés sur la congélation des aliments d'abord semi-liquides puis solides, mes travaux se sont progressivement élargis au changement de phase lors de la transformation des produits aussi bien alimentaires, biologiques que cosmétiques et plus spécifiquement aux phénomènes de cristallisation lors de leur refroidissement.

Ce rapport se propose de faire la synthèse de mes travaux de recherche menés jusqu'à aujourd'hui et de livrer une réflexion sur les priorités à venir. Cette synthèse est centrée sur les approches développées lors de la congélation des aliments. Après une rapide présentation de mon parcours et du contexte général de mes activités, j'aborderai plus spécifiquement le contexte scientifique du sujet et l'approche développée. Je présenterai une partie de mes travaux, d'abord sur la congélation sous cisaillement des produits semi-

liquides, puis sur la congélation des aliments solides, enfin sur celle des aliments poreux. La dernière partie sera consacrée aux perspectives de ces travaux de recherche, de la généralisation de l'approche développée à la cristallisation notamment de la matière grasse et de la nécessité d'intégrer des approches multi-échelles lors de la transformation de ces produits.

I Parcours professionnel et contexte des activités de recherche

1. Curriculum vitae synthétique

Etat Civil

BENKHELIFA Hayat

AgroParisTech - Département MMIP

Unité Sciences Physiques pour l'Ingénieur

22 place de l'agronomie, 91120 Palaiseau

Tél. : 01.89.10.09.72 - E-mail : benkheli@agroparistech.fr

50 ans

Nationalité française

Célibataire, un enfant

Titres

Janv. 2000	Doctorat d'Université, Spécialité Génie des Procédés - Université de Nantes Sujet : " Etude du réacteur torique : modélisation et application à la modification de protéines" Direction : J. Legrand, LGP, IUT Saint-Nazaire Soutenance : 11 janvier 2000, Jury : G.M. Rios (ENSCM Montpellier), J. Bertrand (ENSIGC Toulouse), J.M. Lebeault (UTC Compiègne), E. Guibal (Ecole des Mines d'Alès), Y. Popineau, (INRA Nantes). http://www.theses.fr/2000NANT2004
1995	Diplôme d'études approfondies D.E.A. de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels de l'Université Paris VI
1993 - 1994	Licence et Maîtrise de Chimie-Physique Université Paris VI

Fonctions occupées

Depuis 2002	Maître de Conférences en Sciences Physiques pour l'Ingénieur à AgroParisTech Département Modélisation Mathématique, Informatique et Physique (MMIP). Grade Hors Classe Echelon 5 depuis 2020. UMR SayFood (ex UMR GENIAL) Université Paris-Saclay/INRAE/AgroParisTech
2001 – 2002	Maître de Conférences contractuelle INAPG (ex AgroParisTech) à Paris
Janv.- juil. 2001	Ingénieur d'Etude - Recherche et Développement Société Renault et Expectra au Technocentre à Guyancourt (78) Responsable des Fluides pour l'expertise et l'homologation Représentante au sein des groupes de travail français et européens Mise en place du cahier des charges commun Renault-Nissan
Avr. – déc. 2000	Post-doctorante , Société Zimaval à Falaise (14) et IUT de Caen . Sujet : " Récupération du mercure dans le charbon actif des piles usagées."
1995- juin 2000	Monitrice puis ATER IUT Saint Nazaire - Département Génie Chimique. ATER Université Rouen - Département Génie Chimique. Vacataire Université de Caen - IUT Génie Chimique

Activités d'enseignement

Enseignement	Physique appliquée (mécanique des fluides et phénomènes de transfert), Modélisation et analyse des systèmes dynamiques, Génie des Procédés (procédés frigorifiques et thermiques agroalimentaires). Interventions en 1A, 2A, 3A, M2, doctorat, formation continue. 220 hég. TD /an en moyenne
Responsabilités	Responsable de l'UC Procédés Alimentaires : de la théorie à la pratique (2A Ingénieur) Responsable de l'UE Maîtrise du Froid (M2 IPP) Co-responsable Tronc commun de Physique 1A et Mécanique de milieux continus 2A
Encadrement	Tutorat de stages et apprentis et encadrements de projets 2A et 3A en lien avec les industriels

Activités de recherche

Cadre	Recherche effectuée au sein de l' UMR SayFood Paris-Saclay Food and Bioproduct Engineering research unit - Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech. Convention d'accueil au sein de l' Unité de Génie des Procédés Frigorifiques FRISE de l'INRAE (ex IRSTEA) d'Antony, Université Paris-Saclay.
Thème	Etude de la crystallisation au sein des produits alimentaires, biologiques ou cosmétiques au cours des procédés de refroidissement et de congélation .
Encadrement	10 thèses dont 9 en encadrement (2 CIFRE), et 1 en direction (ADR), 10 stages M2 , 4 stages M1, 4 stages DUT.
Publications	27 publications internationales dans revues ACL , 3 publications nationales, 33 communications dans congrès internationaux avec CL
Projets	2006-2007 ANS INRA Changement de phase sous cisaillement intense 2006-2009 Projet PRNA ANR, SIMPFri (Sureté, Innovation et Maîtrise de l'énergie dans les Procédés Frigorifiques). 2008-2013 Projet Européen FP7-KBBE Computer Aided Food Project for the control Engineering (CAFE) : Equipes de recherche et entreprises d'Espagne, Italie, Belgique, Pays Bas, et Royaume Uni 2014 Appel à projet d'investissement DIM ASTREA : Caractérisation de la microstructure des produits alimentaires par microtomographie à rayons X 2020-2021 participation au dépôt du Projet ANR QUALISAFE Qualité et Sûreté des produits surgelés le long de la chaîne du froid. 2020 Proposal Synchrotron SOLEIL AP26 ligne ANATOMIX: Microtomographie à rayons X de génoises congelées 2023-2027 Projet ANR SUPERSHIELD Evaluating and optimising innovative technologies of superchilling cold chain

Autres activités

Participation aux instances internes AgroParisTech

- 2006- 2014** : Elue au conseil de l'enseignement et de la vie étudiante
- 2007-2022** : Représentante du département MMIP au sein de la commission de centre Massy
- Depuis 2010** : Représentante du département MMIP au sein de la commission de Domaine 2
- Depuis 2010** : Elue au conseil des Enseignants
- Depuis 2014** : Jurys de recrutement des étudiants apprentis
- Depuis 2016** : Elue Vice-Présidente du Département MMIP, réélue en décembre 2019

Participation aux instances externes nationales

2008-2009 : Jurys de concours Ingénieurs d'Etude Cemagref/Irstea

Depuis 2018 : Elue à la CNECA 3 collègue des maitres de conférence, réélue en 2022

Expertise et partenariat industriel

Depuis 2009 : Partenariat dans le cadre de projets étudiants, apprentis, de stages et de thèses : **Bonduelle, Air Liquide, l'Oréal, Centre Technique des Métiers de la Pâtisserie CTMP, Maison Pierre Hermé, Laiterie de Montaigu, Haagen Dazs, Tipiak, Barry Callebaut, Maison du Chocolat, Cargill, Dow Chemicals, Labeyrie, Kraft, UMIAMI.**

2015-2016 Expertise **L'Oréal** : Laboratoire de Génie des Procédés (Chevilly-Larue). Etude expérimentale et simulation numérique dans un échangeur de chaleur à surface raclée

2020-2023 Expertise **UMIAMI** : Villebon sur Yvette (91) . Réunions et encadrement d'essais dans le cadre de la fabrication de simili viande

Coopération internationale

2008 et 2012 **CSIC Instituto de Investigacions Marinas (Vigo, Espagne)** : Formation Optimisation et identification paramètres. Accueil chercheur CSIC Eva Balsa-canto à INRAE pendant 1 mois

2012-2013 **Université de Wiscosin-Madison (Etats-Unis) Department of Food Science** : accueil d'une doctorante et accueil du Pr R. Hartel

2018 **Université KMITL, Kasestart et Chulalongkorn (Bangkok, Thaïlande)** : Séminaire Food Freezing and Refrigeration, projets de coopération dans le domaine de la chaîne du froid

2019 **Projet ECOS Nord** : Virtual optimisation of chocolate production. Projet de collaboration **Universidad Nacional de Ingeniería, et Universidad Nacional Agraria La Molina (Lima, Pérou)**

Rayonnement national et international

2018 et 2022 **Comité scientifique Congrès Cristal 9 et Cristal 10** : congrès français de cristallisation

Depuis 2015 **Reviewing de publications scientifiques dans** Chemical Engineering Science, Journal of Food Engineering, International Journal of Refrigeration, Food Research International, Process, Foods et Revue Générale du Froid.

2016 à 2023 Participation à quatre **émissions télévisées** de vulgarisation scientifique : **Le monde de Jamy et E=M6** sur le thème congélation, décongélation et crèmes glacées

2017-2018 **Comité Scientifique de la Cité des Sciences** (Paris) dans le cadre de l'**Exposition "Froid"**

2. Contexte des activités de recherche

2.1 Cadre structurel et présentation des équipes

J'effectue ma recherche au sein de l'UMR SayFood (Paris-Saclay Food and Bioproduct Engineering Research Unit) de l'Université Paris-Saclay, INRAE et AgroParisTech. Cette UMR est issue depuis le 01 janvier 2020 de la fusion de l'UMR 1145 GENIAL (Ingénierie Procédés Aliments) INRAE-AgroParisTech à laquelle j'appartenais et de l'UMR 782 GMPA (Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires). Elle est localisée au campus Agro Paris-Saclay à Palaiseau (91).

Les travaux des chercheurs de l'UMR portent sur les processus physiques, biochimiques et microbiologiques qui gouvernent les transformations alimentaires et non alimentaires des bioproduits. Ils développent des approches mécanistiques pluridisciplinaires et systémiques pour repenser la (bio-)transformation jusqu'à la consommation et contribuer à une innovation produits-procédés.

SayFood rassemble plus de 180 personnes dont 80 chercheurs et enseignants-chercheurs, 48 agents d'appui scientifique ou administratif et plus de 60 doctorants, post-doctorants et étudiants stagiaires, regroupées dans 5 équipes pluridisciplinaires :

- ✓ Génie des produits (GéPro)
- ✓ Modélisation et ingénierie par le calcul (ModIC)
- ✓ Interactions homme-aliment conception (IHAC)
- ✓ Communautés microbiennes alimentaires (CoMiAl)
- ✓ Procédés microbiologiques, stabilisation, séparation (ProBioSSep)

J'appartiens à l'équipe ModIC qui compte actuellement 14 permanents (chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs de recherche) et 8 doctorants, post-doctorants, ingénieur d'étude et chargé de recherche non permanents. Cette équipe développe des modèles mécanistiques permettant : de comprendre les interactions entre les phénomènes élémentaires intervenant à différentes échelles d'espace et de temps même dans le cas où ils sont fortement couplés ; de prédire le comportement et la structure de matériaux à partir de leur composition et de leur histoire thermomécanique subie pendant les procédés visant à les transformer ; de modéliser des relations structurespropriétés aux échelles atomique, moléculaire et supramoléculaire.

Au sein de cette équipe, mes travaux s'appuient sur les outils du génie des procédés et de la réaction en forte interaction avec l'équipe Gépro de l'UMR qui développent des dispositifs expérimentaux spécifiques, des produits modèles, des outils analytiques, ainsi que des pilotes instrumentés pour mieux comprendre la relation composition-structure-propriétés.

Par ailleurs, au moment de mon arrivée au sein de l'ex UMR GENIAL, l'équipe Maîtrise des Ecoulements et des Transferts dans les Procédés Frigorifiques (MetFri) de l'unité de recherche de Génie des Procédés Frigorifiques (FRISE) d'INRAE à Antony faisait partie de l'UMR GENIAL et IRSTEA (ex INRAE) était aussi tutelle de l'UMR. J'ai effectué, et j'effectue encore, mon travail de recherche au sein de cette équipe, même si elle ne fait plus partie de l'UMR depuis 2010. L'équipe MetFri continue à travailler sur les mêmes sujets de recherche que précédemment et mon collègue (D. Flick) et moi-même y sommes accueillis sur la base d'une convention d'accueil entre l'UMR SayFood et l'unité FRISE à renouveler tous les quatre ans. Nos thématiques sont restées les mêmes et nous apparaissons dorénavant dans les deux structures et les deux équipes. En effet, le travail effectué se fait en étroite collaboration, que ce soit pour l'achat et la mise en commun de matériel, l'encadrement et le financement de stagiaires et de doctorants et le montage de projets. Les deux sites sont géographiquement proches ce qui facilite le déplacement de l'un à l'autre sur une même journée, si nécessaire. Le barycentre de l'unité de Génie des Procédés Frigorifiques d'INRAE est positionné sur la

thématique du froid au sens large, alors que celui de l'UMR Sayfood est plutôt sur l'aliment, sa caractérisation et son lien au procédé de transformation. Me concernant, selon le sujet développé, l'interlocuteur extérieur, les sources de financement, la finalité des projets et des thèses développées, les équipements et outils de mesures nécessaires, un sujet sera porté plutôt par l'une ou l'autre des structures. C'est mon collègue et moi-même qui faisons le lien entre les deux structures.

L'unité de recherche FRISE d'INRAE compte une trentaine de personnes dont une vingtaine de permanents et trois équipes : l'équipe Enerfri, l'équipe technique TechFri et l'équipe Metfri, à laquelle j'appartiens et qui compte 10 permanents (dont 6 chercheurs) et environ 6 doctorants. Les deux équipes de l'unité s'intéressent aux équipements/procédés frigorifiques, mais avec des objets de recherche centrés sur l'interaction "équipement-aliment" pour l'équipe Metfri et l'interaction "équipement-énergie" pour l'équipe Enerfri.

2.2 Thème de recherche et projets

Mes travaux de recherche concernent principalement **l'étude de la cristallisation au sein des produits alimentaires ou cosmétiques au cours des procédés frigorifiques de refroidissement et de congélation**. Il s'agit de mieux comprendre l'effet du procédé, et plus particulièrement des transferts thermiques et massiques, et, dans le cas de produits semi-liquides, de l'écoulement sur la structure et la texture du produit formé. J'ai démarré cette thématique à mon arrivée en 2002.

Initialement, la thématique était centrée sur la congélation des produits semi-liquides alimentaires en échangeur de chaleur à surface raclée. L'objectif était de mieux comprendre la **cristallisation de l'eau sous cisaillement lors de la congélation de semi-liquides de type sorbets et crème glacée**. A notre connaissance, il n'y a pas d'équipes qui étudient le couplage de ces phénomènes, avec l'approche spécifique procédé-produit en cours de transformation. Certaines équipes ont développé des fortes connaissances sur les écoulements dans ce type d'échangeurs, mais sans aller dans le domaine des températures négatives ni sur des produits multiphasiques. D'autres se sont intéressées à la caractérisation de la qualité des sorbets et crèmes glacées une fois formés, mais plus par une approche formulation et sans lien direct avec les paramètres du procédé. Industriellement, l'approche est empirique, chaque recette ou condition opératoire différente donne lieu à des réajustements manuels et à des pré-tests, coûteux en temps et en produit.

A partir de 2012, j'ai souhaité élargir cette thématique à l'étude de la **cristallisation de la matière grasse dans les semi-liquides en cours de refroidissement**. L'objet d'étude a changé, les phénomènes de cristallisation sont différents, les gammes de température ne sont pas les mêmes et les outils de caractérisation ont été adaptés. Par contre l'équipement utilisé (échangeur de chaleur à surface raclée), et donc l'écoulement subi et l'approche développée étaient similaires.

Enfin, depuis 2016, je m'intéresse aussi à la **cristallisation de l'eau** qui a lieu **dans les aliments solides au cours de leur congélation**. Cette fois, il n'est pas question d'écoulement de produits, mais des échanges qui ont lieu entre l'aliment et l'air froid contenu dans l'enceinte qui l'entoure. L'équipement a changé (armoires de congélation et de surgélation et tunnel de surgélation), le type de production de froid dans ces équipements aussi (froid cryogénique en plus du froid mécanique), les aliments étudiés ont été plus nombreux (à ce jour, framboise, viande, pomme de terre, carottes et produits poreux type génoise), et le type de transfert thermique et de changement de phase n'est plus le même (convection entre un gaz et un solide, conduction dans l'aliment, évaporation, sublimation). Certains phénomènes ont dû être pris en compte (formation de givre, perte en masse, modification de la structure), les outils de caractérisation ont dû être adaptés pour correspondre aux aliments solides (cryoMEB et microtomographie à rayon X). Mais l'objectif reste le même : comprendre comment le procédé et les conditions opératoires influent sur la qualité du produit congelé et plus particulièrement sa microstructure, caractérisée principalement par le phénomène de cristallisation.

Ma thématique englobe maintenant de façon plus large la problématique de la cristallisation des aliments, des produits biologiques et cosmétiques lors de leur refroidissement et leur congélation et s’insère par ailleurs dans un enjeu de meilleur contrôle au cours de la chaîne du froid. Dans ce rapport, l’accent sera mis sur les aspects de congélation (cristallisation de l’eau), notamment dans la partie II-Synthèse des travaux de recherche, mais la cristallisation au sens plus large sera abordée dans la partie III-Perspectives de recherche.

Le diagramme ci-dessous (figure 1) récapitule l’ensemble des projets de thèse, des projets nationaux et européens ainsi que les projets industriels auxquels j’ai participé depuis mon arrivée au sein d’AgroParisTech. Ces projets seront présentés ou seront illustrés dans la suite du rapport. En parallèle de ces projets ou dans le cadre de ces projets, j’ai aussi encadré de nombreux stages de licence, master 1 et 2, et projets d’étudiants (liste en annexe).

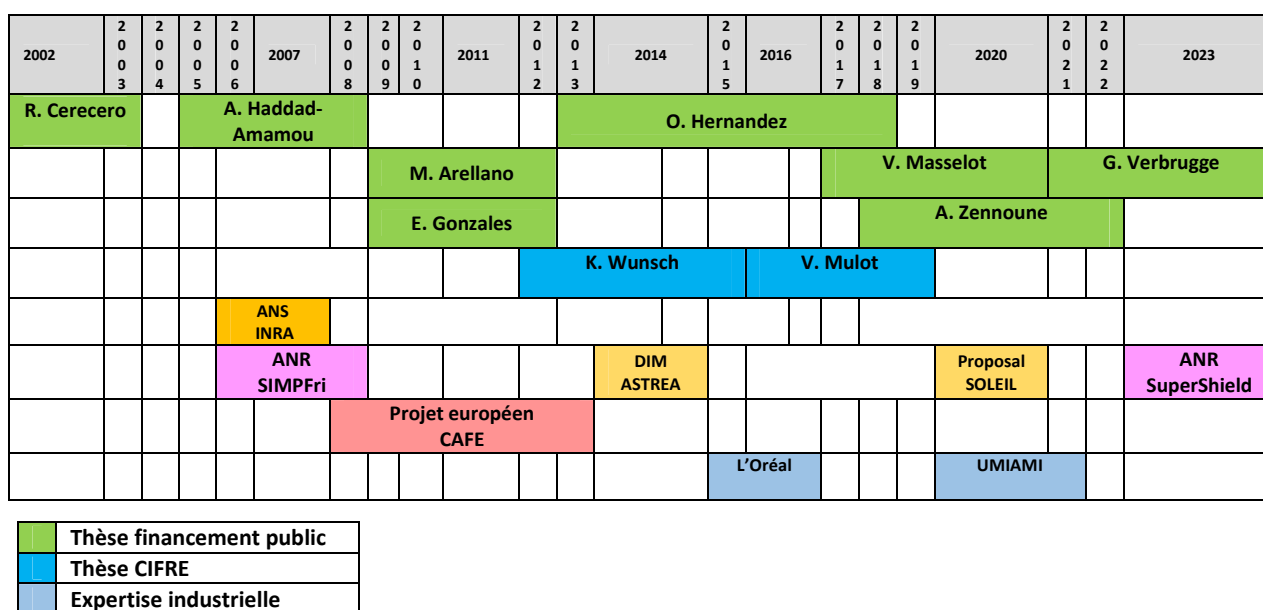


Figure 1. Diagramme de Gantt des projets et thèses encadrées

En dehors des projets financés par le ministère de l’enseignement supérieur et de la recherche et l’agence nationale de la recherche (ANR) notamment, ainsi que par la communauté européenne (European framework on research and innovation), ces projets ont été portés financièrement par: AgroParistech, et notamment par la direction de la recherche et de la valorisation (DRITT), ainsi que l’école doctorale ABIES à laquelle je suis rattachée et dans laquelle étaient ou sont inscrits les doctorants avec lesquels je travaille; par INRAE qui finance de nombreux projets et bourses de thèse ; par la région Ile de France qui apporte un soutien et finance des projets scientifiques dans le cadre par exemple, de domaine d’intérêt majeur (DIM) ou de projets fédérateurs du fond européen de développement régional (projets FEDER) qui ont soutenu l’achat de plusieurs équipements dans notre cas.

2.3 Environnement de travail, collaborations et positionnement

La spécificité du travail de chercheur est qu’il ne travaille pas seul et qu’il appartient à une communauté scientifique.

Je propose dans la figure suivante (figure 2) un schéma des équipes et des personnes avec lesquelles j’ai travaillé (ou je travaille encore) plus spécifiquement : soit par des co-encadrements de thèses (équipes surlignées en gras), soit par des participations à des comités de suivi de thèse, soit par des projets communs (ANR ou projet européen), soit par des publications communes (noms des personnes surlignés en gras), soit

par le développement de méthodes ou d'outils d'analyse, soit par un réseau commun (communauté cristallisation notamment).

En France, l'UMR GEPEA de Nantes, et plus particulièrement l'équipe située à l'Oniris développe elle-aussi des connaissances et des outils spécifiques dans le domaine du froid alimentaire. Nous avons eu l'occasion de travailler ensemble dans le cadre de l'ANR SimpFri (2006-2009) et nous collaborons à nouveau pour l'ANR Supershield (2023-2027).

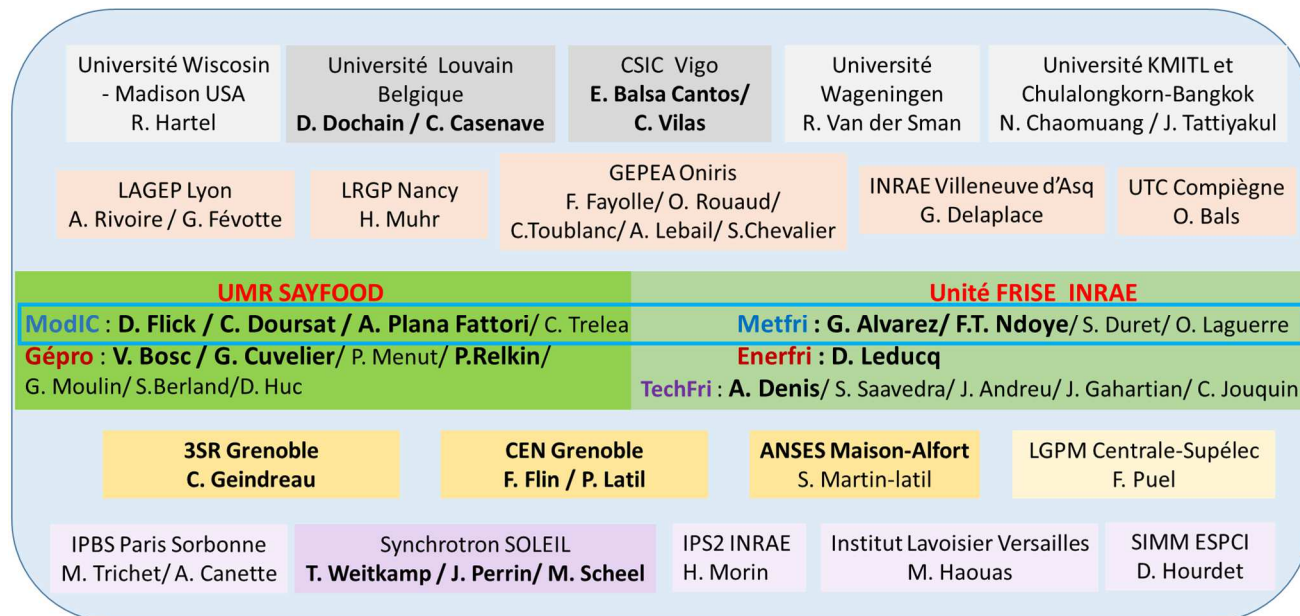


Figure 2. Collaborations académiques internes et externes

A l'échelle internationale, en dehors des équipes avec lesquelles nous avons collaboré, la figure 3 fait apparaître quelques équipes qui travaillent dans le domaine du froid alimentaire et/ou qui utilisent les approches multi-échelles dans les aliments (Université de Leuven). Cette liste n'est pas exhaustive.

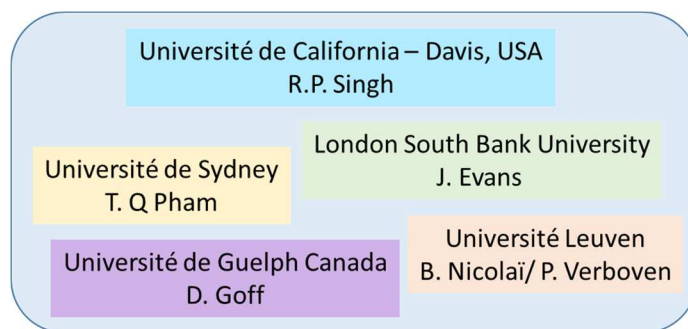


Figure 3. Equipes internationales travaillant dans le domaine du froid alimentaire et les approches multi-échelles

Par ailleurs, depuis plusieurs années, j'ai noué des collaborations avec plusieurs partenaires industriels, dans le cadre de projets communs, de thèses CIFRE, de co-encadrements de stages ou d'expertise : Air Liquide, l'Oréal, Bonduelle, Centre Technique des Métiers de la Pâtisserie CTMP, Maison Pierre Hermé, Laiterie de Montaigu, Haagen Dazs, Tipiak, Barry Callebaut, Maison du Chocolat, Cargill, Dow Chemicals, Labeyrie, Kraft, UMIAMI.

II Synthèse des travaux de recherche

1. Introduction

Dans cette partie, je rappelle les notions et mécanismes fondamentaux qui régissent les phénomènes de congélation avant de présenter trois thèmes sur lesquels j'ai travaillé.

Tout d'abord, il faut distinguer les termes congélation et surgélation qui sont parfois confondus. L'Institut International du Froid (IIR, 2006) précise la différence. Un aliment congelé est un aliment qui est amené en dessous de sa température de congélation commençante et dans lequel une proportion d'eau non négligeable est transformée en glace. Un aliment surgelé a lui été amené à -18 °C à cœur le plus rapidement possible et est maintenu en dessous de cette température ensuite. La durée maximale de congélation est alors définie et réglementée selon l'épaisseur et la nature de l'aliment. La surgélation est donc le procédé de congélation dans des équipements industriels qui permettent le contrôle de la température de l'aliment et sa vitesse de congélation. Dans ce manuscrit, le terme congélation sera utilisé de façon générique dans le cas d'un aliment qui est à l'état congelé, alors que le terme surgélation traduira le fait que l'aliment est passé par un procédé dans lequel sa vitesse de congélation a été rapide et maîtrisée.

La vitesse de congélation est l'un des paramètres primordial au moment de l'étude des caractéristiques de l'aliment congelé. Plusieurs définitions de la vitesse de congélation existent, nous retenons, pour notre étude, celle proposée par l'Institut International du Froid (IIR, 2006) qui correspond à l'écart entre la température initiale et la température finale divisé par le temps nécessaire pour cette variation de température.

Selon le type d'aliment, sa structure, son état initial, sa composition et selon le type de procédé et les paramètres opératoires fixés, la congélation induira des modifications plus ou moins importantes au sein de l'aliment.

Dans cette synthèse, je présente dans une première partie la variabilité des aliments, les phases en présence, l'échelle à laquelle on peut observer l'aliment et ses modifications et les différents types de procédés mis en œuvre.

Puis je rappelle succinctement les phénomènes se produisant à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique au cours de la congélation.

Je présente ensuite l'approche que nous avons mise en œuvre pour suivre et caractériser l'aliment à ces différentes échelles, expérimentalement et par modélisation. L'objectif est de mieux comprendre les interactions se manifestant à des échelles différentes entre des phénomènes fortement couplés lors de la congélation.

Enfin, je donne trois exemples de type d'aliments pour lesquels nous avons décliné cette approche : les aliments semi-liquides pour lesquels l'écoulement, et le cisaillement qu'il induit, interagit avec les transferts de chaleur et de matière durant la congélation ; les aliments solides non emballés pour lesquels les interactions en surface avec le milieu réfrigérant sont à considérer ; les aliments solides poreux pour lesquels les transferts internes au sein des pores favorisent les phénomènes locaux de cristallisation.

2. Contexte scientifique et approche développée

2.1 Différents types de produits / Différents types de procédés

2.1.1 L'eau dans les aliments

Les produits alimentaires sont caractérisés par leur forte teneur en eau, en général supérieure à 50% et pouvant aller jusqu'à plus de 95% (en pourcentage massique sur base humide) dans le cas de certains fruits et légumes notamment. La présence de l'eau liquide contribue à augmenter la mobilité moléculaire et facilite les réactions de dégradations des aliments. Les aliments secs sont plus stables que les aliments humides parce que l'eau résiduelle contenue dans ces produits a une activité plus faible. Cet effet était connu depuis l'antiquité avec l'utilisation du séchage pour préserver les aliments.

Dans le cas de la congélation, le maintien de la qualité des aliments est dû à l'effet de refroidissement qui ralentit les réactions chimiques et biochimiques et inhibe l'activité microbiologique à l'origine de leur dégradation. Par ailleurs, la mobilité de l'eau est réduite car la congélation permet de monopoliser l'eau contenue dans la matrice alimentaire en formant des cristaux de glace. L'eau résiduelle non congelée a alors une activité plus faible du fait de sa concentration en solutés dissous. La plupart des micro-organismes cesse de fonctionner lorsque l'activité de l'eau est inférieure à 0,7 (Evans, 2008).

2.1.2 Composition des aliments et phases en présence

Les aliments sont souvent définis par leur composition en substances dont notre organisme a besoin pour assurer sa nutrition. Ces substances sont les protéines, les glucides, les lipides, l'eau, les sels minéraux et les vitamines.

Mais avant de devenir les nutriments essentiels, les molécules qui les composent sont assemblées naturellement en structures hiérarchisées selon leur fonctionnalité (caséine et protéines solubles dans le lait, protéines dans les fibres musculaires, polysaccharides dans les parois cellulaires des produits végétaux..) ou comme réserve énergétique (globules gras dans les graines, amidon dans les céréales ou tubercules..).

Ces éléments constitutifs de l'aliment sont répartis dans un matériau alimentaire qui, de façon générale, est souvent multiphasique : deux voire trois phases peuvent simultanément être présentes.

Dans le cas des aliments solides (végétaux, viandes, poissons, pain..), un réseau de cellules, de fibres (végétales pour les fruits/légumes, musculaires pour les viandes et poissons) vient structurer et maintenir la forme du produit. Pour les aliments naturels, le réseau est initialement présent. Pour les aliments fabriqués ou transformés, le réseau est construit après une étape de structuration, par exemple mécanique (battage des œufs) ou thermique (cuisson du pain, gâteaux). De l'eau liquide est contenue dans cette structure (dans les cellules, dans le réseau d'amidon etc..) sous une forme plus ou moins liée. Plusieurs aliments solides contiennent aussi de l'air en quantité plus ou moins importante : c'est le cas de certains fruits ou légumes (pommes par exemple) ou de produits de type boulangerie ou pâtisserie (pain, génoise) où la présence de l'air permet d'alléger la structure et de rendre l'aliment plus agréable lors de sa consommation. Ces aliments sont donc des produits triphasiques. Au cours de la congélation de ces aliments, l'eau liquide et disponible va se transformer en cristaux de glace localisés au sein de cette structure solide.

Dans le cas des produits liquides ou semi-liquides, c'est l'eau, par sa transformation en glace au cours de la congélation qui va structurer le produit. Ces cristaux de glace sont dispersés dans la solution aqueuse résiduelle non congelée. Par ailleurs, dans la majorité des cas, de l'air est introduit lors de leur fabrication (jusqu'à 50-60%) ce qui permet d'obtenir une texture plus légère et plus onctueuse (mousses, sorbets et crèmes glacées). Ces produits sont alors destinés à être consommés à l'état congelé alors que pour les aliments solides, une étape de décongélation est nécessaire au préalable.

Essayer de comprendre comment se font les transferts (de chaleur, de matière) lors de la congélation de telles matrices di- voire tri-phasiques n'est pas aisé. Par ailleurs, la variabilité de la matière première, ainsi que la variété des produits alimentaires, de leur composition et de leur structuration rend le matériau alimentaire (et de façon générale les produits biologiques) particulièrement complexe à étudier (Aguilera, 2005).

2.1.3 Structure des matériaux alimentaires aux différentes échelles

Lorsqu'il s'agit d'étudier les aliments au cours de leur fabrication ou de leur conservation, différentes échelles spatiales peuvent être considérées.

Tout d'abord, l'ingénieur peut se placer à l'échelle globale au sein de la chaîne logistique depuis la récolte jusqu'au consommateur. Pour le cas des produits congelés, il s'agit de suivre le produit le long de la **chaîne du froid**, depuis l'étape de surgélation en usine jusqu'au congélateur individuel, en passant par le transport, le stockage en chambre froide, les plateformes logistiques et les meubles de vente dans les supermarchés (figure 4).

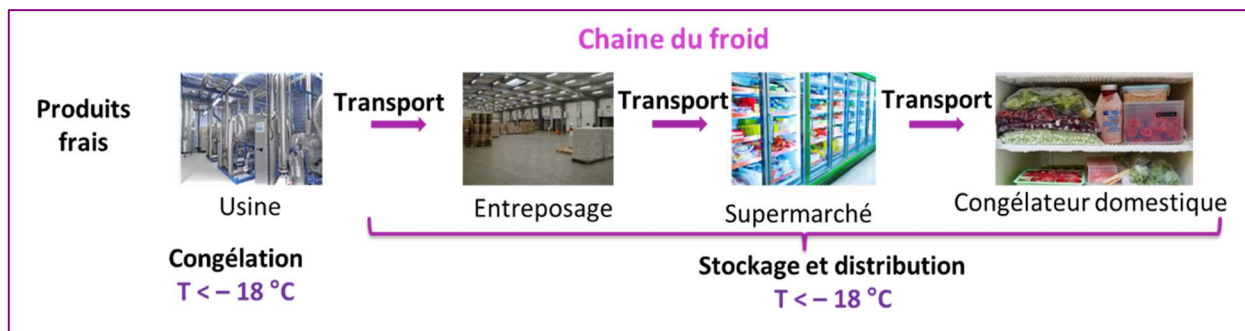


Figure 4. Chaîne du froid des aliments surgelés

Le suivi temps/température le long de la chaîne du froid permet de déterminer l'histoire thermique des produits et de détecter d'éventuelles ruptures au cours de certains maillons de la chaîne. C'est le type d'étude qui a été mené dans l'unité FRISE au sein du Projet européen FRISBEE¹ entre 2010 et 2014 : les objectifs de ce projet étaient, à partir de la création d'une vaste base de données concernant la chaîne du froid en Europe, d'améliorer les technologies de réfrigération tout en réduisant la consommation énergétique des procédés frigorifiques et en assurant la qualité et la sécurité des produits surgelés et réfrigérés.

Par ailleurs, l'approche à l'échelle de la chaîne du froid permet de s'intéresser à l'interaction entre les maillons de la chaîne. Pour **chacun de ces maillons**, le **génie des procédés**, au sens historique du terme, va s'intéresser aux **équipements** et aux **opérations unitaires** permettant de transformer et/ou conserver l'aliment : il va s'agir par exemple de mieux comprendre l'effet des paramètres d'un équipement de surgélation (température et vitesse d'air froid, débit de produit dans un tunnel de surgélation, vitesse d'agitation dans un échangeur à surface raclée...) sur la qualité finale de l'aliment surgelé. Le type d'équipement va être considéré (armoires, tunnels...), sa géométrie (plaque, cylindre, tapis...), ses dimensions, la machine frigorifique qui lui est associée et le médium réfrigérant (froid mécanique, froid cryogénique), le type de transfert thermique apporté par le médium (évaporation directe, convection, conduction), son fonctionnement continu ou batch.

Le long de la chaîne du froid et au sein de ces maillons, la qualité de l'aliment surgelé va être suivie à l'aide de marqueurs permettant de le caractériser dans son ensemble : c'est ce qui est défini comme la caractérisation de l'aliment à **l'échelle macroscopique** (figure 5) : sa température moyenne (à cœur), ses

¹ <https://www.frisbee-project.eu/>

propriétés physiques et rhéologiques, d'écoulement (pour les semi-liquides), thermiques et de transport (conductivité, capacité calorifique, teneur en eau, masse volumique), les modifications subies à cette échelle (déshydratation, déformation, changement de couleurs, de teneur en vitamines). C'est par ailleurs à cette échelle macroscopique que l'aliment est considéré par le consommateur : par sa texture, son aspect, et par l'appréciation sensorielle. C'est **l'échelle de l'aliment unitaire**.

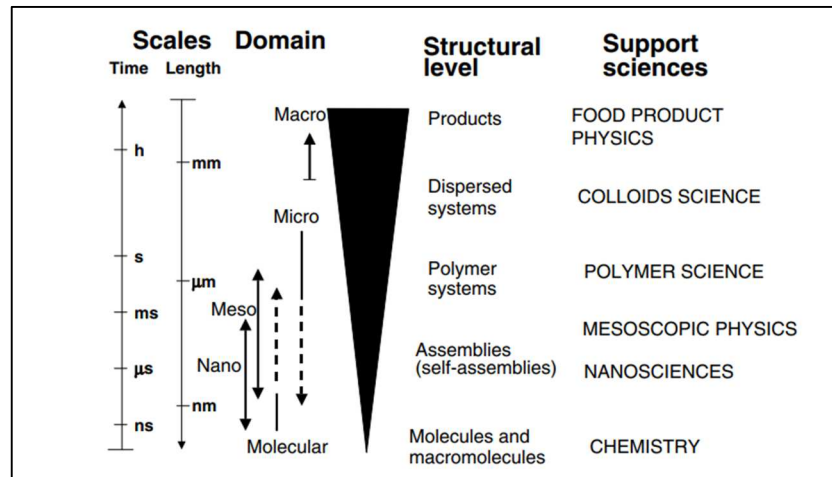


Figure 5. Echelles, domaines, niveaux structuraux et disciplines scientifiques pour la caractérisation des aliments (Aguilera, 2006)

Mais les propriétés macroscopiques de l'aliment ainsi que ses attributs sensoriels et de qualité sont la résultante des éléments constitutifs à une échelle plus petite (figure 5), non visibles à l'œil nu mais perceptibles par nos autres sens notamment lors de leur usage : il s'agit de l'échelle microscopique caractérisant les **objets de taille inférieure à 100 μm** (Aguilera 2006) : les bulles d'air ou de gaz, les globules gras, les granules d'amidon, les fibres, les particules solides, les cristaux. Pour contrôler la microstructure au sein des aliments, il est donc nécessaire de comprendre la formation des **éléments structuraux** qui la composent, l'interaction entre les différents constituants et leurs évolutions au cours du traitement appliqué. Ce sont ces structures qui déterminent les propriétés rhéologiques et organoleptiques désirées. A cette échelle, la visualisation de ces objets nécessite notamment l'utilisation d'outils de microscopie optique.

En dessous du micron, les objets de type micelles, agrégats et macromolécules constituent la **nanosstructure**, alors que les molécules de taille plus petite et les atomes constituent le **domaine moléculaire** et concernent majoritairement la chimie des aliments. Des outils de visualisation plus puissants sont alors nécessaires à ces échelles, comme la microscopie électronique ou la microscopie à force atomique.

Une **échelle** intermédiaire **mésoscopique** est parfois aussi définie, mais cette échelle dépend des auteurs. Pour certains d'entre eux (Ho *et al.* 2013. Aguilera, 2006), elle se situe entre l'échelle microscopique et nanoscopique et concerne les structures de type paroi cellulaires et émulsions (entre 0,1 et 1 μm) ; pour d'autres auteurs (Almeida et Panouillé, 2019), elle se situe entre l'échelle microscopique et macroscopique et représente l'échelle à laquelle les éléments microscopiques dispersés interagissent avec la phase continue homogène.

Dans le cas de la congélation des aliments, la particularité réside dans la **formation d'éléments structuraux** qui n'étaient pas initialement présents au sein de l'aliment, à savoir les **cristaux de glace**, ainsi que dans les nombreuses **modifications** que subit le produit à **différentes échelles** au sein du procédé. Par ailleurs, les procédés utilisés pour la congélation des aliments sont eux-mêmes variables.

2.1.4 Procédés et équipements pour la congélation

Principes

Dans l'industrie agro-alimentaire, deux sources frigorifiques sont utilisées pour la congélation : le **froid mécanique** ou le **froid cryogénique**.

La congélation mécanique met en œuvre une machine frigorifique dans laquelle un fluide frigorigène circule en boucle fermé. La vaporisation de ce fluide au niveau de l'évaporateur permet d'extraire l'équivalent de la chaleur latente de vaporisation de l'enceinte du congélateur et ainsi d'y abaisser la température (détente directe) ou bien d'abaisser la température d'un fluide intermédiaire (détente indirecte) qui va lui-même refroidir l'aliment (fluide frigoporteur). La température dans l'enceinte est généralement comprise entre -20 °C et -30 °C mais peut dans certains cas atteindre - 50 °C.

Le principe des procédés cryogéniques repose sur l'utilisation de liquides cryogéniques (azote principalement et CO₂) comme réfrigérants. Les fluides sont injectés directement dans les congélateurs et se vaporisent dans l'atmosphère et/ou au contact du produit. Ces procédés permettent d'atteindre des vitesses de congélation élevées. La température, dans l'enceinte de congélation, peut atteindre -195.8°C avec de l'azote liquide et -78.5°C avec le dioxyde de carbone.

En fonction du type d'aliment, de ses caractéristiques (forme, taille, état initial solide ou liquide), de la qualité attendue, du débit de fabrication et des contraintes industrielles (coût, taille de l'équipement, consommation...), les technologies utilisées seront différentes.

Une première différenciation est établie : les **procédés batch** (discontinu) et les **procédés continus**.

Une congélation batch va concerner une quantité d'aliments allant de quelques unités à quelques centaines d'unités (congélation domestique, chez l'artisan, ou sur des petites lignes de fabrication avant une production à plus grande échelle). L'équipement sera de type fermé. Les aliments y sont introduits avant leur congélation, le froid est mis en route et le produit est refroidi jusqu'à ce que sa température à cœur atteigne une valeur cible. Ce mode de congélation demande une manipulation et une main-d'œuvre plus importantes et un régime thermique de l'équipement de type transitoire (phase de mise en route et d'arrêt).

Les aliments seront congelés en continu lorsqu'il s'agira de produire plusieurs centaines de kilogrammes ou plusieurs tonnes dans la journée sur une ligne de fabrication : l'équipement est alors ouvert au sens où le produit est introduit et ressort de façon continue, et le régime thermique de l'équipement est maintenu constant (température du médium réfrigérant à peu près constante tout au long de la journée) grâce à une isolation avec l'extérieur.

Technologie des équipements

Trois principaux types de procédés sont utilisés : la **congélation par air**, la **congélation par immersion** dans des solutions à bas point de congélation et la **congélation par contact direct** de l'aliment sur une plaque pré-refroidie.

Les **congélateurs à air** statique sont plutôt réservés à un usage domestique ou pour un maintien de la température dans les chambres froides car les vitesses de congélation y sont très lentes. *A contrario*, les congélateurs à air ventilé ou pulsé (armoires de surgélation batch), les tunnels de surgélation linéaires (figure 6a) ou spiralés (en continu) sont largement utilisés dans l'industrie et permettent de réduire les durées de congélation. La température de l'air est de -20 °C à -45°C environ et la ventilation garantit des vitesses d'écoulement de l'air entre 0.5 à plus de 5 m s⁻¹ (Erickson et Hung, 1997).

Afin d'augmenter le coefficient de transfert thermique convectif, des congélateurs à lit fluidisé sont utilisés (figure 6b). L'air froid circule alors de bas en haut à travers les bandes transporteuses perforées sur lesquelles reposent les produits. Ces derniers sont ainsi soulevés et agités par le mouvement d'air. Ce procédé est particulièrement adapté pour des produits de faibles tailles comme les petits pois et garantit notamment l'IQF (Individual Quick Freezing), évitant que les produits ne soient collés entre eux en sortie de surgélateur.

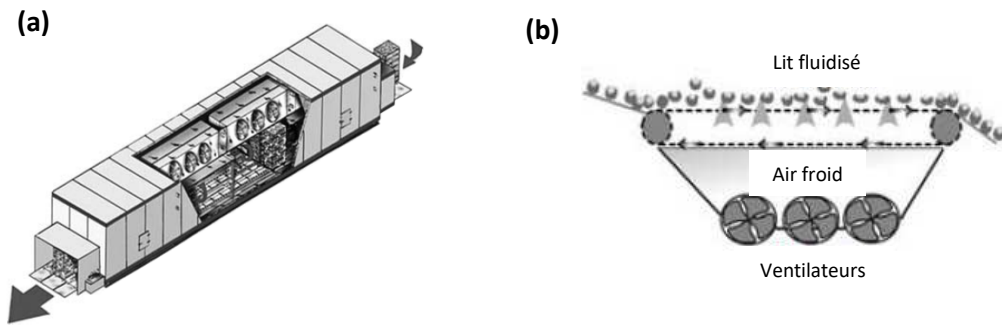


Figure 6. Procédés de congélation par air (froid mécanique). (a) Tunnel de congélation linéaire, (b) Lit fluidisé (Evans, 2008)

Dans le cas de la **congélation par immersion**, les produits sont immergés ou aspergés par une solution à basse température (Evans, 2008). Ce procédé est souvent utilisé pour de petits produits afin d'éviter une perte en eau excessive (exemple des crevettes) ou pour congeler rapidement et superficiellement un produit avant de l'introduire dans un congélateur mécanique, afin de limiter sa déshydratation. Comparé à la congélation par air, ce procédé présente de bien meilleurs coefficients de transfert convectif (Tableau 1) ; cependant, si la solution est une saumure, elle peut altérer les produits par des phénomènes de transferts de matière, si ceux-ci ne sont pas emballés.

La congélation par contact permet de mettre l'aliment en contact avec une surface maintenue à basse température (circulation d'un fluide réfrigérant). Pour ce faire, il existe des congélateurs à plaque (batch) (figure 7), des congélateurs à tambours (continu) ou encore des échangeurs à surface raclée (batch/continu) (Hui *et al.* 2004).

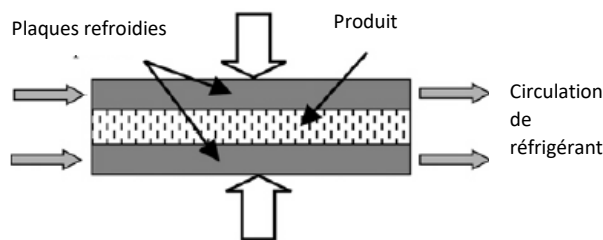


Figure 7. Congélateur à plaques (Hui *et al.* 2004)

Des **procédés mixtes** associent le froid mécanique et le froid cryogénique en juxtaposant deux tunnels par exemple. L'utilisation du froid cryogénique sur une partie du procédé de congélation permet d'augmenter les capacités de production. De plus, placé en amont, le froid cryogénique permet un pré-refroidissement rapide des produits notamment en surface ce qui limitera, par la suite, la déshydratation.

D'autre part, des nouveaux procédés sont développés dans l'objectif de contrôler la cristallisation, la nucléation mais aussi la croissance cristalline ou le type de cristaux formés : congélation haute pression, congélation assisté par ultra-sons, par micro-ondes ou par champs magnétique (Sadot *et al.*, 2020^o; Xanthakis *et al.*, 2014).

Performances des procédés de congélation

La vitesse de congélation au sein des équipements dépend des propriétés du produit et des conditions de refroidissement. Chaque technologie de congélation est caractérisée par une température et un coefficient de transfert thermique convectif (h). La température de l'enceinte de congélation impacte directement la durée de congélation, plus elle est basse et plus la durée est courte. Le coefficient de transfert thermique convectif aura une influence si le transfert thermique interne dans le produit n'est pas limitant, c'est-à-dire, lorsque le nombre de Biot est typiquement inférieur à 50 (Bimbenet *et al.*, 2002).

Le Tableau 1 récapitule les valeurs des coefficients de transfert convectif pour la majorité des procédés de congélation (Erickson and Hung, 1997).

Tableau 1 : Gamme de valeurs des coefficients de transfert thermique convectif (h) pour différentes technologies de congélation (adapté de Erickson et Hung, 1997)

Type de de congélateur	Conditions	Mode	h ($W m^{-2} K^{-1}$)
Chambre froide ou congélateur domestique	Air statique	Batch	3-10
Surgélateur à air ventilé ou pulsé	Vitesse d'air : $2.5 m s^{-1}$ Vitesse d'air : $5 m s^{-1}$	Batch/continu	17-20 26-30
Tunnel de surgélation	Circulation à contre-courant de l'air et des produits	Continu	15-60
Surgélateur par contact	Contact avec une plaque froide	Batch	50-120
Surgélateur à lit fluidisé	Aliments en suspension dans l'air froid	Continu	80-120
Surgélateur cryogénique (N_2)	Zone de gaz (pré-congélation) Zone de spray (congélation)	Batch/continu	40-60 100-140
Immersion dans un liquide	Saumure en mouvement Refrigérant spécifique	Batch/continu	60-90 500-600
Echangeur de chaleur à surface raclée	Contact avec une surface froide et mélange du produit alimentaire	Batch/continu	1500-2000

2.2 Phénomènes à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, plusieurs modifications ont lieu dans l'aliment à l'état congelé :

- sa masse volumique diminue, du fait de l'expansion de la glace au cours de sa solidification
- sa conductivité peut augmenter si l'aliment contient majoritairement de l'eau et peu d'air car la conductivité de la glace est supérieure à celle de l'eau liquide
- sa capacité calorifique diminue du fait de la diminution de celle de l'eau lors de la congélation

2.2.1 Changement d'état dans l'eau pure et dans les aliments

Au moment de la congélation d'un aliment, le produit passe par trois phases (figure 8) : une phase de pré-refroidissement, une phase de congélation et une phase de sous-refroidissement.

La phase de pré-refroidissement va de la température initiale de l'aliment jusqu'à sa température de congélation commençante (freezing point) ; durant la phase de congélation, l'eau liquide disponible se transforme en glace. Dans l'eau pure, cette phase démarre à $0\text{ }^{\circ}C$ (à P_{atm}) et se déroule à température constante définissant un plateau de congélation car l'ensemble de l'eau congelable ne congèle pas instantanément. En solution ou dans les aliments, du fait de la présence de solutés, la congélation démarre à une température plus basse (abaissement cryoscopique). Les cristaux se forment à partir d'eau pure et repoussent les solutés vers la matrice non congelée augmentant leur concentration. Ce phénomène contribue à la diminution de la température de congélation de l'eau qui n'a pas encore congelé (cryo-concentration). La phase de congélation est alors définie par un pseudo-palier (figure 8). Une fois que la totalité de l'eau disponible est congelée, le produit passe alors à la phase de sous-refroidissement jusqu'à sa température finale.

Dans certains cas, notamment lors de la fabrication des sorbets et crèmes glacées, un phénomène de surfusion est observé : le produit atteint la température de congélation commençante sans commencer à congeler, il est à l'état surfondu. La température continue à diminuer dans le produit (figure 8) jusqu'à la

formation du premier nucleus stable, la nucléation a alors lieu, des cristaux de glace se forment, ce qui libère de l'énergie (chaleur latente de congélation) dans le milieu : la température de l'aliment remonte (résorption de la surfusion) jusqu'à revenir à sa température d'équilibre de changement d'état (0 °C pour l'eau pure).

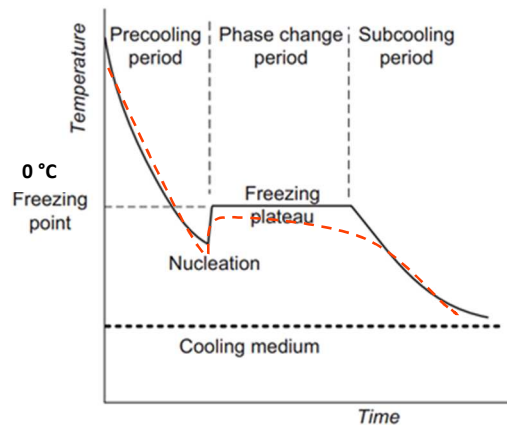


Figure 8. Evolution de la température au cours de la congélation de l'eau pure (lignes pleines noires) et d'une solution alimentaire (lignes pointillées rouges) à P_{atm} . Adapté de Pham (2014).

2.2.2 Courbe de liquidus et fraction de glace

Afin de déterminer la quantité d'eau cristallisée en glace pendant le processus de congélation, le système solide/liquide est souvent considéré comme idéal. La figure 9 représente la courbe du liquidus et du solidus d'un système binaire eau/solutés. Avant la congélation, deux constituants principaux sont présents : l'eau et les solutés dissouts (zone 1). Quand la température est inférieure à la température de congélation commençante, la courbe du liquidus est franchie, de l'eau pure cristallise et la concentration des solutés dans la solution augmente (zone 2) jusqu'à atteindre le point eutectique E (point du diagramme pour lequel le mélange est à sa température minimale en phase liquide). La zone 3 correspond à une solution aqueuse contenant des solutés dissouts et non dissouts car leur concentration est au-dessus de celle de saturation. Le solidus indique la température limite en dessous de laquelle aucune phase liquide n'existe, l'ensemble est figé dans un état vitreux.

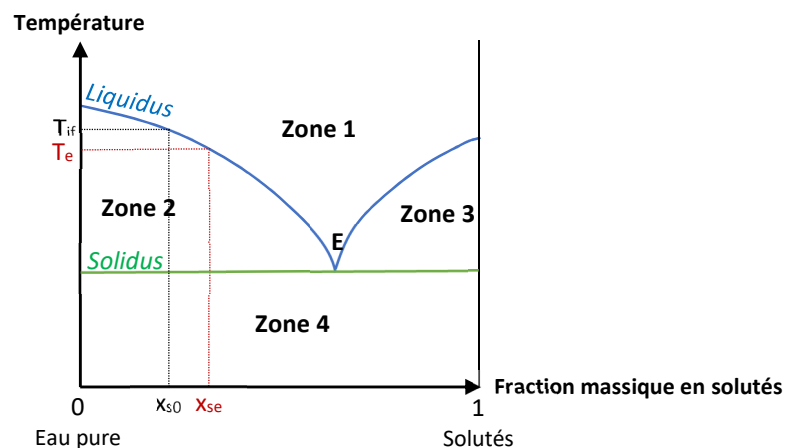


Figure 9 : Liquidus d'un système binaire eau/solutés avec formation d'un mélange eutectique
 Zone 1 : Eau liquide/solutés dissouts - Zone 2 : Glace + eau liquide/solutés dissouts
 Zone 3 : Solutés non dissouts + Eau liquide/solutés dissouts - Zone 4 : Glace + solutés non dissouts

A partir de la courbe de liquidus eau/soluté, on peut calculer la fraction de glace (x_g) formée à une température donnée (T_e sur la figure 9) connaissant la fraction massique initiale (x_{s0}) et finale (x_{se}) en soluté.

$$x_{s0} = (1 - x_g)x_{se} \Leftrightarrow x_g = 1 - \frac{x_{s0}}{x_{se}} \quad (1)$$

L'un des modèles semi-empiriques les plus utilisés dans la littérature pour prédire la fraction massique de glace en fonction de la température T et pour une fraction d'eau totale initiale x_{e0} est donné par l'Equation (2) (Fricke et Becker, 2001), mais il nécessite de connaître la fraction d'eau liée x_{el} .

$$x_g = (x_{e0} - x_{el}) \left(1 - \frac{T_{if}}{T} \right) \quad (2)$$

2.2.3 Transferts thermiques

Lors de la congélation d'un produit alimentaire, un produit dont la température est initialement positive est placé dans une enceinte où le milieu réfrigérant a été refroidi à une température négative (entre -20 et -195°C selon le procédé utilisé). Cette différence de température entre la surface du produit et le milieu environnant est la force motrice du transfert de chaleur convectif. Le produit libère de l'énergie vers le milieu extérieur au niveau de sa surface (chaleur latente de congélation), ce qui diminue sa température de surface. Un gradient de température apparaît alors au sein même de l'aliment entre son cœur et sa surface engendrant un transfert thermique conductif. Ces transferts sont illustrés par la figure 10 dans le cas d'un aliment solide. Sur celle-ci, le produit alimentaire possède un plan de symétrie et un flux d'air froid circule autour, le transfert thermique est considéré comme unidimensionnel (direction x). Le produit en cours de congélation est divisé en trois zones schématisées sur la figure 10. Une zone partant de la surface contenant de l'eau totalement congelée (hors eau liée), une zone où l'eau est partiellement congelée. Enfin, au centre du produit, l'eau n'a pas encore commencé à cristalliser. La congélation se poursuit sous la forme d'un front de congélation qui avance au sein du produit jusqu'à rejoindre le centre (plan de symétrie).

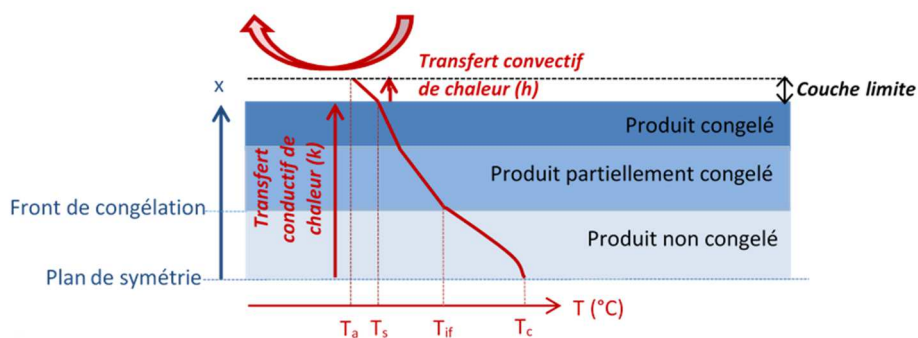


Figure 10. Schéma des transferts de chaleur lors de la congélation d'un produit alimentaire (issu de Mulot, 2019)

A l'intérieur de l'**aliment solide non poreux**, la chaleur est transmise de proche en proche par **conduction**. Lors de la congélation d'un produit alimentaire, sa conductivité thermique augmente lorsque la température diminue car celle de l'eau est multipliée par quatre au moment du changement d'état. La conductivité thermique de l'aliment dépend de la température, de son humidité, de la quantité d'air contenue, de sa structure (Bird et al., 2002). Selon les caractéristiques de l'aliment (épaisseur et conductivité) et de l'équipement dans lequel il est refroidi (coefficient de transfert), la résistance thermique interne ou externe peut être limitante. Pour un même équipement et quelle que soit sa performance, un aliment peu épais, contenant beaucoup d'eau et peu d'air congèlera plus rapidement qu'un aliment épais et très aéré (nombre de Biot plus faible).

Lors de la **congélation d'un produit liquide** en mouvement (en écoulement dans un cylindre ou agité dans une cuve), le refroidissement au sein du produit se fait majoritairement par **convection interne** (convection forcée). Le transfert de chaleur interne est d'autant plus efficace que le fluide est peu visqueux, sa vitesse d'écoulement ou d'agitation élevée, que le régime d'écoulement est turbulent plutôt que laminaire. Même si les transferts de chaleur conductifs sont toujours présents au sein de l'aliment, c'est le transfert convectif qui prédomine dans ce cas.

Dans le domaine de la réfrigération et de la congélation, l'énergie thermique due au rayonnement est souvent négligeable. Elle est prise en compte lorsque l'écart de température entre la paroi froide d'une enceinte et l'aliment est grand et que les échanges ont lieu par convection naturelle en réfrigération (Ciobanu, 1976b).

Par ailleurs, lors du refroidissement des aliments, du fait de la différence de pression de vapeur d'eau à la surface de l'aliment et dans l'air ambiant, une fraction de l'eau située à la surface de l'aliment **s'évapore**, et absorbe une quantité d'énergie correspondant à chaleur latente d'évaporation de l'eau. Pour la majorité des aliments, cette quantité d'énergie reste faible (sauf dans le cas du refroidissement sous vide). Lorsque l'aliment est congelé, la couche de glace en surface se **sublime**. L'évaporation à la surface de l'aliment et la sublimation de la couche de glace est surtout problématique vis-à-vis de la perte en eau et de la dessiccation en surface qu'elle provoque.

2.2.4 Transferts d'eau et de solutés

De façon analogue au transfert d'énergie, un transfert d'eau a également lieu à la surface du produit dans le cas de la congélation d'un produit alimentaire non emballé ou dont l'emballage n'est pas adhérent. Cela se produit lorsque la concentration en vapeur d'eau dans l'air en équilibre avec la surface du produit est supérieure à celle de l'air environnant (figure 11). Le produit libère de l'eau qui se vaporise au niveau de sa surface vers le milieu extérieur, ce qui diminue la concentration en eau à la surface de l'aliment. Un gradient de concentration en eau apparaît alors au sein même de l'aliment engendrant un transfert diffusif de matière du cœur du produit vers la surface. La figure 11 illustre ces deux types de transferts sur un produit alimentaire en refroidissement mais qui n'a pas encore commencé à congeler.

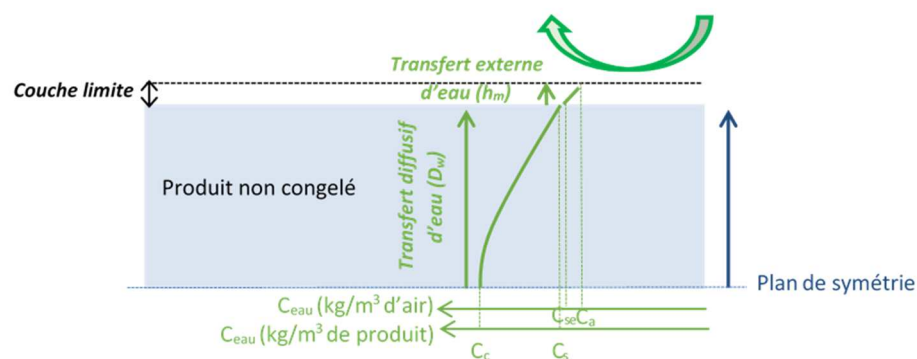


Figure 11. Schéma des transferts d'eau lors du refroidissement d'un produit alimentaire non emballé (issu de Mulot, 2019)

Concernant les solutés, les cristaux de glace étant formés à partir d'eau pure, ceux-ci s'accumulent au niveau de l'interface liquide-solide avant de diffuser petit à petit vers la phase liquide résiduelle. Ce phénomène provoque la création d'une zone de surfusion près de la surface du cristal et d'instabilité de la surface cristalline en raison de la concentration importante des solutés. Cela est, par exemple, à l'origine de la structure en dendrites des cristaux de glace qui se forment à la paroi froide des échangeurs.

2.3 Phénomènes à l'échelle microscopique

Lors de la congélation, l'eau contenue dans l'aliment cristallise sous forme de glace. Le mécanisme de cristallisation comprend deux étapes, d'abord la nucléation puis la croissance (Mersmann 2001) :

- durant la **nucléation**, il y a formation de petits nucléi stables et **libération de la chaleur latente de solidification** (figure 12). On distingue deux types de nucléation : la nucléation primaire et la nucléation secondaire. La nucléation primaire correspond à un réarrangement des molécules d'eau de telle manière qu'elles forment un noyau dur. Après la nucléation primaire, la nucléation secondaire peut avoir lieu, elle correspond à la génération de nouveaux germes à partir des cristaux existants (fractures en raison de

collisions entre cristaux ou pendant l'agitation d'une solution par exemple). La **nucléation** primaire peut être **homogène** ou hétérogène. La nucléation primaire est **hétérogène** si elle a lieu sur une surface solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal comme des molécules étrangères ou des surfaces particulières. Elle est plus courante car l'énergie nécessaire à la formation d'un arrangement stable de molécules est réduite. Ainsi, la nucléation primaire hétérogène requiert un sous-refroidissement plus faible que la nucléation homogène. De plus, **dans les produits alimentaires**, la présence de macromolécules dans le contenu cellulaire par exemple et des membranes cellulaires facilite ce type de nucléation

Par ailleurs, quel que soit le type de nucléation primaire, il existe une température optimale de nucléation fonction de l'évolution de la viscosité de la phase aqueuse avec la température et de la température de transition vitreuse. Ainsi, le sous-refroidissement doit être suffisamment important pour garantir une vitesse importante de nucléation sans dépasser une certaine valeur au-delà de laquelle la nucléation sera difficile voire impossible.

- durant la **croissance** cristalline, la taille des cristaux de glace augmente par addition de nouvelles molécules d'eau à l'interface des cristaux (figure 12). Cette croissance se déroule en **trois étapes** (Hartel, 2001) :

- La première étape est la **diffusion des molécules d'eau de la phase liquide vers la surface du cristal**, qui dépend de la nature de la solution (viscosité, concentration et types de soluté, température). Toutes les autres molécules (sucres, protéines, ...), migrent en sens inverse et s'écartent du cristal (**contre-diffusion des solutés**) afin que les molécules d'eau soient facilement disponibles au voisinage de la surface cristalline.

- Ensuite les **molécules d'eau** s'orientent à la surface du cristal, se réarrangent dans la couche d'adsorption et elles migrent vers un site favorable à leur **incorporation** à la surface du cristal. Ce site dépend de la force motrice de la croissance cristalline. Ainsi, si la croissance cristalline est lente, les molécules seront incorporées sur un site énergétiquement favorable. Au contraire, si la croissance est rapide, l'incorporation est davantage désorganisée.

- Enfin, la **chaleur latente de solidification est libérée** à la surface du cristal et doit être évacuée. Cette vitesse d'évacuation dépend exclusivement de la vitesse de refroidissement et donc des conditions opératoires de congélation. Plus le froid est apporté rapidement et efficacement au milieu, plus la chaleur latente de cristallisation est libérée facilement favorisant la croissance du cristal.

- L'ensemble de ces mécanismes influence la croissance cristalline. **Dans le cas des aliments**, la croissance cristalline est principalement **limitée par la contre-diffusion des macromolécules de solutés** s'éloignant de la surface cristalline et par la **vitesse d'évacuation de la chaleur latente** de solidification. Pour assurer une croissance cristalline rapide, les conditions opératoires de congélation doivent donc permettre de maximiser la contre-diffusion des solutés et le transfert thermique. La croissance cristalline a lieu jusqu'à ce que le système atteigne un équilibre thermique ou que la mobilité des molécules d'eau devienne trop faible (température trop basse et viscosité de la phase aqueuse trop grande) pour que la croissance puisse avoir lieu.

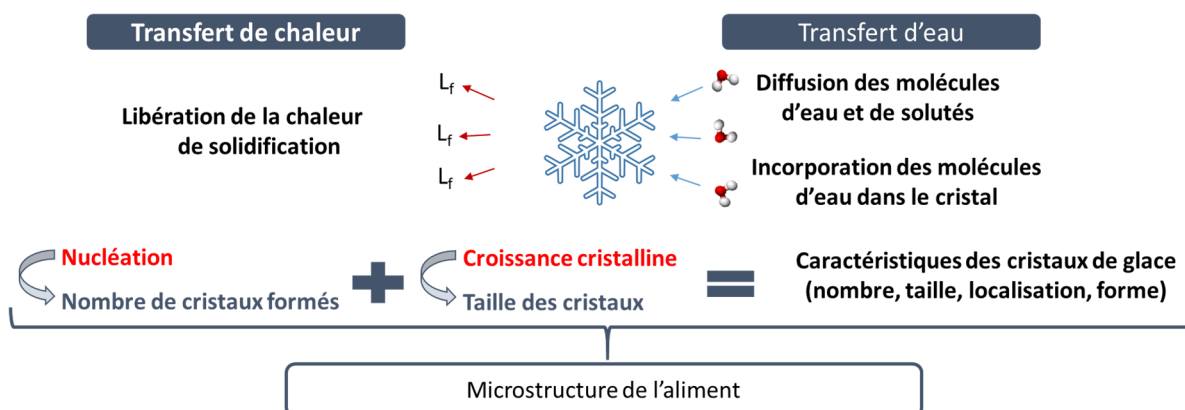


Figure 12. Schéma de principe de la cristallisation dans l'aliment (Mulot, 2019)

La nucléation va impacter directement le nombre de cristaux formés alors que la croissance jouera sur la taille des cristaux (figure 12). Selon les conditions opératoires, la vitesse de congélation, la viscosité du milieu et les propriétés de l'aliment, les caractéristiques des cristaux de glace formés, leur nombre, leur taille, leur localisation et leur forme seront différentes et modifieront à un degré plus ou moins important la microstructure initiale de l'aliment. Les modifications à cette échelle impacteront les propriétés organoleptiques et la qualité à l'échelle de l'aliment.

2.4 Approche développée

Certaines équipes étudient séparément soit les phénomènes de transfert dans les procédés, soit la transformation de l'aliment et plus spécifiquement le changement de phase, soit les attributs de qualité du produit final, souvent en lien avec la formulation.

L'objectif scientifique de mes travaux de recherche concerne la **compréhension du couplage entre les phénomènes de transfert thermique, hydrique, la transformation du produit et, dans le cas des liquides, de l'écoulement**. Une meilleure connaissance de ce couplage permet de mieux maîtriser l'influence du procédé sur la qualité du produit final.

Pour cela, une **démarche de simplification raisonnée du produit et/ou du procédé** est mise en œuvre : il s'agit de partir du produit réel et du procédé de fabrication dont les paramètres sont variables, de formuler plusieurs hypothèses et de ne simplifier que le strict minimum pour confirmer ou invalider ces hypothèses. De façon schématique, il s'agit de développer un **produit modèle** permettant l'étude de l'effet d'un procédé relativement complexe ou d'étudier la structuration de l'aliment complexe dans un **procédé simplifié** ou dont les conditions opératoires sont maîtrisées. Ceci permet de suivre la **dynamique de la structuration** de l'aliment à l'échelle de ses éléments structurants lorsqu'il est soumis au froid.

Dans cette perspective, **l'originalité de l'approche** que nous proposons est de **combiner des expérimentations à l'échelle du laboratoire et du pilote semi-industriel avec une modélisation**. L'une des idées maîtresses est de reproduire sur un petit échantillon les conditions de température et de cisaillement moyen subi par le produit le long d'un procédé industriel continu, tout en mesurant l'évolution des variables clés.

Nous utilisons **quatre approches complémentaires** sur le plan des moyens et des méthodes à mettre en œuvre :

- **L'instrumentation des pilotes** qui constitue un axe essentiel pour accéder en temps réel au plus grand nombre de variables opératoires et états possibles. Une de nos spécificités est le suivi de la transformation *in situ* et en ligne, particulièrement souhaité dans le cas de produits sensibles à la température tels que les aliments congelés et qui nécessite la mise au point de capteurs adaptés. A défaut, nous développons des caractérisations *ex situ* permettant de suivre le produit à l'échelle souhaitée en essayant de modifier le moins possible son état depuis la sortie de procédé.
- L'approche par **les simulateurs expérimentaux des opérations** est une voie privilégiée. Il s'agit de réaliser des dispositifs de laboratoire, instrumentés, simulant les conditions de traitement identifiées à l'échelle pilote ou industrielle. L'idée est de reproduire le suivi d'une parcelle ou d'une unité de produit au sein de l'équipement en le soumettant à la même histoire temps-température mais aussi cisaillement pour le cas des semi-liquides.
- L'approche utilisant des **produits modèles** pour essayer de comprendre et suivre les mécanismes de transformation de façon maîtrisée en s'affranchissant de la variabilité de la matière première mais

permettant de reproduire les caractéristiques clés de l'aliment au cours de sa transformation. Le choix de l'aliment modèle et/ou de sa formulation et sa conception sont à faire de façon raisonnée.

- La **modélisation** des mécanismes reste notre approche de base, en ce qu'elle explore et valide les phénomènes, permet de quantifier les mécanismes observés, permet de simuler pour calculer ou conduire. C'est l'outil essentiel d'analyse de résultats expérimentaux, où nombre de variables interagissent, rendant difficile l'interprétation sans modèles associés. Elle permet aussi d'aborder le problème à traiter aux **différentes échelles** d'étude et d'introduire de façon progressive de la complexité aux **phénomènes**, en les **couplant**.

2.5 Approches expérimentales

Afin de pouvoir suivre et comprendre les phénomènes ayant lieu à l'échelle macroscopique et microscopique lors de la congélation, nous avons utilisé et parfois développé des outils de mesure permettant de caractériser l'aliment avant, pendant et après la congélation.

Le tableau 2 récapitule l'ensemble des mesures effectuées pour caractériser :

- À l'échelle macroscopique, les propriétés thermophysiques, les propriétés rhéologiques, le suivi thermique dans le produit, les transferts thermiques entre le produit et le milieu réfrigérant et les écoulements dans le procédé
- À l'échelle microscopique, la distribution granulométrique des cristaux de glace, des bulles d'air et des pores dans le cas des milieux poreux
- À l'échelle des interfaces, les propriétés de surface telles que la tension de surface et la rhéologie dilatationnelle
- À l'échelle moléculaire, la diffusion et la relaxation des molécules d'eau.

Certaines de ces méthodes sont détaillées plus loin dans la description des exemples traités, notamment quand elles ont demandé un développement spécifique et important. De façon générale, la difficulté de mise en œuvre de ces méthodes ou des données issues de la littérature vient surtout du fait qu'elles n'existent pas à température négative et que l'aliment congelé est très sensible à la manipulation. C'est pour cette raison que des mesures *in situ* (dans l'équipement batch) ou en ligne (dans l'équipement continu) ont été privilégiées quand cela était possible.

Tableau 2 : Méthodes et outils de caractérisations thermiques, rhéologiques, des écoulements, granulométriques, aux interfaces et à l'échelle moléculaire des aliments congelés

Paramètre	Méthode	Principe	Type de produit	Variable caractérisée
Caractérisation macroscopique				
Propriétés thermophysiques du produit				
Teneur en eau initiale	Pesée	Avant/après dessiccation à l'étuve 24h	Solide	% eau masse
Tcc / Courbe de liquidus	Calorimétrie DSC	T_{onset} du pic de fusion = f(X_m soluté)	Solide/liquide	T (°C)
Quantité d'eau congelable	Calorimétrie DSC	Aire du pic enthalpique de congélation	Solide/liquide	% eau en masse
Densité	Pesée et mesure du volume	/	Solide/liquide	ρ (kg.m ³)
Porosité moyenne	Pesée et mesure du volume	A partir de la densité avec et sans air	Solide	% air en volume
Taux de foisonnement	Pesée	Avant et après congélation d'un même volume	Semi-Liquide	% air en volume
Capacité calorifique	Calorimètre/ Bibliographie	/	Solide/liquide	C_p (J.kg ⁻¹ K ⁻¹).
Conductivité	Bibliographie	/	Solide/liquide	λ (W.m ⁻¹ K ⁻¹)
Propriétés rhéologiques du produit				
Rhéologie avant congélation	Rhéomètre thermostaté avec mobile cylindrique	Contrainte = f(vitesse de cisaillement) à T basse	Liquide	η_{app} (Pa.s) Viscosité intrinsèque, C*
Rhéologie pendant la congélation	ECSR Batch : Rhéomètre-racleur thermostaté avec mobile à hélice	Viscosité apparente η_{app} à partir du couple de frottement = f(vitesse du mobile) - Analogie de Couette In situ	Liquide -> semi-liquide	η_{app} (Pa.s) et dissipation visqueuse
Rhéologie après congélation	Sortie d'ECSR : viscosimètre capillaire	Viscosité apparente η_{app} à partir des perte de charges = f{Débit massique, X_{mg} } En ligne	Liquide -> semi-liquide	η_{app} (Pa.s) et dissipation visqueuse
Suivi thermique du produit				
Cinétique de congélation	Capteur de température à coeur	En batch : Sonde Pt100 ou thermocouples types T étalonnés In situ	Solide/liquide	T = f{t}
		En ECSR continu : Sonde Pt100 En sortie	Liquide -> semi-liquide	
Profil de température axial	Capteurs de température sur l'axe central	En ECSR batch 5 thermocouples fixés sur le mobile central In situ	Liquide -> semi-liquide	T = f{z}
		En ECSR continu : 6 Piles bouton étalonnées fixées sur l'axe du rotor In situ		
Fraction de glace	Capteur de température à coeur + courbe de liquidus	Calcul de X_{mg} à partir de la fraction massique de soluté dans la solution résiduelle $X_{m_{sr}}$	Liquide -> semi-liquide	$X_{mg} = f\{T\}$

Transferts thermiques procédé/produit				
ECSR - Transfert thermique radial paroi-produit	Capteur de température à la paroi	Thermocouples insérés dans la paroi intérieure de la double enveloppe <i>In situ</i>	Liquide -> semi-liquide	$h_i \rightarrow Nu$
ECSR - Bilan thermique axial entrée-sortie	Capteurs de température à l'entrée et à la sortie du fluide réfrigérant	Thermocouples insérés dans la canalisation d'entrée et de sortie du fluide réfrigérant <i>In situ</i>	Liquide -> semi-liquide	
Transfert thermique produit-air	Capteur de flux thermique	Plaque de cuivre en surface du produit	Solide	$h_e \rightarrow Nu$
Ecoulement				
DTS du sorbet avec et sans air dans l'ECSR continu	Injection de traceur colorimétrique	Suivi par mesure spectrophotométrique de la concentration en traceur en sortie d'ECSR après décongélation <i>En ligne</i>	Liquide -> Semi-liquide	t_s (s) et DTS -> type d'écoulement
Caractérisation microscopique				
Cristaux de glace, bulles d'air et pores				
Forme et taille des cristaux et bulles	Photomicroscopie	Visualisation par caméra dans cellule thermostatée	Liquide -> Semi-liquide	Identique aux paramètres (colonne de gauche)
Forme et taille des cristaux et bulles	Vidéo-endoscopie	Sonde vidéo avec capteur CCD avec rétro-éclairage <i>In situ</i>	Liquide -> Semi-liquide	
Forme, taille, localisation des cristaux, bulles et pores	Cryo-MEB	Imagerie 2D très haute résolution par microscopie électronique de la surface d'un échantillon congelé cryo-fracturé	Solide/Semi-liquide	
Distribution de taille de cordes des cristaux	FBRM	Retrodiffusion laser. Mesure de la taille de cordes et du nombre de cristaux en mouvement <i>In situ</i>	Liquide -> Semi-liquide	
Distribution de taille des cristaux et bulles	Microscopie optique à température négative	Imagerie 2D dans boîte à gant réfrigérée	Semi-liquide	
Distribution de taille et localisation des cristaux, des bulles et pores en 3D	Microtomographie à rayons X de laboratoire	Imagerie 3D sur échantillon congelé ou lyophilisé – résolution 8 μm	Solide/Semi-liquide	
Distribution de taille et localisation des cristaux, des bulles et pores en 3D	Microtomographie à rayons X au synchrotron	Imagerie 3D sur échantillon congelé – résolution 0,65 μm	Solide/Semi-liquide	
Caractérisation aux interfaces et moléculaires				
Propriétés de surface : tension de surface, rhéologie dilatationnelle	Tensiomètre	Tensiomètre à bulle montante à basse température	Liquide	Tension de surface γ et module de dilatation de surface E^*
Diffusion et relaxation des molécules d'eau	RMN	RMN du proton 1H en RMN DOSY. RMN de l'oxygène ^{17}O par séquence d'écho de spin	Liquide	Coefficient de diffusion D et temps de relaxation T_2

2.6 Approches de modélisation

Plusieurs approches de modélisation des phénomènes de transferts (de chaleur et matière), de transformation et, pour le cas de la congélation des liquides, de l'écoulement ont été développées en fonction de l'échelle considérée.

2.6.1 A l'échelle du produit

Approche milieu monophasique équivalent dans un VER

Dans un premier temps et de façon simplifiée, l'aliment est représenté comme un **milieu monophasique équivalent**. Le produit est caractérisé localement par sa température, éventuellement par une teneur en eau ; toutes les autres propriétés du produit en dépendent : fraction de glace, rhéologie, capacité thermique massique apparente, conductivité... Le changement de phase n'est pas décrit. L'hypothèse est celle de **l'équilibre thermodynamique local** : la température du produit est égale à celle de saturation correspondant à la concentration en soluté dans la phase liquide (on suit la courbe du liquidus). Cette approche se situe à l'échelle **d'un volume élémentaire représentatif (VER)**, c'est-à-dire sur un volume petit devant l'échelle macroscopique, la taille de l'équipement par exemple, et contenant un grand nombre de particules. L'aliment est alors considéré comme un milieu continu et non pas discret à l'échelle du cristal. On suppose que la fraction massique moyenne de soluté dans la solution résiduelle (moyenne volumique sur la phase liquide du VER) est liée à la température moyenne (moyenne volumique sur le VER) par la loi d'équilibre solide-liquide (courbe du liquidus pour le mélange eau-soluté).

Cette hypothèse consiste à négliger en régime transitoire de cristallisation

- la résistance à la diffusion : la solution résiduelle est en fait plus concentrée aux interfaces solide-liquide qu'en moyenne dans le VER (car l'eau liquide congèle et le soluté a tendance à s'y accumuler)
- la résistance thermique : la température de l'interface solide-liquide est en fait légèrement plus élevée que la température moyenne dans le VER (car la congélation de l'eau libère la chaleur latente de fusion)
- la résistance à l'incorporation de l'eau dans les cristaux, car il est plus 'facile' pour une molécule d'eau de quitter un cristal pour la phase liquide que de s'intégrer dans la structure cristalline (car il faut qu'elle 'trouve sa place' avec l'orientation correcte)

En l'absence de résistance à l'incorporation de l'eau dans les cristaux, l'équation d'équilibre : $T = T_{sat}(\omega)$ serait en fait réalisée pour les valeurs de la température et de la fraction de soluté prises à l'interface liquide-solide et non en moyenne dans le VER.

Cette approche réduit considérablement la complexité du problème puisque (à composition initiale donnée) toutes les propriétés du produit pourront être exprimées uniquement en fonction de la température. La physique de l'aliment et sa transformation sont simplifiées et l'on obtient relativement « facilement » l'évolution de la fraction de glace dans le produit.

Par ailleurs, cette approche permet d'être intégrée à une modélisation du procédé dans lequel la géométrie, les transferts et/ou l'écoulement (pour le cas des liquides) sont complexes. Ceci réduit également les potentialités de prédiction du modèle quant à la distribution de taille des cristaux puisque le 'moteur' de la nucléation et de la croissance est l'écart à la saturation qui est supposé nul.

Approche à l'échelle d'un cristal

Si on se place maintenant à l'échelle d'un cristal, on peut construire un modèle simple de croissance du cristal qui permet de donner les ordres de grandeurs et les tendances à cette échelle. Pour cela, des approximations assez grossières sont faites. Le cristal de glace est sphérique de rayon R_i . Il est entouré d'une couche également sphérique de solution (figure 13). Au rayon R_e , on considère que l'on a la composition et la température moyennes de la solution. L'eau diffuse vers le cristal alors que le soluté diffuse en sens inverse. Le flux d'eau vers le cristal est quasiment égal au flux de soluté qui diffuse en sens inverse. La chaleur latente de changement d'état est évacuée par conduction vers l'extérieur.

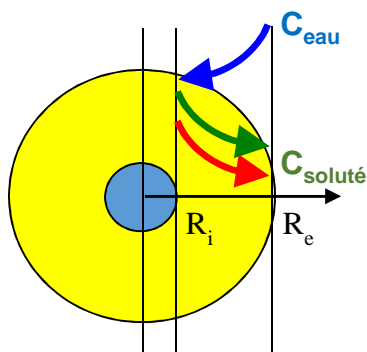


Figure 13. Transferts de chaleur et de matière autour d'un cristal de glace.

Avec l'approximation quasi statique, on obtient le flux d'eau qui cristallise en fonction de la vitesse de croissance du cristal. Ce flux d'eau qui cristallise est par ailleurs fonction de l'écart entre la température à l'interface et la température du mélange. En supposant que la courbe de saturation (liquidus) donnant la température de l'interface liquide/solide en fonction de la concentration en soluté à l'interface est linéaire, on en déduit que la vitesse de croissance (G pour growth en anglais) est proportionnelle à l'écart entre la température de saturation correspondant à la concentration moyenne en soluté et la température du mélange :

$$G = k_g (T_{sat}\{C\} - T) \quad (3)$$

k_g étant une constante de croissance prenant en compte la résistance à l'évacuation de la chaleur latente et la résistance à la diffusion mutuelle de l'eau et du soluté. Dans le cas des semi-liquides alimentaires comme les sorbets, cette dernière est souvent négligeable. Certains modèles de cristallisation considèrent également une résistance à l'intégration de la molécule dans le cristal.

En réalité, la relation donnant la courbe de liquidus n'est pas forcément linéaire et l'on introduit parfois une fonction puissance. La croissance est donc fonction de l'écart à l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne qu'il est impossible de prédire la granulométrie des cristaux en faisant une approximation d'équilibre thermodynamique.

Approche par bilan de population dans un VER

Si maintenant, on souhaite obtenir une **distribution granulométrique**, donc prendre en compte et **modéliser la cristallisation (nucléation/croissance) d'un certain nombre de cristaux**, il est nécessaire de considérer **l'écart à l'équilibre thermodynamique** local et de se placer dans un **VER**, typiquement un millimètre cube d'aliment congelé, contenant des centaines de cristaux. On utilise pour cela une **approche par bilan de population** (Randolph et Larson, 1988). Le produit diphasique est caractérisé par la concentration du soluté dans la phase liquide, par une seule température (mais différente de la température de saturation) et par la distribution granulométrique des cristaux. Dans cette approche, la forme de la

fonction de croissance trouvée par le modèle simplifié à l'échelle d'un cristal peut être utilisée. On voit ainsi qu'un modèle à l'échelle d'une unité de structure, le cristal, permet d'alimenter un modèle à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif contenant un grand nombre de ces unités de structure.

Dans cette approche, on notera L le diamètre de la sphère ayant le même volume que le cristal. On introduit une fonction $\psi(L, t)$ telle que $\psi(L, t) dL$ représente le nombre de cristaux de taille comprise entre L et $L + dL$ par unité de volume (à l'instant t). Du fait de la croissance des cristaux de taille $L - dL$, ceux de taille L tendent à devenir plus nombreux ; mais, du fait de leur propre croissance, ils tendent à disparaître car ils passent dans la classe supérieure. Par ailleurs, des petits cristaux, appelés nuclei, de taille L_c , apparaissent. Selon le type d'aliments et de procédés, la nucléation peut être homogène et/ou hétérogène. Par ailleurs, lorsque la cristallisation se produit sous cisaillement (dans les liquides), les gros cristaux peuvent éventuellement se briser pour en former de plus petits. On peut dans ce cas prendre en compte un terme de fragmentation dans le bilan de population.

Ceci conduit à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial G \cdot \psi}{\partial L} = N \delta(L - L_c) + B \quad (4)$$

où N est le facteur de nucléation, δ est la fonction de Dirac et B la vitesse de fragmentation (breakage en anglais).

Comme vu précédemment, la croissance peut être exprimée par :

$$G = k_g (T_{sat} \{C\} - T) \quad (5)$$

Pour la nucléation, on prendra l'expression suivante :

$$N = k_n (T_{sat} \{C\} - T)^\alpha \quad (6)$$

Pour la nucléation homogène, la vitesse de nucléation est exprimée en fonction de l'écart entre la température d'équilibre (T_{sat} à la concentration moyenne de soluté dans le VER) et la température de mélange T . Pour la nucléation hétérogène, c'est l'écart entre la température d'équilibre et la température de la paroi qui sera prise en compte.

Pour la fragmentation, on considère que le taux de fragmentation dépend de la taille des cristaux L et de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$B = k_b L \dot{\gamma} \quad (7)$$

En considérant les particules comme des sphères, on peut exprimer la fraction volumique occupée par la glace ϕ à partir de ψ :

$$\phi = \int_0^\infty \frac{\pi L^3}{6} \psi \{L\} dL \quad (8)$$

Pour la résolution de ces équations différentielles non linéaires, deux méthodes peuvent être utilisées :

- La méthode des classes (figure 14) : la fonction ψ est discrétisée par n classes de taille de cristaux L . Cela revient à approcher la fonction ψ par une fonction en escalier (Puel *et al.*, 2003).

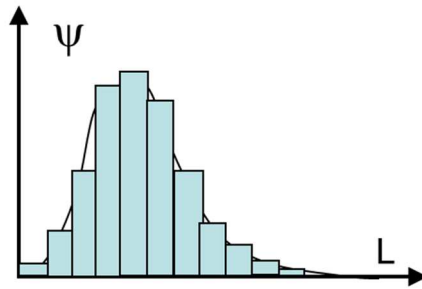


Figure 14. Discretisation de la fonction de distribution de tailles ψ par la méthode des classes.

Typiquement, la valeur de n doit être supérieure à 50 pour que la discrétisation soit suffisamment précise et que le calcul de la distribution soit indépendant du nombre de classes (Muhr *et al.* 1996). Cela revient à résoudre plus de 50 fois (pour chacune des classes de taille) l'équation de bilan de population.

- La méthode des moments : cette méthode consiste à caractériser la fonction ψ par ses moments :

$$M_n = \int_0^{\infty} \psi L^n dL \quad (9)$$

Ces moments (d'ordre n dans l'équation (9)) correspondent, à une constante près, au nombre de cristaux par m^3 (M_0) ; à la longueur des cristaux mis bout à bout par m^3 (M_1) ; à la surface des cristaux par m^3 (M_2) ; au volume des cristaux par m^3 (M_3).

On obtient des équations portant uniquement sur les premiers moments de ψ en multipliant l'équation de bilan de population par L^n , puis en l'intégrant pour L allant de 0 à l'infini :

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial G \cdot \psi}{\partial L} - N \delta(L - L_c) + B \right) L^n dL = 0 \quad (10)$$

Les choses se compliquent si la vitesse de croissance est fonction de la taille des cristaux et/ou s'il y a fragmentation des cristaux. Il faut alors parfois utiliser des approximations (dites hypothèses de fermeture).

Approche 2D à l'échelle des cristaux

La modélisation de la cristallisation à l'échelle des cristaux peut aussi être abordée par une approche stochastique de la nucléation et une croissance conditionnée par la diffusion de la chaleur, du soluté et de l'eau. L'objectif de ce modèle 2D est de décrire chaque cristal individuellement (taille, forme, nombre et localisation) en considérant les transferts à l'échelle du cristal et non pas seulement d'estimer une distribution de tailles en fonction de l'écart à l'équilibre comme dans les modèles par bilan de population (figure 15). Le modèle a été conçu pour une solution contenant de l'eau et un soluté au sein d'un aliment (Mulot *et al.*, 2019d). L'espace est alors occupé par l'une ou l'autre des phases (liquide=eau/soluté ou solide=glace). La matrice de l'aliment, sa déformation au cours de la congélation, et son interaction avec la solution liquide ne sont pas modélisées.

Le modèle a été établi en résolvant en 2D les équations de transfert d'énergie et de matière dans chaque phase de la solution à l'échelle microscopique. Il tient compte de la diffusion des molécules des solutés repoussés par la cristallisation ainsi que de la libération et de la dissipation de la chaleur latente de solidification de l'eau. Afin de gérer les interfaces entre phases, la méthode dite "level set" peut être utilisée. Elle considère que certaines mailles contiennent à la fois du liquide et du solide avec une fraction volumique variable (figure 15). Ce modèle prédit la distribution de tailles des cristaux, leur forme et leur localisation en estimant, pour chaque pas de temps et chaque cellule de maillage, la température et la fraction volumique en glace, eau liquide et solutés, en 2D dans l'espace.

i \ j	1	2	3	4	5
1	L	L	L	L	L
2	L	L	L/G	L	L
3	L	L/G	G	L/G	L
4	L	L/G	G	L/G	L
5	L	L	L/G	L	L
6	L	L	L	L	L

Figure 15: Représentation spatiale des mailles contenant soit du liquide L, soit de la glace G, soit un mélange des deux L/G (Mulot *et al.* 2019d)

Ce type de méthode qui considère les transferts de chaleur et de matière à l'échelle du cristal a été très peu développé et publié dans la littérature dans le cas de la congélation. A notre connaissance, seuls les travaux de van der Sman (2016) y font référence pour des solutions de saccharose. Dans ses travaux, l'interface entre le liquide et le solide est résolue numériquement en utilisant la méthode des « champs de phase » (Phase field method). Mais ses travaux n'ont permis de ne représenter les phénomènes qu'à l'échelle d'un nombre limité de cristaux (une dizaine).

2.6.2 A l'échelle du procédé

Modélisation des transferts de chaleur et de matière durant la congélation dans le cas des produits solides

Afin de modéliser les transferts de chaleur et de matière durant la congélation d'un aliment, il est nécessaire de coupler les équations de transfert afin de prendre en compte non seulement la chaleur libérée par la solidification de l'eau en glace mais aussi la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau ou la sublimation de la glace en surface. Ainsi, les transferts d'eau pendant la congélation ont un impact direct sur la durée de congélation. Deux effets contradictoires ont lieu : d'une part, l'évaporation de l'eau ou la sublimation de la glace en surface étant endothermiques, elles diminuent cette durée, mais, d'autre part, la faible conductivité thermique de la couche déshydratée issue de la sublimation de la glace en surface ralentit le refroidissement.

Le couplage de ces transferts et des changements de phase imposent certaines simplifications de la physique du problème. En effet la résolution de ces équations est complexe car il s'agit d'équations différentielles non linéaires. La solidification de l'eau engendre une importante discontinuité à l'interface entre les parties congelées et non congelées. Les propriétés thermo-physiques des aliments varient brusquement lors de la congélation et le dégagement de chaleur dû à la solidification est important. Pour le cas des produits non poreux, seuls les transferts par diffusion dans l'aliment sont alors considérés (on ne suppose pas de transferts d'eau par différence de pression totale, par compression, on ne considère pas non plus la capillarité, ni d'écoulement de Darcy). A l'interface avec le milieu réfrigérant du procédé, on considère un transfert convectif caractérisé par un coefficient de transfert. Le changement de phase est ensuite modélisé selon l'approche choisie pour le produit.

Dans le cas des aliments solides poreux comme le pain (Hamdami *et al.*, 2004a), le transfert d'eau est beaucoup plus rapide que dans les matériaux denses et est provoqué par plusieurs phénomènes : la diffusion de la vapeur dans les pores majoritairement, et éventuellement un flux de Darcy et une diffusion capillaire. L'eau s'évapore et la glace sublime non plus seulement à partir de la surface mais dans l'ensemble des pores du produit (Pham, 2006).

Dans le cas des produits semi-liquides

Lors de la congélation des produits semi-liquides, il est nécessaire, en plus des transferts de chaleur et de matière, de prendre en compte l'écoulement.

Pour cela, plusieurs approches sont envisageables.

Modélisation de l'écoulement par l'approche globale du génie de la réaction

L'écoulement est représenté à partir de "réacteurs idéaux" caractérisés par leur distribution des temps de séjour (DTS). Selon le type d'écoulement dans l'équipement, celui-ci est représenté par un réacteur piston avec ou sans dispersion axiale, une succession de réacteurs parfaitement agités, ou une combinaison de ces réacteurs idéaux. Le modèle de réacteur idéal et ses paramètres sont ajustés à partir de la courbe de distribution des temps de séjour obtenue expérimentalement (Villermaux, 1993).

Un schéma mixte peut aussi être proposé. Dans le cas de la circulation de fluides très visqueux au sein d'échangeurs de chaleur (exemple de l'écoulement d'un sorbet dans un échangeur de chaleur à surface raclée), une zone plus visqueuse contenant plus de glace et circulant plus lentement peut être considérée près de la paroi froide alors qu'au centre, un courant de fluide plus chaud et moins visqueux peut s'écouler plus rapidement, ces deux zones pouvant, ou non, échanger entre elles (figure 16). C'est cette approche qui a été proposée par Fayolle *et al.* (2013) dans le cas de la congélation de crèmes glacées. Le schéma est validé et les coefficients ajustés à l'aide de mesures expérimentales de DTS.

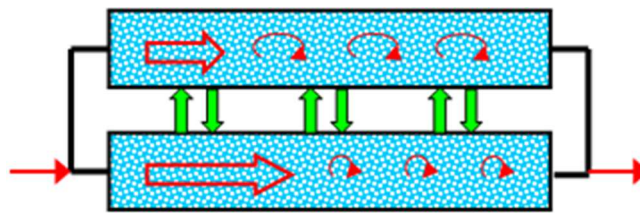


Figure 16. Schéma du modèle d'écoulement dans un échangeur de chaleur durant la production de crème glacée (Fayolle *et al.* 2013)

Modélisation de l'écoulement et des transferts thermiques par approche CFD

Dans cette approche, les équations de Navier-Stokes couplées à celle de l'énergie sont résolues dans le cas d'un fluide non-newtonien (ce qui est le cas des solutions contenant de la glace) en régime permanent. Elles permettent d'obtenir localement les champs de vitesse, de température et de pression et donc de déduire les fractions de glace et la consistance du fluide. L'objectif n'est pas ici de prédire la granulométrie des cristaux de glace mais seulement l'évolution de la fraction de glace dans l'échangeur. On se place donc dans le cas de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local. En revanche, la géométrie complexe est prise en compte, et l'équipement est simulé en 3D.

3. Cristallisation sous cisaillement : exemple des sorbets et crèmes glacées

3.1 Contexte et problématique scientifique

3.1.1 Sorbet ou crème glacée : un produit complexe

Sur l'ensemble des aliments congelés, les desserts sont une famille à part entière, et plus spécifiquement les sorbets et crèmes glacées. Leur spécificité vient avant tout du fait que ce sont les seuls aliments destinés à être consommés à l'état congelé. De ce fait, leur structure et texture dans cet état définit la qualité du produit d'un point de vue sensoriel.

Une crème glacée est la combinaison d'une mousse et d'une émulsion partiellement congelées (figure 17). Ce système hétérogène, complexe et multiphasique comprend notamment des globules gras, des bulles d'air et un réseau de cristaux de glace, tous dispersés dans une solution aqueuse macromoléculaires non congelée (Stanley *et al.* 1996). Dans le cas des sorbets, il n'y a pas de matière grasse ni de protéines laitières.

Les ingrédients majoritaires sont, dans l'ordre, l'eau, le sucre, les protéines et la matière grasse laitière (pour les crèmes glacées). L'air n'est pas comptabilisé comme ingrédient, mais il représente entre 20 et 50% en volume du produit congelé. Les ingrédients minoritaires (< 1% en masse) sont les stabilisants, les colorants et arômes, et les émulsifiants (dans les crèmes glacées). Enfin, d'autres composants peuvent être ajoutés en fonction du produit final : morceaux ou jus de fruits, chocolats, fruits secs etc...

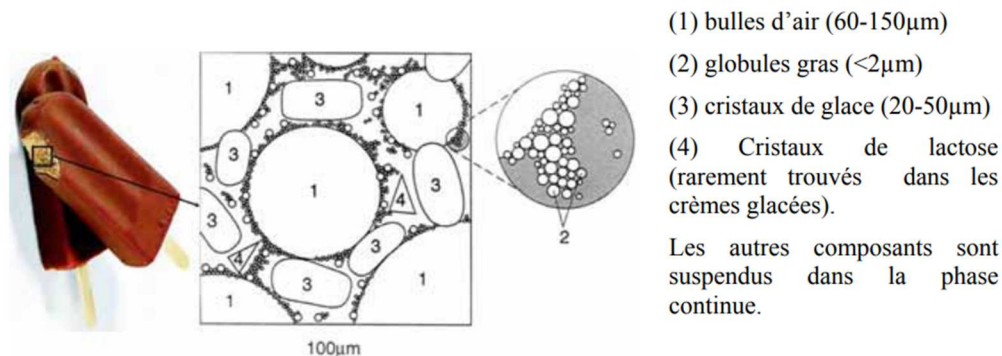


Figure 17 : Microstructure de la crème glacée (Marshall et Goff, 2003)

La texture des sorbets et crèmes glacées, ainsi qu'un certain nombre de leurs attributs sensoriels (dureté/onctuosité, cuillérabilité, effet rafraîchissant, vitesse de fonte) sont en lien direct avec la microstructure du produit, et spécifiquement les blocs structuraux qui la composent : cristaux de glace, bulles d'air et globules gras. Une texture douce et onctueuse, recherchée par le consommateur est liée à la présence de cristaux très nombreux et les plus petits possibles (Goff et Hartel, 2013). Quand ces derniers sont trop gros (typiquement > 50 µm), ils peuvent être détectés en bouche ; le sorbet a alors une texture granuleuse indésirable (Russell *et al.* 1999). Les bulles d'air participent également à la texture du produit, elles la lissent et y apportent de la légèreté (Clarke, 2012). Les globules gras stabilisent les bulles d'air grâce à la présence des émulsifiants et apportent l'onctuosité et le crémeux des crèmes glacées. Enfin, la solution résiduelle non congelée, épaissie par la présence des stabilisants, lie l'ensemble et le stabilise. Elle rend la texture plus onctueuse et masque en partie la détection des cristaux en les maintenant en suspension. Les propriétés rhéologiques qui, d'une part, traduisent la texture en bouche et, d'autre part, conditionnent les écoulements dans les équipements, dépendent directement des fractions volumiques de solide et de gaz ainsi que de la distribution granulométrique de ces phases dispersées.

3.1.2 Fabrication des sorbets et crèmes glacées

Le procédé de fabrication des sorbets et crèmes glacées comprend plusieurs opérations unitaires (figure 18).

Ces opérations peuvent être divisées en deux grandes étapes distinctes : la préparation du mélange, appelé couramment mix, et la transformation du mix en sorbet ou en crèmes glacées par congélation et surgélation.

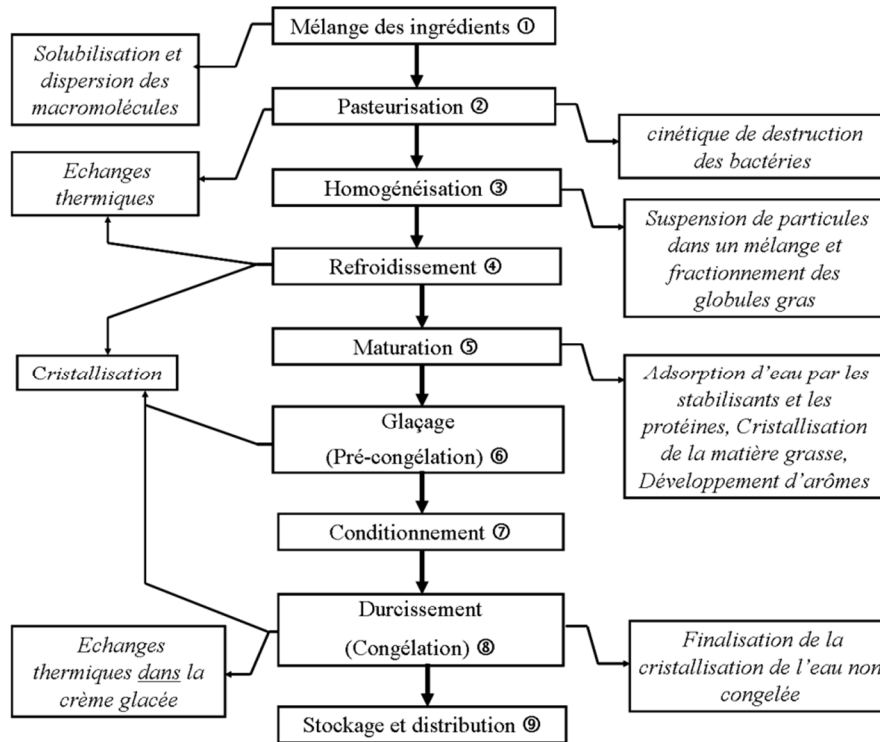


Figure 18: Procédé de fabrication des sorbets et crèmes glacées (Haddad-Amamou, 2009)

Préparation du mix

Les ingrédients sont initialement introduits et mélangés. Le mix subit ensuite une pasteurisation, puis une homogénéisation. Ces premières étapes dispersent notamment la matière grasse en des globules gras plus petits et plus uniformes. Le mix est ensuite refroidi avant la maturation : les globules gras sont partiellement cristallisés ; les protéines du lait et les stabilisants sont mieux solubilisés et les protéines sont adsorbées sur les globules gras. La viscosité du mix augmente au cours de cette étape. Ces modifications contribuent à faciliter le foisonnement, à produire un produit final de texture encore plus crémeuse et à stabiliser la glace pour retarder la fonte. D'autres ingrédients tels que les arômes, les colorants et les fruits peuvent être ajoutés lors de la maturation.

Congélation du mix

La précongélation (ou glaçage) est effectuée dans un échangeur de chaleur à surface raclée (ECSR) ou freezer, c'est lors de cette étape qu'une partie de l'eau contenue dans le mix se transforme en cristaux de glace. En effet, au contact de la paroi froide, une couche d'eau cristallise avant d'être raclée par des lames en rotation (figure 19). Ces cristaux sont alors mélangés au reste de la solution. L'eau qui ne congèle pas forme la solution résiduelle (appelée aussi matrice) qui se concentre en solutés (sucres et stabilisants) tout au long de la précongélation. Pendant cette étape, de l'air est incorporé dans le sorbet, soit de façon contrôlée dans le procédé continu par foisonnement, soit du fait de la rotation des lames raclées.

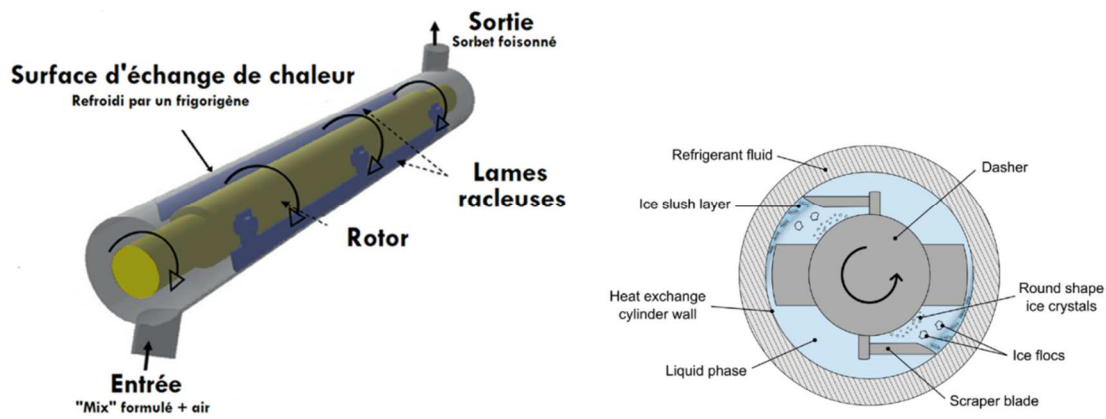


Figure 19. Schéma de l'ECSR continu (adapté de Yataghène et Legrand 2013) et coupe transversale

Le glaçage doit être réalisé le plus rapidement possible afin d'obtenir des cristaux de glace de petite taille. Le mix entre liquide à une température proche de 4°C et ressort semi-liquide de l'échangeur, à une température qui peut varier entre -3,5 et -7 °C en fonction du type du produit fabriqué. À la sortie de l'ECSR, le produit est encore pompable. Il est ensuite moulé et conditionné selon la forme finale désirée, avant d'être durci (congélation finale) dans un tunnel de surgélation afin d'obtenir en sortie un produit à -20 °C à cœur. Le produit est alors entreposé en chambre froide à une température inférieure à -20 °C. Cette température doit être maintenue pendant toute la chaîne du froid car les variations de température au cours du stockage ou du transport provoquent une fusion partielle et une recristallisation sous forme de cristaux de glace plus gros (maturation d'Oswald notamment).

3.1.3 Problématique

La compréhension des mécanismes intervenant lors de la production des sorbets et crèmes glacées, tant du point de vue de leur formulation que du point de vue du procédé, présente plusieurs intérêts.

Pour conférer à la crème glacée une microstructure optimale, l'industriel doit maîtriser à la fois la formulation (quantité et types des ingrédients tels que les stabilisants) et les paramètres du procédé (barèmes thermiques, agitation...). Peu d'études se sont intéressées à l'étape de précongélation, notamment à l'influence couplée de l'histoire mécanique et de la cinétique thermique sur le produit en cours de transformation. Cette étape est complexe du fait de la multitude des phénomènes qui interviennent. Il y a d'abord le refroidissement, sous agitation, du liquide contenant l'ensemble des ingrédients au niveau de la paroi, puis au centre de l'échangeur. Ensuite, des cristaux de glace apparaissent à la paroi de l'échangeur, ils sont raclés et mélangés au reste du produit, induisant l'apparition d'autres cristaux. Ces cristaux vont se multiplier et croître, et, de ce fait, la viscosité du sorbet ainsi formé augmenter. D'autres mécanismes tels que l'agrégation et l'attrition peuvent avoir lieu.

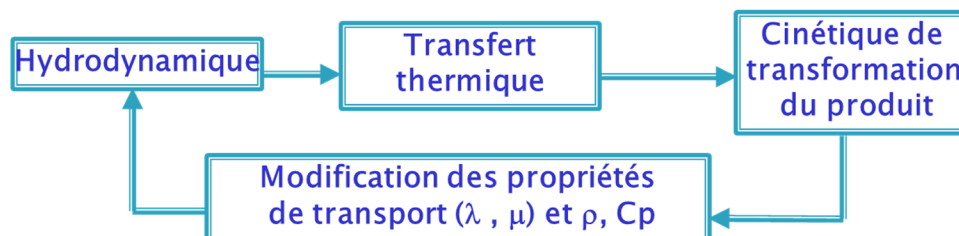


Figure 20. Couplage écoulement - transfert thermique - transformation lors de la fabrication des sorbets/crèmes glacées en ECSR

Tous ces phénomènes interagissent donc et déterminent l'évolution du produit. Cette succession – voire ce chevauchement – de phénomènes et de mécanismes (figure 20) se traduit par une difficulté à étudier (par les techniques expérimentales classiques) et à prédire (par les modèles physiques existants) l'évolution du produit, notamment quand la glace formée atteint des teneurs élevées.

Si l'on s'intéresse au procédé, la formation des cristaux de glace n'a lieu que lors de l'étape de précongélation. En effet, pendant les étapes ultérieures, les cristaux ne font que croître. La taille finale des cristaux est donc fortement conditionnée par leur taille initiale en sortie de freezer. Les principaux paramètres du procédé sont la vitesse de raclage, la cinétique de refroidissement imposée à sa paroi et, dans le cas d'un procédé continu, du débit de mix traversant l'échangeur. Tous ces paramètres ont une influence couplée sur le comportement du produit dans l'échangeur et sur la microstructure du sorbet en sortie de freezer.

3.2 Méthodologie développée et principaux résultats

L'étude de la cristallisation sous cisaillement a débuté au laboratoire par un travail de thèse sur la caractérisation du comportement thermo-hydraulique du coulis de glace comme fluide frigoporteur diphasique au sein d'un échangeur de chaleur à surface raclée continu (Ben Lakhdar 1998). Les premiers travaux sur la cristallisation de solutions sucrées alimentaires ont démarré avec la thèse de R. Cerecero (2003). Ils portaient sur la rhéologie du sorbet et les transferts thermiques au sein de l'ECSR. Plusieurs travaux de thèse, de stages de master et de licence ainsi que des projets de type ANS INRA (Changement de phase sous cisaillement 2006-2007), des projets nationaux ANR (SIMPFR 2006-2009) et européens (FP7-KBBE CAFE 2008-2013) sur la même thématique ont suivi. Le tableau ci-dessous (tableau 3) récapitule l'ensemble de ces travaux en fonction du produit et de sa formulation, du type de procédé et de son échelle, ainsi que l'ensemble des caractérisations expérimentales macroscopiques, microscopiques et macromoléculaires. Les cases grisées dans la colonne de droite correspondent aux travaux pour lesquels une (ou des) modélisation(s) ont été faites en parallèle à l'étude expérimentale. J'ai participé à tous ces travaux et porté le projet ANS, participé à l'ANR SIMPFRI et au projet européen CAFE en ayant la responsabilité de plusieurs tâches. Je faisais également partie de l'encadrement de l'ensemble de ces thèses, dirigées par mes collègues D. Flick (UMR SayFood) et G. Alvarez (FRISE). Ma collègue F.T. Ndoye a co-encadré avec moi la thèse de O. Hernandez-Parra (2018). J'ai dirigé la thèse de V. Masselot (2020), dont ma collègue V. Bosc (UMR Sayfood) assurait l'encadrement. Cette direction a pu être possible grâce à l'obtention en 2016 d'une autorisation à diriger des recherches (ADR).

La totalité des travaux développés depuis 20 ans sur cette thématique ne pouvant être détaillée ici, je présente par la suite, de façon synthétique, l'essentiel de la démarche et des résultats obtenus, en faisant référence aux publications et manuscrits de thèse associés.

Tableau 3. Synthèse des travaux de thèse et projets concernant la congélation des sorbets et crèmes glacées

Formulation			Procédé		Caractérisations du sorbet/crème glacée				Thèse Projet	
Ingrédients	% masse		Batch	Continu	Rhéologique	Thermique	Écoulement	Microstructure		
Eau + saccharose	15% 30%		Frigoporteur Ethanol Vitesse raclage Débit mix: Tfluide frigoporteur		Viscosimétrie capillaire en sortie	Température du produit en sortie Transfert paroi-produit			Cerecero 2003	
			Rhéomètre-raclleur Frigoporteur Silicone Vitesse raclage Tfluide frigoporteur			Mesure du couple in situ	Cinétique de congélation in situ Transfert paroi-produit			
Eau + saccharose+ Xanthane	15 % 30 % 45 %	0 % 0 ; 0.2 ; 0.4 % 0 %	Rhéomètre-raclleur Frigoporteur Silicone Vitesse raclage Tfluide frigoporteur		Mesure du couple in situ	Cinétique de congélation in situ	Visualisation par photomicroscopie optique		Haddad- Amamou 2009 ANS INRA 2006-2007 ANR SIMPFRI 2006-2009	
Mix commercial sorbet	Sucres 25.8% Blend stabilisant 0.5%					Profil de température axial	Distribution de tailles des cordes des cristaux par FBRM in situ			
Mix commercial crème glacée	Sucres 24% Blend stabilisant/émulsifiant 0.55%					Transfert paroi- produit				
Mix commercial sorbet	Sucres 25.8% Blend stabilisant 0.5%		Frigorigène R22 Vitesse raclage Débit mix Tfluide frigorigène Débit d'air		Viscosimétrie capillaire en sortie sans air et avec air	Température du produit en sortie	Distribution des temps de séjour sans air	Distribution de tailles des cordes des cristaux par FBRM à la sortie sans air	Arellano 2012 Gonzalez- Ramirez 2012 FP7 - CAFE 2008-2013	
						Profil de température axial				
Mix commercial sorbet	Sucres 25.8% Blend stabilisant 0.5%		Frigorigène R22 Débit mix Tfluide frigorigène Débit d'air		Température du produit en sortie	Distribution des temps de séjour avec air		Distribution de tailles des cristaux et bulles d'air après la sortie	Hernandez- Parra 2018	
Eau + saccharose + HPMC Eau + saccharose + LBG Eau + saccharose + CMC	Sucre 25% + 0.315% Sucre 25% + 0.375% Sucre 25% + 0.135% ou 0.3%		ECSR de pailleasse Frigorigène R134 A Paramètres fixés		Caractérisations du sorbet					Masselot 2020
					Cinétique de congélation in situ	Distribution de tailles des cordes des cristaux par FBRM in situ				
						Forme, taille, localisation des cristaux et bulles par imagerie 2D				
						Distribution de taille et localisation des cristaux, des bulles et pores par imagerie 3D				
Caractérisation du mix initial et de la solution résiduelle					Courbes d'écoulement Viscosité intrinsèque Concentration critique	Tension de surface Rhéologie dilatationnelle	Diffusion et relaxation des molécules d'eau			

3.2.1 Du produit modèle au produit réel

Nous avons commencé à travailler avec des solutions modèles simplifiées : des solutions **eau/saccharose**. L'eau se transforme en glace, tandis le sucre se concentre dans la solution résiduelle non congelée. Du fait de sa masse molaire faible, en comparaison de celles des macromolécules épaississantes ou des protéines, le sucre participe de façon majoritaire à l'abaissement cryoscopique durant la congélation. Il définit donc la température de congélation commençante et la fraction finale de glace en sortie de procédé. Dans le commerce, les concentrations de sucre sont souvent proches de 30% (massique), cette concentration a donc été définie comme valeur de référence dans nos études, mais des sorbets moins sucrés existent aussi. Afin de voir l'effet de la concentration de sucre, les études ont été faites à 15, 30 et 45 % de sucre – la concentration plus élevée, quoique peu réaliste, permettant d'augmenter la viscosité initiale du mix et de s'approcher un peu plus de celle des « vrais » mix (Cerecero 2003 ; Haddad-Amamou 2009). Pour ces solutions « basiques », la bibliographie permettaient d'accéder aux propriétés thermophysiques, même à basse température (mais rarement en dessous de -10°C).

Mais, contrairement aux simples solutions sucrées, le mix de sorbet et de crème glacée n'a pas un comportement newtonien. La présence de **macromolécules épaississantes**, même en très faible quantité (inférieure à 0,5% en masse) a un effet important sur l'augmentation de la consistance du mix. La présence de telles macromolécules participe de fait à la stabilisation du produit, par leur concentration dans la solution résiduelle et par la forte viscosité de cette solution autour des cristaux dans le produit fini. Par ailleurs, ces mix stabilisés ont un comportement rhéofluidifiant au cours du cisaillement. Dans un ECSR, où les taux de cisaillement peuvent être localement importants, notamment près des lames racluses, la présence des **stabilisants** dans le mix aura donc des effets sur l'écoulement et par conséquent sur les transferts. Nous avons alors, dans un second temps, utilisé des solutions de plus en plus complexes en ajoutant **un stabilisant (xanthane)** à deux concentrations différentes (0.2 et 0.4 %) à la solution sucrée de référence (Haddad-Amamou, 2009). Nous avons, par ailleurs, aussi travaillé avec des **mix commerciaux de sorbet et crème glacée**, prêts à l'usage (Haddad-Amamou, 2009). Ceci permettait de s'affranchir de l'étape de préparation du mix, longue et fastidieuse notamment lorsqu'il s'agit de congeler de grandes quantités de produit dans un procédé continu (Arellano, 2012, Gonzalez-Ramirez 2012 et Hernandez-Parra, 2018). Ces mix ont été choisis pour leur formulation relativement simple (eau + sucres + jus de fruits + blend de stabilisants pour le mix de sorbet), pour leur disponibilité chez le fournisseur (Laiterie de Montaigu®), leur coût raisonnable et leur conditionnement permettant une conservation longue (UHT). Très vite, nous avons décidé d'axer nos recherches sur les mixes de sorbet, ceux de crèmes glacées présentant une complexité supplémentaire du fait de la présence de protéines et des matières grasses. Les courbes de liquidus des mix utilisés ont été caractérisées par mesures calorimétriques (DSC) et la rhéologie de ces mix mesurées dans un rhéomètre à cylindres coaxiaux.

Mais, la formulation de mixes commerciaux étant imposée et l'origine et les caractéristiques des macromolécules qui les composent étant inconnue, nous avons cherché à mieux maîtriser la formulation des mixes et à **mieux comprendre le comportement de ces macromolécules** au sein de solutions sucrées à basse température (Masselot, 2020). Un choix raisonné de **3 stabilisants**, à des concentrations adéquates, a été fait en fonction de leur usage dans les formulations des sorbets ainsi que de leur fonctionnalité : la gomme de caroube (LBG), l'HPMC et la CMC. Nous avons choisi ces stabilisants pour leurs propriétés rhéologiques et tensio-actives différentes, afin de caractériser les effets potentiels de ces différences. L'HPMC et la CMC sont deux gommes dérivées de la cellulose, la première est tensio-active et neutre tandis que la seconde est anionique et non tensio-active . La gomme de caroube est un galactomannane neutre qui, d'après la littérature, pourrait développer un comportement de type « gel-like » à des températures négatives, et qui peut être tensioactif du fait de la coextraction de protéines lors de la fabrication de la farine de caroube. Une **collaboration spécifique avec les fournisseurs Cargill et Dow Chemicals** a été initiée durant ces travaux pour

sélectionner les gommés les plus adéquates, spécialement formulées pour les sorbets et crèmes glacées. Chaque mix a demandé une étape de préparation spécifique ainsi que des **caractérisations à l'échelle des macromolécules** en solution sucrées, puis à **l'échelle des éléments structuraux** formés pendant la congélation (**cristaux et bulles**) selon la concentration de macromolécules. L'objectif était de mimer la solution de mix au démarrage de la congélation, puis la solution résiduelle non congelée concentrée en sucre et en macromolécules en fin de congélation. La rhéologie de ces mixes initiaux et finaux a été caractérisée à basse température, juste au-dessus de leur température de congélation commençante. Les caractéristiques intrinsèques (viscosité intrinsèque et concentration critique) ont permis de mieux comprendre comment ces macromolécules se déployaient en solutions sucrées à basse température et comment elles se comportaient sous cisaillement (Masselot *et al.*, 2020). Ces données n'existaient pas dans la littérature.

Tableau 4. Concentration critique C* (% massique) des stabilisants HPMC, LBG et CMC en solution sucrée à basse température (Masselot *et al.* 2020)

Solution & température		45% sucrose -5.6 °C	45% sucrose -1.5 °C	25% sucrose -1.5 °C	0% sucrose 0.4 °C
C* (% wt)	HPMC	0.22			
	LBG	0.18			
	CMC	/	/	0.05	/

On peut voir, à titre d'exemple, sur le tableau 4 ci-dessus, la concentration critique d'enchevêtrement C* de ces macromolécules en solutions sucrées refroidies (Masselot *et al.* 2020). En deçà de cette concentration critique, la solution présente un caractère newtonien, alors qu'au-delà, le comportement dépendra fortement de la vitesse de cisaillement imposée. Or ces macromolécules sont utilisées dans les mixes de sorbets à des pourcentages en général de l'ordre de 0.3 % massique. Cela signifie qu'au démarrage de la congélation, la concentration de ces macromolécules est au-dessus de la valeur critique d'enchevêtrement, le comportement rhéologique du mix stabilisé dépendra donc de la vitesse de cisaillement. De la même façon, une étude spécifique des propriétés tensio-actives de ces solutions stabilisées a été menée afin de mettre en évidence les propriétés de surface de ces macromolécules en présence d'air. Enfin, afin de comprendre dans quelle mesure la présence de ces stabilisants peut ou non affecter la diffusion de l'eau dans des solutions sucrées, des mesures de diffusion ont été effectuées par RMN du proton et de l'oxygène. Cette étude a pu s'appuyer sur les fortes compétences en **physico-chimie et science de l'aliment** développée au sein de l'UMR SAYFOOD (V. Bosc et G. Cuvelier), ainsi que sur des **collaborations scientifiques concernant la physico-chimie** des macromolécules (D. Hourdet, SIMM CNRS/ESPCI, Paris) et les **méthodes de caractérisation par RMN** (M. Haouas, Institut Lavoisier de Versailles, CNRS/UVSQ).

3.2.2 Du simulateur de laboratoire au procédé industriel continu

Nous avons travaillé aux deux échelles : celle du simulateur expérimental de taille laboratoire, que nous avons conçu et instrumenté (Haddad Amamou, 2009, Benkhelifa *et al.* 2008 et 2009), et celle du pilote semi-industriel, pour laquelle deux échangeurs ont été étudiés. Le premier, qui existait au laboratoire et qui a permis les premières caractérisations à l'échelle pilote (Cerecero 2003), était refroidi par de l'éthanol en paroi ; le second, un échangeur de type freezer (WCB MF50) plus proche des conditions industrielles (Arellano, 2012), fournissait une puissance frigorifique plus importante du fait de l'évaporation de fluide frigorigène en paroi (figure 21A, B et C). L'intérêt du simulateur de taille laboratoire était de pouvoir faire des essais de durée beaucoup plus courte (une dizaine de minutes au lieu de quelques heures à l'échelle pilote) sur un volume de produit plus petit (une centaine de millilitre au lieu d'une centaine de litre) et donc de pouvoir tester un plus grand nombre de conditions et de formulations ; il permettait en outre la mise au point de nouveaux capteurs pour caractériser le produit (figure 21D).

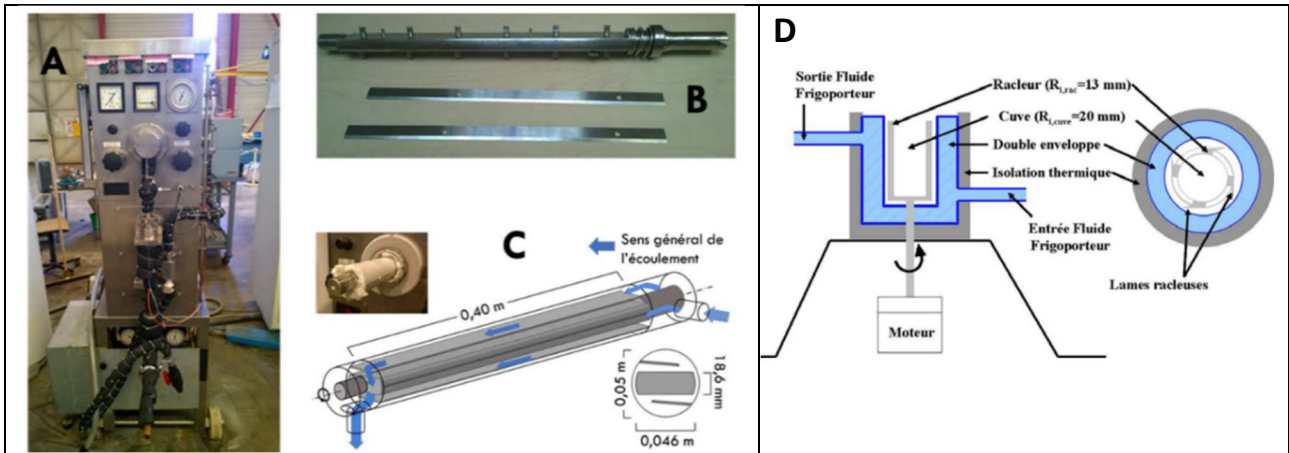


Figure 21. A/ ECSR pilote (WCB MF50), B/ système de raclage avec rotor plein et deux lames, C/ dimensions de l'échangeur, D/ simulateur d'ECSR batch.

Dans ce simulateur fonctionnant en batch, refroidi en paroi par une huile silicone, on cherche à reproduire l'histoire thermomécanique que subit en moyenne le produit lorsqu'il traverse un ECSR industriel continu fonctionnant en régime permanent (figure 22). Ce simulateur présente aussi l'intérêt d'être ouvert sur le dessus, il est donc possible de plonger des capteurs *in situ* et de suivre la température, la rhéologie et la granulométrie au cours de la cristallisation.

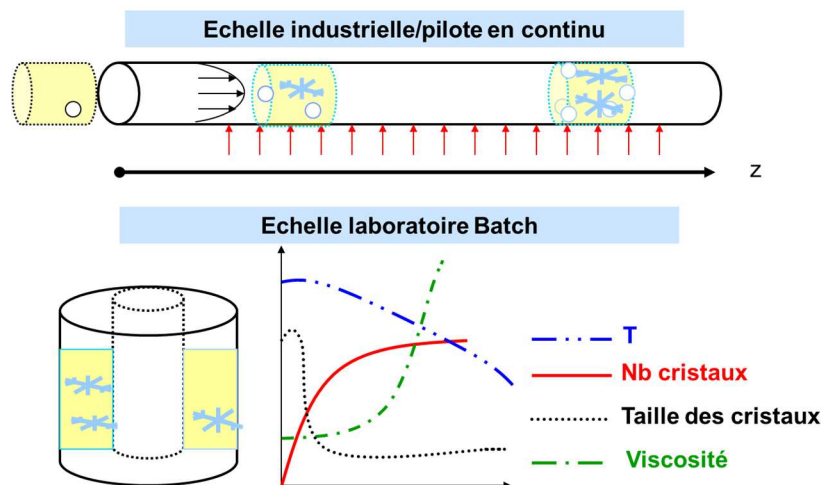


Figure 22. Représentation schématique des deux échelles d'ECSR étudiées

Pour chacun des échangeurs, l'effet des paramètres du procédé (vitesse de raclage, température de la paroi froide et dans l'ECSR continu, débit de mix) sur les caractéristiques du produit en cours de transformation et en sortie d'échangeur a été étudié. Dans le cas de l'étude spécifique de l'influence de la formulation sur la cristallisation des sorbets (thèse de V. Masselot, 2020), un freezer de paillasse commercial (Magimix Gelato®) à conditions opératoires fixes a été utilisé. Dans ces ECSR, les vitesses de raclage vont de 50 tr.min^{-1} pour le freezer de paillasse commercial à 1000 tr.min^{-1} dans le freezer pilote continu correspondant à des vitesses de cisaillement comprises entre 1 s^{-1} au centre de la cuve à 1000 s^{-1} environ près des lames. La température à la paroi dans le cas de l'échangeur pilote peut être fixée à des valeurs comprises entre -10 °C et -20 °C . Le débit de mix peut varier entre 25 et 100 kg.h^{-1} . À l'échelle industrielle, les débits sont plus élevés (supérieurs à 500 kg.h^{-1}).

3.2.3 Développement d'outils spécifiques et de méthodes de caractérisation aux différentes échelles

Des outils et méthodes spécifiques ont été développés afin d'accéder aux paramètres clés caractérisant le sorbet : sa température, la fraction de glace, sa viscosité, la taille et la distribution de taille des cristaux de glace et des bulles d'air. Dans la majorité des cas, ces mesures ont été effectuées au sein même de l'échangeur lorsque cela était possible (mesure *in situ* en réacteur batch) ou dans la canalisation de sortie (mesure en ligne en réacteur continu). Lorsque cela n'était pas possible, il a fallu mettre au point une méthode de prélèvement d'un échantillon à la sortie de l'échangeur et une méthode de mesure parfaitement maîtrisée en température pour ne pas faire fondre la glace. Le contrôle de la température du produit et son maintien à l'état congelé pour sa caractérisation était primordial.

Suivi thermique du sorbet

Des **capteurs de température étalonnés**, de précision égale à 0.1 °C (sonde Pt100 ou thermocouples), ont systématiquement été utilisés pour suivre la congélation au sein du produit, soit directement dans la cuve de l'ECSR batch, soit en sortie du freezer pilote. Connaissant la température du produit et à l'aide de la courbe de liquidus, la fraction de glace formée dans le sorbet est déterminée. C'est l'une des caractéristiques principales du produit congelé. D'autres mesures de température ont été effectuées afin de pouvoir caractériser les échanges de chaleur entre la paroi froide et le sorbet à l'aide de thermocouples placés en paroi (Cerecero 2003). Dans l'ECSR pilote, des capteurs de type pile bouton ont été fixés sur le rotor (figure 23) afin de déterminer le profil axial de température du sorbet dans l'échangeur (Arellano 2012). Dans le simulateur batch, des thermocouples ont été placés verticalement dans le produit entre la paroi froide et le rotor pour vérifier l'homogénéité ou l'hétérogénéité des températures axialement.

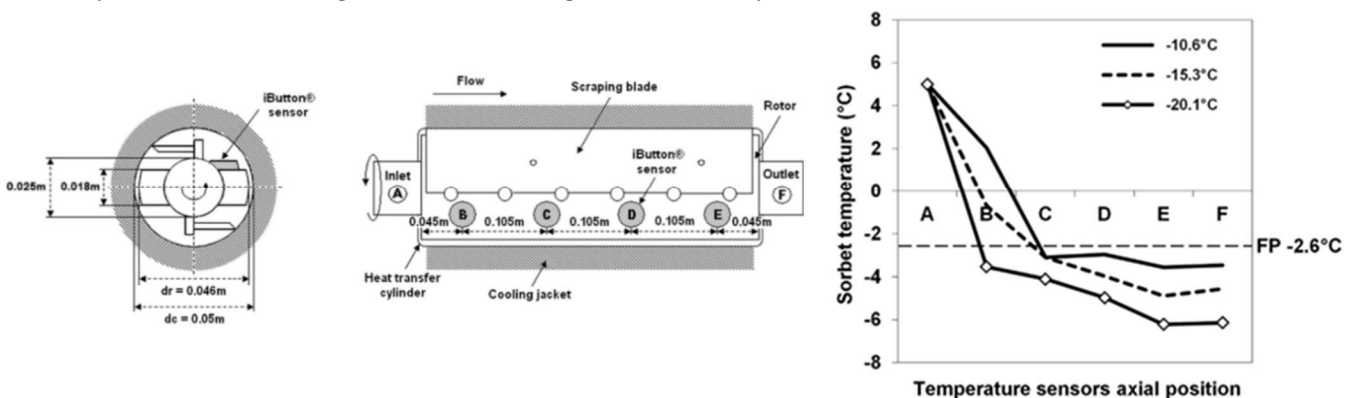


Figure 23 : Position axiale des piles bouton (iButton) dans l'ECSR pilote et exemple de courbes de suivis de température axiale du sorbet pour trois conditions de températures à la paroi (Arellano *et al.* 2013b)

Suivi rhéologique du sorbet

Pour le **suivi rhéologique**, le simulateur de laboratoire a été équipé d'un rhéomètre rotatif muni d'un mobile sous forme d'hélices, afin d'éviter les phénomènes de glissement entre la glace et le mobile. On a pu ainsi suivre le couple de frottement au cours de la congélation (figure 24) et voir l'augmentation soudaine du couple lorsque la cristallisation démarre. Une analogie de Couette a été utilisée afin de déterminer la vitesse de cisaillement dans cette géométrie particulière (présence de lames racleuses et d'un mobile en forme d'hélice) et de traduire les mesures de couple en valeur de viscosité apparente.

Pour cette analogie, des huiles étalon newtoniennes et des solutions rhéofluidifiantes de viscosité connue ont été utilisées (Benkhelifa *et al.* 2008b).

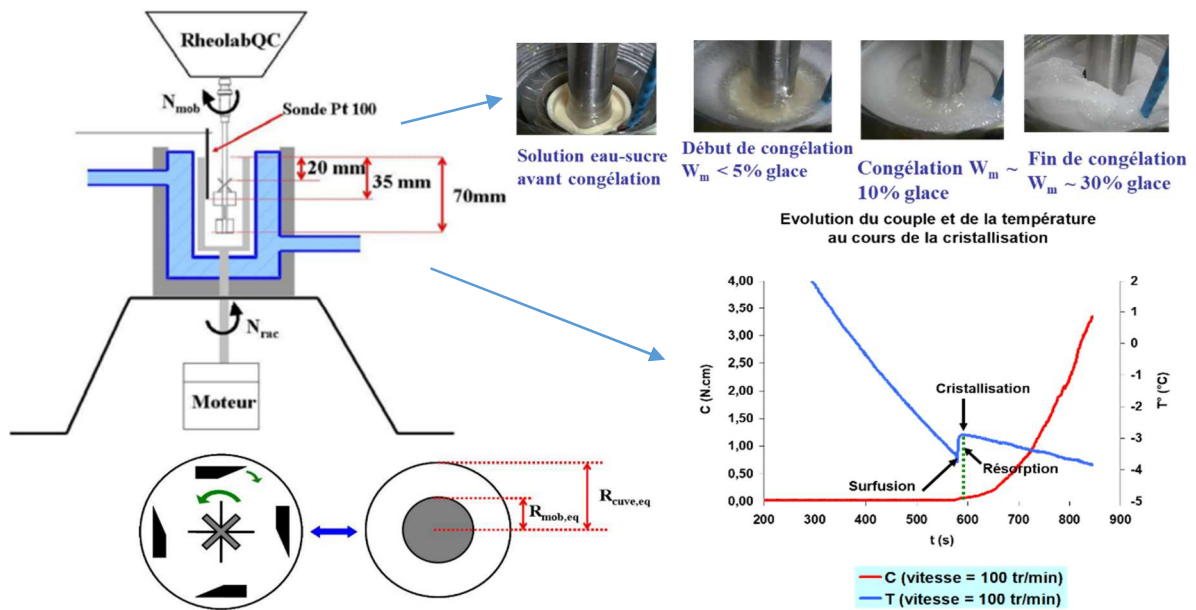


Figure 24. Schéma du rhéomètre-racleur et analogie de Couette pour le suivi rhéologique *in situ* (Haddad-Amamou, 2009)

Dans l'échangeur pilote, les mesures de viscosité ont été effectuées par viscosimétrie capillaire en sortie de l'ECSR (figure 25) : des tubes de différents diamètres munis de capteurs de pression différentielle ont permis de mesurer la perte de charge pour chaque vitesse de cisaillement dans chacun des tubes et d'en déduire les courbes d'écoulement pour chaque fraction de glace obtenue en sortie d'ECSR. La méthode a été mise au point dans le cas des solutions sucrées sur l'échangeur continu de laboratoire au cours de la thèse de Cerecero (2003), puis adaptée à l'échangeur pilote de type industriel pour le mix de sorbet commercial (Arellano, 2012). La figure 25 montre succinctement les mesures dans le simulateur et l'ECSR pilote et un exemple de résultats obtenus.

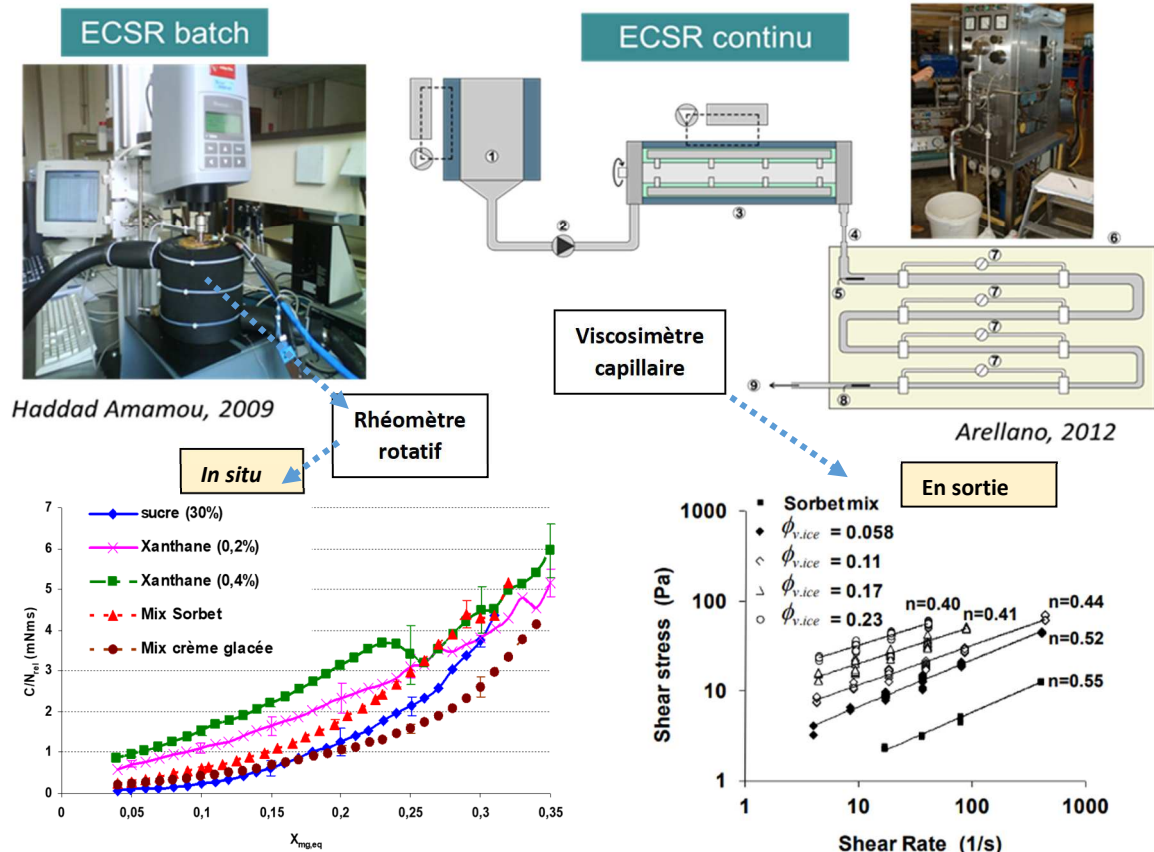


Figure 25. Suivis rhéologiques au sein de l'ECSR batch (à gauche) et du pilote continu (à droite)

Le comportement rhéofluidifiant du mix et du sorbet en fonction de la fraction volumique de glace a ainsi pu être mis en évidence. L'indice d'écoulement n est systématiquement inférieur à 1 et il diminue avec la fraction de glace (figure 25) : il passe de 0.55 pour le mix, à 0.4 pour le sorbet non foisonné contenant 23% de fraction volumique de glace ($\phi_{v,ice}$). Pour ces sorbets, la viscosité apparente augmente avec l'augmentation de la fraction de glace : ceci est dû, d'une part, à la cryoconcentration des sucres et des macromolécules épaississantes dans la solution liquide résiduelle dont la viscosité augmente, et, d'autre part, à l'augmentation de la fraction volumique de particules solides, les cristaux de glace, qui vont interagir plus fortement lorsqu'ils seront cisailés.

Ces résultats ont permis d'établir un modèle de viscosité apparente du sorbet (η_{app}) en fonction de l'indice de consistance du mix initial non congelé (k_{mix}), de la fraction volumique de glace ($\phi_{v,ice}$) et de l'indice d'écoulement (n) (équation 11). Cet indice d'écoulement du sorbet est lui-même fonction de l'indice d'écoulement du mix et de la fraction volumique de glace.

$$\eta_{app} = k_{mix} \cdot (1 + 2.5\phi_{v,ice} + 10.05\phi_{v,ice}^2 + \chi \exp\{\zeta \cdot \phi_{v,ice}\}) \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (11)$$

Ce modèle a été adapté de celui de Thomas (1965) qui avait proposé une expression semi-empirique prédisant la viscosité newtonienne de suspensions en fonction de la viscosité de la phase continue et de la fraction volumique de particules sphériques rigides. Dans notre cas, les coefficients χ et ζ ont été déterminés par ajustement avec les mesures rhéologiques. On montre ainsi que ce modèle représente de façon satisfaisante la viscosité apparente d'un sorbet de comportement rhéofluidifiant jusqu'à 40% de fraction volumique de glace (figure 26).

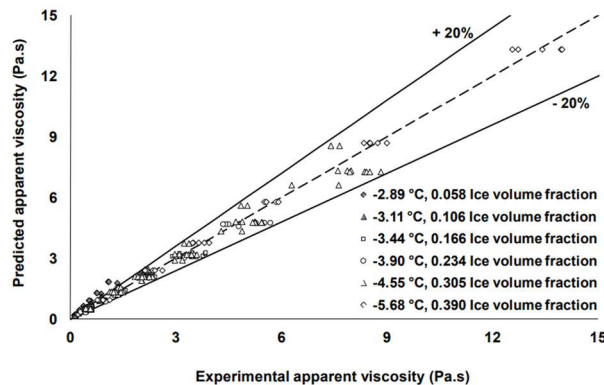


Figure 26. Viscosité apparente du sorbet pour différentes fractions volumique de glace : comparaison entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs mesurées (Arellano *et al.* 2012)

Étude des écoulements dans les ECSR

Caractérisation des régimes d'écoulement

L'écoulement au sein d'un échangeur de chaleur à surface raclée est la résultante d'un écoulement axial le long de l'espace annulaire (écoulement de Poiseuille), dû au débit de produit imposé et caractérisé par un nombre de Reynolds axial Re_a , et d'un écoulement rotationnel (écoulement de Couette) créée par la rotation des lames raclées (Wang *et al.* 2007), caractérisé par un nombre de Reynolds de rotation Re_r . Ces deux écoulements forment un écoulement hélicoïdal au centre de l'échangeur (Härröd 1986, Fayolle *et al.* 2005, Yataghene *et al.* 2011). Ceci a notamment été mis en évidence par les travaux menés à l'ENITIAA de Nantes dans l'équipe de F. Fayolle par des études expérimentales (mesure des contraintes en paroi par voie électrochimique, PIV...) et numériques 3D. Les bords d'entrée et de sortie où il n'y a pas de symétrie particulière ont également une grande importance sur les aspects 3D de l'écoulement dans l'échangeur.

Par ailleurs, l'écoulement entre deux cylindres coaxiaux est caractérisé par le nombre de Taylor de rotation Ta_r qui traduit la présence de tourbillons de Taylor se formant sur le cylindre central au-delà d'un certain régime de rotation. Les valeurs seuil pour les régimes d'écoulement laminaire ou turbulent au sein des ECSR sont données dans le tableau 5 (d'après Harröd 1986). Dans ses travaux, Dumont (Dumont *et al.* 2000) montre par méthode visuelle et électrochimique que des tourbillons de Taylor apparaissent au sein d'un ECSR, où le rapport des rayons rotor/cylindre valait 0.6, pour une valeur de nombre de Taylor de rotation critique égale à 80.

Tableau 5. Régimes d'écoulement en ECSR d'après Harröd 1986

Rotational flow		Axial flow	
Laminar	$Re_r < 250$	Laminar	$Re_{ax} < 15,000$
Taylor vortex	$250 < Re_r < 100,000$	Turbulent	$Re_{ax} > 15,000$
Turbulent	$Re_r > 100,000$		

Dans le cas des sorbets, qui sont des fluides non-newtoniens, ce sont les indices d'écoulement n et de consistance K qui permettent de **prendre en compte la rhéologie spécifique du produit** dans l'établissement des régimes d'écoulement (équations 12, 13, 14) :

$$Re_{ax} = \frac{\rho v^{2-n} D_h^2}{K} \quad (12) \quad Re_{rot} = \frac{\rho N^{2-n} D_h^2}{K} \quad (13) \quad Ta = \sqrt{\frac{R_s - R_r}{R_r} \frac{\rho D_h^n (\Omega R_r)^{2-n}}{2^n K}} \quad (14)$$

En considérant le modèle rhéologique établi pour le sorbet et présenté précédemment (équation 11), ces indices d'écoulement et de consistance sont calculés pour chaque fraction de glace. Les nombres de Reynolds axial, Re_{ax} , de rotation Re_r , et le nombre de Taylor de rotation Ta_r sont alors calculés respectivement, à l'entrée et à la sortie de l'échangeur, pour chacune des conditions opératoires étudiées dans l'ECSR pilote. De façon systématique, ces nombres ont été calculés pour chaque géométrie et taille d'ECSR utilisées et selon les caractéristiques rhéologiques du mix. Dans le cas des ECSR batch, le nombre de Reynolds axial n'est pas calculé puisque le système est fermé. Sur l'ensemble des études effectuées lors de la congélation en ECSR, les conditions opératoires étaient telles que le régime d'écoulement axial et le régime rotationnel étaient majoritairement laminaires. Si au démarrage de la congélation (en batch) ou à l'entrée de l'échangeur (en continu), un régime intermédiaire, caractéristique de l'apparition de tourbillons de Taylor, a pu être atteint à fortes vitesses de raclage notamment, ce régime est vite redevenu laminaire avec l'apparition des premiers cristaux de glace et la forte augmentation de la viscosité apparente du sorbet.

Nous avons ainsi pu **caractériser le couplage entre la rhéologie et les régimes d'écoulement** au sein des ECSR en cours de congélation.

Ces nombres adimensionnels sont nécessaires pour la caractérisation et la comparaison des phénomènes à l'échelle globale entre échangeurs de différentes tailles et géométries. Cependant, ils ne permettent pas de connaître précisément comment le fluide s'écoule au sein de l'échangeur. En effet, une dispersion radiale et axiale peut être présente. Des fractions de fluide peuvent s'écouler plus vite ou plus lentement et par conséquent ces fractions, dans le courant de sortie, n'auront pas la même histoire temps-température, la même fraction de glace, la même distribution de cristaux et de bulles d'air. Ces informations sont accessibles par la détermination de la distribution des temps de séjour (DTS) dans l'ECSR. Celle-ci permet aussi de détecter d'éventuels dysfonctionnements au sein de l'échangeur comme les court-circuits et les volumes morts (Villermaux, 1982).

Caractérisation de la distribution des temps de séjour lors de la congélation en ECSR

Nous avons cherché à caractériser la DTS au cours de la congélation dans l'ECSR pilote selon les paramètres du procédé (vitesse de raclage, débit de mix et température du fluide frigorigène à la paroi) pour le mix commercial de sorbet sans air (Arellano, 2012) et avec air (Hernandez-Parra, 2018).

La méthode utilisée est celle de l'injection d'un traceur coloré en entrée et la mesure de sa concentration $C(t)$ au cours du temps en sortie. Dans notre étude, l'injection est de type impulsion (figure 27) et le traceur est un volume de mix contenant un colorant (bleu de méthylène à 0.008%). Les échantillons de sorbet colorés récupérés en sortie sont analysés au spectrophotomètre après leur fonte (24h au réfrigérateur).

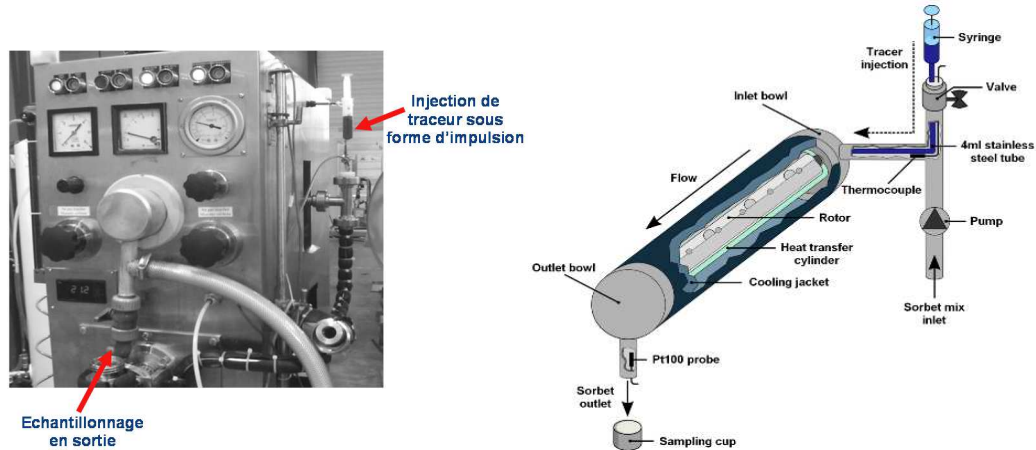


Figure 27. Mesure de la distribution des temps de séjour dans l'ECSR pilote par la méthode d'injection d'un traceur coloré (Arellano, 2012)

La distribution des temps de séjour est alors représentée par la fonction de distribution des âges $E(t)$, où $E(t)dt$ représente la fraction de fluide ayant passé un temps compris entre t et $t+dt$ dans l'échangeur (Danckwerts, 1953). Pour une injection de type impulsion, la fonction $E(t)$ est définie par :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (15)$$

La fonction $E(t)$ et le temps t sont ensuite normalisés par le temps de séjour moyen expérimental t_s .

Un exemple de courbes de distribution des temps de séjour obtenues expérimentalement pour trois températures de fluide réfrigérant à la paroi est donné sur la figure 28.

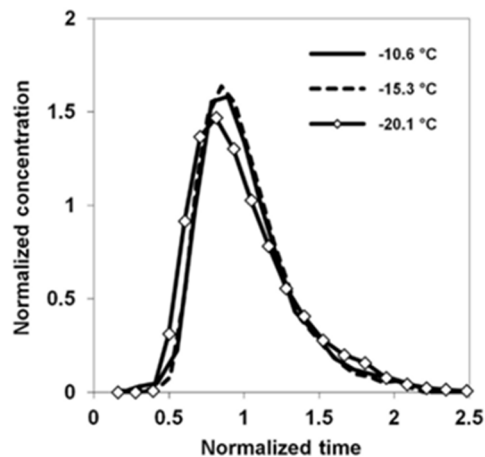


Figure 28. Distribution des temps de séjour pour trois températures de fluide réfrigérant à un débit de mix de $0.014 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ et une vitesse de rotation des lames de $78.5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (Arellano et al. 2013b)

Cette figure montre que les courbes de distribution des temps de séjour sont très proches pour des températures de paroi de $-10.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-15.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui signifie que l'écoulement est similaire dans ces deux cas. Mais à $-20.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, la courbe s'élargit, signifiant que la dispersion axiale est plus grande dans l'échangeur. On peut aussi observer qu'à $-20.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, le produit commence à sortir plus tôt de l'échangeur, à $0.4 t_s$. (au lieu de $0.5 t_s$ pour les autres températures) : ceci correspond à une portion de fluide circulant plus rapidement. Enfin, à $-20.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, la queue de distribution est plus longue, ce qui correspond à une portion de fluide qui circule plus lentement.

Afin d'expliquer ces résultats et de comprendre comment s'écoule un fluide rhéofluidifiant en régime laminaire dans un espace annulaire avec rotation de lames racleuses et en cours de congélation, nous pouvons proposer une représentation schématique des écoulements (figure 29) pour différentes températures de réfrigérant.

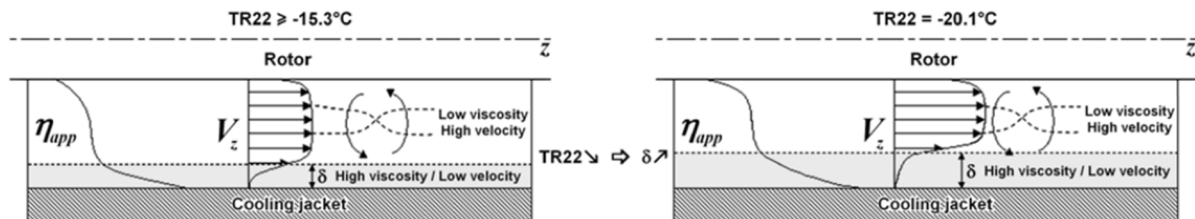


Figure 29. Représentation schématique de l'écoulement laminaire du sorbet au cours de son passage dans un espace annulaire contenant des lames racleuses à différentes températures de réfrigérant TR22 (Arellano et al. 2013b).

Dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant en cours de refroidissement (exemple de gauche sur la figure 29), il existe un gradient radial de température entre la paroi et le centre de l'échangeur. La température plus basse et la cristallisation de l'eau à la paroi conduit à l'obtention d'une fraction de glace plus importante à la paroi et une augmentation de la viscosité par rapport à celle du produit situé au centre. Nous pouvons alors considérer qu'il existe deux couches de fluides coexistantes qui circulent le long de l'échangeur : une couche très visqueuse près de la paroi qui circule lentement et une autre couche moins visqueuse qui circule plus rapidement.

Lorsque la température du fluide réfrigérant atteint $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (exemple de droite sur la figure 29), ces effets sont encore plus marqués. La couche de fluide très visqueuse située à la paroi s'épaissit, la variation de viscosité devient plus importante, ainsi que les différences de vitesses axiales ce qui augmente la dispersion axiale. Cette couche visqueuse s'écoule plus lentement, la queue de distribution est plus longue. Dans le même temps, la section disponible pour le reste du fluide moins visqueux est réduite, et de fait, pour un même débit de mix, le reste du sorbet circule plus vite et sort plus tôt de l'échangeur.

Microstructure des sorbets

Comme rappelé précédemment, les éléments structuraux qui conditionnent la texture et la qualité sensorielle des sorbets sont les cristaux et les bulles d'air. L'échelle de taille de ces éléments en sortie d'ECSR se situe entre 1 et $100\text{ }\mu\text{m}$. Le suivi et la caractérisation de tels objets dans les sorbets imposent un certain nombre de contraintes :

- les outils de mesure choisis doivent permettre une **résolution spatiale suffisante** pour pouvoir observer ces objets.
- Le sorbet étant **thermiquement instable** et les cristaux sensibles aux fluctuations de température, ces outils doivent pouvoir être **insérés directement dans l'ECSR ou dans la canalisation de sortie** afin de visualiser les cristaux dans le sorbet en cours ou juste après sa formation. Mais le simulateur d'ECSR batch étant de **dimension réduite** (rayon du cylindre intérieur égal à 20 mm) ainsi que la canalisation en sortie de l'ECSR, le diamètre du capteur doit être suffisamment petit.
- À défaut de capteur *in situ*, la méthode de prélèvement d'échantillons pour leur visualisation à l'extérieur de l'ECSR doit modifier le moins possible la structure congelée initialement formée et la

visualisation doit s'effectuer à des températures négatives proches de la température de fin de congélation. Des **cellules de visualisation à température négative** doivent être envisagées et conçues si nécessaires.

- Le **contraste entre les phases** (air/glace/solution résiduelle non congelée) doit être suffisant pour pouvoir différencier et caractériser les objets.
- Le **nombre d'objets** visualisés et comptés doit être significativement **suffisant** pour représenter correctement la distribution granulométrique d'un échantillon moyen.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la caractérisation de la microstructure. L'ensemble des méthodes est synthétisé dans la figure 30 selon le type de caractérisation (*in situ* ou *ex situ*).

La **vidéo-endoscopie** est une méthode optique permettant la visualisation directe du mix et des cristaux qui se forment au sein de la cuve. Le capteur utilisé (EZ probe D12 de rayon 6mm) a été développé il y a une vingtaine d'année par un ingénieur de l'équipe du LAGEPP de l'Université de Lyon (Alain Rivoire) pour la visualisation des structures cristallines pharmaceutiques. La sonde est munie d'un capteur CCD et d'un rétro-éclairage plongés dans la solution à visualiser et protégés par deux fenêtres de saphir. Les fenêtres sont séparées de quelques millimètres pour laisser passer le fluide sous agitation. C'est l'objet idéal pour visualiser le démarrage de la cristallisation et les formes cristallines. Mais au-delà de 10% de fraction de solide, la solution devient opaque et la visualisation n'est plus possible. C'est dans ce contexte que j'ai pu faire connaissance de l'équipe du LAGEPP et nouer une collaboration avec l'un des chercheurs travaillant sur la cristallisation et les capteurs *in situ* (Alain Fevotte). Ce capteur a été utilisé pour visualiser le démarrage de la cristallisation et comme sonde étalon des autres capteurs en ligne à l'aide de billes en plastique calibrées.

Pour pouvoir suivre l'évolution de la taille des cristaux au sein du simulateur, une **sonde à rétrodiffusion laser (FBRM S400 Lasentec Mettler, rayon 8mm)** a été utilisée. Une faisceau laser en rotation est émis par la sonde à travers la solution et mesure le signal rétrodiffusé lorsqu'il traverse un cristal. La sonde permet de compter le nombre de particules et de suivre la taille des cordes des cristaux passant devant la fenêtre (plusieurs milliers de cordes par seconde) jusqu'à une fraction de solide de l'ordre de 50%. Elle supporte les températures négatives. Mais elle ne permet pas la visualisation, elle ne donne pas d'indication sur la morphologie des cristaux ni sur leur diamètre. Dans notre cas, elle a été utilisée pour le suivi de la cristallisation en cours de congélation dans les ESCR batch (Haddad Amamou, 2009, Masselot, 2020) et dans la canalisation de sortie de l'ECSR pilote (Arellano, 2012 ; Gonzalez, 2012). Jusqu'alors, ce type de sonde n'avait jamais été utilisé dans le domaine alimentaire.

Mais la sonde FBRM ne permet pas d'obtenir la distribution de tailles des cristaux (en diamètre équivalent) ni de quantifier les bulles d'air au sein des sorbets. Pour cela, une armoire froide a été transformée en **boîte à gants isolée maintenue à -10°C** dans laquelle un microscope optique a été installé (figure 30). Cette enceinte a été positionnée à proximité de l'ECSR pilote. Les échantillons de sorbet prélevés en sortie ont été immédiatement introduits dans la boîte à gants, et visualisés via un système lame-lamelle spécialement conçu pour ne pas écraser les cristaux et les bulles. Pour chaque condition opératoire, un nombre important d'images a été enregistré de façon à pouvoir comptabiliser suffisamment d'objets (typiquement au-dessus de 200) et ainsi pouvoir accéder à une distribution de taille de cristaux et de bulles d'air dans le sorbet. Cette méthode a permis avec succès d'étudier l'effet des paramètres du procédé dans l'ECSR pilote en présence de foisonnement (Hernandez-Parra, 2018). Mais c'est une méthode fastidieuse, manuelle, qui a demandé beaucoup de temps de traitement d'images.

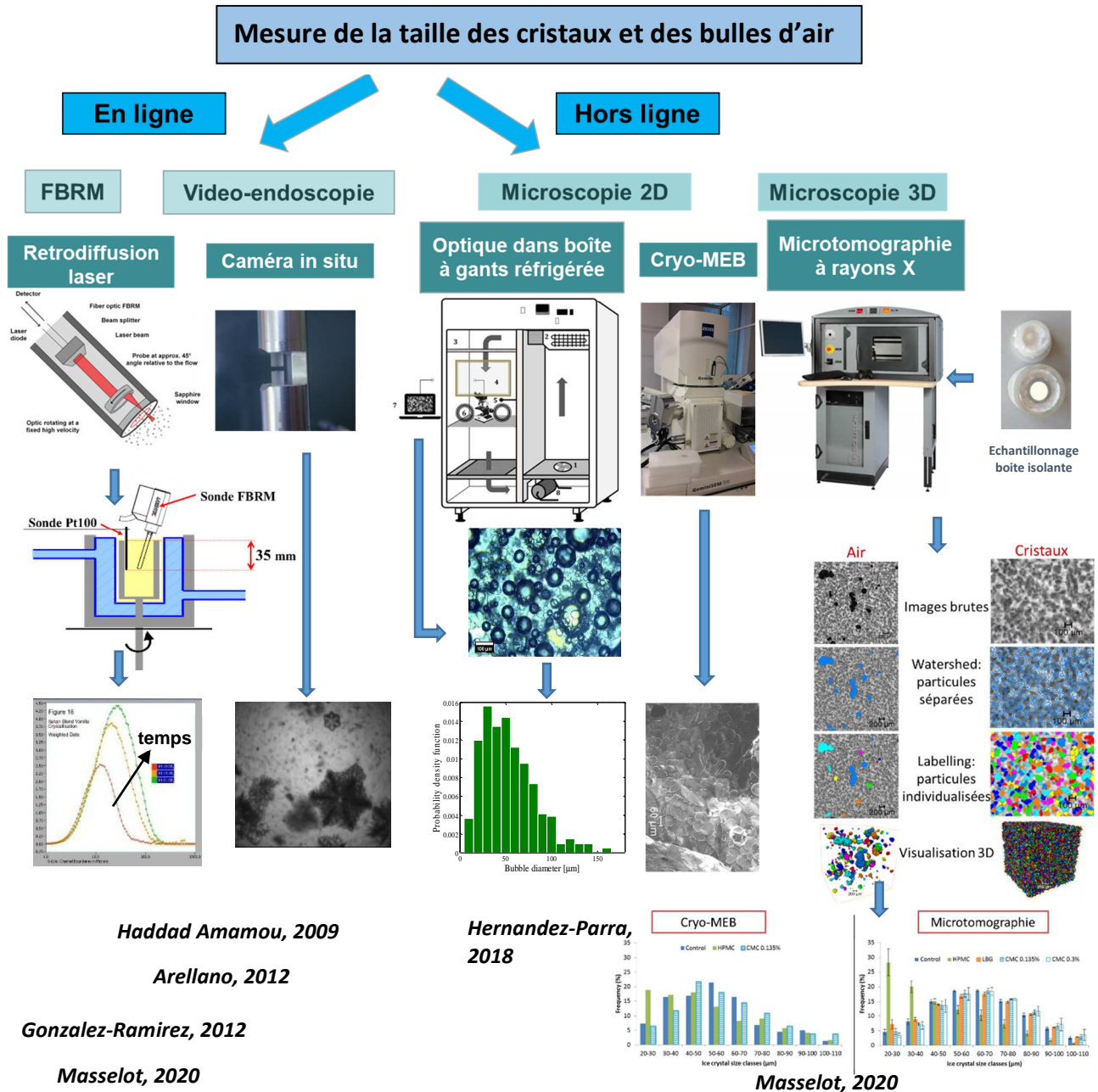


Figure 30. Ensemble des outils et méthodes mises en œuvre pour la caractérisation de la taille des cristaux et des bulles d'air

La **cryo-microscopie électronique à balayage (cryo-MEB)** a aussi été mise en œuvre. Elle permet de figer l'échantillon par trempe et cryofracture dans l'azote avant sa visualisation à une température très basse (-120 °C). C'est une méthode à haute résolution permettant d'obtenir des images de la surface cryo-fracturée d'une qualité exceptionnelle, sans avoir nécessairement besoin de métalliser l'échantillon, ce qui réduit les étapes intermédiaires de préparation. La localisation des cristaux et des bulles, leur forme et taille peut ainsi être déterminée. Si suffisamment d'images d'un même échantillon sont visualisées, on peut, après traitement d'image, obtenir une distribution de la taille des objets. Notre laboratoire ne disposant pas d'un tel équipement, les caractérisations des sorbets congelés ont été effectuées au plateau de l'IPBS Paris-Sorbonne. La sorbetière de pailleuse a été transportée sur place et les essais de congélation ont été faits à proximité de l'équipement afin d'éviter tout risque de fonte du sorbet pendant un transport. Ces caractérisations ont permis l'étude de l'influence des stabilisants sur la formation des cristaux et des bulles d'air (Masselot 2020).

Enfin, en 2015, nous avons acquis (grâce à un financement du DIM ASTREA) un équipement de **microtomographie à rayons X** pour l'imagerie en 3D de nos échantillons, avec une taille minimale de voxel pouvant atteindre 5 μm de côté. Comme pour la sonde FBRM, ce n'est pas un équipement couramment utilisé dans le domaine alimentaire et encore moins pour les aliments congelés. C'est pourtant un formidable outil de caractérisation en 3D non destructif. La difficulté vient notamment du fait de pouvoir maintenir l'échantillon à l'état congelé pendant l'imagerie, l'équipement étant par défaut non thermostaté. Dans notre cas, nous avons spécialement conçu un système de boîte isolante et thermostatée, contenant un matériau à changement de phase congelé en dessous de -10°C (figure 30), dans laquelle nous insérons une paille pleine de sorbet. L'ensemble est mis dans une boîte isolée en polystyrène et permet de maintenir l'échantillon à l'état congelé pendant une durée d'une vingtaine de minutes. La boîte est placée sur l'axe en rotation de l'équipement et elle est traversée par un faisceau de rayons X. Les centaines d'images récupérées reflètent le niveau d'atténuation des rayons X de chaque composant de l'aliment, selon la densité du matériau, son numéro atomique et son épaisseur. La méthode est parfaitement adaptée pour l'air, qui n'absorbe pas les rayons X et apparaît en noir. Pour les cristaux d'eau, nous nous sommes heurtés à une difficulté particulière dans le cas des sorbets : la différence de niveau d'atténuation des cristaux d'eau et de la solution résiduelle autour n'était pas suffisante pour assurer un bon contraste entre les objets. Nous avons alors formulé un sorbet contenant un agent de contraste soluble, localisé dans la solution résiduelle après congélation, ce qui a permis de différencier les cristaux de la solution résiduelle. La seconde difficulté vient de la quantité très importante d'images obtenues et de fichiers très lourds à traiter, qui demandent d'importantes puissances de calcul, une grande qualité des cartes graphiques et de grandes capacités de stockage, qu'il a fallu acquérir.

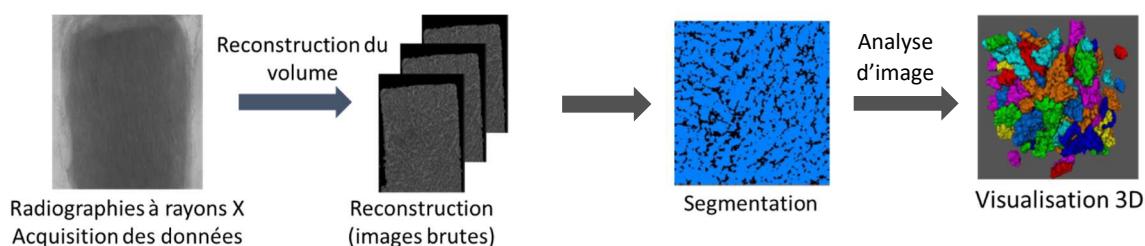


Figure 31: Méthode de traitement des images brutes obtenues par microtomographie à rayons X (Masselot *et al.* 2021b)

Enfin, la méthodologie pour l'acquisition puis pour la reconstruction d'images en 3D (figure 31) avant leur traitement et segmentation pour caractériser les objets et leur taille n'étant ni automatique ni triviale, j'ai souhaité me former à l'utilisation de l'équipement et des logiciels de reconstruction et de segmentation (X-Act et Avizo) en même temps que quelques collègues et les doctorants. Cette technique a permis de caractériser avec succès l'influence des stabilisants sur la distribution de tailles des cristaux de glace et des bulles d'air dans les sorbets (Masselot, 2020).

Deux **exemples de résultats** obtenus avec ces techniques sont donnés dans les figures suivantes.

Le premier exemple concerne l'étude de **l'effet des paramètres du procédé sur la taille des cristaux en sortie de l'ECSR continu** pilote (Arellano 2012). Un plan d'expérience composite centré à 15 points a été utilisé pour étudier l'effet des 3 paramètres : température du fluide frigorigène à la paroi (*evaporation temperature*), débit de mix (*mix flow rate*) et vitesse des lames racleuses. Des courbes de surface réponse sont obtenues (figure 32). Elles représentent la température du sorbet mesurée en sortie (*draw temperature*), la fraction massique de glace (*ice mass fraction*) et la taille moyenne des cordes (*mean chord length*) mesurée à l'aide de la sonde FBRM en fonction des paramètres du procédé.

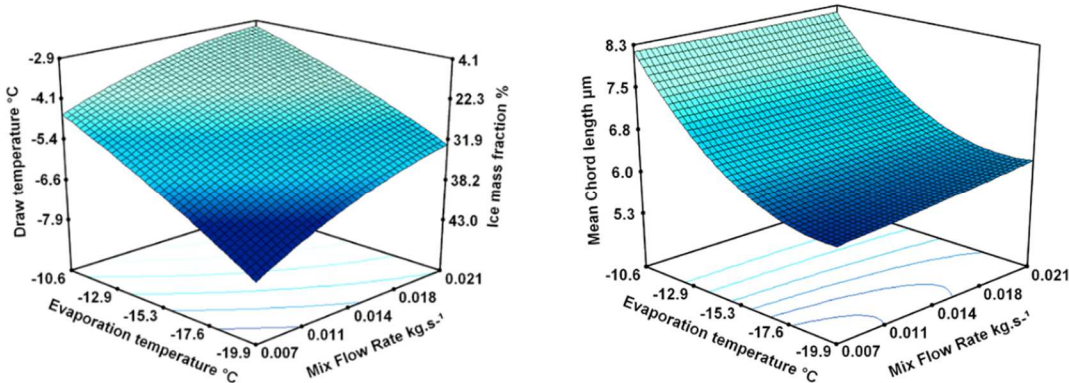


Figure 32. Influence de la température d'évaporation à la paroi et du débit de mix sur la température du sorbet en sortie (*draw temperature*) et sur la taille moyenne des cordes. Vitesse de raclage de 78.5 rad.s^{-1} . (Arellano et al. 2012)

Ces résultats montrent que la diminution de la température d'évaporation du fluide réfrigérant à la paroi conduit à la diminution de la température du sorbet en sortie, à l'augmentation de la fraction de glace et à la diminution de la taille moyenne des cordes. Cela signifie que la population de cristaux est plus nombreuse à plus basse température de la paroi. À -20 °C , 88% des cristaux ont une taille inférieure à 10 µm . Le sous-refroidissement plus important à la paroi favorise les noyaux de nucléation plus nombreux et un rayon critique des cristaux plus faible.

Le débit de mix va, quant à lui, impacter la température de sortie du sorbet : plus le débit est élevé, plus la température de sortie est élevée. Ceci peut s'expliquer par les différences de temps de séjour dans l'échangeur : un débit de mix plus important conduira à un temps de séjour moyen plus court dans l'ECSR et donc un sorbet contenant moins de glace, et par conséquent moins froid. Par contre, dans cette étude, le débit de mix n'a pas d'influence visible sur la taille moyenne des cordes. Il semble que deux effets compensatoires aient lieu : avec un débit de mix moins important, le temps de séjour étant plus long, les cristaux ont plus le temps de croître, leur taille moyenne devrait donc être plus importante ; mais, dans le même temps, la fraction massique de glace est alors plus importante et la viscosité, plus forte. Ceci augmente les contraintes de cisaillement dans le produit à la paroi, donc les forces de friction, qui auront tendance à fragmenter les gros cristaux déjà présents (par attrition) : la taille moyenne des cristaux devrait donc diminuer dans ce cas.

Concernant l'effet de la vitesse de raclage (non présenté ici), celui-ci est plus visible à faible débit de mix. Une vitesse de raclage plus élevée dans ce cas donne un sorbet un peu plus chaud en sortie. Cela s'explique par l'augmentation de l'énergie de dissipation visqueuse avec la vitesse de raclage. Mais cet effet reste peu important, car un raclage plus rapide assure dans le même temps un meilleur transfert thermique entre la paroi et le produit et un refroidissement plus efficace : ces deux effets sont aussi compensatoires. La taille moyenne des cristaux diminue quant à elle légèrement avec la vitesse de raclage : le phénomène d'attrition est plus important, des débris se détachent et forment des noyaux de nucléation secondaire et la couche de glace formée à la paroi est plus fine à cause de la fréquence de passage des lames plus importante. Mais cet effet reste peu marqué car dans le même temps, la dissipation visqueuse plus importante aura tendance à faire fondre préférentiellement les petits cristaux qui sont plus instables.

On voit donc par cette étude que les paramètres du procédé conduisent parfois à des effets contradictoires. Le paramètre le plus influent et l'effet le plus visible dans notre cas est celui de la température d'évaporation à la paroi froide. Par ailleurs, l'attrition semble être un phénomène non négligeable dans les ECSR.

Le second exemple de résultats présenté est celui de l'effet des stabilisants sur la distribution de taille de cristaux et bulles d'air (Masselot, 2020) dans les sorbets.

Les sorbets formulés avec et sans stabilisant (témoin) sont analysés à la fin de la congélation après prélèvement depuis la cuve de l'ECSR batch : par microtomographe à rayons X dans la boîte thermostatée et par cryo-MEB après trempé dans l'azote liquide. La figure 33 montre un exemple de visualisation obtenue par ces deux méthodes pour les cristaux de glace. L'analyse des échantillons par microtomographie permet, après segmentation des objets (en couleur sur la figure), de reconstituer le volume en 3D occupé par les cristaux (sur la figure 33, les cubes font 3 mm de côté).

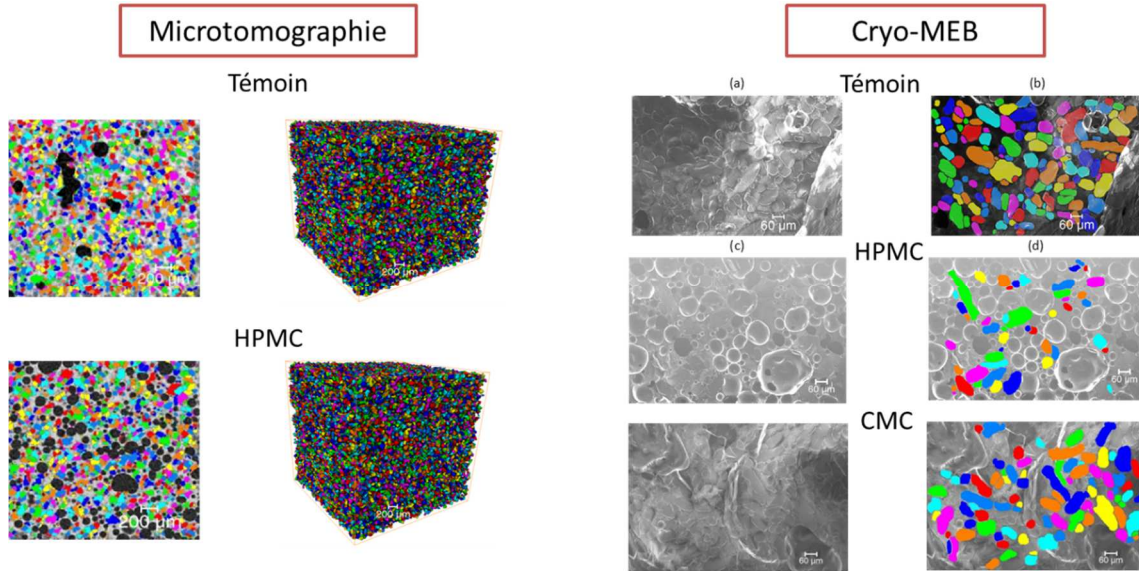


Figure 33. Analyse qualitative des cristaux de glace par microtomographie à rayons X et par cryo-MEB dans le sorbet témoin et dans le sorbet stabilisé (Masselot et al. 2021a)

À l'œil nu, compte tenu du nombre important de cristaux, il est impossible de distinguer des différences entre l'échantillon témoin et l'échantillon contenant l'HPMC pour ce qui est des cristaux. La seule différence visible est celle concernant les bulles d'air (en noir sur les coupes 2D en microtomographie à gauche sur la figure 33) qui semblent plus nombreuses dans le sorbet contenant l'HPMC. En cryo-MEB (à droite), les cristaux (en couleur) semblent moins nombreux sur les coupes en 2D du sorbet stabilisé par l'HPMC, un grand nombre de des bulles d'air venant s'intercaler entre les cristaux.

L'analyse quantitative du nombre et de la taille des objets permet alors d'analyser plus finement les résultats obtenus. La taille moyenne des cristaux obtenue par microtomographie (figure 34) montre que l'HPMC se différencie comme stabilisant car il conduit à des cristaux de taille plus petite : de l'ordre de 45 µm en moyenne dans ce cas, au lieu de 65 µm pour les autres formulations.

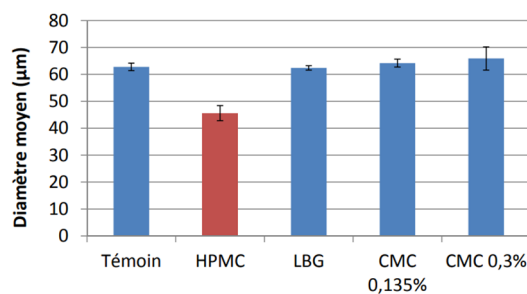


Figure 34. Taille moyenne des cristaux dans le sorbet témoin et les sorbets stabilisés obtenue en microtomographie à rayons X (Masselot et al. 2021a)

Le suivi de la cristallisation *in situ* à l'aide de la sonde FBRM insérée dans le freezer batch (figure 35) nous permet de suivre la dynamique de cristallisation et de déterminer la taille de cordes moyenne pour chaque formulation en fonction de la fraction de glace.

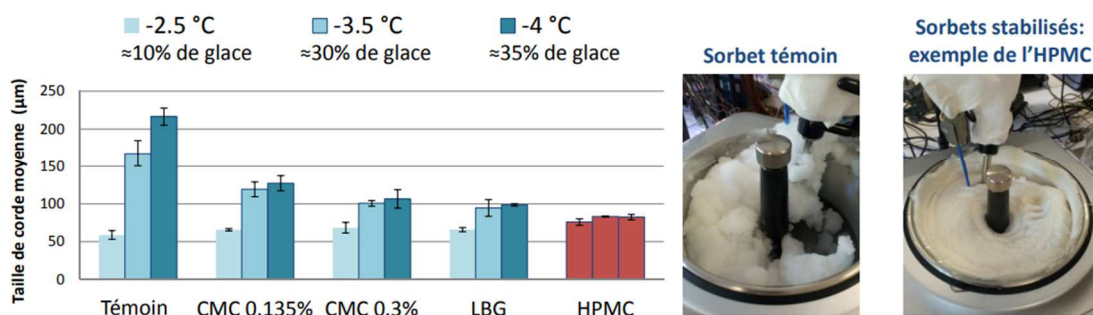


Figure 35. Suivi de la cristallisation dans la cuve de l'ECSR batch avec la sonde FBRM (Masselot et al. 2021a)

L'échantillon témoin se distingue des échantillons stabilisés car la taille moyenne des cordes devient très importante au cours de la congélation. À la fin de l'essai, elle est supérieure à 200 µm alors que pour les autres échantillons, elle est inférieure à 130 µm. Cette taille importante s'explique par la présence d'amas de glace plus importants dans le sorbet témoin (voir photos sur la figure 35), ces amas étant probablement issus de l'agglomération de la glace dans ce type de formulation où la viscosité du mix et de la solution résiduelle est beaucoup plus faible.

Par ailleurs, au démarrage de la congélation, les tailles sont toutes similaires, traduisant le fait que la nucléation prédominante en début de congélation n'est pas sensible ici à la formulation. Par contre, au cours de la congélation, le sorbet stabilisé avec l'HPMC se distingue des autres sorbets stabilisés par le fait que la taille de corde moyenne n'évolue pas, alors qu'elle croît pour les autres formulations. Cela signifie que la formulation joue un rôle au moment de la croissance des cristaux, et que la présence de l'HPMC limite visiblement ce phénomène de croissance. L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus (rhéologie, caractéristique intrinsèque de chaque stabilisant en solution sucrée) a permis de conclure que la viscosité du mix initiale et de la solution résiduelle en fin de congélation n'expliquait pas ces différences. Seule la présence des bulles d'air en nombre important dans le sorbet stabilisé avec HPMC (dû à ses propriétés tensio-actives) permet d'expliquer la limitation de la croissance des cristaux dans ce cas. Deux mécanismes sont proposés pour expliquer ce résultat : premièrement, la gêne stérique due à la présence des bulles qui limite les interactions entre cristaux et deuxièmement l'augmentation de la viscosité apparente du sorbet en présence de bulles d'air (résultat obtenu dans les travaux d'Arellano, 2012) qui limite la diffusion des molécules d'eau vers les cristaux déjà formés.

Ces résultats sont originaux (Masselot et al. 2021a), car la littérature traite principalement de l'effet des stabilisants à l'étape ultérieure, celle du stockage, mais pas lors du procédé dynamique en ECSR.

3.2.4 Modélisation multi-échelles de la congélation des sorbets

La modélisation de la congélation des sorbets a été développée selon plusieurs approches, en fonction du type d'échangeur, des phénomènes et de l'échelle considérés. L'ensemble de ces approches est présenté ci-dessous de façon succincte, les références données permettent de connaître le détail de chaque modèle.

Modélisation du mélange et de l'écoulement en ECSR

ECSR batch en régime transitoire

Le simulateur d'ECSR batch de taille laboratoire a été conçu pour représenter une 'tranche' d'ECSR. Bien qu'il existe en réalité des effets de bord (au fond de l'appareil et à la surface libre) et des effets de gravité (les cristaux de glace ayant tendance à monter), nous utilisons une approximation bi- ou mono-dimensionnelle pour des raisons de temps de calcul.

Approche 2D du mélange : CFD (Benkhelifa et al. 2008a)- Approche A figure 38

Si l'on souhaite caractériser le mélange et les cisaillements en tout point au sein de l'ECSR, une approche de type CFD, permettant de résoudre les équations de Navier-Stokes (approche généralisée si le fluide est considéré comme non newtonien) et de connaître les champs de vitesse et de pression en régime transitoire est nécessaire. Celle-ci permet notamment de caractériser le comportement rhéologique du fluide dans l'échangeur en cours de transformation, à condition d'avoir renseigné le modèle rhéologique correspondant au sorbet. Le maillage doit être suffisamment fin pour tenir compte des particularités autour des lames racleuses. Mais la simplification de la physique du produit est nécessaire pour ne pas complexifier le traitement du problème : le mélange est considéré comme un milieu monophasique équivalent dans lequel on considère l'équilibre thermodynamique local.

Approche 1D du mélange : Diffusivité de mélange (Benkhelifa et al. 2008a) - Approche B figure 38

Par ailleurs, afin de pouvoir complexifier le modèle physique sans trop accroître le temps de calcul ou pour en faire usage en contrôle-commande, la modélisation de la géométrie des lames racleuses a été simplifiée.

Cette simplification consiste à supprimer la description géométrique détaillée des lames et à considérer que les tourbillons présents dans la zone balayée par les lames peuvent être représentés par une 'diffusivité de mélange' de la même façon que les tourbillons en turbulence développée sont le plus souvent représentés par une diffusivité turbulente (figure 36).

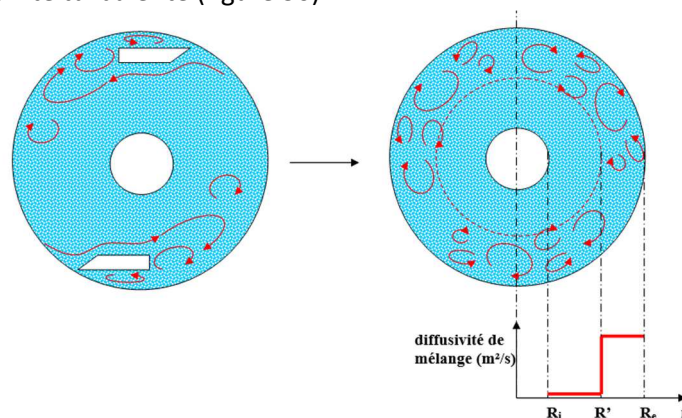


Figure 36: Représentation des lames par une diffusivité de mélange

La diffusion de mélange peut être caractérisée par un nombre de Péclet où la vitesse caractéristique est la vitesse tangentielle en bout de lames et la distance caractéristique est l'épaisseur de la zone 'balayée' par les lames : $R_e - R'$. Pour un fluide newtonien de viscosité uniforme, l'analyse dimensionnelle montre que ce nombre de Péclet peut, a priori, être exprimé en fonction du nombre de Reynolds de rotation. Dans le cas

du simulateur d'ECSR batch, la valeur du nombre de Péclet Pe a été identifiée à partir de mesures locales de température dans la cuve (Léal, 2008). Elle dépend peu du nombre de Reynolds de rotation, nous l'avons considérée constante et égale à 640.

ECSR continu en régime permanent

Approche 1D globale de l'écoulement : DTS (Arellano et al. 2013b)- Approche G figure 39

À partir des mesures expérimentales de la **DTS**, nous avons cherché à représenter l'écoulement à l'aide de trois types de modèles d'écoulement : le réacteur piston avec dispersion axiale, les réacteurs parfaitement agités en série et la distribution gamma (Wen et Fan 1975 ; Villiermaux 1993).

Les paramètres de chaque modèle ont été ajustés à partir des mesures expérimentales de la DTS effectuées dans le sorbet pour l'ECSR pilote continu. Sur la figure 37 suivante, le modèle qui représente le mieux les valeurs expérimentales est le modèle gamma.

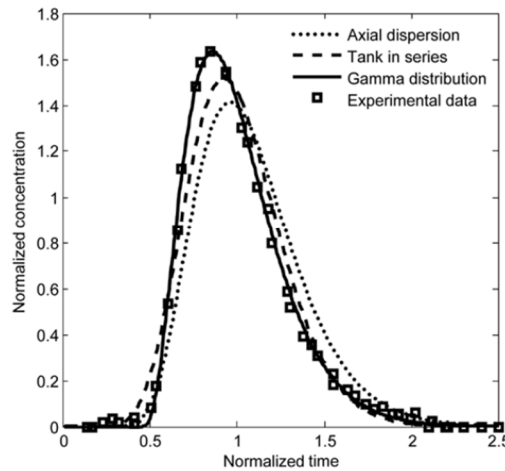


Figure 37. Courbe de distribution des temps de séjour expérimentale et modèles piston avec dispersion axiale (axial dispersion), réacteurs parfaitement agités en série (tank in series) et distribution gamma. Débit de mix 0.014 kg.s^{-1} , vitesse de rotation des lames 78.5 rad.s^{-1} et température du réfrigérant -15.3 °C . (Arellano et al. 2013b)

Le modèle de distribution gamma n'est pas un modèle hydrodynamique. Cependant, l'influence des paramètres du modèle sur l'écoulement peut être interprétée (Wen et Fan, 1975). La distribution des âges normalisée $E(\theta)$ est approximée par la fonction gamma Γ et est définie par :

$$E(\theta) = \frac{p^p}{(1-\theta_0)^p \Gamma(p)} (\theta - \theta_0)^{p-1} \exp \left[-p \left(\frac{\theta - \theta_0}{1 - \theta_0} \right) \right] \quad (16)$$

Avec :

$$\Gamma(p) = \int_0^{\infty} x^{p-1} e^{-x} dx \quad (17)$$

Où p et θ_0 sont des paramètres du modèle. p est fonction du degré d'extension du fluide dans la direction de l'écoulement : quand sa valeur augmente, la dispersion axiale diminue et l'écoulement se rapproche de celui d'un piston. Le paramètre θ_0 est considéré comme un temps de retard adimensionnel : une augmentation de ce paramètre traduit aussi un effet piston plus prononcé.

Approche 3D locale de l'écoulement : CFD (Hernandez-Parra et al. 2018) – Approche D figure 39

Dans un échangeur industriel continu, les écoulements sont loin d'être de type piston dans le sens axial et des interactions existent entre l'écoulement axial et l'écoulement dans les plans transversaux (écoulements spiralés) le rendant fortement tridimensionnel. L'écoulement axial et radial peut être

caractérisé en tout point en 3D le long de l'échangeur par une approche de type CFD (équations de Navier-Stokes généralisées pour les fluides non-newtoniens). L'objectif n'est pas ici de prédire la granulométrie des cristaux de glace mais seulement l'évolution de la fraction de glace dans l'ECSR pilote. Nous faisons donc l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, laquelle est vérifiée à moins d'un degré près dans la pratique. En revanche, nous tenons compte de la géométrie complexe des lames et de leur rotation.

Les champs de vitesse, de pression et les vitesses de cisaillement sont alors obtenus. Cette approche 3D nécessite un maillage volumineux et une puissance de calcul importante.

Modélisation du transfert thermique en ECSR

L'approche la plus simple est de considérer que le produit à l'échelle d'une particule ou à l'échelle d'un VER est caractérisé par une température. Cette température permet de calculer toutes les constantes thermiques et l'énergie interne du produit.

Si on se place à l'équilibre thermodynamique, la fraction volumique de glace est directement déduite de la température grâce à la courbe de liquidus et de la masse volumique du sorbet.

Si on considère un écart à l'équilibre thermodynamique, la fraction volumique de glace est calculée à partir du volume total occupé par les cristaux, issu de leurs diamètres respectifs. Le bilan thermique est alors couplé aux équations décrivant la cristallisation.

Par ailleurs, dans ce cas, l'équation de conservation de l'énergie ne peut pas être écrite simplement en fonction de la température. En effet, l'énergie interne volumique du sorbet dépend de la fraction de glace qui, dans cette approche, n'est pas une fonction explicite de la température mais est fonction des populations de cristaux. Nous écrivons donc la conservation de l'énergie en utilisant comme variable d'état l'énergie interne volumique, sachant qu'une équation d'état relie cette énergie interne volumique, la température et la fraction volumique de glace (Benkhelifa *et al.* 2008a).

Enfin, un terme de dissipation visqueuse intervient dans le bilan thermique : il dépend de la viscosité du produit et de la vitesse de cisaillement au carré. On introduit ici le modèle de viscosité obtenu expérimentalement (fonction de la fraction volumique de glace et des caractéristiques rhéologiques du mix, équation 11) (Arellano *et al.* 2013a).

Modélisation de la cristallisation

La nucléation et la croissance des cristaux sont fonction de l'écart à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas de l'ECSR, une nucléation hétérogène à la paroi froide et homogène au sein du produit peut être considérée. Ces deux fonctions interviennent dans l'équation de bilan de population des cristaux. Par ailleurs, compte tenu de la présence des lames raclées, de la concentration de glace importante notamment en fin de congélation en batch ou à proximité de la sortie de l'échangeur en continu et des résultats expérimentaux montrant un léger effet de la vitesse de raclage sur la taille des cristaux, un terme d'attrition est ajouté au bilan de population. Il est fonction de la taille des cristaux, de la fraction volumique de glace et de la vitesse de raclage (Arellano *et al.* 2013a).

La prise en compte d'un terme de diffusion de mélange (représentant le mélange radial apporté par les lames raclées) dans le bilan de population permet, de façon simplifiée, de considérer le déplacement radial des cristaux dans la zone de mélange. Le bilan de population est alors couplé au mélange radial. Il est aussi couplé au bilan thermique pour le calcul de la fraction de glace (Benkhelifa *et al.* 2008a, Arellano *et al.* 2013a).

Modélisation du couplage écoulement-transfert et transformation dans l'ECSR

Les deux schémas synthétiques ci-dessous (figure 38 et 39) récapitulent l'ensemble des modèles que nous avons développés avec les approches correspondantes, d'abord en ECSR batch puis en ECSR continu. Nous avons pu complexifier les modèles au fur et à mesure grâce à l'acquisition de données expérimentales fiables, obtenues aux échelles étudiées et permettant de caler les paramètres des modèles (température,

rhéologie et distribution de taille des cristaux et bulles d'air). On choisira un modèle plutôt qu'un autre en fonction du phénomène à étudier, de l'échelle, des données disponibles et de sa facilité ou difficulté de mise en œuvre.

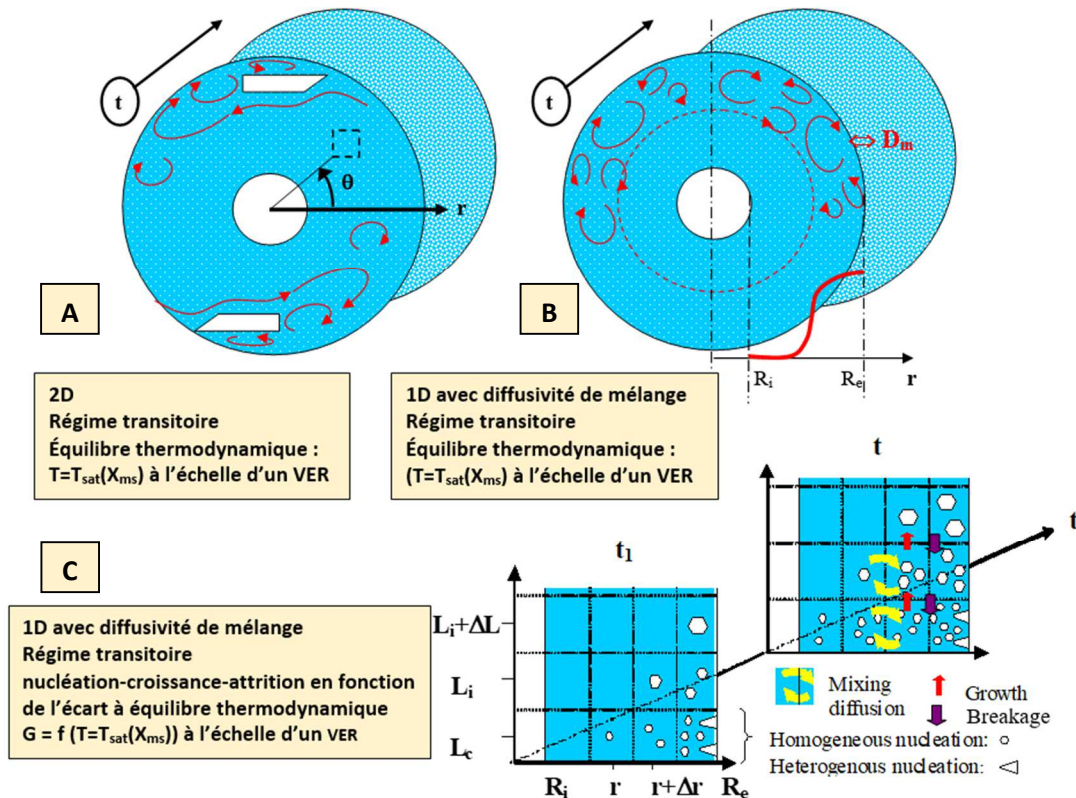


Figure 38 Synthèse des modèles développés pour la congélation en ECSR batch

Une particularité de l'ajustement des paramètres du bilan de population est que nous disposons de mesures de cordes (par la sonde FBRM) et que le modèle de cristallisation permet d'accéder à des diamètres de cristaux. Nous avons donc fait l'hypothèse de cristaux sphériques, sans chevauchement, avec une équiprobabilité de détection quelle que soit leur taille, et avons transformé la distribution des diamètres donnée par le modèle en distribution de cordes (Haddad Amamou ,2009). Si l'on s'intéresse plus spécifiquement à la longueur de corde moyenne, d'après Wynn (2003), celle d'une sphère est $\pi/4 \cong 0.785$ fois plus petite que le diamètre moyen, ce qui permet facilement de passer d'une longueur à l'autre.

La description précise de chaque modèle, des différents paramètres et de leur ajustement n'est pas présentée ici : ils sont largement décrits dans les manuscrits de thèse ou les articles dédiés.

Les modélisations de type CFD en 2D et 3D ont été implémentées sous COMSOL Multiphysics et les équations discrétisées par éléments finis. La modélisation de la cristallisation par bilan de population couplée au bilan thermique a été implémentée sous Matlab et résolue par la méthode des classes et la méthode des moments en discrétisant les équations par volumes finis.

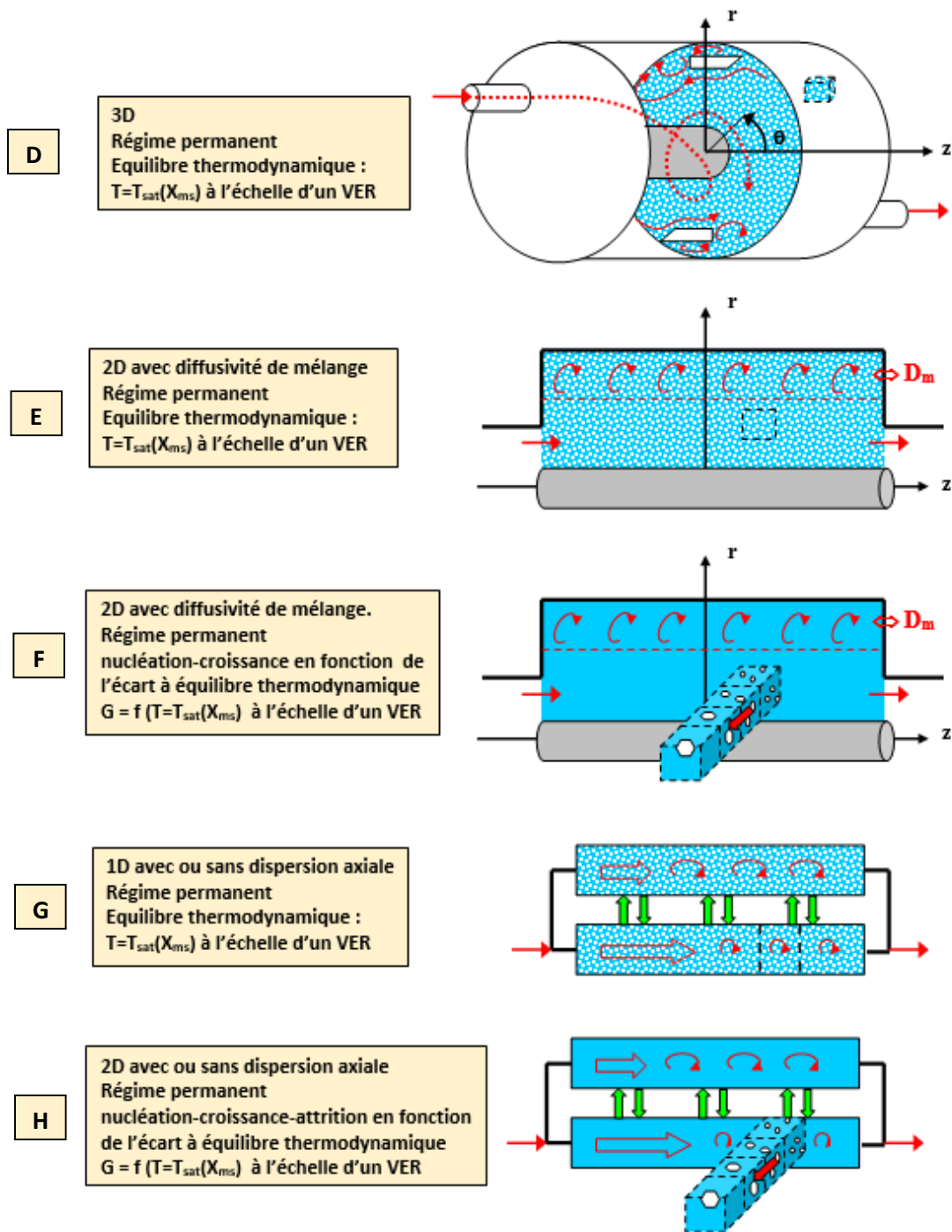


Figure 39 : Synthèse des modèles développés pour la congélation en ECSR continu

Exemples de résultats

Des exemples de résultats illustrant la modélisation des couplages sont donnés ci-après.

Couplage mélange -transfert thermique-changement de phase en ECSR batch : approche 2D en régime transitoire à l'équilibre thermodynamique – Approche A figure 38

Sur la figure 40, une coupe 2D horizontale de l'ECSR batch est représentée. Le mix, chaud au départ, est refroidi par la paroi à -10°C et par le mélange assuré par les lames racluses. Le champ de température et les vecteurs vitesse sont représentés. Des courants de fluide refroidis par la paroi froide viennent se mélanger au mix chaud situé au centre grâce à de grandes boucles de recirculation créées entre les lames au cours du raclage. Selon les caractéristiques initiales du mix (masse volumique, viscosité, capacité calorifique,

conductivité) et leurs évolutions avec la température, selon la vitesse de raclage et la température à la paroi, il devient alors possible d'estimer le temps nécessaire au sorbet pour atteindre la température finale cible.

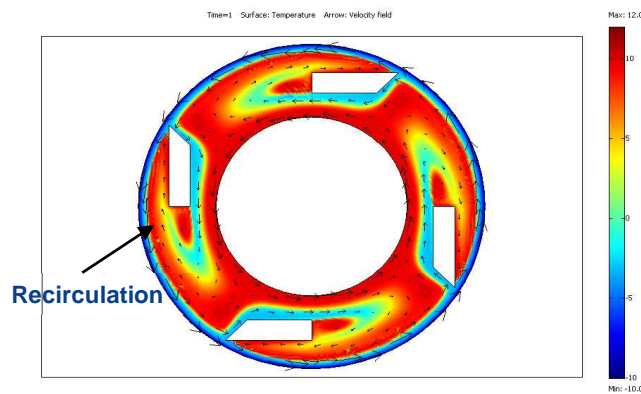


Figure 40. Champ de températures et vecteurs vitesse dans l'ECSR batch au cours du refroidissement du mix à des températures négatives (Benkhelifa et al. 2008a)

Couplage DTS–transfert thermique-cristallisation dans l'ECSR pilote : approche 2D avec dispersion axiale en régime permanent hors équilibre thermodynamique (Arellano et al. 2013a) – Approche H figure 39

Dans cette approche, le transfert de chaleur, la nucléation, la croissance et la fragmentation des cristaux sont simulés à la sortie de l'échangeur. La distribution des temps de séjour est prise en compte en considérant que les fractions de fluide en sortie n'ont pas le même temps de séjour et suivent une distribution gamma avec les paramètres de la distribution déterminés précédemment. On considère que les fractions qui restent plus longtemps dans l'échangeur sortent avec une fraction de glace plus importante parce qu'ils sont plus longtemps en contact avec la paroi froide (figure 41).

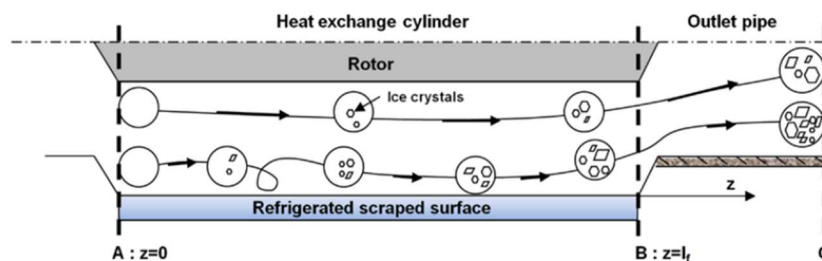


Figure 41. Représentation schématique de la distribution des temps de séjour considérée dans l'ECSR au cours de la cristallisation (Arellano et al. 2013a)

À la sortie de l'échangeur, les différentes fractions sont mélangées pour donner une température, fraction de glace, taille de cordes et viscosité moyennes (figure 42).

Ces résultats montrent une grande hétérogénéité du sorbet dans le courant de sortie selon le temps de séjour de chacune des fractions. Une fraction qui reste plus longtemps dans l'échangeur (exemple du point I avec un temps de séjour réduit égal à 1.5) est plus froide de plus de deux degrés que la fraction sortant plus tôt (point F avec à un temps de séjour réduit égal à 0.75), sa fraction de glace est deux fois plus importante, la taille de cordes est plus petite et sa viscosité apparente a été triplée. Dans cette fraction de fluide, la température plus basse du sorbet favorise la survie des petits cristaux et la durée plus longue favorise dans le même temps la fragmentation des plus gros. Ceci conduit à une fraction de sorbet contenant des cristaux plus fins. Une comparaison entre les valeurs de température et les tailles de cordes prédites en sortie par le modèle et celles mesurées montre que les valeurs expérimentales sont estimées de façon satisfaisante par le modèle, avec une erreur n'excédant pas 10%.

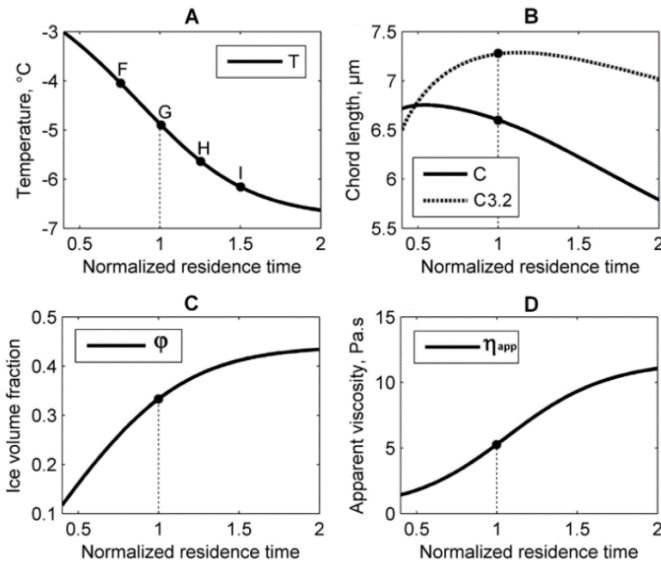


Figure 42. Valeurs moyennes en sortie prédites par le modèle avec DTS de : la température T , la fraction volumique de glace ϕ , la taille moyenne de cordes C et la viscosité apparente du sorbet η_{app} (pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1}). Débit de mix $0.014 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse de rotation des lames $78.5 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, température du réfrigérant $-15.3 \text{ }^\circ\text{C}$. (Arellano et al. 2013a)

Couplage écoulement - transfert thermique - changement de phase : approche 3D en régime permanent à l'équilibre thermodynamique (Hernandez-Parra et al. 2018) – Approche D figure 39

Dans ce problème, trois particularités sont importantes à prendre en compte. La première est que la capacité thermique apparente du produit varie d'un facteur environ 25 aux alentours de la température de congélation commençante parce que l'enthalpie de fusion de l'eau est très grande. La deuxième particularité est que la consistance du produit augmente de façon considérable lorsque la fraction de glace augmente, typiquement d'un facteur 50. Enfin, la conductivité thermique augmente, d'un facteur 2 environ, car la glace conduit mieux la chaleur que l'eau. Ces particularités, ainsi que le fait que la vitesse tangentielle en bout de lame est 200 fois plus grande que la vitesse axiale (Figure 43), rendent la résolution du problème très ardue. Le maillage est donc suffisamment fin autour des lames racleuses et proche de la paroi pour que les écoulements, le cisaillement et les transferts soient bien représentés.

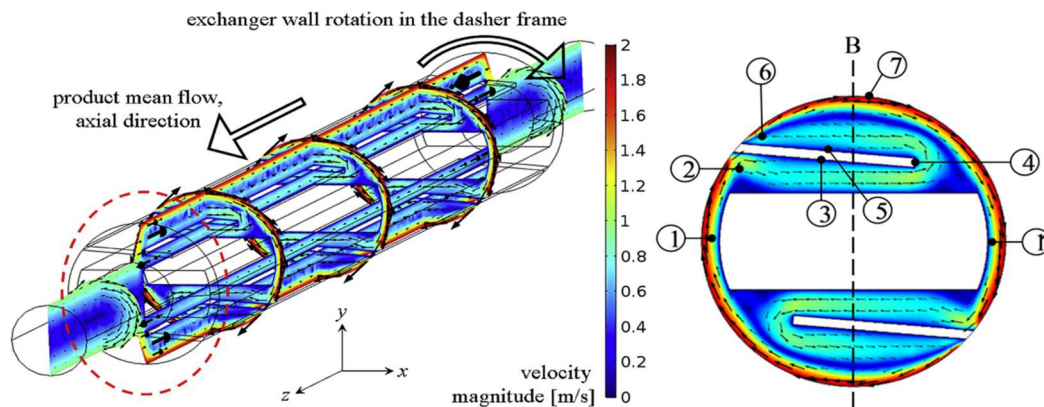


Figure 43 Visualisation des champs de vitesses dans l'ECSR continu : la vitesse tangentielle est environ 200 fois plus importante que la vitesse axiale. (Hernandez-Parra et al. 2018)

La figure 44 montre un exemple des champs de température, de fraction de glace et de consistance obtenus. La connaissance des taux de cisaillement et d'élongation (issus du champ de vitesse) permet également d'estimer la fragmentation des bulles d'air dans le sorbet foisonné. En effet, à partir d'une taille de bulles initiale, une taille maximale de bulles après fragmentation est calculée en considérant le nombre Capillaire Ca , qui prend en compte le cisaillement, l'élongation, la déformation et le rapport des viscosités.

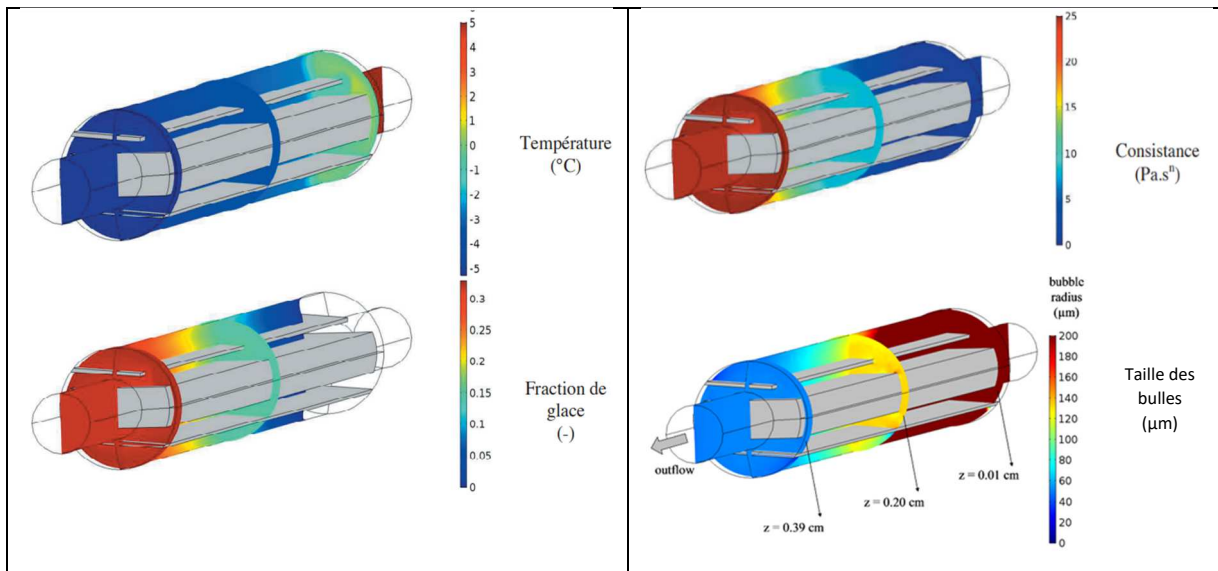


Figure 44. Champs de température, fraction de glace, consistance et rayon des bulles d'air dans l'ECSR continu obtenus par le modèle. (Hernandez-Parra *et al.* 2018)

Ce type de modèle permet de mieux comprendre les couplages entre écoulement, transferts et transformation localement dans l'ECSR. Il permet de prédire l'influence des conditions opératoires (débit, vitesse de rotation des lames, température du réfrigérant).

Si l'on fait l'approximation que le léger écart à l'équilibre a peu d'influence sur les champs de vitesse et de température, il est possible de résoudre les équations de bilan de population le long de trajectoires (issues des champs obtenus), permettant ainsi d'estimer la distribution granulométrique. Il faut noter cependant que la simulation 3D effectuée suppose que le comportement rhéologique ne dépend que de la fraction de glace et non pas de la distribution granulométrique, ce qui n'est pas le cas pour de fortes fractions de glace.

3.3 Conclusion

En conclusion, l'étude développée sur la congélation des sorbets et crèmes glacées depuis plusieurs années nous a permis d'aborder la problématique de la cristallisation sous cisaillement aux différentes échelles, d'abord avec des solutions simples eau-sucre puis en complexifiant la formulation avec des stabilisants, enfin en y ajoutant de l'air de façon contrôlée. Expérimentalement, l'accent a été mis sur la caractérisation du produit avant, pendant et après sa congélation : un modèle rhéologique a été établi, il permet de déterminer la viscosité apparente du sorbet selon les caractéristiques rhéofluidifiante du mix et selon la fraction de glace. Le sorbet a par ailleurs été caractérisé à l'échelle de sa microstructure : de nombreuses méthodes ont permis l'obtention de la granulométrie des cristaux et des bulles d'air. Les études ont été effectuées aux différentes échelles du procédé depuis le simulateur batch jusqu'au pilote continu, pour lequel l'écoulement a été caractérisé et modélisé. L'effet des paramètres du procédé sur les attributs qualitatifs du produit congelé a été établi. À partir de l'ensemble des données expérimentales recueillies, il a été possible de modéliser la cristallisation sous cisaillement aux différentes échelles, et plus spécifiquement le couplage écoulement / transfert / transformation.

Cette double approche expérimentale/modélisation a été développée et valorisée dans le cadre de deux projets d'envergure nationale et européenne étudiant à une échelle plus globale l'optimisation et le contrôle de procédés alimentaires en lien avec la qualité du produit : le projet **ANR SIMPFri (2006-2009)** et le projet européen **CAFE (2008-2013)**.

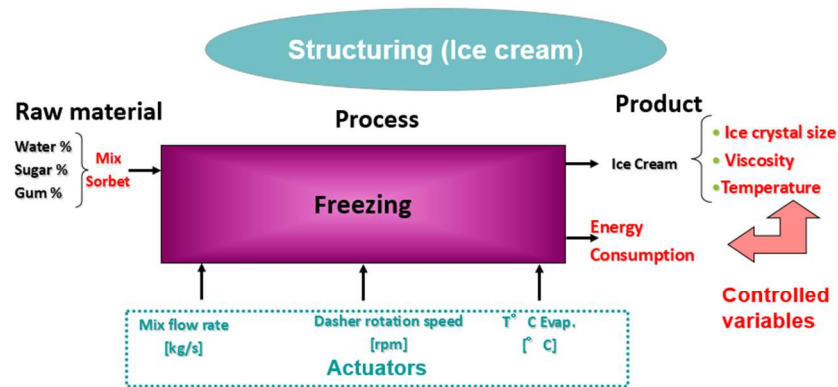
Le projet **ANR SIMPFri** (Sureté, Innovation et Maîtrise de l'énergie dans les Procédés Frigorifiques) porté par l'équipe MetFri d'INRAE (Cemagref à l'époque) a fait appel à une approche multidisciplinaire de ces problèmes en associant les compétences de plusieurs laboratoires et industriels² : laboratoires spécialisés dans le domaine de la microbiologie, de la mécanique des fluides et de l'aérodynamique, de l'énergétique et industriels de l'énergie, du froid agro alimentaire, du froid commercial et du froid domestique. Dans ce projet, notre travail de recherche faisait partie du thème concernant l'étude des écoulements et transferts de chaleur et de matière dans différents équipements frigorifiques (échangeurs refroidisseurs de semi-liquides alimentaires, grands volumes, meubles de vente et réfrigérateur domestiques) et l'étude des interactions entre ces écoulements et la « performance » du procédé. Dans notre cas, à partir des travaux de recherche effectués à petite échelle sur le simulateur expérimental d'ECSR et à l'aide de la modélisation physique et la simulation numérique des phénomènes, nous avons proposé des modèles simples utilisables à une échelle industrielle afin de régler les paramètres des procédés de façon prédictive ou rétro-active en fonction d'une qualité de produit obtenue ou à obtenir. Notre apport a de plus résidé dans la mise au point du suivi en ligne de la qualité du produit (en l'occurrence les sorbets et crèmes glacées) et de la compréhension du lien entre cette qualité et les paramètres de réglages du procédé (paramètres thermiques, d'écoulement et d'agitation). Dans ce projet, j'étais responsable de la partie modélisation (en collaboration avec mon collègue d'AgroParisTech, D. Flick) et je coordonnais (avec ma collègue INRAE, G. Alvarez) les essais expérimentaux. De plus, j'étais responsable du budget alloué pour cette étude (40 k€). Les travaux effectués dans le cadre de la thèse de A. Haddad-Amamou ont, pour parti, servi à alimenter le travail lors de ce projet.

L'inclusion de notre sujet de recherche dans un projet national tel que SIMPFri a eu comme avantage de donner une assise et une reconnaissance à notre sujet de recherche. Depuis, nous avons été contactés par des équipes de recherche pour d'autres projets en commun avec notre compétence dans l'utilisation du froid lors du changement de phase de produits alimentaires et ceci tant pour nos expérimentations en simulateur de laboratoire que pour la compréhension de ces mécanismes et leur modélisation. En 2008, nous avons été sollicités par le laboratoire GEPEA de Nantes pour participer au projet ANR TRACIS. Ce projet concernait la mise au point et l'utilisation de traceurs alimentaires permettant de suivre l'histoire temps-température-cisaillement d'un aliment le long d'un procédé. Le projet a été sélectionné mais le dossier final n'a pas été retenu.

Nous avons été sollicités par l'Université Catholique de Louvain pour participer au **projet européen CAFE** (Computer Aided Food Project for the control Engineering, **FP7**) entre **2008 et 2013**. Ce projet concernait le contrôle de quatre opérations unitaires dont la texturation (cristallisation de sorbet/crème glacée). Ce projet a fait intervenir plusieurs partenaires universitaires et industriels à l'échelle européenne travaillant soit sur le procédé, soit sur la mise au point de capteurs, soit sur la modélisation, le contrôle et l'optimisation³. Pour notre cas d'étude, nous avons particulièrement mis l'accent sur la mise en place de capteurs en ligne dans un échangeur pilote et le contrôle des paramètres du procédé en vue de l'optimisation de la consommation énergétique et la qualité finale du sorbet (figure 45). Nous avons développé et utilisé le modèle bilan de population couplé au bilan thermique et à l'écoulement, résolu par la méthode des moments pour pouvoir être intégré dans un contrôleur permettant l'optimisation de la consommation énergétique de la machine frigorifique (collaboration et publications communes avec l'Université Catholique de Louvain, Céline Casenave et Denis Dochain). Le cas a été développé sans foisonnement à l'entrée. La fonction objectif a été définie comme celle minimisant la consommation électrique pour un débit de glace donné et respectant les contraintes de taille maximale de cristaux et de quantité minimale de glace en sortie (figure 45).

² AFSSA, Cemagref-Metfri et Enerfri, UMR Génial, LGPTA, QuaPA, LET, FAST et GEPEA-ENITIAA, LEMTA, EDF), MATAL, Cesbron, Bonnet-Névé, Bosh Siemens Electroménager.

³ Sociétés Alctra et Bongrain, Biv trace, C-Tech Innovation, SPES, Telstar, PSUTec, Norit X-Flow, et les organismes de recherche ou universitaires AgroParisTech, IRSTEA, CSIC, INRA, Université Catholique de Louvain, de Wageningen, de Manchester, de Rome Tor Vergata.



Sorbet crystallization : Water/ Sugar/ Gum without air

$$\text{Objective function : } j = \min \left(\frac{w_{ice}}{m_{ice}} \right) \quad \text{with } \bar{d}_{ice} \leq \bar{d}_{max} \quad \text{and} \quad \phi_{ice} \geq \phi_{min}$$

Ice Crystallization modelling

Figure 45. Étude de la structuration des sorbets en ECSR dans le cadre du projet CAFE. Optimisation de la consommation énergétique pour une fraction de glace minimale et une taille maximale de cristaux de glace.

Dans ce projet, j'étais responsable de la partie modélisation concernant la cristallisation des sorbets (rédaction des rapports, organisation des meetings), de la gestion du budget concernant notre application (100 k€ environ) et j'ai co-encadré tous les essais expérimentaux (dont la rédaction des rapports). Une grande partie des travaux de thèse de M. Arellano et de E. Gonzales a été effectuée dans le cadre de ce projet. Durant ce projet, j'ai participé à une école chercheurs sur l'optimisation et l'identification de paramètres organisée par le CSIC à Vigo (Espagne) en juin 2010. Nous avons par ailleurs accueilli au laboratoire pendant un mois une chercheuse espagnole du CSIC (Eva Balsa) en juillet 2012 avec laquelle nous avons publié une communication commune (Vilas *et al.* 2011). L'application a été choisie comme démonstrateur en fin de projet devant un public d'industriels européens. Avec ce projet, nous avons acquis une notoriété à l'échelle internationale sur la cristallisation des sorbets et crèmes glacées.

4. Transfert de chaleur et de matière lors de la congélation d'aliments solides : exemple de la viande hachée

4.1 Contexte et problématique scientifique

Une grande majorité d'aliments congelés est à l'état solide. Pour ces produits, les techniques de congélation les plus couramment utilisées sont les congélateurs à air froid statique, les armoires de surgélation en batch et les tunnels de surgélation en continu dans lesquels circule de l'air froid ou un fluide cryogénique vaporisé.

Au moment de la congélation, des modifications à l'échelle macroscopique et microscopique sont observées :

- Pour les aliments non emballés ou avec un emballage non adhérent, une partie de l'eau de l'aliment est perdue dans l'ambiance pendant la congélation, par évaporation en surface puis par sublimation de la glace. Cette déshydratation représente une perte de masse très variable selon le produit (épaisseur, température initiale, caractéristiques thermo-physiques) et les caractéristiques du procédé de congélation (température, vitesse d'écoulement, hygrométrie). Elle est problématique pour l'industrie agro-alimentaire au niveau qualitatif mais aussi au niveau financier car la perte de masse influe directement sur la masse de produit qui pourra être vendue.
- Au niveau microscopique, la cristallisation de l'eau en glace va aussi dépendre de la constitution de l'aliment, de sa structure initiale, des solutés présents et du procédé, notamment de la vitesse de congélation. L'effet de la vitesse de congélation sur les caractéristiques des cristaux a été démontrée pour de nombreux produits comme les pâtes de boulangerie (Ban *et al.* 2016; Mousavi *et al.* 2005), les fruits (Vicent *et al.* 2017), la viande (Anese *et al.* 2012; Mousavi *et al.* 2007), le poisson (Kaale et Eikevik, 2013; Kobayashi *et al.* 2015). Une congélation rapide, c'est-à-dire un froid amené efficacement avec un débit d'air suffisamment élevé à une très faible température, assure la formation de nombreux petits cristaux plus ou moins arrondis. Au contraire, une congélation lente mène à de gros cristaux de forme irrégulière. Il a été également mis en évidence qu'au sein d'un même échantillon, pour divers types de produits alimentaires, la taille des cristaux varie de la surface vers le centre : ils sont plus petits à la surface et plus gros au centre en raison des différences de vitesse de congélation entre surface et cœur s'expliquant par la résistance élevée au transfert thermique de la matrice des produits alimentaires (Mousavi *et al.* 2005, 2007). Cet effet est d'autant plus marqué pour les aliments de grandes tailles.

Dans le cas des produits alimentaires et biologiques, les caractéristiques des cristaux de glace ont un impact direct sur leur microstructure. La cristallisation peut provoquer des dommages irréversibles sur les cellules et les tissus provoquant des modifications chimiques et physiques (texture, turgescence) qui peuvent dégrader les propriétés organoleptiques et nutritionnelles des produits une fois décongelés. Un produit mal congelé va perdre de l'eau sous forme d'exsudat à la décongélation et perdre sa texture initiale.

Nous nous sommes intéressés à **caractériser, à différentes échelles, les transferts de chaleur et de matière** à l'origine des phénomènes importants ayant lieu pendant la **congélation d'un aliment solide non emballé : la déshydratation et la cristallisation**. La question scientifique était de mieux comprendre l'impact des conditions de congélation (vitesse et température d'air froid) sur les modifications macroscopiques et microscopiques de l'aliment. Notre étude a notamment été développée dans le cadre d'une thèse CIFRE (V. Mulot, 2019) en collaboration avec l'unité Life Sciences du centre de recherche d'Air Liquide (Paris Saclay Innovation). Côté industriel, l'objectif de ce projet était de pouvoir choisir les conditions opératoires adéquates en froid mécanique et cryogénique pour :

- limiter la perte en eau des aliments en disposant notamment d'un outil de prédiction générique

- mieux préserver la qualité de l'aliment par la connaissance de sa microstructure.

Dans la littérature, des études existent pour des aliments variés et congelés dans des équipements différents qui utilisent soit un froid mécanique (à des températures allant jusqu'à -50°C) soit un froid cryogénique (à des températures plus basses pouvant atteindre -100°C) rendant difficile la comparaison entre les résultats. A notre connaissance, il n'y a pas d'études qui permettent d'étudier l'ensemble de ces conditions dans un même équipement.

4.2 Méthodologie développée et principaux résultats

Le steak haché est un bon exemple d'aliment solide congelé en grande quantité, nu, dans un tunnel, et qui offre une surface de contact avec l'ambiance non négligeable, favorisant les pertes en eau. Il peut être surgelé dans des enceintes à froid mécanique ou cryogénique. C'est l'exemple d'aliment que nous avons choisi pour notre étude.

La méthodologie mise en œuvre avait pour objectif d'étudier l'aliment à différentes échelles et dans des conditions opératoires parfaitement maîtrisées. Un produit modèle a été utilisé dans un premier temps et une enceinte de surgélation a été spécialement conçue afin de maîtriser l'ambiance autour de l'aliment. Cette enceinte devait permettre de faire varier les conditions opératoires de façon contrôlée depuis le froid mécanique jusqu'au froid cryogénique.

4.2.1 Du produit modèle au produit réel

Le **matériau modèle** utilisé pour cette étude est le **gel de méthyl-cellulose (Tylose®)**. Il est constitué de 76.4 % d'eau, 23 % de méthylcellulose, et 0.5 % de chlorure de sodium. C'est un produit riche en eau dont les caractéristiques thermiques sont proches de celles des aliments, notamment les produits carnés. L'avantage de ce produit est d'avoir une composition homogène et constante entre les essais : il a permis de mettre au point les mesures de perte en eau dans l'enceinte de surgélation, d'évaluer la répétabilité des mesures et de caractériser les transferts externes (coefficients de transfert de chaleur et de matière). De plus, il peut être découpé à la dimension et à la forme souhaitées. Sa surface peut notamment être modifiée pour mimer les effets de surface au cours des transferts.

Des blocs de Tylose de dimension similaire à celles des steaks hachés utilisés pour l'étude ont été préparés ($80(\text{L})\times 45(\text{l})\times 18(\text{h})$ mm ; 70,7-73,8 g). Afin d'imposer des transferts de chaleur et de matière unidirectionnels (verticaux), ils ont été isolés sur les côtés par 1 cm de polystyrène expansé. La surface a été soit conservée lisse, soit striée, soit perforée (Figure 46).

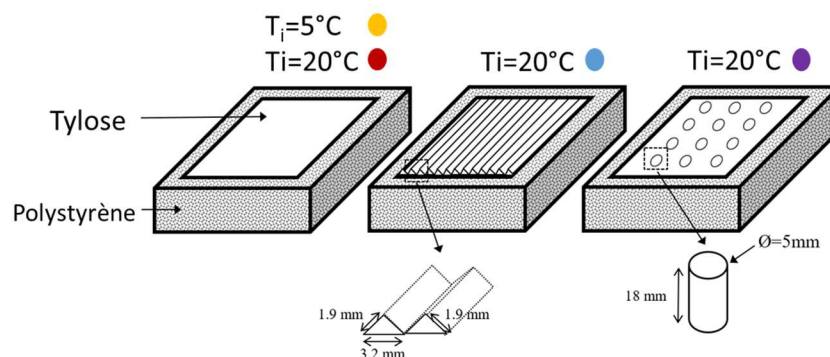


Figure 46. Plaques de Tylose isolées par 1 cm de polystyrène expansé, pleine avec une surface lisse, pleine avec une surface striée, perforée avec une surface lisse (Mulot *et al.* 2019a)

Ce type de surfaces simule les produits dont la surface est rugueuse, comme dans le cas des steaks hachés. Les plaques perforées de façon régulière représentent des aliments dont la perméabilité est orientée préférentiellement dans une direction (verticale) comme les blinis. Ce sont des macro-porosités qui ne

simulent pas les produits alimentaires micro-poreux comme le pain et les génoises. L'interface air/produit augmente d'environ 16% pour la surface striée et d'environ 41 % pour la plaque perforée.

Le **produit réel** a ensuite été utilisé dans l'enceinte de surgélation dans les mêmes conditions. Il s'agit de **steak haché de bœuf (5% de matière grasse)** de mêmes dimensions que les plaques de Tylose.

4.2.2 Du simulateur de laboratoire au procédé industriel continu

Le dispositif expérimental a été conçu sous la forme d'une armoire de surgélation permettant de reproduire à la fois des conditions de congélation mécanique et cryogénique en terme de température et de vitesse d'écoulement du gaz froid. L'objectif était de faire varier les températures et donc la vitesse de congélation tout en conservant des conditions d'écoulement similaires. Par ailleurs, pour des questions de reproductibilité, l'aliment à congeler devait être placé dans une zone d'écoulement établi et homogène. Ce dispositif devait permettre d'introduire les échantillons une fois le régime permanent établi tout en limitant les perturbations. Enfin, la mesure de l'évolution de la masse des échantillons devait se faire in situ.

Le schéma du dispositif conçu est donné ci-dessous (figure 47) :

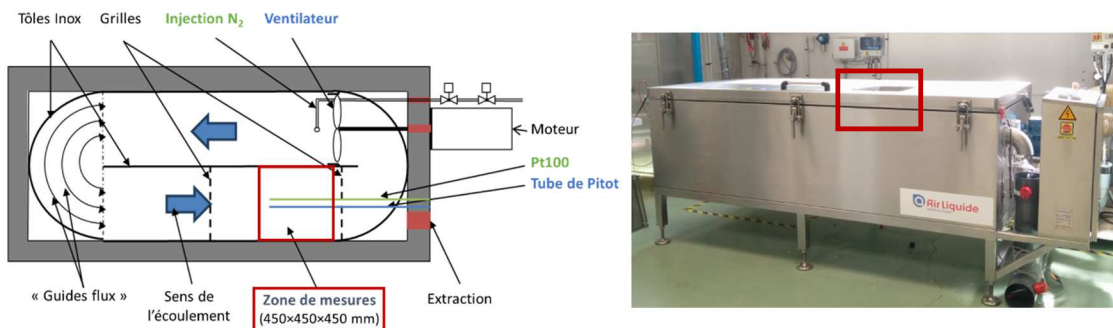


Figure 47: Vue de dessus et photo de côté de l'enceinte de surgélation avec visualisation de la zone de mesure (en rouge) (Mulot *et al.* 2019a).

Dans cet équipement, la température est ajustable depuis la température ambiante jusqu'à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ par injection d'azote et la vitesse du gaz peut varier de 0 à 8 m s^{-1} . Comme l'enceinte est remplie majoritairement d'azote, l'humidité relative dans l'enceinte est proche de 0. Après de nombreux réglages, la mise au point de l'équipement a permis d'assurer la stabilité et l'homogénéité des conditions opératoires dans la zone de mesure (température, vitesse d'écoulement et coefficient de transfert de chaleur convectif). Le coefficient de transfert de chaleur convectif a été déterminé à l'aide de flux-mètres positionnés en surface des plaques de Tylose. Les valeurs obtenues se situent entre 50 et $120\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ selon la vitesse d'écoulement du gaz.

Connaissant la température du gaz à la surface de la plaque (T_s) et sa vitesse (v_s), ces essais ont permis d'établir une corrélation entre l'écoulement et le transfert thermique autour des plaques refroidies dans l'enceinte en reliant le nombre de Nusselt (Nu) au nombre de Reynolds d'écoulement (Re) et au nombre de Prandtl (Pr) sous la forme :

$$Nu = \frac{hL}{k_{g(T_s)}} = 0,066 Re_{(T_s, v_s)}^{0,80} Pr_{(T_s)}^{1/3} \quad (18)$$

Avec k_g conductivité thermique du gaz à la température T_s ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et L longueur de la plaque (m).

Il a ainsi été possible, à partir de cette corrélation entre nombres adimensionnels, de déterminer le coefficient de transfert thermique h pour différentes conditions opératoires dans cette enceinte. Ce coefficient de transfert peut être utilisé pour d'autres produits congelés dans l'enceinte. Il a notamment été utilisé pour le produit réel, ici le steak haché de bœuf.

Le passage à l'échelle industrielle pilote n'a pas été effectué expérimentalement au cours de cette étude, mais les coefficients de transfert obtenus correspondent aux gammes rencontrées dans les tunnels à froid mécanique et cryogénique industriels (cf tableau 1). Par ailleurs, le modèle développé et présenté ensuite permet de simuler et prédire la perte en eau pour différents procédés, connaissant un nombre réduit de variables : humidité relative dans l'enceinte, température et coefficient de transfert de chaleur.

4.2.3 Développement d'outils spécifiques et de méthodes de caractérisation aux différentes échelles

Une des limitations des études présentées dans la littérature concernant la déshydratation et la microstructure des aliments solides congelés est le fait que la mesure des caractéristiques de l'aliment est effectuée *ex situ* et/ou par l'utilisation de méthodes invasives pouvant modifier sa structure. Dans notre cas, nous avons cherché à perturber le moins possible l'état de l'aliment congelé pendant la caractérisation.

A l'échelle macroscopique

L'enceinte de surgélation a été conçue de façon à permettre le suivi de la perte en eau *in situ* pendant la congélation. Une trappe a été prévue au dessus de la zone de mesure pour y introduire l'aliment après l'établissement du régime permanent thermique et d'écoulement d'air : 3 plaques de Tylose ou de steak haché sont introduites simultanément, deux pour le suivi de la perte en eau reliées à des balances suspendues et la troisième instrumentée en surface et à cœur pour le suivi de la température (Figure 48).

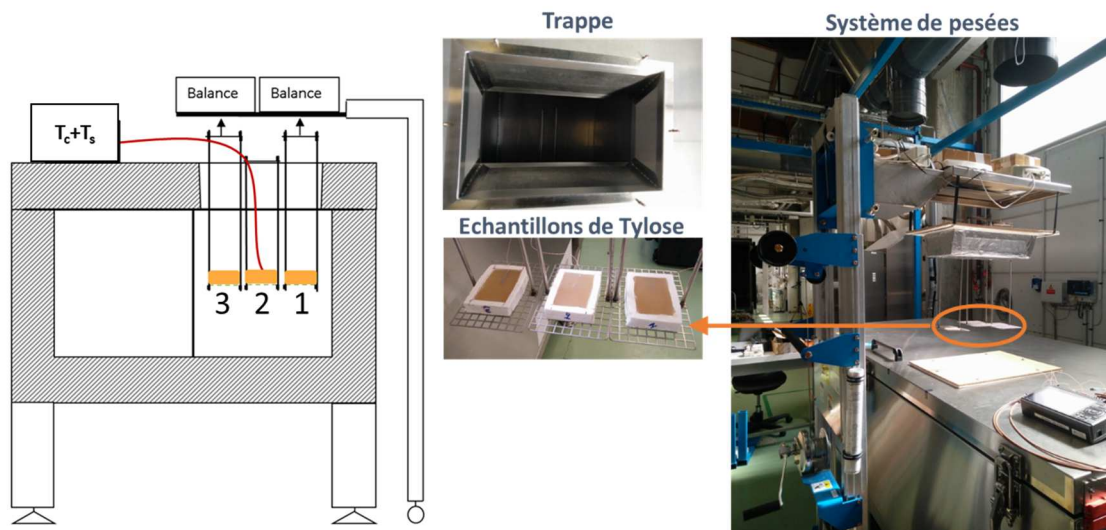


Figure 48. Schéma de profil et photos de la trappe, des plaques de tylose et de l'enceinte de surgélation munie du système de pesée (Mulot *et al.* 2019a)

Trois températures ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) et deux vitesses d'écoulement (3.9 et $7.7\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) du gaz réfrigérant ont été testées. Elles permettent de reproduire les conditions opératoires rencontrées dans les équipements en froid mécanique et en froid cryogénique. La mesure a été arrêtée lorsque la température à cœur dans l'aliment atteignait $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour chaque condition opératoire, la perte de masse en eau a été déterminée à la fin de l'essai (Figure 49). L'effet de la température initiale (T_i) et de l'état de surface du produit a aussi été étudié. Une mesure de l'évolution de la perte de masse au cours du temps a aussi été effectuée pour la température de gaz la moins froide ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) et la vitesse la plus faible ($3.9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

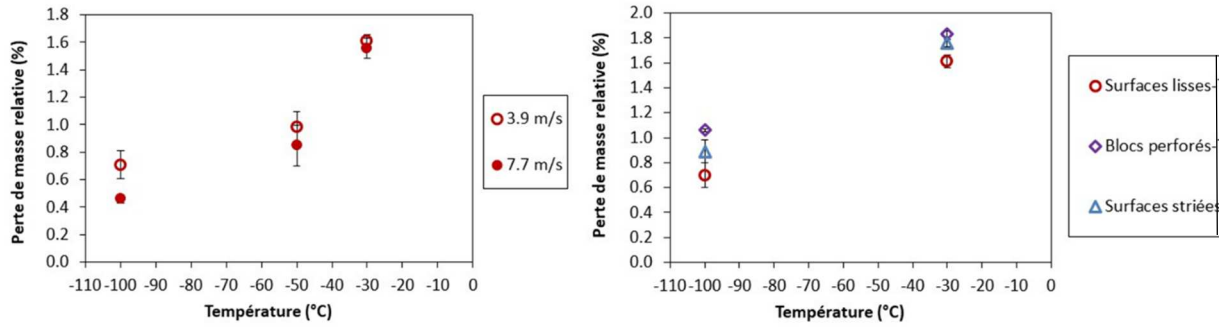


Figure 49. Perte de masse d'eau en fonction de la température du gaz et de sa vitesse pour la plaque lisse à $T_f=20^\circ\text{C}$ (gauche) et en fonction de la température du gaz et de l'état de surface des 3 types de plaques de Tylose à une vitesse de 3.9 m.s^{-1} et $T_f=20^\circ\text{C}$ (droite) (Mulot *et al.* 2019a).

Les principales conclusions de ces mesures sont que la perte de masse diminue :

- si la température du gaz réfrigérant diminue
- si la vitesse du gaz augmente
- si la température initiale du produit diminue
- si la surface d'échange avec le milieu extérieur diminue et ce, malgré une durée de congélation plus longue dans ce cas

A partir de ces essais, une relation (équation 19) entre le flux de vaporisation de l'eau (par évaporation ou sublimation) φ_{evap} et la température de surface T_s a été établie, pour une surface d'échange S et la concentration de vapeur saturante C_{vsat} :

$$Perte\ de\ masse_{(t)} = \int_0^t \varphi_{evap} = h_m S \int_0^t C_{vsat}(T_s) \quad (19)$$

Cette relation permet de déterminer le coefficient de transfert de masse d'eau vaporisée à la surface de l'aliment h_m . Ce coefficient, obtenu dans le cas du produit modèle, la Tylose, peut aussi être utilisé pour le produit réel, même si sa valeur risque d'être surestimée dans ce cas car les membranes et les couches de gras présentes dans la viande, qui sont des barrières pour les transferts massiques, ne sont pas présentes dans la Tylose.

A l'échelle microscopique

Les éléments structuraux qui définissent la microstructure dans les aliments solides non poreux congelés sont les cristaux de glace. Leur taille peut aller d'une dizaine de microns à quelques centaines de microns, selon la structure initiale de l'aliment et la présence de solutés et selon les vitesses de congélation. Dans le cas de la viande, l'orientation des cristaux dépend principalement de l'orientation des fibres. Si la structure est uniforme et homogène, la forme des cristaux est davantage influencée par l'orientation du flux thermique. Dans le cas des steaks hachés, les fibres initiales sont cassées. La cristallisation devrait donc dépendre plus fortement de l'orientation du flux.

Nous avons axé cette étude sur le produit réel car ses caractéristiques définiront sa microstructure à l'état congelé. Nous avons choisi des méthodes suffisamment résolues spatialement et permettant dans la mesure du possible, de visualiser l'échantillon et caractériser la distribution de tailles des cristaux à l'état congelé et en 3D.

Les steaks hachés ont été congelés dans l'enceinte réfrigérée spécialement conçue (figure 50). Avec les conditions opératoires fixées, les cinétiques de congélation ont été suivies à cœur dans le steak. Deux vitesses de congélation au sein des steaks ont été étudiées : vitesse lente à $0.9\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ($T_{gaz} = -30^\circ\text{C}$, vitesse du gaz = 3.9 m.s^{-1}) ou vitesse rapide à $3.3\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ($T_{gaz} = -100^\circ\text{C}$, vitesse du gaz = 3.9 m.s^{-1}). Plusieurs pailles

en plastique (h=18 mm, D=6 mm) ont été insérées dans le steak haché avant sa congélation et récupérées ensuite pour l'analyse microscopique des échantillons congelés (figure 50).

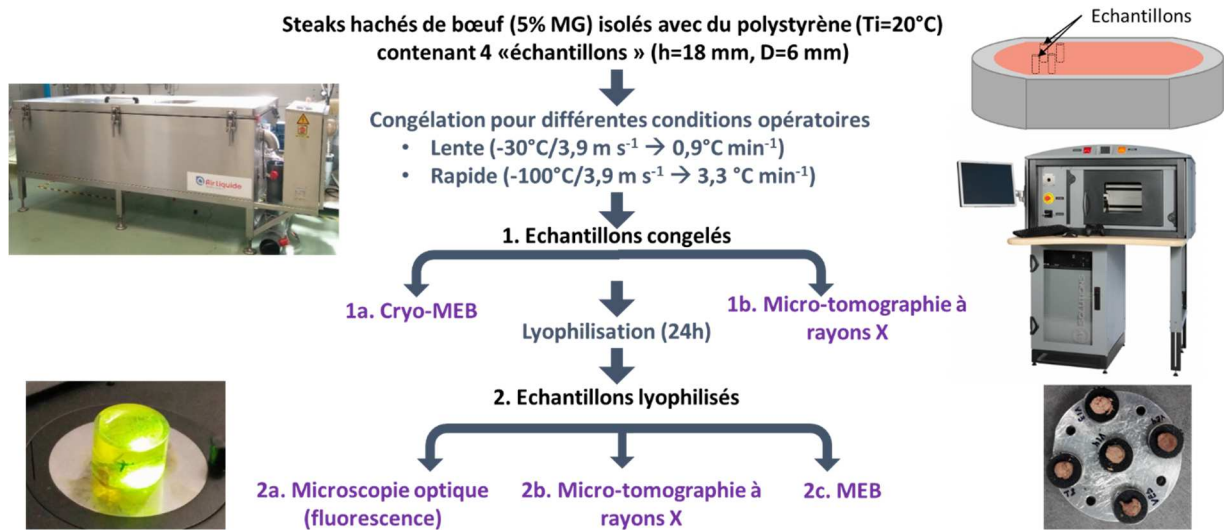


Figure 50. Caractérisation de la microstructure des steaks hachés congelés par microtomographie et cryo-MEB et des steaks hachés lyophilisés par microtomographie, microscopie optique à fluorescence et MEB (Mulot *et al.* 2019b)

La microtomographie à rayons X à température négative (1b Figure 50) est la méthode que nous avons privilégiée. Pour cela, le système de boîte thermostatée développé au laboratoire a été utilisé : il contient un matériau à changement de phase congelé en dessous de -20°C à la paroi, et une paille pleine de l'échantillon de steak haché congelé au centre. L'ensemble est mis dans une boîte isolée puis placé sur l'axe en rotation de l'équipement pour être imagé. Dans le cadre de cette étude, la résolution spatiale était de 9 µm par côté (dans un voxel) et la taille minimale d'objet détecté de 20 µm environ.

En comparaison, la microtomographie à rayons X à température ambiante (2b Figure 50) sur des échantillons congelés puis lyophilisés, plus couramment utilisée dans la littérature, a permis de voir l'influence de la lyophilisation sur l'analyse des caractéristiques de l'échantillon.

La cryo-microscopie électronique (1a Figure 50), cryo-MEB, a, elle, permis d'atteindre des résolutions spatiales bien meilleures (inférieures au micron) tout en maintenant l'échantillon à l'état congelé mais cette visualisation est uniquement sur la surface cryofracturée du steak haché (en 2D).

Enfin la microscopie optique à fluorescence (2a Figure 50) a été utilisée sur les échantillons congelés puis lyophilisés en fixant, par une résine époxy, la structure et les pores laissés après sublimation des cristaux. En découpant l'aliment depuis la surface jusqu'à son centre, il a été possible de visualiser, à température ambiante, sa structuration à différentes profondeurs.

Un exemple de résultats qualitatifs est donné dans la figure 51 ci-dessous.

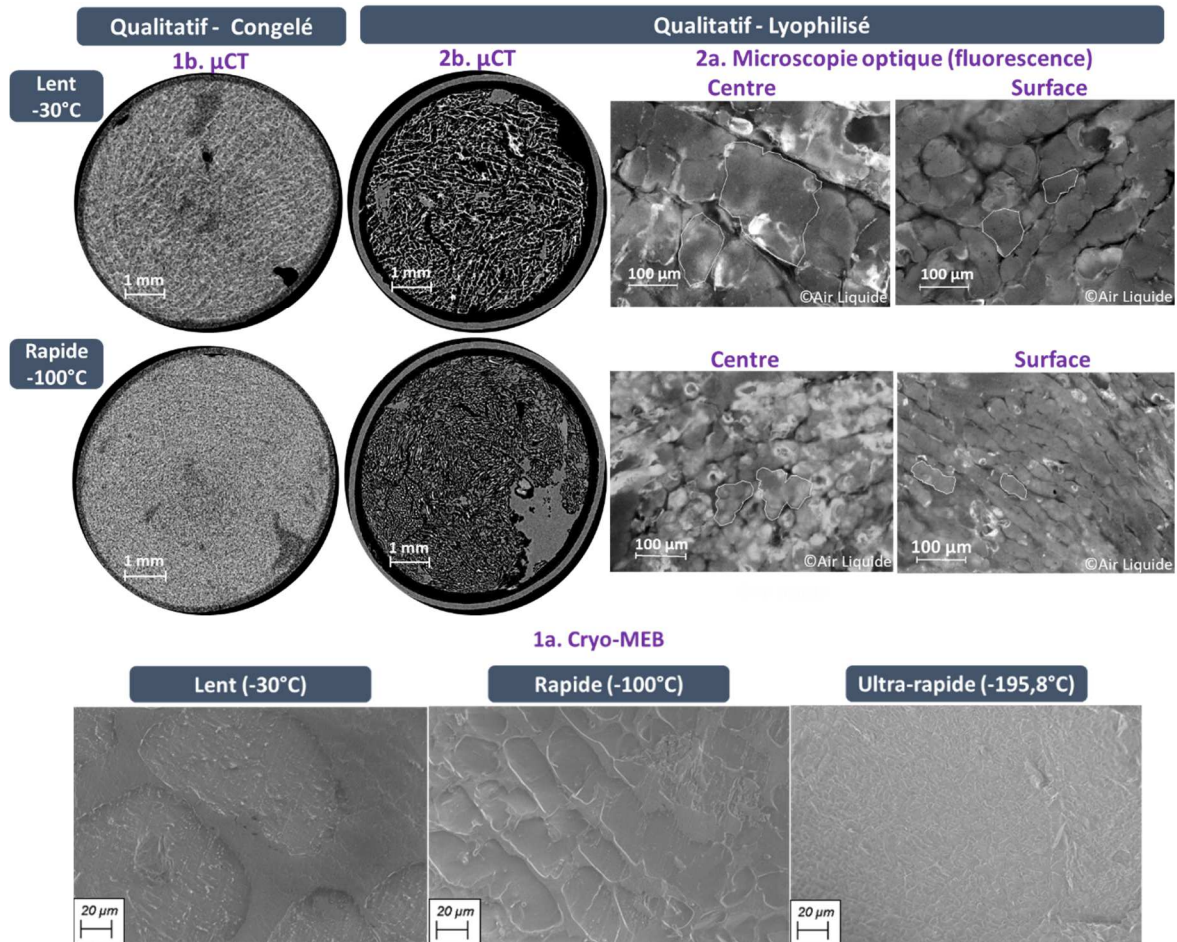


Figure 51. Visualisation des échantillons de steaks hachés congelés lentement et rapidement : à l'état congelé par microtomographie à rayons (µCT) (1b) et par cryo-MEB (1a) - à l'état lyophilisé par microtomographie à rayons (µCT) (2b) et par microscopie optique à fluorescence (2a) (Mulot *et al.* 2019b)

Les visualisations en microtomographie à rayons X sont données sur cette figure (1b et 2b figure 51) sous la forme de coupes 2D horizontales en niveau de gris : l'air est en noir, la matrice du steak en gris clair, le gras en gris foncé et la glace en gris intermédiaire.

Le traitement des images obtenues par microtomographie à rayons X par reconstruction 3D puis segmentation permet d'obtenir des informations quantitatives sur la taille et la répartition des objets dans la microstructure. La figure 52 illustre les distributions de diamètres équivalents des cristaux de glace dans le steak haché selon les conditions de congélation.

L'ensemble de ces résultats montre clairement l'effet de la vitesse de congélation sur la microstructure du steak haché (1a, 1b et 2a Figure 51). Cette structure est beaucoup plus fine, avec la présence de petits cristaux nombreux et uniformément répartis en congélation rapide. Elle est proche de la structure initiale du steak haché (non montré sur cette figure). *A contrario*, la congélation lente favorise la présence de plus gros cristaux modifiant la microstructure globale du steak. La visualisation du volume de l'échantillon (non montré ici) met en évidence que les cristaux formés en congélation lente sont plus allongés et semblent orientés dans le sens du flux de chaleur alors qu'ils sont plus ronds en congélation rapide. La distribution granulométrique (Figure 52) montre deux populations de cristaux selon leur vitesse de congélation : une population congelée à une vitesse supérieure à $3 \text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$ pour laquelle la distribution des diamètres équivalents est centrée vers les petites tailles de cristaux (médiane autour de $75 \text{ }\mu\text{m}$) ; une population congelée à une vitesse inférieure à $2 \text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$ pour laquelle la distribution est plus large et est centrée vers les diamètres équivalents plus grands (médiane autour de $180 \text{ }\mu\text{m}$). Dans ce cas, les cristaux

formés dans la viande sont de taille plus hétérogène. Le fait que la taille des cristaux soit liée à la vitesse de congélation s'explique par le fait que la nucléation est favorisée quand le sous-refroidissement est plus important, que la migration de l'eau et donc la croissance des cristaux est limitée à plus basse température et que la durée de congélation est réduite dans ce cas.

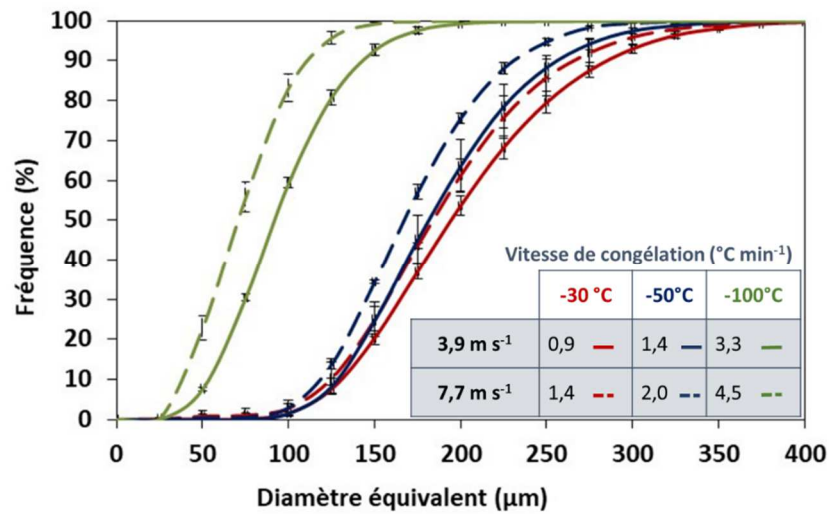


Figure 52. Distribution cumulative du diamètre équivalent des cristaux pour deux vitesses de congélation : ligne pleine visualisation après congélation – ligne pointillée visualisation après congélation et lyophilisation. Mulot *et al.* (2019b)

Par ailleurs, dans le cas des échantillons congelés puis lyophilisés avant leur visualisation (2b Figure 51), le volume total de l'échantillon diminue (de 8 à 10% environ) par rapport à l'échantillon frais et à l'échantillon non lyophilisé. En effet, une couche d'air apparaît entre l'échantillon et la paille (2b Figure 51) et le diamètre équivalent des cristaux est plus faible que celui des échantillons non lyophilisés (non montré ici) : un phénomène de rétraction de l'échantillon est donc observé lorsque les échantillons sont lyophilisés. La lyophilisation induit donc un biais dans la mesure.

Enfin, la figure 51 (2a) met en évidence des différences de tailles de cristaux (entourés en blanc sur les images) entre la surface et le cœur du produit quelle que soit la vitesse de congélation: les cristaux proches de la surface semblent plus petits que ceux situés au centre de l'échantillon. Ceci peut s'expliquer par une vitesse de congélation qui décroît depuis la surface vers le cœur du produit du fait de la résistance thermique au sein de l'aliment.

4.2.4 Modélisation multi-échelles de la congélation d'un aliment solide

Nous avons développé deux modélisations : une à l'échelle de l'aliment (macroscopique) pour prédire la perte en eau, l'autre à l'échelle des cristaux (microscopique) pour mettre en évidence les mécanismes de cristallisation au sein de l'aliment.

Modélisation macroscopique

Il s'agit de modéliser les transferts de chaleur et de matière à l'échelle de l'aliment soumis à différentes conditions de congélation. L'aliment est considéré comme un milieu continu. L'objectif de ce modèle est de prédire la déshydratation des produits alimentaires solides non poreux pendant la congélation.

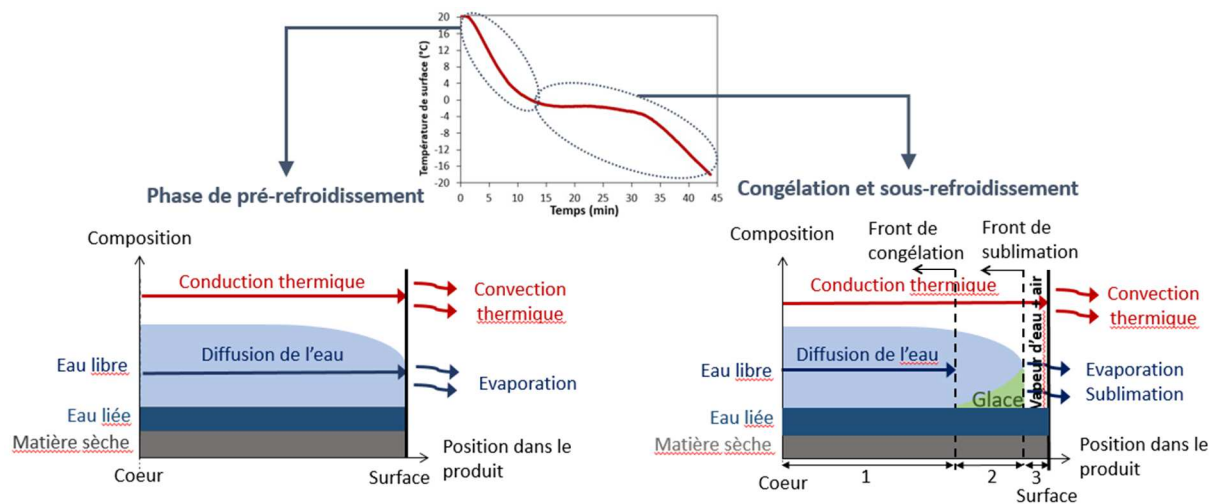


Figure 53. Hypothèses et structure du modèle de prédiction de la déshydratation

On considère des transferts unidirectionnels depuis le cœur vers la surface. Deux périodes sont considérées : le pré-refroidissement et la congélation (figure 53).

Pendant la période de pré-refroidissement, la surface du produit passe de la température initiale à sa température de début de congélation. L'énergie est transmise à travers le produit de son centre vers la surface où elle est, en partie, utilisée pour la vaporisation de l'eau liquide, le reste étant dissipé vers le milieu extérieur par un transfert convectif. L'eau, quant à elle, diffuse à travers le produit également de son centre vers sa surface où elle est évaporée vers le milieu extérieur. On considère alors un flux de vapeur à la surface (φ_{evap}).

La deuxième période commence lorsque la température de surface du produit atteint celle de début de congélation. Un front de congélation se forme en surface et avance au cours du temps vers le centre de l'aliment. Puis, la glace formée à la surface commence à sublimer, un front de sublimation avance au cours du temps de la surface vers le centre de l'aliment. On peut alors diviser l'aliment en 3 zones (figure 53) : une zone non congelée à partir du front de congélation jusqu'au centre du produit (zone 1), dans cette zone l'eau continue à diffuser depuis le cœur vers le front de congélation ; une zone délimitée par le front de sublimation et le front de congélation où le produit est partiellement congelé (zone 2), dans cette zone, on considère qu'il n'y a plus de diffusion d'eau car le réseau formé par les cristaux empêche la migration de l'eau ; une zone déshydratée en surface (zone 3), dans cette zone, la vapeur d'eau diffuse à travers les pores vers la surface (avec un flux de vapeur φ_{vap}).

La loi de Fick et la loi de Fourier sont utilisées pour décrire les transferts diffusif de matière et conductif de chaleur, qui sont majoritaires.

Le modèle n'est pas détaillé ici (Mulot *et al.* 2019c). Les spécificités du modèle développé sont :

- une relation entre l'activité de l'eau, la température de début de congélation et la fraction de glace a été établie
- l'enthalpie dépend de la fraction de glace, de la température de l'aliment et des deux constantes qui interviennent dans l'activité de l'eau
- ces constantes sont estimées en fonction de la température à partir de l'ajustement entre la courbe d'enthalpie expérimentale et celle calculée
- les autres données thermo-physiques sont déterminées par la littérature

Le modèle a été établi à partir des données mesurées sur les plaques de Tylose, puis appliqué dans le cas des steaks hachés. Les données d'entrée nécessaires au modèle concernant le produit sont l'épaisseur, la forme, la température initiale et la température de fin de congélation. Concernant le procédé, les données d'entrée sont l'humidité relative (ici fixée à zéro), la température du gaz froid, le coefficient de transfert

convectif (déterminé par la corrélation entre les nombres adimensionnels Nu , Re et Pr précédemment établie).

Le modèle permet de prédire la perte de masse, la durée de congélation, la température en surface et d'équilibre, la position du front de congélation et l'épaisseur de la couche déshydratée au cours du temps, en fonction du produit (type, forme, dimensions, température initiale) et des conditions de congélation (température, vitesse et humidité relative de l'air) choisis (figure 54).

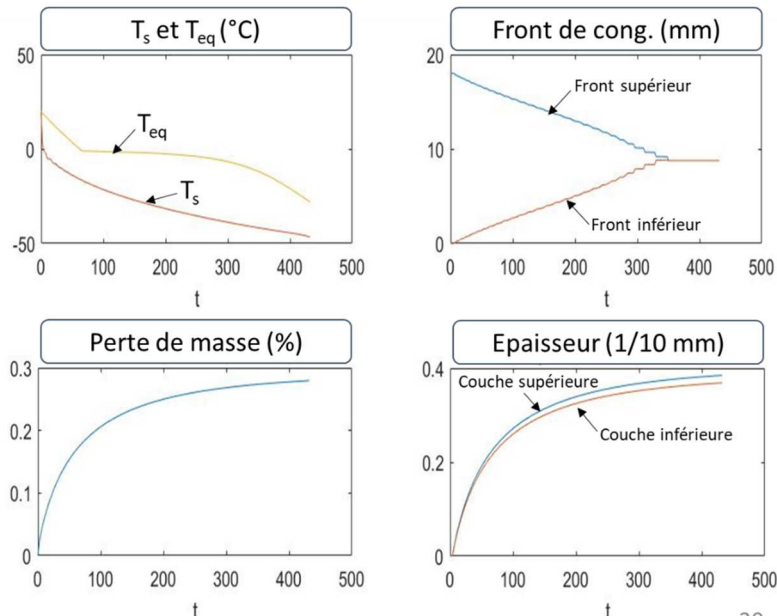


Figure 54. Données de sortie obtenues par le modèle macroscopique (Mulot *et al.* 2019c)

Le modèle a été testé pour les 6 conditions opératoires (3 températures et deux vitesses de gaz). En moyenne, l'écart entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales est de 7% pour la perte en eau : les valeurs sont très proches lorsque la température du gaz froid vaut -30 °C et -50 °C , l'écart est plus important pour une température de -100 °C , pour lequel le modèle sous-estime la perte en eau. Cela s'explique par le manque de données pour les paramètres du modèle à cette température et donc à leur imprécision et par la durée plus courte des essais de congélation dans ce cas, pour lequel l'arrêt du froid et la remise en route, même rapides, introduisent un artéfact dans la mesure de la perte de masse.

A partir de ce modèle, une interface a été créée pour une utilisation industrielle afin de pouvoir estimer rapidement la température, la perte en eau et l'épaisseur de la couche déshydratée pour différents aliments (figure 55).

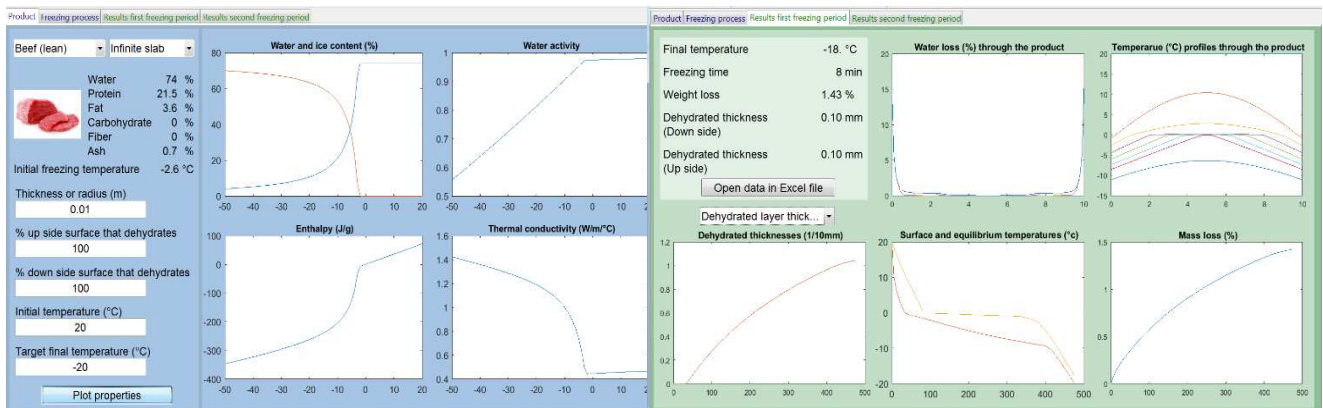
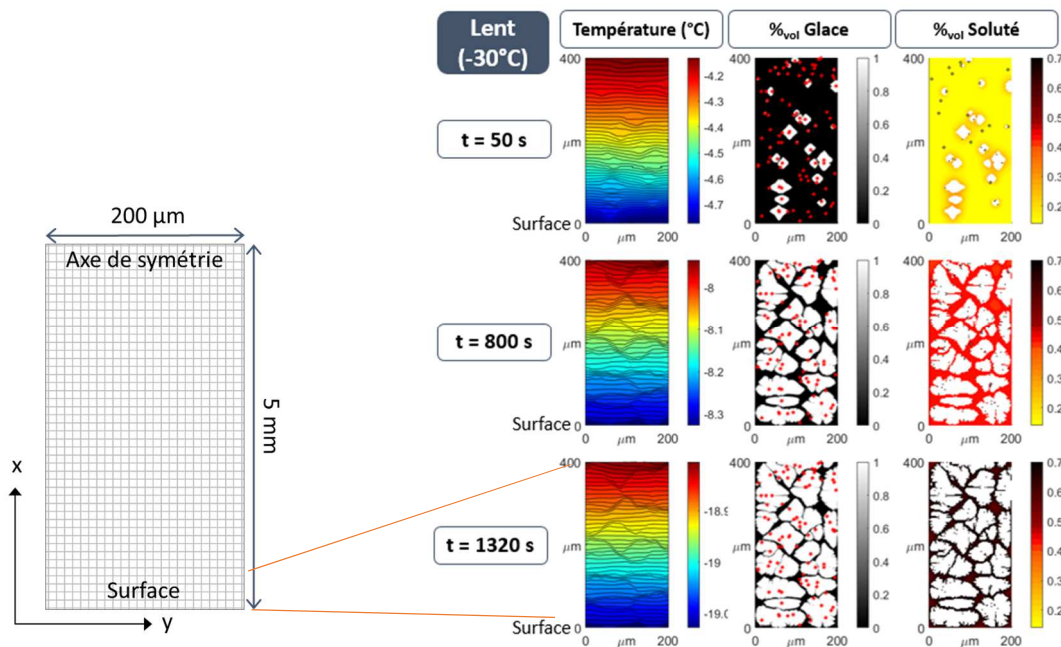


Figure 55. Interface de simulation : à gauche données d'entrée, à droite données de sortie : perte en eau (en %), profil de température au sein de l'aliment, épaisseur de la couche déshydratée, température de surface et d'équilibre et perte de masse totale (Mulot, 2019)

Modélisation de la cristallisation : approche 2D à l'échelle des cristaux

La modélisation de la cristallisation à l'échelle des cristaux a été abordée par une approche stochastique de la nucléation et une croissance conditionnée par la diffusion de la chaleur, du soluté et de l'eau (cf présentation du modèle *Approche 2D à l'échelle des cristaux* dans § 2.6 Approches de modélisation). Le modèle a été conçu pour une solution contenant de l'eau et un soluté au sein d'un aliment (Mulot *et al.* 2019d). Il ne considère pas l'expansion de la glace au moment de la congélation. L'objectif est de se placer à l'échelle des cristaux de façon à en avoir une représentation visuelle mais dans un espace suffisamment grand pour en déterminer une distribution granulométrique et leur localisation dans l'aliment. Les transferts de chaleur et d'eau ainsi que la cristallisation ont été modélisés en 2D au sein d'un aliment de forme rectangulaire de 5 mm de hauteur et 200 μm de largeur (figure 56). Les équations sont résolues en régime transitoire par la méthode des volumes finis sur des mailles carrées de 2.5 μm de côté.

Ce modèle prédit la distribution de tailles de cristaux, leur forme et leur localisation en estimant, pour chaque pas de temps et chaque cellule de maillage, la température et la fraction volumique en glace, en eau liquide et solutés, en 2D dans l'espace. Les résultats de prédiction de la cristallisation permettent une visualisation concrète (figure 56) de l'évolution des sites de nucléation (points rouges), de la croissance cristalline, de la morphologie des cristaux et des champs de concentration en soluté et en eau dans la solution au cours de la congélation. Outre cette visualisation, des données sur le nombre de nuclei activés et sur la distribution de tailles des cristaux sont obtenus. Le maillage du produit étant réalisé de son plan de symétrie jusqu'à la surface, une autre donnée intéressante, décrite dans aucun autre modèle, est l'évolution de la distribution de tailles de cristaux de la surface au centre. L'exemple donné sur la figure ci-dessous correspond au cas de la congélation lente et les résultats sont montrés sur une hauteur de 400 μm (figure 56). Si, par ailleurs, on regarde la distribution des cristaux de la surface au centre sur une hauteur de 5 mm (non représenté ici), le modèle montre que les cristaux sont plus petits en surface et plus gros à cœur, comme les visualisations au microscope à fluorescence l'avaient montré sur le steak haché.



Par ailleurs, le modèle montre l'effet de la vitesse de congélation sur la distribution granulométrique des cristaux (figure 57): la taille médiane des cristaux congelés rapidement est de 36.7 μm alors qu'elle est de 70.8 μm en congélation lente.

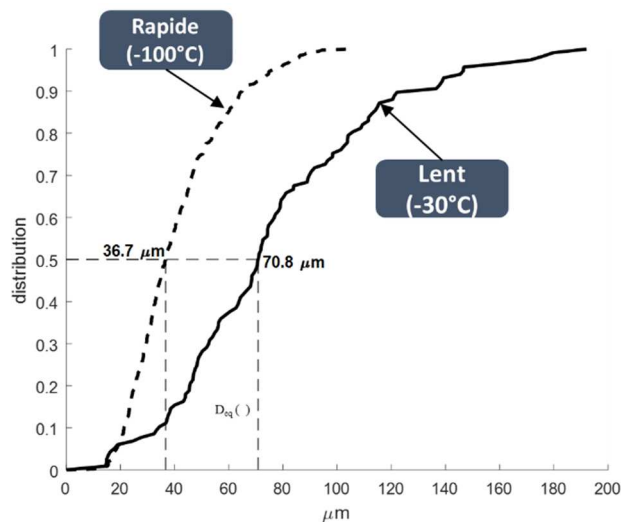


Figure 57. Distribution de taille des cristaux en congélation lente et rapide obtenue par modélisation 2D à l'échelle des cristaux (Mulot et al. 2019d)

Le modèle représente bien l'effet de la vitesse de congélation sur la taille des cristaux obtenu expérimentalement sur le steak haché. Cependant, les ordres de grandeur ne sont pas les mêmes : dans le cas de la solution sucrée modélisée, les cristaux sont deux fois plus petits. Il faudrait valider ces valeurs, et donc le modèle, à partir de mesures sur des solutions sucrées.

4.3 Conclusion

L'étude des transferts thermiques et de matière durant la congélation d'un aliment solide a pu être effectuée à l'échelle macroscopique en caractérisant les coefficients de transferts thermiques et la perte en eau et à l'échelle microscopique par la caractérisation de la microstructure à l'état congelé.

L'utilisation d'une enceinte dédiée a permis de reproduire de nombreuses conditions de surgélation rencontrées en froid mécanique et cryogénique. L'approche par produit modèle puis produit réel ont permis d'alimenter un modèle de prédiction de la perte en eau et de la couche déshydratée à partir de la connaissance d'un nombre limité de données sur le produit et le procédé. Ce modèle prédictif peut alors être utilisé pour de nombreux aliments. Quelques résultats issus de l'étude de la cristallisation ont été implémentés sur l'interface de simulation industrielle afin d'avoir une base de comparaison qualitative des tailles de cristaux en fonction des conditions opératoires. Cette interface offre la possibilité de fragmenter le procédé de congélation en plusieurs étapes dont les conditions opératoires sont propres à chacune (température et coefficient convectif de transfert de chaleur), ce qui permet un grand nombre de combinaisons et de solutions possibles. Du point de vue industriel, les résultats expérimentaux sur les transferts et sur les caractéristiques de la cristallisation sont des arguments chiffrés et directement utilisables dans le cadre de la commercialisation de nouveaux équipements notamment cryogéniques.

Le modèle de cristallisation à l'échelle des cristaux est original : il permet la prise en compte des sites de nucléation en fonction du sous-refroidissement, la visualisation des cristaux en nombre suffisant et l'étude de la cristallisation selon la profondeur dans l'échantillon. Il mériterait d'être validé expérimentalement pour des solutions sucrées et d'être complété pour d'autres aliments, en prenant en compte, notamment, la sublimation de la glace à la surface.

5. Transferts de chaleur et de matière lors de la congélation d'aliments poreux : exemple d'un produit modèle de type génoise

5.1 Contexte et problématique scientifique

Du fait de la présence des pores, les produits alimentaires poreux présentent plusieurs particularités. En effet les pores sont à l'origine de plusieurs phénomènes qui vont accélérer les transferts de matière et plus spécifiquement les transferts d'eau : la diffusion moléculaire de la vapeur dans les pores, l'écoulement de Darcy et la diffusion capillaire. Il est généralement admis que durant la congélation des aliments poreux à pression atmosphérique, la diffusion de la vapeur dans les pores est le mécanisme prédominant (Pham, 2006). L'eau s'évapore depuis les parties les plus chaudes de l'aliment et diffuse vers l'extérieur. Par ailleurs, quand la température de congélation est atteinte, la vapeur se condense en glace. La diffusion initiale de l'eau vers les pores s'accompagne donc d'un phénomène d'évapo-condensation (figure 58). Ce mécanisme est par ailleurs en accord avec l'observation de certains auteurs qui ont montré que les pores sont des sites préférentiels pour la nucléation et la formation de glace (Baier-Schenk *et al.* 2005, Kontogiorgos et Goff 2006, Chen *et al.* 2012).

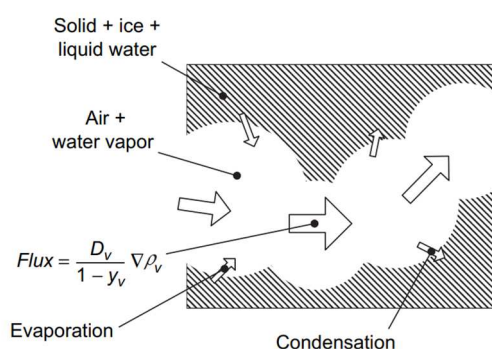


Figure 58. Phénomènes de diffusion et d'évapo-condensation dans les produits poreux. Pham (2006)

Encore trop peu nombreuses, la majorité des études sur la congélation des aliments poreux concernent principalement les fruits ou légumes (aubergine, navet, pomme) ou les produits de panification qui sont plus poreux (porosité pouvant aller de 50% à 80%, Hamdami *et al.* 2004) car soumis à des procédés de battage et à une fermentation. Dans notre étude, nous nous intéressons à la congélation de produits poreux qui sont couramment congelés, très consommés mais très peu étudiés, les génoises. Ces produits sont pourtant la base d'une grande partie des pâtisseries fabriquées et consommées. En effet, pour répondre à la forte demande, la génoise est généralement soumise à deux étapes : elle est d'abord préparée, cuite et congelée pour être conservée puis dans un second temps, elle est décongelée avant assemblage et décoration finale de la pâtisserie. Une étude auprès des artisans-pâtisseries⁴ a montré que plus de 90% des génoises étaient congelées puis stockées au froid pendant 1 à 4 semaines avant leur utilisation.

Par ailleurs, scientifiquement, la génoise est un objet d'étude intéressant pour mieux comprendre comment se déroule la congélation dans une matrice poreuse. L'analyse peut être multi-échelles : comment définir la qualité de ce type d'aliment d'un point de vue macroscopique ? A l'échelle des éléments structuraux qui la composent, pores et matrice, comment se déroulent les phénomènes de cristallisation ? A l'échelle du procédé, comment les étapes de congélation puis de stockage au froid vont impacter la structure ? Quels paramètres de ces procédés ont le plus d'impact ?

Cette étude a fait l'objet d'un travail de thèse (Zennoune, 2022) : pour celle-ci nous avons tenu à collaborer avec des chercheurs ayant une bonne connaissance du changement de phase de l'eau en glace

⁴ Analyse enquête congélation artisans-pâtisseries CTMP (2016)

ainsi que des milieux poreux. Ce travail de thèse a alors été développé en collaboration avec deux **chercheurs du Centre d'Etude de la Neige de Grenoble (F. Flin et P. Latil) spécialistes de la microstructure de la neige et de la morphologie des cristaux** et leur caractérisation par microtomographie à rayons X et avec le **professeur C. Geindreau (Université Grenoble Alpes – Laboratoire 3SR)** qui travaille notamment sur la caractérisation de la structure des milieux poreux solides par modélisation et par microtomographie. Pour ces chercheurs, cela a aussi été l'occasion de travailler sur un sujet nouveau à savoir les matériaux alimentaires.

5.2 Méthodologie développée et principaux résultats

Les difficultés majeures dans cette étude sont :

- De pouvoir disposer d'un matériau poreux à la formulation et aux propriétés maîtrisées et constantes d'un échantillon à l'autre. Pour cela, les génoises vendues dans le commerce ne peuvent pas convenir. Il est donc nécessaire de mettre au point au laboratoire un protocole de fabrication des génoises allant jusqu'à leur cuisson et permettant d'obtenir un produit reproductible. Par ailleurs, le choix des ingrédients et leurs interactions impactent fortement les réactions et la structuration de l'aliment lors de la cuisson, rendant ensuite difficile l'interprétation du comportement de la génoise en cours de congélation. La formulation doit donc être la plus simple possible voire sous forme d'un produit modèle permettant de reproduire les caractéristiques à étudier mais en limitant la réactivité et la variabilité de la matière première.
- De pouvoir mettre au point des essais de congélation et de stockage représentatifs des conditions réelles et permettant de faire varier les conditions opératoires.
- De pouvoir suivre et caractériser les phénomènes à l'échelle des pores. Cela suppose de définir cette échelle, les aliments poreux étant caractérisés par des macro et des micro-porosités.

5.2.1 Du produit modèle au produit réel

Une génoise modèle a d'abord été fabriquée sur la base du travail de Bousquières (2017). Celui-ci a mis au point un modèle de génoise non réactif et de caractéristiques contrôlées contenant majoritairement de l'eau, de l'amidon de maïs et de faibles quantités d'hydrocolloïdes (Méthyl Cellulose et HPMC < 1%). Tous les ingrédients réactifs ont été supprimés (absence de sucre, d'œuf et de matière grasse) et remplacés par des ingrédients permettant l'obtention d'une génoise avec des caractéristiques similaires à celles de la génoise réelle. En effet, durant la cuisson, plusieurs transformations et réactions chimiques ont lieu dans les génoises classiques (réaction de Maillard, caramélisation des sucres, gélatinisation de l'amidon, évaporation, formation de la croûte et coagulation du blanc d'œuf). La teneur en eau avant cuisson est de l'ordre de 40% et après cuisson, elle est autour de 30%. Une grande partie de cette eau est contenue dans le réseau d'amidon et est chimiquement liée au sucre. La quantité d'eau disponible pour la congélation est faible. Il est alors difficile d'étudier la formation des cristaux et des pores dans une structure aussi complexe. Le choix de la génoise modèle s'est alors fait selon plusieurs critères : sa porosité et sa densité devait être proche de la génoise réelle. Mais sa teneur en eau devait plus importante afin de pouvoir suivre plus facilement les cristaux de glace formés lors de la cristallisation.

En parallèle, une génoise réelle dite « de référence », de formulation simple (farine, sucre, œuf et eau) a été fabriquée en adaptant le protocole mis au point. Cette génoise permet de comparer les caractéristiques d'une génoise réelle à celles de la génoise modèle (figure 59).



Génoise de référence		Génoise modèle	
			
Ingrédients	Quantité (%)	Ingrédients	Quantité (%)
Farine de blé	25	Eau	62,64
Sucre	25	Amidon de maïs	36,55
Blanc d'œuf	30	Méthylcellulose (MC)	0,46
Jaune d'œuf	15	Hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC)	0,35
Eau	5		

Figure 59. Coupe transversale de la génoise de référence et de la génoise modèle et formulations (Zennoune, 2022)

Pour chaque lot de génoise fabriqué, la densité de la pâte, de la génoise cuite, sa teneur en eau et sa porosité moyenne ont été mesurées (tableau 6). On s'assure que les génoises sont similaires d'un lot à l'autre et que la génoise modèle a une densité et une porosité moyenne proches de celles de la génoise réelle.

Tableau 6. Densité, porosité moyenne et teneur en eau des génoises (Zennoune, 2022).

	Densité mesurée de la pâte (kg/m ³)	Densité réelle de la génoise (kg/m ³)	Densité apparente de la génoise (kg/m ³)	Porosité (%)	Teneur en eau (%)
Génoise de référence	700 ± 2	684 ± 29	405 ± 18	57 ± 2	30 ± 1.7
Génoise modèle	694 ± 2.2	645 ± 20	392 ± 15	56 ± 2	60 ± 1.5

Les propriétés thermiques de la génoise n'étant pas connues, la température de congélation commençante et la fraction d'eau congelable sont mesurées par calorimétrie différentielle (figure 60). La capacité calorifique et la conductivité thermique sont estimées à partir de la littérature. La génoise cuite étant très sensible à la déshydratation, les génoises sont conservées sous emballage plastique et les échantillonnages se font sous conditions contrôlées (T=20 °C et humidité relative de l'air HR=80%).

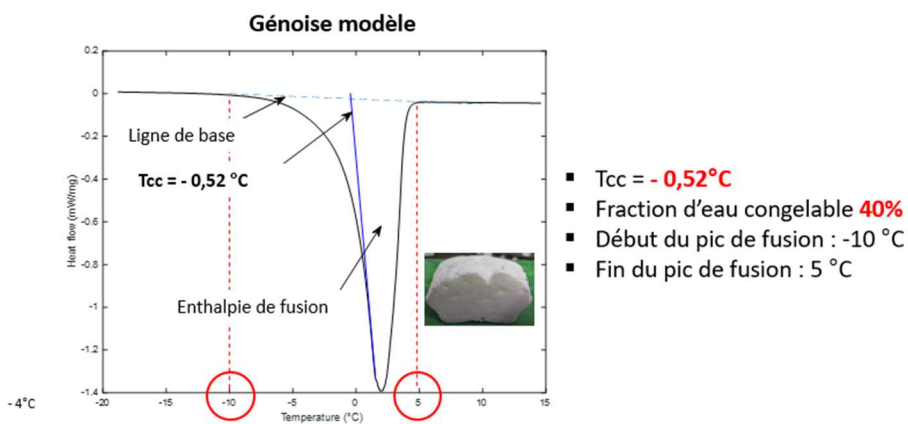


Figure 60. Pic de fusion de la génoise modèle : détermination de la température de congélation commençante T_{cc} et de la fraction d'eau congelable par DSC (Zennoune et al. 2021)

5.2.2 Du simulateur de laboratoire au procédé industriel continu

L'objectif de l'étude est de décrire les changements de phase (nucléation et croissance des cristaux de glace) et les transferts de chaleur et de matière dans l'aliment poreux en fonction des paramètres du procédé sur la microstructure de la génoise. Pour cette étude, on se place à l'échelle de deux maillons de la chaîne du froid des aliments surgelés : la congélation et le stockage.

Afin de voir l'influence de la vitesse de congélation sur la microstructure de la génoise, deux équipements ont été utilisés : un congélateur à froid mécanique et air statique (-35 °C) permettant d'imposer une congélation lente dans l'échantillon (0.4 °C.min⁻¹) et une armoire de surgélation à froid mécanique et air ventilé (-35 °C) permettant de congeler rapidement l'échantillon (17 °C.min⁻¹). La congélation est arrêtée lorsque le cœur du produit atteint -20 °C.

Afin de voir l'influence de la durée et des conditions de stockage (avec et sans fluctuations de température), les échantillons de génoise congelée sont ensuite placés dans un congélateur à air statique réglé à -20 °C (à température stable ou avec passage à -5°C pendant 1 heure chaque jour) pour une durée de 14 jours.

Il ne s'agit donc pas de simulateurs expérimentaux spécialement conçus comme cela était le cas pour l'étude des sorbets ou pour le steak haché, mais de conditions expérimentales qui simulent des cinétiques de congélation et des conditions de stockage. Ici c'est la mesure de la cinétique de température au cœur du produit qui définit les conditions opératoires. L'ordre de grandeur des coefficients de transfert convectif dans ces équipements est de 3-4 W.m².K⁻¹ dans le congélateur statique et autour de 30 W.m².K⁻¹ dans l'armoire de surgélation.

5.2.3 Développement d'outils spécifiques et de méthodes de caractérisation aux différentes échelles

Visualisation à haute résolution et définition de l'échelle appropriée

Dans un premier temps, afin de pouvoir se placer à l'échelle appropriée et définir la taille des structures d'intérêt, nous avons cherché à visualiser les génoises congelées à une résolution spatiale suffisamment élevée. L'outil de choix dans ce cas pour la visualisation d'objets à température négative est le **cryo-MEB**. L'équipement est situé au sein d'une plateforme externe au laboratoire (IPBS Paris Sorbonne). Par ailleurs, la génoise congelée est un aliment particulièrement fragile qui se dessèche facilement par sublimation de la glace en surface. Nous avons alors, après plusieurs essais infructueux, arrêté de transporter la génoise déjà congelée depuis le laboratoire et avons mis au point des essais de congélation sur place, à une vitesse de congélation lente. Après trempe dans l'azote liquide et cryofracture, la surface est visualisée directement sous atmosphère froide (azote gazeux -120 °C et basse pression). Comme l'interprétation des objets visualisés n'est pas toujours aisée, nous provoquons une sublimation de la glace contenue dans l'échantillon par remontée de la température (-90°C) au sein du cryo-MEB pendant 15 minutes à 1 heure selon l'échantillon. Cela permet de voir disparaître les objets que nous identifions alors comme étant les cristaux. Un exemple de visualisation d'un échantillon de génoise avant congélation (figure 61, A1 et A2), d'un autre échantillon après congélation (figure 61, B1 et B2) puis après sublimation (figure 61, C1 et C2) est montré ci-dessous.

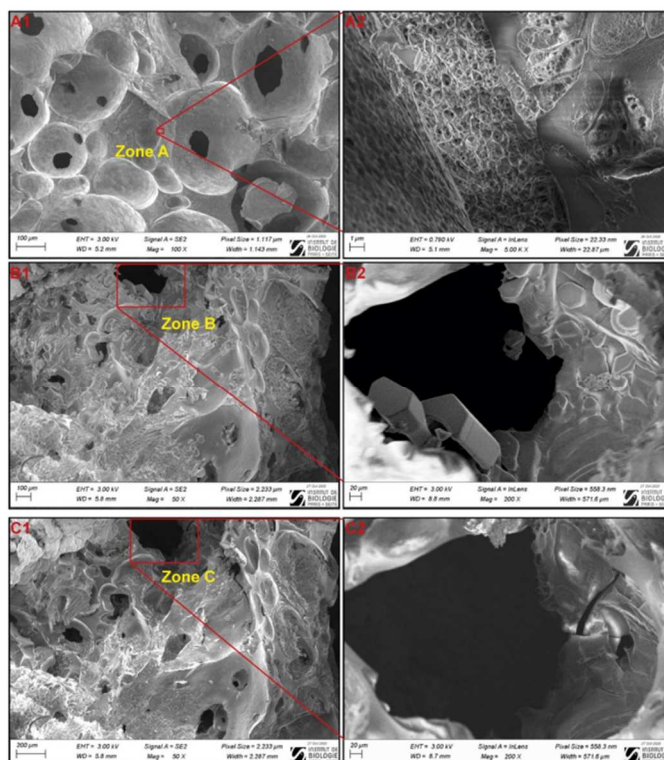


Figure 61. Visualisation au cryoMEB d'une coupe cryofracturée de génoise: A1/ et A2/ avant congélation, B1/ et B2 / après congélation, C1/ et C2/ après congélation puis sublimation (Zennoune *et al.* 2021)

Tout d'abord, il est possible de voir à l'œil nu des macro-porosités de taille supérieure à 500 μm dans la génoise avant congélation (Figure 61, A1). L'imagerie au cryoMEB nous montre cependant d'autres échelles de porosités (Figure 61, A2) : la matrice de la génoise (constituée d'amidon et d'hydrocolloïdes) contient en effet des micro-porosités (entre 20 et 200 μm) qui contiennent elles-mêmes à leurs parois des nano-porosités ($< 1 \mu\text{m}$). Ce réseau de nanopores prouve que la porosité au sein de la génoise est hautement connectée. Après congélation, les micro-pores sont tapissés de cristaux de glace dont la taille est comprise entre 10 et 50 μm (Figure 61, B1 et B2). Les Figure C1 et C2 confirment qu'il s'agit de cristaux de glace puisqu'ils disparaissent après sublimation.

Compte tenu de ces informations, afin de pouvoir suivre le changement de phase dans la génoise à l'échelle des cristaux, il semble nécessaire de mettre au point un outil de caractérisation à l'échelle microscopique, de résolution suffisante pour pouvoir visualiser les cristaux.

Caractérisation de la microstructure congelée à l'échelle microscopique

Avec l'acquisition d'un appareil de microtomographie à rayons X au laboratoire pour l'imagerie 3D et l'expérience développée sur d'autres produits alimentaires congelés (sorbet, viande hachée, pomme de terre et carotte), cette technique a spontanément été appliquée au cas des génoises congelées. Malheureusement, la meilleure résolution obtenue, de 9 μm par côté (dans un voxel), ne permet pas de bien différencier les objets de taille inférieure à 20 μm . Dans le cas des génoises congelées, cette résolution n'est pas suffisante. Par ailleurs, si la microtomographie à rayons X permet de distinguer facilement l'air et donc les pores, le contraste est moins bon entre les autres phases, notamment entre la glace et la matrice de la génoise. L'ajout d'un agent de contraste de phase lors de la formulation, comme cela a été le cas pour le sorbet, n'a pas permis d'améliorer la qualité des images ni de distinguer la glace. Les nombreux essais et mises au point n'ont pas abouti à un résultat satisfaisant avec l'équipement de laboratoire.

Les caractérisations ont alors été effectuées sur des équipements de microtomographie à très haute résolution : un **proposal** a été déposé en **2020 pour des essais de microtomographie à rayons X** sur la ligne **ANATOMIX du synchrotron SOLEIL**⁵. Dans cet équipement, le type de faisceau de rayons X (faisceau parallèle contrairement au faisceau conique dans les équipements de laboratoire), son énergie ainsi que l'optique associée permettent d'obtenir une qualité d'image nettement supérieure en termes de contraste et de résolution (figure 62).

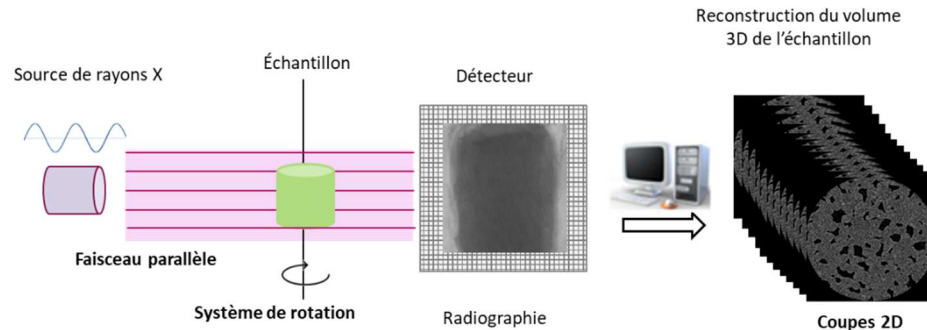


Figure 62. Microtomographie à rayons X par faisceau synchrotron

Une campagne d'essai a pu être effectuée en 2021. Les échantillons de génoise congelée ont été imagés (faisceau à lumière blanche d'énergie 30 keV) au sein d'une cellule thermostatée transparente développée par les collègues grenoblois pour la neige (cellule Cell-Stat, Calonne *et al.* 2011) permettant de maintenir l'échantillon jusqu'à une température de -30 °C durant les scans (figure 63). Nous avons pu visualiser et caractériser les cristaux de glace à une résolution de **0,65 µm** (par côté dans un voxel) au sein de la matrice poreuse après plusieurs conditions de congélation et de stockage (44 échantillons, 256 scans). L'accès à des temps de faisceau dédiés sur la ligne ANATOMIX nous a permis d'accéder à des images en 3D de très haute qualité, avec des scans rapides (6 minutes) et une quantification possible des objets constituant la microstructure du produit congelé (cristaux et pores). Nous avons aussi noué des liens avec le **responsable et les ingénieurs de la ligne ANATOMIX (T. Weitkamp, J. Perrin et M. Scheel)** avec lesquels nous avons notamment communiqué et publié sur ce travail (Zennoune *et al.* 2022 et 2021, Actualité sur le site SOLEIL Benkhelifa *et al.* 2021).

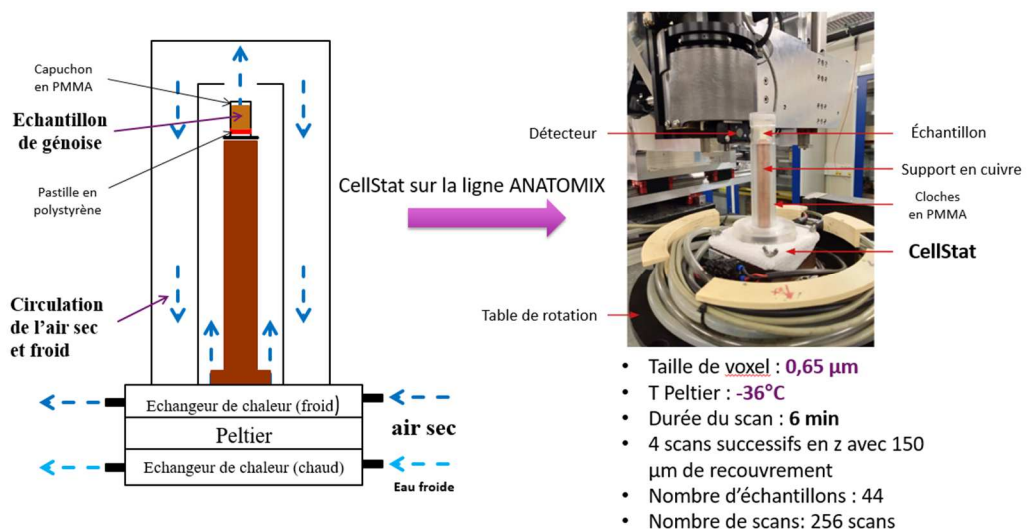


Figure 63. Microtomographie à rayons X des échantillons de génoise congelée dans la cellule Cell-Stat sur la ligne ANATOMIX du synchrotron SOLEIL (Zennoune *et al.* 2021)

⁵ Proposal synchrotron SOLEIL AP26

Mise au point d'une méthode de segmentation en analyse d'images

Chaque scan de 6 minutes permet d'accéder à une série d'images de coupes en niveaux de gris de l'échantillon (typiquement 2000 coupes par scan). La figure 64 montre un exemple d'image en niveau de gris obtenu pour la génoise non congelée et congelée. Les acquisitions sont reconstruites en volume 3D à l'aide du logiciel PyHST2 et en utilisant le filtre de contraste de phase de Paganin.

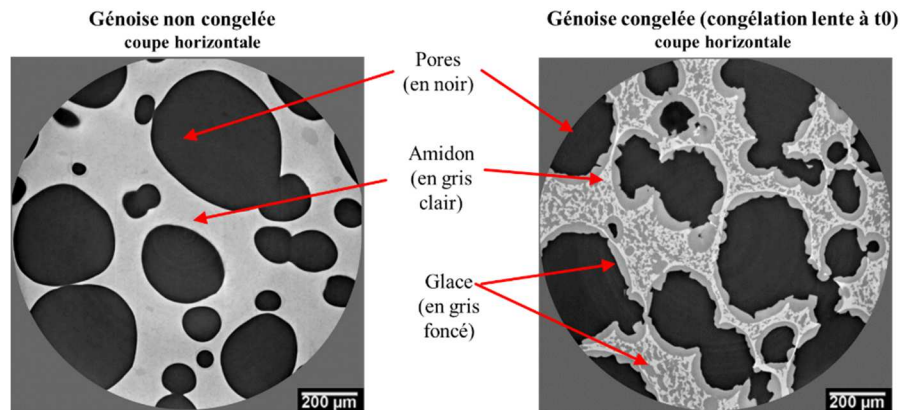


Figure 64. Image en niveau de gris d'une coupe horizontale de génoise avant et après congélation (Zennoune *et al.* 2022)

Les trois constituants de la génoise congelée : air, glace et amidon sont alors segmentés (figure 65) par un seuillage en niveau de gris. De plus, afin de pouvoir caractériser spécifiquement la formation de la glace au sein de la matrice et celle au niveau des pores, la phase glace a été segmentée selon sa localisation (interface glace/air ou interface glace/amidon). On peut alors décrire quantitativement la microstructure de la génoise congelée en calculant la porosité, la fraction volumique de glace intérieure et extérieure, la surface spécifique à l'interface des différentes phases (air, amidon, glace dans la matrice, glace à la périphérie des pores), l'épaisseur locale de la glace intérieure et extérieure et la courbure moyenne de la glace permettant de caractériser la forme des structures (convexe, plate ou concave).

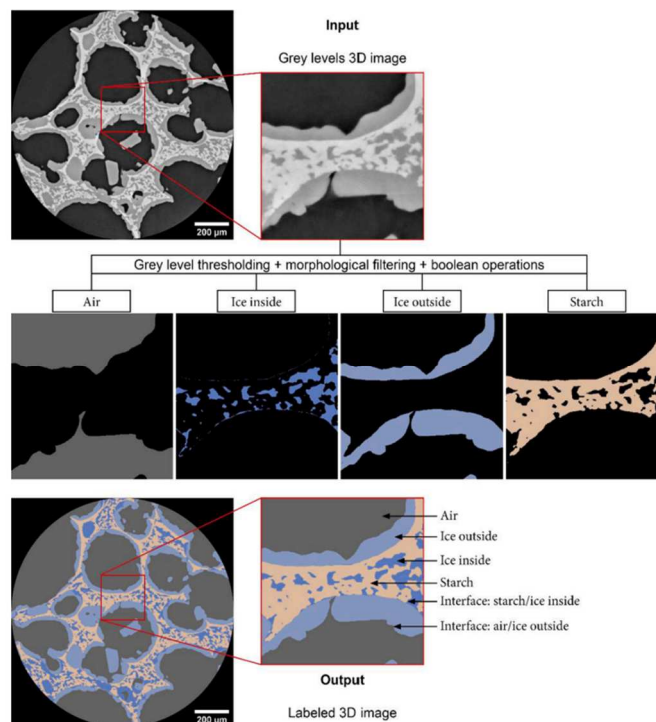


Figure 65. Procédure de segmentation des images (Zennoune *et al.* 2022)

5.2.4 Principaux résultats

Effet de la vitesse de congélation

Pour chacune des conditions expérimentales et chacun des échantillons, on obtient alors une information d'ordre qualitative sur les images segmentées et sur le rendu 3D (Figure 66).

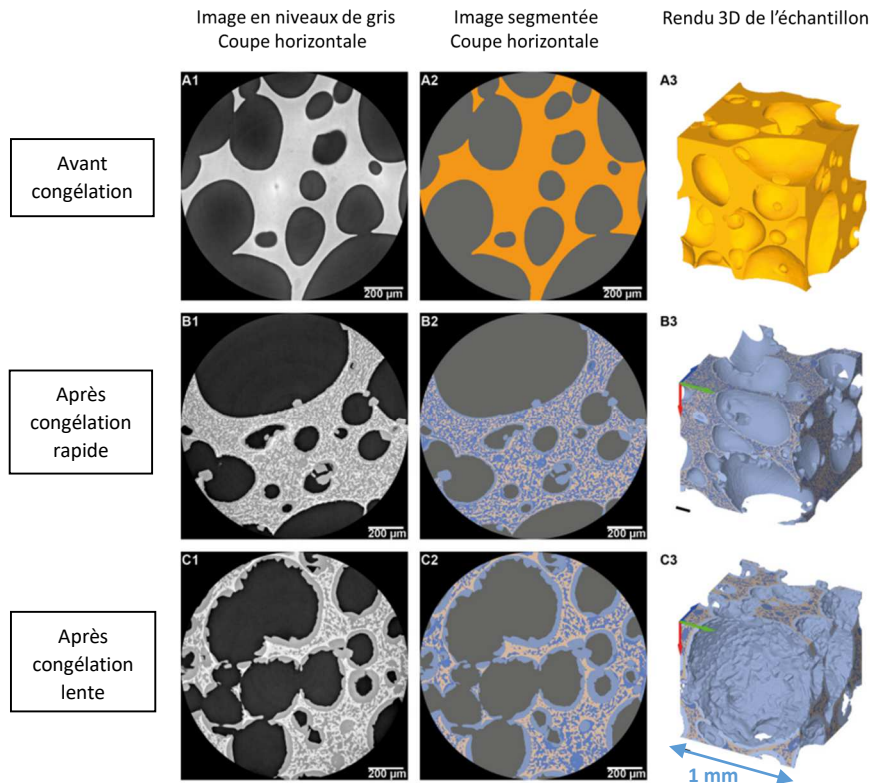


Figure 66. Coupes horizontales obtenues aux rayons X du synchrotron (images en niveau de gris à gauche et images segmentées à droite) et visualisation 3D de l'échantillon après segmentation: (A1–A3) Génoise non congelée; (B1–B3) Génoise congelée à $-17.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (congélation rapide); (C1–C3) Génoise congelée à $-0.3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (congélation lente). (Zennoune *et al.* 2021)

Sur l'exemple donné, on voit clairement l'influence de la vitesse de congélation, aussi bien sur les coupes horizontales que sur le rendu 3D. Une congélation rapide donne une distribution homogène de la glace dans la matrice et une couche de glace fine à la périphérie des pores ; alors qu'une congélation lente donne une distribution hétérogène de la glace dans la matrice et une couche de glace épaisse à la périphérie des pores.

Si l'on s'intéresse à une description plus quantitative de la microstructure, on peut suivre par exemple les profils verticaux des fractions volumiques d'air et de glace (Figure 67). La Figure 67-B montre clairement les hétérogénéités verticales de porosité dans la génoise, avec des échelles de porosité variables entre 40 et 80 %. En moyenne, la porosité de la génoise calculée par microtomographie est égale à environ 60% ; elle est similaire à la valeur moyenne obtenue par la mesure des densités sur la génoise non congelée (tableau 6). Concernant les cristaux de glace, les profils verticaux ne montrent pas de différence de distribution entre les deux vitesses de congélation sur la hauteur étudiée, ni sur la quantité totale de glace congelée qui vaut environ 60% (Figure 67-C). Par contre, la fraction volumique de glace contenue dans la matrice est environ deux fois inférieure lorsque la congélation est lente à celle obtenue en congélation rapide (45% au lieu de 25%, Figure 67-D). Ceci confirme l'appréciation qualitative visuelle des images segmentées (figure 66). Inversement, cette fraction de glace est deux fois plus importante à la périphérie des pores en congélation lente (résultat non présenté ici). La glace se forme donc préférentiellement à la périphérie des pores en congélation lente.

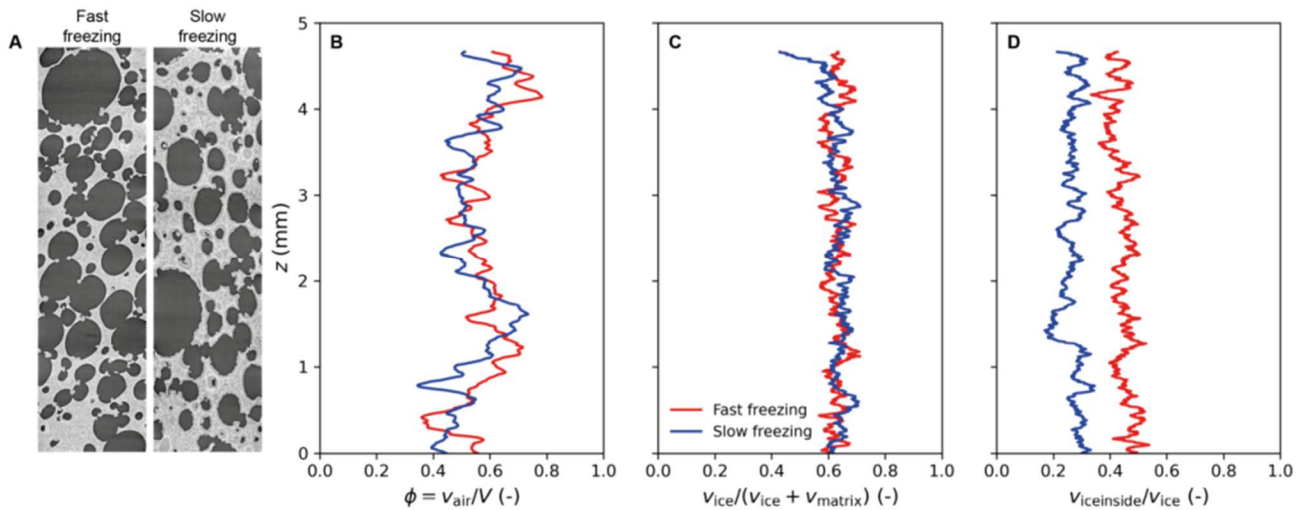


Figure 67. Profil vertical des fractions volumiques d'air, de glace totale et de glace dans la matrice pour une congélation rapide et lente (Zennoune *et al.* 2021)

Si l'on s'intéresse précisément à l'épaisseur locale de la glace formée (figure 68) : 95 % de la glace contenue dans la matrice à une épaisseur inférieure à 20 μm en congélation rapide contre 45 μm en congélation lente. Concernant la couche de glace formée à la paroi des pores, 80 % de cette couche de glace a une épaisseur inférieure à 10 μm en congélation rapide alors que 80 % de cette couche de glace a une épaisseur supérieure à 20 μm en congélation lente. La glace est donc plus fine en congélation rapide, aussi bien dans la matrice qu'à la surface des pores.

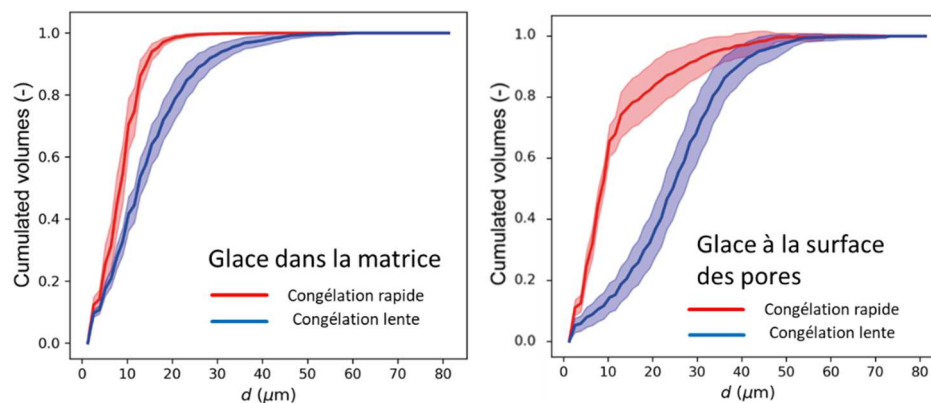


Figure 68. Distribution cumulative de l'épaisseur locale de glace à la périphérie des pores de la génoise congelée rapidement et lentement (Zennoune *et al.* 2021)

L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer un **schéma des mécanismes de cristallisation à l'échelle des pores selon la vitesse de congélation** (figure 69).

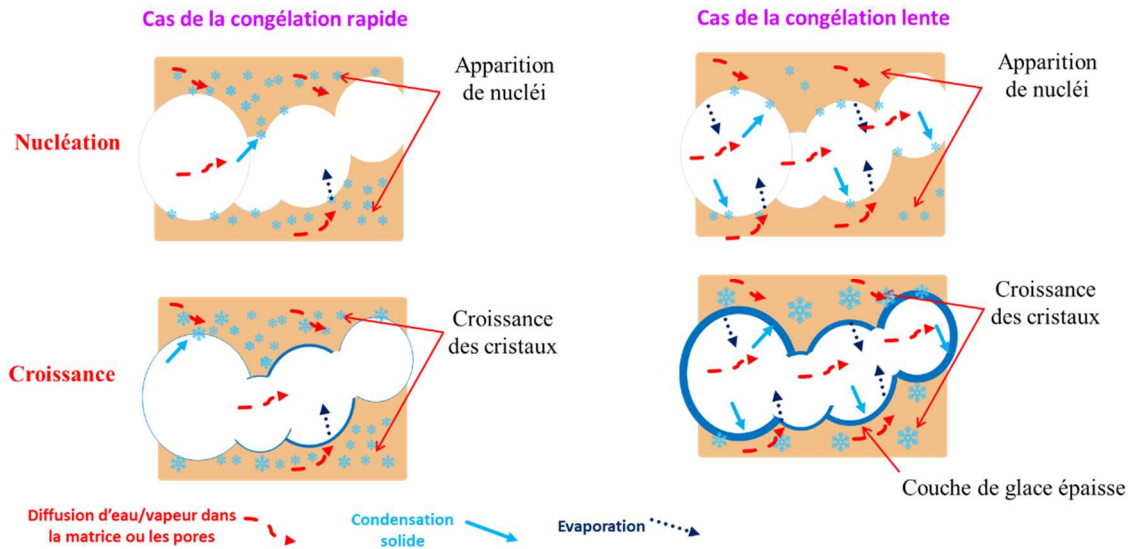


Figure 69. Schéma de l'évolution de la microstructure de la génoise pendant la congélation : Phénomènes de diffusion et d'évapo-condensation

Quand une congélation rapide est appliquée, le produit est refroidi rapidement, le gradient de pression de vapeur et le sous-refroidissement local sont importants et conduisent à la formation de beaucoup de nucléi de faibles tailles critiques. De plus, la congélation rapide combinée à la température basse ralentissent la diffusion de l'eau et par conséquent limitent la croissance des cristaux formés. Le phénomène de transfert diffusif d'eau est donc limité et la microstructure de la génoise n'évolue pas considérablement.

A contrario, durant la congélation lente, le refroidissement de la génoise est lent et le gradient de température plus faible. Le mécanisme de nucléation est alors plus limité, car la taille critique nécessaire à la stabilité des nucléi est plus grande. Ceci réduit le nombre de cristaux initiaux. Dans le même temps, la vitesse lente de congélation favorise la croissance des cristaux grâce à la diffusion de l'eau vers la surface des cristaux et leur incorporation dans le réseau cristallin. Si l'on considère l'ordre de grandeur de la diffusivité thermique de l'air dans les pores (environ $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), elle est 1000 fois plus importante que celle dans la matrice de la génoise (autour de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) : la matrice refroidit plus lentement que les pores, l'eau a donc tendance à diffuser depuis la matrice vers les pores, avant de s'évaporer. Quand la surface des pores atteint ensuite la température de congélation commençante, cette vapeur se condense en glace à la surface des pores. La croissance des cristaux est favorisée au détriment de la nucléation, une couche épaisse de glace se forme à la paroi.

Effet du couplage vitesse de congélation/ conditions de stockage

Lorsque l'échantillon est stocké ensuite pour 14 jours, nous montrons que le stockage, qu'il soit stable ou avec fluctuations de température, modifie la microstructure de la génoise congelée (résultats non présentés ici).

Dans le cas d'une congélation rapide, ces modifications sont cependant plus faibles : la fraction de glace contenue dans la matrice reste identique mais les cristaux croissent. Ceci est dû au phénomène de recristallisation par maturation d'Oswald. En effet, en présence d'une distribution de tailles de cristaux, les plus petits, moins stables car ayant une énergie de surface plus importante, ont tendance à disparaître par sublimation au profit des gros cristaux qui eux vont grossir encore plus. Une distribution initialement plus homogène en taille au sein de la matrice conduira alors à moins de recristallisation au cours du stockage. Ceci est le cas des échantillons congelés rapidement (figures 66 et 68), pour lesquels la croissance des cristaux au sein de la matrice a bien lieu durant le stockage mais de façon limitée.

Pour les génoises congelées lentement, la taille des cristaux dans la matrice est plus hétérogène initialement (figures 66 et 68). Le phénomène de recristallisation dans la matrice va donc être plus important durant le stockage, et les gros cristaux vont encore plus grossir. Par ailleurs les mesures montrent que la fraction volumique de glace dans la matrice diminue pendant le stockage des échantillons congelés lentement. Ceci signifie que ce phénomène de recristallisation s'accompagne aussi d'une migration de la glace de la matrice vers les pores. Ce phénomène est par ailleurs amplifié lorsque la température de stockage fluctue. Ces modifications microstructurales plus importantes et le départ de l'eau de la matrice vont détériorer la texture de la génoise, qui sera de moins bonne qualité gustative à la décongélation et différente de la génoise de départ.

5.3 Conclusion

Dans les conditions étudiées lors de ce travail, il est montré que les bénéfices d'une congélation rapide sur le maintien de la microstructure initiale sont moins importants après 14 jours de stockage, mais que le produit a toutefois une meilleure qualité que celui ayant été congelé lentement.

Les mécanismes mis en évidence à travers l'étude sur la génoise modèle ont été retrouvés dans le cas de la génoise réelle : en effet, une étude similaire (non présentée ici, Latil *et al.* 2022) a été effectuée sur un échantillon de génoise réelle au sein d'une cellule spécifique de maintien en température négative développée par l'équipe de Grenoble. Cette cellule (CellDyM) a permis de suivre l'évolution de la microstructure d'un même échantillon au cours de sa congélation et de son stockage avec des fluctuations de température imposées (par cyclage thermique pendant 140 heures). Les résultats obtenus ont permis de mettre évidence différents phénomènes, comme la rétraction de la matrice poreuse lors de la congélation et du cyclage thermique ainsi que la formation et la croissance des cristaux préférentiellement à l'interface des macropores durant la congélation (lente dans ce cas), ainsi que la migration de l'eau de la matrice vers les pores en cours de stockage. Cette analogie dans les mécanismes de transferts mis en œuvre dans les deux types de génoise, malgré les différences de caractéristiques notamment en terme de teneur en eau, montre que la génoise modèle utilisée dans cette étude est un produit capable de représenter une génoise réelle en ce qui concerne l'étude de la microstructure cristalline. Il serait toutefois intéressant d'améliorer le protocole actuel de fabrication de la génoise modèle avec moins d'eau tout en conservant les mêmes caractéristiques (porosité et densité) afin de pouvoir individualiser la population de cristaux et se rapprocher encore plus de la microstructure d'une génoise réelle.

III Perspectives de recherche

Les connaissances et compétences développées depuis plusieurs années sur la compréhension des phénomènes de cristallisation au sein des aliments congelés ont permis de valider l'approche mise en œuvre : la simplification raisonnée des produits et/ou des procédés étudiés par l'approche de produit modèle et/ou de simulateurs expérimentaux ; le développement de méthodes et d'outils de caractérisation aux différentes échelles in situ ou modifiant le moins possible l'aliment à l'état congelé ; la modélisation pour décrire, comprendre et prédire les phénomènes et leurs couplages. Pour la suite de mes travaux de recherche, je souhaite continuer à aborder les problématiques traitées au travers de cette méthodologie.

Les études précédentes ont montré parfois certaines limites ou permis, au contraire, d'élargir les champs d'application et d'ouvrir des perspectives. Voici donc les axes que je compte explorer dans les années à venir.

1 Cristallisation sous cisaillement

1.1 Influence de la présence d'air lors de la cristallisation de l'eau

Les travaux de thèse de Arellano (2012), Hernandez (2018) et Masselot (2020) sur la congélation des sorbets ont permis de mettre en évidence que la présence d'air modifie la cristallisation de l'eau en solution sucrée. Masselot *et al.* (2021) ont spécifiquement montré que la présence de stabilisants aux propriétés tensio-actives, en favorisant l'introduction et la stabilisation de bulles d'air, conduisent à des cristaux de glace de taille plus petites qui ne grossissent pas pendant la congélation (en conditions batch). Dans son étude, elle parvient à différencier l'effet seul de la viscosité du mix initial et de la solution résiduelle concentrée qui entoure les cristaux, de l'effet combiné de la présence d'air (20% en fraction volumique), sur la taille des cristaux. Ses résultats sont en adéquation avec la caractérisation rhéologique en ligne effectuée par Arellano (2012) à partir d'un mix commercial stabilisé sur l'ECSR pilote : celle-ci montre que, pour une même fraction de glace (23% en fraction volumique), la présence de 50% d'air augmente la viscosité apparente du sorbet d'un facteur 3. Les mesures effectuées par Hernandez (2018) dans le même échangeur pilote viennent quant à eux compléter ces résultats : en présence d'une fraction d'air comprise entre 20 et 50 % environ, la taille moyenne des cristaux est deux fois plus faible avec air que sans (pour une fraction de glace entre 16 et 20%). Ses résultats montrent que la distribution de taille de cristaux est sensible à la présence d'air.

Le mécanisme généralement proposé dans la littérature (Flores et Goff 1999) est que les bulles d'air joueraient un rôle de barrière physique (gêne stérique) en réduisant les collisions entre cristaux, en dispersant la solution non congelée autour d'eux, et qu'elles limiteraient les transferts thermiques par leur capacité isolante. Ceci aurait pour effet de limiter la croissance des cristaux dans les sorbets aérés, car la chaleur latente libérée serait plus difficile à évacuer. Nous pouvons ajouter que cette croissance est aussi limitée par l'augmentation significative de la viscosité apparente du sorbet due à la présence de l'air. Ceci conduit à une limitation de la diffusion de l'eau vers les cristaux déjà formés et de la contre-diffusion des solutés, nécessaire à leur croissance. Par ailleurs, le cisaillement dans le sorbet sera aussi plus important.

La cristallisation sous cisaillement en présence d'air est un sujet peu étudié dans la littérature qu'il me semble intéressant et important d'approfondir.

Il me paraît important de construire un modèle rhéologique, qui prendrait en compte l'influence de la fraction volumique d'air sur la viscosité apparente du sorbet. Un tel modèle n'existe pas à notre connaissance. Les premières mesures effectuées par Arellano (2012) viendront alimenter ce modèle.

Ce modèle rhéologique pourrait alors être intégré à un modèle tel que celui développé précédemment en 2D sans air (Arellano 2013b) qui couple l'écoulement (DTS), le transfert thermique et la cristallisation de l'eau. Au bilan de population des cristaux pourrait s'ajouter un second bilan de population des bulles d'air. Ce modèle couplé serait alimenté par les données obtenues lors des travaux de Hernandez (2018) et pourrait s'inspirer de la première approche développée pour représenter les mécanismes locaux de fragmentation des bulles (Hernandez *et al.* 2017).

1.2 Cristallisation de la matière grasse

Les travaux présentés dans ce document sont centrés sur la cristallisation de l'eau qui se produit lors de la congélation des aliments. Cependant, lors du refroidissement de nombreux aliments, des phénomènes de cristallisation ont lieu, notamment au sein de la matière grasse.

1.2.1 Dans les crèmes glacées

L'approche de simplification raisonnée de l'aliment en cours de congélation nous a amené jusqu'à maintenant à considérer majoritairement la cristallisation de l'eau dans les sorbets ou dans un mix de crème glacée, mais sans regarder spécifiquement le comportement de la matière grasse. Or la présence de globules gras et de cristaux de matière grasse doit être prise en compte. En effet, lors du procédé de congélation, les globules gras sont soumis à des forces de cisaillement importantes qui détachent les agents tensio-actifs constituant la membrane de surface des globules gras. Les globules gras sont ensuite susceptibles de coalescer partiellement, donnant lieu à des agglomérats de matière grasse qui recouvrent certaines parties de la surface des bulles d'air et contribuent à la stabilisation de la structure de la mousse (Goff et Hartel, 2013). Le degré de coalescence partielle des globules gras ou la déstabilisation de la matière grasse affectent l'onctuosité et la résistance à la fonte des crèmes glacées. Ces aspects sont abordés notamment par Douglas Goff et Richard Hartel dans leurs nombreuses publications.

Cependant, leurs approches n'intègrent pas le suivi en ligne de la transformation du produit, de sa rhéologie et de sa granulométrie permettant de faire le lien procédé-produit et l'étude des transferts et de l'écoulement au sein de l'échangeur. En 2012, **l'accueil du professeur Richard Hartel** (département des Sciences des Aliments de l'Université de Wisconsin-Madison, USA) au sein du laboratoire et sa participation au jury de la thèse de Marcela Arellano (2012) a permis de nouer une collaboration sur ce thème. L'année suivante, sa **doctorante** (M. Warren) a fait un **séjour au laboratoire** afin d'étudier **l'effet des conditions opératoires du procédé de congélation sur le degré de déstabilisation de la matière grasse dans les crèmes glacées**. Elle a utilisé les capteurs en ligne que nous avons développés : sonde FBRM, sonde Pt100 et viscosimètre tubulaire. Actuellement, une doctorante du même laboratoire fait des essais de caractérisation de la distribution des temps de séjour dans la crème glacée au sein de leur ECSR pilote en utilisant la technique mise au point dans le cadre de notre étude.

Dans le cadre de mes travaux de recherche, je n'ai pas pour objectif de mener une étude complète sur la présence de la matière grasse au sein des crèmes glacées. Par contre, je participerai volontiers à tout autre travail collaboratif avec des équipes qui étudient le sujet précisément, en y apportant les compétences et l'approche développée, à la fois expérimentale et par modélisation.

1.2.2 Dans les produits cosmétiques

C'est dans cet esprit de valorisation des compétences développées sur la cristallisation de l'eau que **la collaboration avec le laboratoire de physico-chimie des Métiers Capillaires du centre de recherche de l'Oréal** (St-Ouen) s'est mise en place. Cette équipe sollicitait nos compétences et outils originaux développés dans le domaine alimentaire pour les appliquer aux **produits cosmétiques**. Les échanges ont abouti au montage d'une **thèse CIFRE** dont j'étais l'encadrante et qui était dirigée par mon collègue D. Flick. **Soutenue en mars 2016 (K. Wunsch, 2016)**, elle avait pour titre *Compréhension des mécanismes de cristallisation*

d'alcools gras en présence de tensioactifs. L'objectif était d'étudier l'impact du procédé de fabrication sur l'état de dispersion des cristaux d'alcools gras et sur la consistance des produits cosmétiques capillaires. En effet, la maîtrise de l'étape de cristallisation, très peu étudiée pour ce type de produits, devait permettre d'améliorer la reproductibilité des formulations et leur stabilité au cours du temps, ainsi qu'un meilleur passage de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. Ceci a été possible grâce au suivi *in situ* de la cristallisation et de la rhéologie au sein du simulateur d'ECSR et à l'aide des outils développés au laboratoire (FBRM, vidéomicroscopie, rhéologie). La physico-chimie des alcools gras a été étudiée au sein du Laboratoire de Physico-chimie des Métiers Capillaires de l'Oréal (par DSC, DRX, granulométrie) encadré par un chercheur de l'Oréal. L'étude a été effectuée à différentes échelles : macroscopique en ce qui concerne la rhéologie du produit finalisé et des paramètres du procédé, microscopique à l'échelle des cristaux formés, et à l'échelle des structures lamellaires qui constituent le cristal d'alcool gras (autour d'une centaine d'Angström par couche). Les paramètres du procédé étudiés ont été la température finale de fusion, la vitesse de raclage dans l'ECSR, la vitesse de refroidissement lors de la cristallisation. Tous ces paramètres et toutes ces échelles interagissent entre eux et conduisent aux propriétés macroscopiques et sensorielles de la crème capillaire (voir figure 70).

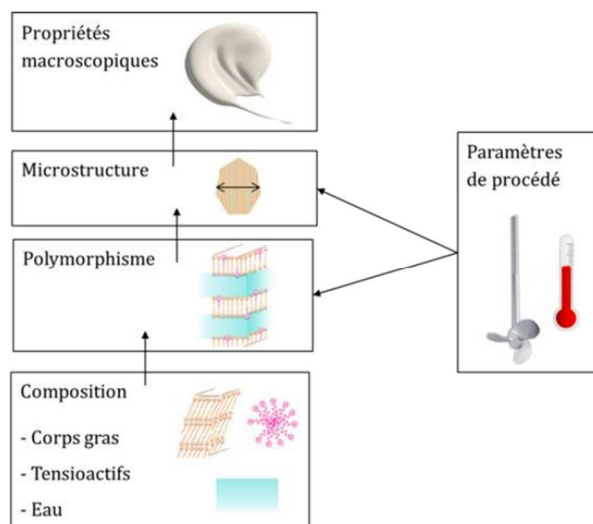


Figure 70. Facteurs influençant les propriétés macroscopiques d'un réseau tridimensionnel de cristaux de corps gras (Wunsch 2016)

La figure 71 ci-dessous synthétise une partie des résultats obtenus en représentant l'ensemble des transitions entre formes cristallines durant la phase de fusion (chauffage en rouge) et la phase de refroidissement (en bleu) des alcools gras en présence de tensio-actif. Il a ainsi été montré que selon le chemin thermique et, notamment, la température finale de fusion imposée, la taille des cristaux après refroidissement était différente (elle était soit comprise entre 10 et 500 μm , soit inférieure à 10 μm). Il a aussi été montré que la vitesse de refroidissement imposée à la paroi de l'ECSR influençait la forme et la taille des cristaux. Les petits cristaux, de taille inférieure à 10 μm ont une forme vésiculaire alors que les gros cristaux ont une forme lamellaire.

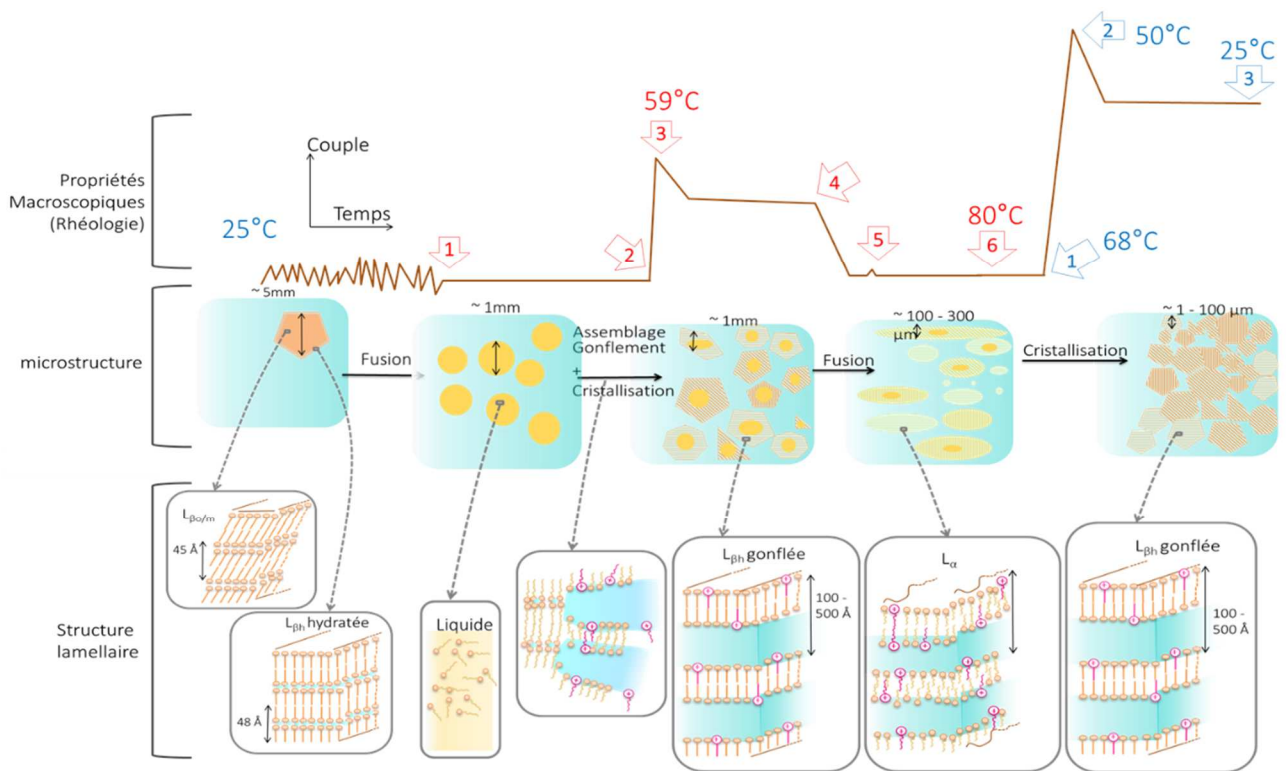


Figure 71. Proposition d'identification des transitions lors de la cristallisation d'une phase lamellaire fluide, à trois échelles : propriétés rhéologiques, microstructure et structure lamellaire (Wunsch 2016)

Suite à ce travail, mes collègues (D. Flick et A. Plana-Fattori) et moi avons travaillé en collaboration avec l'équipe de Génie des Procédés du centre de recherche de l'Oréal (Chevilly-Larue) dans le cadre d'une expertise d'une année entre 2015 et 2016 portant à la fois sur la caractérisation d'un équipement expérimental de cristallisation de matière grasse (ECSR) et sur la simulation des écoulements et des transferts thermiques.

1.2.3 Dans d'autres produits alimentaires

Plus récemment (2021-2022), nous avons été sollicités par Cargill (Belgique et USA) pour une expertise sur la cristallisation en ECSR des matières grasses dans des huiles.

On peut voir à travers l'ensemble de ces études que le phénomène de cristallisation au sens large n'est pas simple à appréhender, et qu'il reste encore beaucoup de questions sur son pilotage. L'ECSR semble être un équipement pertinent pour fabriquer et suivre de telles transformations. **Sur cette thématique de la cristallisation des matières grasses, je compte continuer à travailler** en collaboration avec des équipes de physico-chimistes qui connaissent bien le produit et ses transitions spécifiques au cours du refroidissement.

Un exemple de collaboration et de futur sujet possible sur le thème de la cristallisation des matières grasses est la **cristallisation dans le chocolat**. D'abord parce que le chocolat est un produit qui m'intéresse : il est très consommé, très apprécié, mais les phénomènes de cristallisation qui se déroulent au sein du beurre de cacao ne sont pas encore bien connus. Par ailleurs, c'est au sein de l'ECSR que se déroulent la phase de tempérage et la sélection des formes cristallines stables. Sur ce sujet, j'ai encadré plusieurs projets et stages d'étudiants à la fois du point de vue expérimental et par simulation numérique ; le plus récent étant un stage de master 2 (G. Debar 2020). J'ai été en contact avec plusieurs industriels ou artisans chocolatiers⁶ et un

⁶ Barry Callebaut, La Maison du Chocolat

centre technique⁷. En **2019**, j'ai été sollicitée pour participer à un **réseau de collaboration et d'échanges scientifiques** entre la **France et le Pérou** sur la thématique du **chocolat** : de la récolte jusqu'à l'obtention du produit final (Projet **ECOS Nord** : Virtual optimisation of chocolate production). Ce réseau regroupe plusieurs **équipes de recherche françaises⁸ et péruviennes** ainsi qu'une **entreprise péruvienne de cacao**. Le porteur de projet est Cesar Arturo Aceves Lara de l'INSA de Toulouse. Il s'agissait d'une collaboration au sein du réseau sous la forme de **mobilités des doctorants et des chercheurs** entre les deux pays pour 3 années entre **2020 et 2023**. Mon intervention pour la partie française devait concerner **l'optimisation de la cristallisation des matières grasses du chocolat**. Dans le contexte de Covid et de confinement, ce projet avec le Pérou n'a pas pu avoir lieu. Cependant, dans le cadre du montage d'un nouveau projet, le réseau est établi.

2 Congélation d'aliments solides

2.1 Extension de la démarche à d'autres aliments solides

Les deux exemples d'étude de la congélation d'aliments solides donnés précédemment (steak haché et génoise) ont permis d'illustrer la démarche mise en œuvre pour des aliments non poreux et poreux.

Cependant, **plusieurs autres produits alimentaires ont été étudiés**. Nous avons étudié, avec ma collègue de l'unité FRISE (F.T. Ndoye), **la congélation et le stockage de légumes** tels que les carottes et les pommes de terre dans le cadre d'un **stage de M2** (Bouabdallah 2018) : ce travail a permis notamment de comparer les techniques mises en œuvre pour visualiser la microstructure des aliments congelés en microtomographie à rayons X. En effet, dans la technique classiquement utilisée, les échantillons sont lyophilisés après congélation et la taille des espaces vides laissés par les cristaux après sublimation est mesurée à température ambiante. Cette technique est très pratique car elle ne nécessite pas de système de maintien en température négative comme c'est le cas pour la visualisation des cristaux en microtomographie. Le contraste en microtomographie à rayons X entre la phase air et la matrice est très bon, contrairement à celui entre les cristaux de glace et la matrice. En revanche, c'est une méthode destructive. Il est ainsi impossible de suivre un même échantillon au cours de son stockage. Par ailleurs, elle ne convient pas si l'aliment contient déjà de l'air, car il sera alors impossible de différencier celui-ci des cristaux sublimés. Nous avons aussi pu montrer lors de notre étude que la lyophilisation modifiait la structure initiale de l'échantillon notamment par un phénomène de rétraction (Ndoye *et al.* 2022). Cet effet avait aussi été remarqué lors de l'étude de la congélation du steak haché (Mulot, 2019). Ces travaux ont permis de valider la méthodologie que nous avons mise au point sur l'usage d'un système de maintien en température négative lors de l'imagerie des échantillons.

Par ailleurs, la cristallisation de l'eau dans les **aliments naturels contenant des cellules** (végétales ou animales) mérite une attention particulière. En effet, beaucoup de végétaux, de produits carnés et de la mer sont concernés. De plus, la présence des cellules conduit à des phénomènes de cristallisation intra et extracellulaires qui dépendent du produit et des conditions de congélation. Si la congélation est trop lente (figure 72), la majorité des cristaux se forment dans le milieu extracellulaire. Ces cristaux ont le temps de croître, ce qui crée un déséquilibre osmotique entre la solution extracellulaire non congelée et la solution intracellulaire. Il s'ensuit alors un phénomène de migration de l'eau par osmose depuis l'intérieur de la cellule vers l'extérieur : les cellules vont alors s'aplatir et se détériorer. Des dommages mécaniques peuvent aussi avoir lieu entre la paroi cellulaire et les cristaux qui, s'ils deviennent trop gros, peuvent conduire à la rupture de la paroi cellulaire.

⁷ CTMP à Paris

⁸ INSA Toulouse UMR INRAE792 et UMR CNRS5504, INRAE Montpellier UMR MISTEA, AgroParisTech/INRAE UMR SAYFOOD, Universidad Nacional de Ingeniería, UNI, équipe IMCA, et Universidad Nacional Agraria La Molina, Food Engineering and Physicochemical Laboratory, Lima, Terra Nostra.

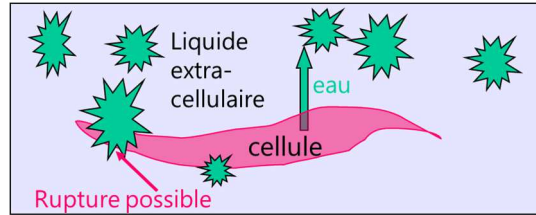


Figure 72. Schématisation d'une congélation lente au sein d'un milieu cellulaire

Ce type de produits est donc particulièrement sensible à la congélation. Une congélation mal conduite peut détériorer complètement sa qualité texturale et organoleptique. C'est dans ce cadre-là que nous nous sommes intéressées très récemment, ma collègue F.T. Ndoye de l'unité FRISE et moi-même, à la congélation de fruits très riches en eau mais délicats à congeler et consommés crus à l'état décongelé : la framboise. Cette étude fait l'objet d'un travail de **thèse (G. Verbrugghe : Qualité et sureté des produits surgelés dans la chaîne du froid : vers une meilleure compréhension des interactions procédé / microstructure / micro-organisme)** qui a démarré en **2021** et qui est dirigé par ma collègue **F.T. Ndoye (INRAE)** et par **S. Martin-Latil (ANSES)**, et que je co-encadre. Il s'agit de mieux comprendre l'effet de la vitesse de congélation et des conditions de stockage sur la microstructure des framboises. Il s'agit aussi de comprendre l'effet de la congélation sur la viabilité de virus (cette partie sera détaillée dans le paragraphe 4.2). Nous allons tâcher dans le cadre de cette étude de **mieux comprendre quels sont les phénomènes qui se produisent à l'échelle des cellules**. Cette échelle et notamment celle des parois cellulaires se situe en général en-dessous du micron. Pour cela, une **collaboration avec une chercheuse du laboratoire IPS2 (H. Morin de l'Institut of Plant Sciences Paris-Saclay de l'INRAE)**, spécialiste dans la caractérisation des structures à l'échelle cellulaire dans les végétaux est en cours.

2.2 Caractérisation après décongélation : lien entre microstructure et caractéristiques macroscopiques de la qualité

Dans la majorité des études que nous avons menées, l'accent a été mis sur le suivi de la transformation de l'aliment au cours de sa congélation et le lien avec le procédé mis en œuvre. Cependant, à part pour les aliments destinés à être consommés à l'état congelé comme les sorbets et crèmes glacées, l'objectif premier de la congélation est de préserver l'aliment dans l'état le plus proche possible de celui qu'il avait à l'état frais. L'état final de l'aliment après sa décongélation est donc le marqueur d'une congélation réussie ou non.

Il est donc nécessaire de définir et de suivre des descripteurs de la qualité de l'aliment une fois décongelé. Ces descripteurs sont majoritairement de type texturaux, organoleptiques et sensoriels. Je ne parlerai pas ici des descripteurs, qui existent et sont nombreux, dans le cas de la crème glacée quand elle est consommée. Pour les aliments solides, la capacité de rétention de l'eau dans l'aliment (Evans, 2008), et *a contrario* la perte en eau après décongélation, est typiquement un marqueur de sa qualité : la quantité d'eau aura un impact sur la masse totale de l'aliment, sur sa texture, sur sa jutosité (dans le cas des viandes, notamment). Au laboratoire, nous mettons en œuvre des mesures d'exsudat et de texture des aliments. C'est le cas pour les travaux de thèse actuels de **G. Verbrugghe sur la congélation de la framboise**. Toutefois, ces mesures n'ont pas été généralisées dans le cas de toutes nos études, notamment dans le cas de la congélation des génoises comme modèle d'aliment poreux. Les autres marqueurs que nous avons définis, notamment dans le cas des produits végétaux, sont la couleur et les vitamines. Dans le **projet ADEME Flexifroid (2016-2019)** sur l'effacement énergétique dans les entrepôts de stockage frigorifiques, auquel **j'ai participé** en suivant les travaux d'une **apprentie (C. Morel)** chez un industriel (**Bonduelle**), il s'agissait de suivre la qualité

des légumes surgelés (haricots verts) et l'éventuelle dégradation de leurs qualités sensorielles et nutritionnelles. La formation de givre, la perte en eau, la teneur en vitamine C et la couleur ont notamment été définis comme marqueurs de qualité.

Il me semble aussi nécessaire de **relier ces données macroscopiques à la microstructure de l'aliment congelé** (taille des cristaux) et de les intégrer dans un modèle ou une équation d'évolution de l'aliment. C'est aussi dans cette direction que je souhaite travailler pour développer l'approche multi-échelles de la congélation des aliments.

3 Modélisation multi-échelles de la congélation

Dans le cadre de notre étude sur la congélation d'un aliment poreux modèle de type génoise (Zennoune, 2022), nous avons pu voir qu'à l'échelle microscopique, c'est-à-dire à l'échelle des pores, la structuration du matériau durant la congélation et le stockage est fortement pilotée par les transferts de chaleur et de vapeur d'eau et les phénomènes d'évapo-condensation et sublimation-redéposition à l'interface air-glace.

Une approche purement macroscopique du problème, c'est-à-dire à l'échelle de l'aliment, permet de décrire les mécanismes d'un point de vue phénoménologique, en considérant l'aliment comme un milieu continu, pour lequel des propriétés apparentes, au lieu des propriétés physiques réelles (de chaque phase à l'échelle microscopique), sont requises. Dans le cas des aliments poreux, il est connu que la diffusion de l'eau est plus rapide que dans le cas des aliments denses. Lorsque l'aliment poreux est congelé, c'est la diffusion de la vapeur qui prédomine (Pham, 2006). Pour tenir compte du phénomène d'évapo-condensation, puis de la sublimation-redéposition, un terme additionnel de conductivité thermique effective doit être ajouté au bilan thermique (Hamdami *et al.* 2004 ; Pham 2006). La difficulté vient du fait que ces propriétés apparentes (conductivité, coefficients de diffusion) dépendent de la structure à une échelle plus fine et doivent être mesurées expérimentalement, ce qui n'est pas aisé.

Notre étude sur la génoise a permis d'obtenir un ensemble d'images 3D à l'échelle microscopique qui constitue une base de données importante pour calculer les propriétés effectives associées aux phénomènes de transfert et nécessaires aux modélisations macroscopiques, *i.e.* à l'échelle du produit. Ceci peut en effet être réalisé par la résolution, sur des volumes élémentaires représentatifs extraits des images 3D, des problèmes aux limites issus de processus d'homogénéisation (Ho *et al.* 2013). La figure 73 schématise l'utilisation de la méthode d'homogénéisation dans le cas de la modélisation des transferts de chaleur et de vapeur d'eau dans la neige à l'échelle macroscopique (Calonne *et al.* 2011 ; Calonne *et al.* 2015).

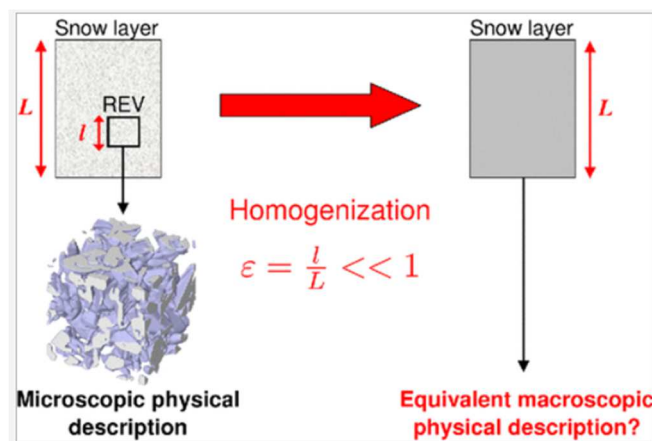


Figure 73. Schéma de la méthode d'homogénéisation pour la modélisation des transferts de chaleur et de vapeur dans la neige (Calonne *et al.* 2015)

La description physique de la couche de neige est issue de la description microscopique obtenue à l'échelle d'un élément de volume représentatif (REV) par microtomographie à rayons X. De cette façon, la conductivité thermique effective, le coefficient effectif de diffusion de la vapeur et la perméabilité intrinsèque sont déterminés.

L'utilisation de telles méthodes de modélisation multi-échelles constitue une alternative en termes de modélisation à une échelle spatiale et temporelle pertinente au regard de celle de l'aliment, tout en considérant les caractéristiques de la microstructure. Cette approche est notamment utilisée pour la modélisation des transferts dans les aliments par les équipes de Bart Nicolaï à l'Université de Leuven et de Ruud Van der Sman à l'Université de Wageningen. Ce sont des chercheurs avec lesquels nous avons déjà travaillé au sein du laboratoire dans le cadre de projets européens.

Dans le cas des aliments congelés, et plus spécifiquement pour les produits poreux, cette approche de modélisation multi-échelles n'a, à notre connaissance, pour l'instant pas été utilisée. En continuité de la thèse sur la congélation des produits poreux, je souhaiterais développer ce type d'approche dans une perspective assez proche et en collaboration avec les collègues de Grenoble (F. Flin et C. Geindreau) qui l'ont appliquée avec succès dans le cas de la neige (Calonne 2011 et 2015). L'idée est aussi d'exploiter au maximum la base d'images 3D de la microstructure congelée que nous avons constituée.

4 Étude à l'échelle de la chaîne du froid : qualité, risque sanitaire et optimisation énergétique

4.1 Étude de la qualité sur plusieurs maillons de la chaîne du froid

Les aliments surgelés passent par plusieurs maillons de la chaîne du froid, depuis leur congélation en usine jusqu'à leur arrivée chez le consommateur. Même si l'étape de congélation est celle qui transforme le plus l'aliment, celui-ci est susceptible de se modifier au cours de son stockage, de son transport et de sa distribution, notamment à cause de phénomènes de recristallisation qui peuvent se produire au cours du temps, même à température constante. L'unité FRISE de l'INRAE, et plus spécifiquement l'équipe MetFri, s'intéresse à la chaîne du froid ; au départ, à celle des produits réfrigérés et plus récemment à celle des produits surgelés. C'est dans ce contexte que je participe à ces travaux, notamment lorsqu'il s'agit de relier la structure formée après la congélation à celle obtenue après plusieurs maillons.

Les travaux effectués durant la thèse de A. Zennoune (2022) sur la congélation de la génoise avaient pour objectif de suivre au cours du temps la microstructure de l'aliment soumis à deux vitesses de congélation et à deux conditions de stockage. Cette étude était la première à coupler ces deux maillons à cette échelle. L'histoire temps-température-congélation a été suivie au sein d'équipements réels et dans une cellule thermostatée permettant d'imposer des cyclages thermiques. Les conclusions de cette étude ont été présentées dans la partie 5.3 de la synthèse des travaux de recherche.

Cette même démarche est actuellement appliquée dans le cadre de la thèse de G. Verbrugge lors du suivi de la congélation et du stockage des framboises dans des équipements réels. Les caractéristiques macroscopiques et microscopiques de la framboise congelée seront étudiées.

L'objectif plus large est d'acquérir des connaissances sur l'interaction entre les maillons de la chaîne du froid des aliments surgelés, la qualité macroscopique et la microstructure. À terme, un modèle global intégrant les caractéristiques aux différentes échelles pourra alors être envisagé.

4.2 Couplage qualité, microstructure et risque sanitaire le long de la chaîne du froid : thèse QualiSure (2021-2024)

Des cas de toxi-infections alimentaires collectives (TIAC) virales liées à la consommation de fruits rouges surgelés ont été rapportés dans la littérature et ont pris comme hypothèse une survie des virus dans les conditions de congélation et de stockage. C'est dans ce contexte que la thèse actuelle de G. Verbrugge, QUALité et SUREté des produits surgelés dans la chaîne du froid (QualiSure), a été élaborée et a démarré il y a un an et demi avec l'Unité de Virus Entériques (UVE) de l'ANSES (Maisons-Alfort). En effet, si l'effet du froid sur les virus est bien documenté dans la littérature, elle concerne principalement les températures positives. Or, lors de la congélation et du stockage, des cristaux de petite taille sont le gage d'une qualité bien conservée. Mais cette microstructure favorable à la qualité pourrait aussi être favorable à la survie de certains virus. L'objectif de ces travaux de thèse est alors de mieux comprendre les interactions existantes entre procédé de congélation et stockage, microstructure et micro-organismes.

Des framboises inoculées avec un virus enveloppé ou avec un virus non enveloppé (Hépatite A) et des framboises non inoculées sont soumises à des scénarios de congélation et de stockage pendant une durée de 6 mois. La viabilité des virus ainsi que la qualité et la microstructure des framboises congelées non inoculées sont mesurées au cours du temps par microtomographie à rayons X et par cryo-MEB. Un modèle de persistance de virus infectieux, de dégradation de la qualité et d'évolution de la microstructure viendront alimenter une modélisation multicritère intégrant l'ensemble des données (Figure 74).

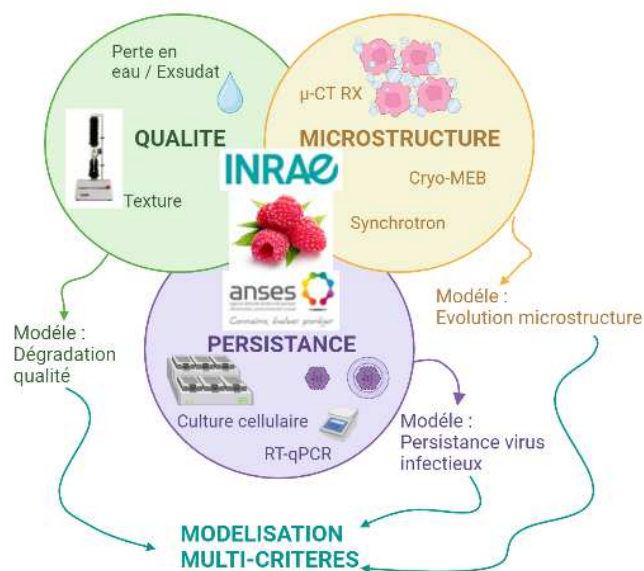


Figure 74. Méthodologie adoptée dans le cadre des travaux de thèse de G. Verbrugge.

Ces travaux sont co-dirigés par ma collègue F.T. Ndoye, côté FRISE (INRAE), et par Mme S. Martin-Latil de l'UVE, côté ANSES. J'interviens pour l'encadrement de la partie qualité et microstructure et la construction des deux modèles associés. Mon collègue Steven Duret (FRISE, INRAE) intervient pour la construction du modèle multicritère et l'intégration des trois modèles, en lien avec l'UVE. Ces travaux originaux pourront constituer une première étude sur les risques sanitaires dans la chaîne du froid surgelée.

4.3 Couplage qualité, microstructure, risque sanitaire et optimisation énergétique le long de la chaîne du froid : Projet ANR SUPERshield (2023- 2027)

En 2021-2022, le dossier **ANR SUPERSHIELD** « Evaluating and optimising innovative technologies of superchilling cold chain » a été déposé. Il s’agit d’étudier le procédé de « **Superchilling** », qui permet, en amenant la température du produit juste en dessous de sa température de congélation commençante, de le conserver plus longtemps et dans un état de fraîcheur proche de l’état initial. Ce projet a démarré en **janvier 2023**. Il fait intervenir l’unité FRISE INRAE, le laboratoire GEPEA (Nantes), l’équipe MICALIS INRAE, le pôle Cristal, le centre technique CRITT-PACA et IFIP pour les industriels de la viande et du poisson. Le porteur du projet est ma collègue d’INRAE (FRISE), G. Alvarez.

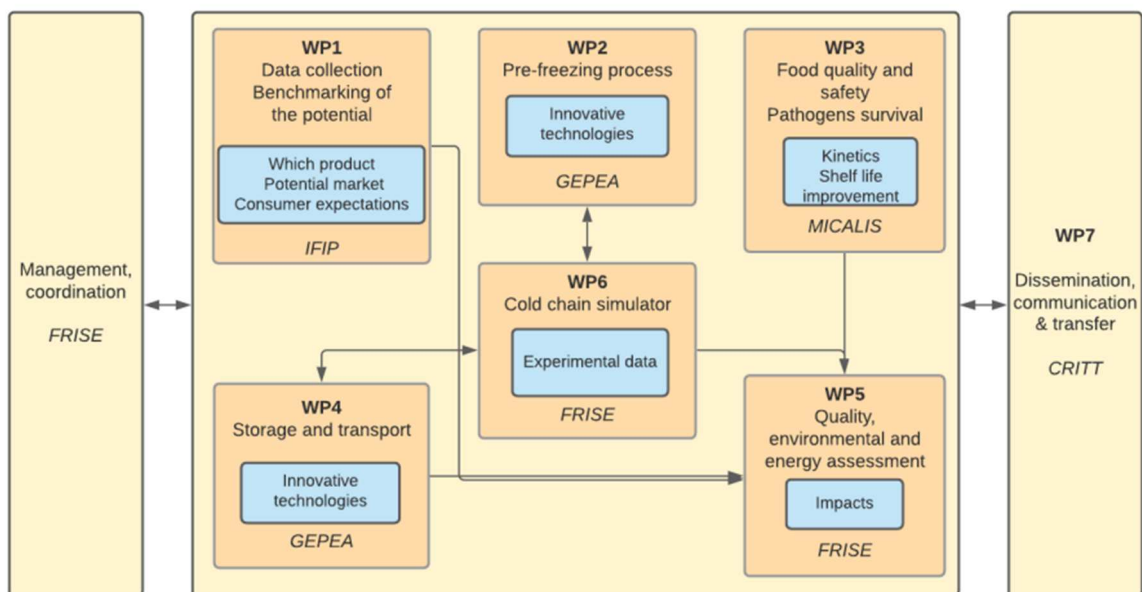


Figure 75 : Organisation du projet ANR Supershield (2023-2027)

L’objectif de ce projet est de générer de nouvelles données et d’implémenter des concepts et techniques innovantes dans le cadre de la technologie de superchilling (Figure 75). Une particularité du projet sera le suivi de la quantité de glace le long de la **chaîne du froid** par l’utilisation de capteurs et d’équipements adaptés, ainsi que le suivi de sa microstructure. Le potentiel de cette nouvelle technologie sera comparé à celui de la réfrigération et de la congélation classiques, à la fois du point de vue de la **qualité** et de la **microstructure**, mais aussi du point de vue **sanitaire** en évaluant sa capacité à préserver l’aliment de la croissance de pathogènes tels que *Listeria monocytogenes*. Le maintien d’une température constante le long de la chaîne du froid sera assuré par le développement d’un container innovant équipé de matériaux à changement de phase et permettant de limiter les fluctuations de température. Un équipement spécialement dédié sera conçu pour simuler l’environnement thermique autour des aliments le long de la chaîne du froid. Finalement, une approche systémique intégrera la **consommation énergétique** des différents maillons de la chaîne tout en préservant la qualité et la sûreté de l’aliment. Le consortium inclut des experts de la réfrigération et de la congélation, des spécialistes de la microbiologie des aliments, des experts pour la conception de capteurs, un centre technique et un institut représentant les producteurs de porc.

Au sein de ce projet, j'interviens dans deux *work packages* : l'encadrement et la définition des essais de pré-congélation au sein du WP2 avec les collègues de GEPEA dans le cadre du développement d'un capteur électromagnétique innovant permettant d'évaluer le taux de glace en ligne. J'interviens également au sein du WP3 dans l'encadrement de la caractérisation de la qualité du produit et de sa microstructure notamment par microtomographie à rayons X.

Ce projet qui permet, sous la forme d'un consortium national, d'intégrer les multiples aspects de l'histoire temps-température d'un aliment, dans le cadre d'une technologie innovante de préservation à basse température, remplit parfaitement les objectifs des travaux de recherche que je souhaite continuer à mener dans les années à venir.

5 Conclusion

Parmi l'ensemble des axes présentés précédemment, il faut distinguer les aspects que je souhaiterais approfondir afin de développer des connaissances des thèmes pour lesquels je pense apporter mon expertise dans le cadre de collaborations.

En termes de compréhension des mécanismes, la priorité est pour moi de faire le lien entre les échelles : celle de l'aliment soumis à un froid négatif et celle de sa microstructure. D'abord par le suivi expérimental systématique des marqueurs à ces échelles. Puis par le passage d'une échelle à l'autre à l'aide de la modélisation. Je compte appliquer cette démarche pour approfondir la compréhension de la cristallisation en présence.

- d'air (sorbets et crèmes glacées foisonnées, aliments poreux)
- de cellules (tissus végétaux ou animaux)

Par ailleurs, je souhaite continuer à développer des collaborations et apporter mon expertise en appliquant les méthodes développées pour la cristallisation de l'eau :

- à la cristallisation de la matière grasse, sous la forme de partenariat ou d'expertise auprès d'industriels et sous la forme de collaboration avec des équipes de recherche spécialisées sur ces produits.
- au lien entre la congélation et le risque sanitaire, d'abord en collaboration avec l'ANSES et les équipes de microbiologie INRAE.
- à la chaîne du froid des aliments surgelés, notamment avec mes collègues de FRISE, de l'équipe Metfri pour la maîtrise de la chaîne du froid et de l'équipe Enerfri, pour les performances énergétiques des équipements.

Références bibliographiques

- Aguilera, J.M. 2005. Why food microstructure ? *Journal of Food Engineering* 67, 3-11.
- Aguilera, J.M. 2006. Food product engineering : building the right structures. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86, 1147-1155.
- Almeida, G., Panouillé, M., 2019. *Ingénierie de la structure des produits alimentaires*. Hermès Science Publications. Lavoisier.
- Anese, M., Manzocco, L., Panozzo, A., Beraldo, P., Foschia, M., Nicoli, M.C., 2012. Effect of radiofrequency assisted freezing on meat microstructure and quality. *Food Research International* 46(1), 50-54.
- Arellano M., 2012. Caractérisation expérimentale et modélisation de systèmes triphasiques au cours d'un procédé de texturation par le froid. Application à la fabrication de sorbets et crèmes glacées dans des échangeurs à surface raclée. Thèse AgroParisTech. Paris. France.
- Arellano, M., Benkhelifa, H., Flick, D., Alvarez, G., 2012. Online ice crystal size measurements during sorbet freezing by means of the focused beam reflectance measurement (FBRM) technology. Influence of operating conditions. *Journal of Food Engineering*, 113(2), 351–359.
- Arellano, M., Benkhelifa, H., Alvarez, G., Flick, D. 2013a. Coupling population balance and residence time distribution for the ice crystallization modeling in a scraped surface heat exchanger. *Chemical Engineering Science*; volume 102, 502–513.
- Arellano, M., Benkhelifa, H., Alvarez, G., Flick, D. 2013b. Experimental study and modelling of the residence time distribution in a scraped surface heat exchanger during sorbet freezing. *Journal of Food Engineering* 117(1), 14-25.
- Baier-Schenk, A., Handschin, S., Von Schönau, M., Bittermann, A., Bächli, T. and Conde Petit, B. 2005. In situ observation of the freezing process in wheat dough by confocal laser scanning microscopy (CLSM): Formation of ice and changes in the gluten network. *Journal of Cereal Science*, 42(2): 255-260.
- Ban, C., Yoon, S., Han, J., Kim, S.O., Han, J.S., Lim, S., Choi, Y.J., 2016. Effects of freezing rate and terminal freezing temperature on frozen croissant dough quality. *Lwt-Food Science and Technology* 73, 219-225.
- Benkhelifa H., Alvarez G., Flick D. 2009. Utilisation d'un simulateur expérimental d'échangeur à surface raclée pour la congélation de sorbets. *Revue Générale du Froid*. 1098, 35-40.
- Benkhelifa, H., Haddad Amamou, A., Alvarez, G., Flick, D., 2008a. Modelling fluid flow, heat transfer and crystallization in a scraped surface heat exchanger. *Acta Horticulturae*, 802, 2008, 163-170.
- Benkhelifa H., Alvarez G, Flick D. 2008b. Development of a Scraper-Rheometer for Food Applications: rheological calibration. *Journal of Food Engineering*, 85, 426–434.
- Ben Lakhdar M.A., 1998. Comportement thermo-hydraulique d'un fluide frigopporteur diphasique : le coulis de glace. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, France.
- Bimbenet, J.J., Duquenoy, A., Trystram, G., 2002. *Génie des procédés alimentaires-Des bases aux applications*. RIA ed. Dunod.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2002. *Transport Phenomena (Second edition ed)*. John Wiley&Sons.
- Bousquière, J. 2017. Impact de la composition et des procédés sur la réactivité d'un produit modèle alvéolé de type cake, Thèse AgroParisTech. Université Paris-Saclay.

- Calonne, N., Flin, F., Morin, S., Lesaffre, B., du Roscoat, S. R. and Geindreau, C. 2011. Numerical and experimental investigations of the effective thermal conductivity of snow. *Geophysical research letters*, 38(23).
- Calonne, N., Geindreau, C., Flin, F., 2015. Macroscopic modeling of heat and water vapor transfer with phase change in dry snow based on an upscaling method : Influence of air convection, *J. Geophys. Res. : Earth Surf.*, 120, 2476-2497
- Cerecero R., Etude des écoulements et des transferts thermiques lors de la fabrication d'un sorbet à l'échelle du pilote et à l'échelle du laboratoire. Thèse AgroParisTech. Paris. France.
- Chen, G., Jansson, H., Lustrup, K. F. and Swenson, J. 2012. Formation and distribution of ice upon freezing of different formulations of wheat bread. *Journal of Cereal Science*, 55(3): 279-284.
- Ciobanu A. 1976. *Cooling Technology in the Food Industry*. CRC Press.
- Clarke, C., 2012. *The Science of Ice Cream* (2nd ed). RSC Publishing, Cambridge.
- Danckwerts, P.V., 1953. Continuous flow systems: Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science* 2(1), 1-13.
- Dumont, E., Fayolle, F., Legrand, J., 2000. Flow regimes and wall shear rates determination within a scraped surface heat exchanger. *Journal of Food Engineering* 45(4), 195-207.
- Erickson, M.C., Hung, Y.-C., 1997. *Quality in frozen food*. Springer Science & Business Media.
- Evans, J.A., 2008. *Frozen Food Science and Technology*. Blackwell Publishing.
- Fayolle, F., Mabit, J., Legrand, J., 2005. Determination of heterogeneities in a scraped surface heat exchanger using electrochemical sensors. *Journal of Applied Electrochemistry* 35(5), 487-498.
- Fayolle, F., Belhamri, R., Flick, D., 2013. Residence time distribution measurements and simulation of the flow pattern in a scraped surface heat exchanger during crystallisation of ice cream. *Journal of Food Engineering* 116(2), 390-397.
- Flores, A.A., Goff, H.D., 1999. Ice Crystal Size Distributions in Dynamically Frozen Model Solutions and Ice Cream as Affected by Stabilizers. *Journal of Dairy Science* 82(7), 1399-1407.
- Fricke, B.A., Becker, B.R., 2001. Evaluation of thermophysical property models for foods. *Hvac&R Research* 7(4), 311-330.
- Goff, H.D., Hartel, R.W., 2013. *Ice Cream*. (7th Edition). Springer US.
- Gonzalez Ramirez E., 2012. Contribution au contrôle par la modélisation d'un procédé de cristallisation en continu. Thèse AgroParisTech. Paris. France.
- Haddad Amamou, A., 2009. Couplage entre écoulements, transferts thermiques et transformation lors du changement de phase d'un produit liquide complexe - Application à la maîtrise de la texture. Thèse AgroParisTech. Paris. France.
- Härröd, M., 1986. Scraped surface heat exchangers - a literature survey of flow patterns, mixing effects, residence time distribution, heat transfer and power requirements. *Journal of Food Process Engineering* 9(1), 1-62.
- Hernandez Parra, O. 2018. Couplage cristallisation-foisonnement au sein d'un échangeur à surface raclée lors de la production de sorbet. Thèse AgroParisTech. Paris.

- Hernandez-Parra, O., Plana Fattori, A., Alvarez, G., Ndoye, F.T., Benkhelifa, H., Flick, D., 2018. Modeling flow and heat transfer in a scraped surface heat exchanger during the production of sorbet. *Journal of Food Engineering*, Volume 221, Pages 54-69.
- Hernandez-Parra, O., Ndoye, F.T., Benkhelifa, H., Alvarez, G., H., Flick, D., 2017. Prediction of bubble fragmentation during sorbet production in a scraped surface heat exchanger International Conference on Food and Biosystems engineering (FABE) June 14- 16th 2017 in Rhodes island, Greece.
- Hamdami, N., Monteau, J.-Y., Le Bail, A., 2004. Heat and mass transfer in par-baked bread during freezing. *Food Research International* 37(5), 477-488.
- Hartel, R.W., 2001. *Crystallization in Foods*. Aspen Publishers, Inc, Gaithersburg.
- Ho, Q.T., Carmeliet J, Datta, A.K., Defraeye, T., Delele, M.A, Herremans, E., Opara, L., Ramon, H., Tijssens, E., van der Sman, R., Van Liedekerke, P., Verboven, P., Nicolai, B.M., 2013. Multiscale modeling in food engineering. *Journal of Food Engineering* 114, 279-291.
- Hui, Y.H., Cornillon, P., Legaretta, I.G., Lim, M.H., Murrell, K.D., Nip, W.-K., 2004. *Handbook of frozen foods*, Marcel Dekker Inc. New-York
- IIR, 2006. *Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods (4e ed)*.
- Kaale, L.D., Eikevik, T.M., 2013. A study of the ice crystal sizes of red muscle of pre-rigor Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets during superchilled storage. *Journal of Food Engineering* 119(3), 544-551.
- Kobayashi, R., Kimizuka, N., Watanabe, M., Suzuki, T., 2015. The effect of supercooling on ice structure in tuna meat observed by using X-ray computed tomography. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid* 60, 270-277.
- Kontogiorgos, V. and Goff, H. D. 2006. Calorimetric and microstructural investigation of frozen hydrated gluten. *Food Biophysics*, 1(4): 202-215.
- Latil, P., Zennoune, A., Ndoye, F.T., Flin, M., Geindreau, C., Benkhelifa, H., 2022. X-ray micro tomography of ice crystal formation and growth in a sponge cake during its freezing and storage *Journal of Food Engineering*, 325, 110989.
- Léal, D., 2008. *Modélisation des écoulements et des transferts au cours de la cristallisation dans un échangeur de chaleur à surface raclée*. Master sciences de l'ingénieur - Spécialité mécanique des fluides et énergétique de l'Université Pierre et Marie Curie. Paris.
- Masselot, V., 2020. *Influence des stabilisants sur la cristallisation d'un semi-liquide alimentaire : application à la congélation de sorbets*. Thèse Université Paris Saclay/AgroParisTech. Paris. France.
- Masselot V., Benkhelifa, H., Cuvelier, G., V. Bosc, V., 2020. Rheological properties of stabilizers at low temperatures in concentrated sucrose solutions. *Food Hydrocolloids*, 103, 105691.
- Masselot, V., Bosc, V., Benkhelifa, H., 2021a. Influence of stabilizers on the microstructure of fresh sorbets: X-ray micro-computed tomography, cryo-SEM, and Focused Beam Reflectance Measurement analyses. *Journal of Food Engineering*, 300, 110522.
- Masselot, V., Bosc, V., Benkhelifa, H., 2021b. Analyzing the microstructure of a fresh sorbet with X-ray micro-computed tomography: sampling, acquisition and image processing. *Journal of Food Engineering*, 292, 110347.
- Marshall, R. T., Goff D., 2003. *Formulating and Manufacturing Ice Cream and Other Frozen Desserts*. *Food Technology*, May 2003, Vol. 57, no. 5, p. 32-45.

- Mersmann, A., 2001. *Crystallization Technology Handbook*. Taylor & Francis.
- Mousavi, R., Miri, T., Cox, P.W., Fryer, P.J., 2005. A novel technique for ice crystal visualization in frozen solids using X-ray micro-computed tomography. *Journal of Food Science* 70(7), E437-E442.
- Mousavi, R., Miri, T., Cox, P.W., Fryer, P.J., 2007. Imaging food freezing using X-ray microtomography. *International Journal of Food Science and Technology* 42(6), 714-727.
- Muhr, H., David, R., Villermaux J., Jezequel, P.H., 1996. Crystallization and precipitation engineering - VI. Solving population balance in the case of the precipitation of silver bromide crystals with high primary nucleation rates by using the first order upwind differentiation. *Chemical Engineering Science*, 51(2), 309-319.
- Mulot V. 2019. *Caractérisation expérimentale et modélisation multi-échelles de la déshydratation de produits alimentaires lors de la surgélation*. Thèse Université Paris Saclay/ AgroParisTech
- Mulot, V., Benkhelifa, H., Pathier, D., Ndoye, F.T., Flick, D., 2019a. Measurement of food dehydration during freezing in mechanical and cryogenic freezing conditions. *International Journal of Refrigeration* 103, 0, 329-338.
- Mulot, V., Ndoye, F.T., Benkhelifa, H., Pathier, D., Flick, D., 2019b. Investigating the effect of freezing operating conditions on microstructure of frozen minced beef using an innovative X-ray micro-computed tomography method. *Journal of Food Engineering* 262 ; 13-21
- Mulot, V., Benkhelifa, H., Pathier, D., Ndoye, F.T., Flick, D., 2019c. Experimental and numerical characterization of food dehydration during freezing. *Journal of Food Engineering* 263 ; 0 ; 13-24
- Mulot, V., Doursat, C., Benkhelifa, H., Pathier, D., Ndoye, F.T., Flick, D., 2019d. Modelling freezing of food products at ice crystal scales. *IIR International Congress of Refrigeration ; 26/30-8/2019 ; Montreal ; Canada*.
- Pham, Q.T., 2006. Modelling heat and mass transfer in frozen foods: a review. *International Journal of Refrigeration* 29(6), 876-888.
- Pham Q. T., 2014. *-Food Freezing and Thawing Calculations.-Springer-Verlag New York*.
- Puel F., Févotte G., Klein J. P. 2003. Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Part 1: a resolution algorithm based on the method of classes. *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 3715 – 3727.
- Randolph, A.D., Larson, M.A., 1988. *Theory of Particulate Processes - Analysis and Techniques of Continuous Crystallization* (2nd Edition ed). Academic Press.
- Russell, A.B., Cheney, P.E., Wantling, S.D., 1999. Influence of freezing conditions on ice crystallisation in ice cream. *Journal of Food Engineering* 39(2), 179-191.
- Sadot, M., Curet, S., Rouaud, O., Le-Bail, A., Havet, M., 2017. Numerical modelling of an innovative microwave assisted freezing process. *International Journal of Refrigeration* 80, 66-76.
- Stanley, D. W., Goff H. D., Smith A. K., 1996. Texture-structure relationships in foamed dairy Emulsions. *Food Research International*, Vol. 29, No. 1, p. 1-13.
- van der Sman, R.G.M., 2016. Phase field simulations of ice crystal growth in sugar solutions. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 95, 153-161.
- Vicent, V., Verboven, P., Ndoye, F.-T., Alvarez, G., Nicolai, B., 2017. A new method developed to characterize the 3D microstructure of frozen apple using X-ray micro-CT. *Journal of Food Engineering* 212(Supplement C), 154-164.

- Villiermaux, J., 1993. Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. Paris, Technique et documentation.
- Wang, W.E.I., Walton, J.H., McCarthy, K.L., 2007. Flow profiles of power law fluids in scraped surface heat exchanger geometry using MRI. *Journal of Food Process Engineering* 22(1), 11-27.
- Wen, C.Y., Fan, L.T., 1975. Models for flow systems and chemical reactors. Marcel Dekker.
- Wunsch, K., Relkin, P., Cuvelier, G., Clement, F., Nicolas-Morgantini, L., Benkhelifa, H., Flick, D., 2015. Effect of surfactant on structure thermal behavior of cetyl stearyl alcohols: DSC and X-ray scattering studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 123 : 1411-1417.
- Wunsch, K., 2016. Compréhension des mécanismes de cristallisation d'alcools gras en présence de tensioactifs. Thèse Agreenium/AgroParisTech.
- Wynn, E. J. W., 2003. Relationship between particle-size and chord-length distributions in focused beam reflectance measurement: stability of direct inversion and weighting. *Powder Technology*, 133 (1-3), 125-133.
- Xanthakis, E., Le-Bail, A., Ramaswamy, H., 2014. Development of an innovative microwave assisted food freezing process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 26, 176-181.
- Yataghene, M., Fayolle, F., Jack, L., 2011. Flow patterns analysis using experimental PIV technique inside scraped surface heat exchanger in continuous flow condition. *Applied Thermal Engineering* 31(14–15), 2855-2868.
- Yataghene, M., Legrand, J., 2013. A 3D-CFD model thermal analysis within a scraped surface heat exchanger. *Computers & Fluids* 71, 380-399.
- Zennoune, A., Latil, P., Flin, F., Perrin, J., Weitkamp, T., Scheel, M., Geindreau, C., Benkhelifa, H., Ndoye, F.T., 2022. Investigating the influence of freezing rate and frozen storage conditions on a model sponge cake using synchrotron X-rays micro-computed tomography. *Food Research International*, 162.
- Zennoune, A., Latil, P., Ndoye, F.T., Flin, F., Perrin, J., M., Geindreau, C., Benkhelifa, H., 2021. 3D Characterization of Sponge Cake as Affected by Freezing Conditions Using Synchrotron X-ray Microtomography at Negative Temperature. *Foods* 10(12): 2915.

Annexe 1 : Encadrement de la recherche

Thèse

- **2001-2003 : Rosalia Cerecero, encadrement 50%** : *Etude des écoulements et des transferts thermiques lors de la fabrication d'un sorbet à l'échelle du pilote et à l'échelle du laboratoire.* Thèse AgroParisTech. La docteur est devenue enseignante-chercheur à l'Institut Technologique d'Orizaba (Mexique)
- **2005-2009 : Anis Haddad Amamou, encadrement 100%** : *Couplage entre écoulements, transferts thermiques et transformation lors du changement de phase d'un produit liquide complexe - Application à la maîtrise de la texture.* Thèse AgroParisTech. Le docteur est maintenant responsable qualité dans le groupe Elior (94)
- **2008-2012 : Enrique Gonzalez Ramirez, co-encadrement 20%** : *Contribution au contrôle par la modélisation d'un procédé de cristallisation en continu.* Thèse AgroParisTech. Le docteur est enseignant-chercheur à l'Université de San Luis Potosi au Mexique.
- **2009-2012 Marcella Arellano, encadrement 100%** : *Caractérisation expérimentale et modélisation de systèmes triphasiques au cours d'un procédé de texturation par le froid. Application à la fabrication de sorbets et crèmes glacées dans des échangeurs à surface raclée.* Thèse AgroParisTech. La docteur est chercheur au centre R&D du Groupe Mars (Leeds, Angleterre).
- **2012-2016 Karl Wunsch, encadrement 50%** : *Compréhension des mécanismes de cristallisation d'alcools gras en présence de tensioactifs.* Thèse Agreenium/AgroParisTech. Le docteur est actuellement ingénieur développement produit au sein du groupe l'Oréal.
- **2013-2018 Oscar Hernandez-Parra, encadrement 30%** : *Couplage cristallisation-foisonnement au sein d'un échangeur à surface raclée lors de la production de sorbet.* Thèse AgroParisTech. Le docteur est enseignant-chercheur à l'Université de Caldas.
- **2016-2019 Violette Mulot, encadrement 50%** : *Caractérisation expérimentale et modélisation multi-échelles de la déshydratation de produits alimentaires lors de la surgélation.* Thèse Université Paris Saclay/ AgroParisTech. La docteur est actuellement ingénieur au sein du centre de recherche Air Liquide Jouy (78).
- **2017-2020 Véronique Masselot, direction 100%** : *Influence des stabilisants sur la cristallisation d'un semi-liquide alimentaire : application à la congélation de sorbets.* Thèse Université Paris Saclay/AgroParisTech
- **2018-2022 Amira Zennoune, encadrement 50% et co-direction** : *Etude de l'impact couplé du procédé de congélation et des conditions d'entreposage sur la qualité de produits surgelés. Application aux matrices poreuses.* Thèse Université Paris Saclay/AgroParisTech
- **2021-2024 Gwenaëlle Verbrugghe, encadrement 50%** : *Qualité et sûreté des produits surgelés dans la chaîne du froid : vers une meilleure compréhension des interactions procédé/microstructure/microorganisme.* Thèse Université Paris Saclay / AgroParisTech. Unité: INRAE- FRISE, Antony et Anses – LSA-UVE, Maisons-Alfort
- **2018-2021 Comité de suivi de thèse Juan Buceta:** Membre extérieur évaluateur et Encadrement d'essais de microtomographie à rayons X : *Freeze-Drying using High-Throughput Systems.* Thèse ABIES – AgroParisTech, Université Paris Saclay.
- **2019-2021 Comité de suivi de thèse Pedro Arana Agudelo:** Membre référent pour l'école doctorale ABIES. *Production d'acide 3-hydroxypropionique biosourcé : modélisation*

dynamique, dimensionnement et optimisation d'un procédé intégré de fermentation extractive. Thèse AgroParisTech, Université Paris Saclay.

- **2020 – 2022 Comité de suivi de thèse de S. Aravindakshanet** Encadrement d'essais de microtomographie à rayons X: *FoodEngine : microstructural characteristics of pre-cooked dried beans and their effect on the rehydration properties*. Thèse **Université KU Leuven** dirigée par Pr M. Hendrickx.

Master 2

- **2004 : K. Tagachoucht.** Master Génie des Procédés- Université Pierre et Marie Curie : *Etude rhéologique dans un échangeur de chaleur à surface raclée.*
- **2008 : D. Léal.** Master sciences de l'ingénieur - Spécialité mécanique des fluides et énergétique de l'Université Pierre et Marie Curie : *Modélisation des écoulements et des transferts au cours de la cristallisation dans un échangeur de chaleur à surface raclée.*
- **2009 : Marcela Arellano.** Master STVE d'AgroParisTech, Mention Aliments et bioProduits, Spécialité Sciences et Procédés Alimentaires : *Etude de la Distribution des Temps de Séjour dans un Echangeur de Chaleur à Surface Raclée, lors de la congélation de crèmes glacées et de sorbets.*
- **2015 : Amokrane Boufares.** Master de Chimie Université Pierre et Marie Curie Spécialité Ingénierie Chimique. *Etude de la caractérisation rhéologique des mix de sorbet en fonction de la formulation.*
- **2016 : Véronique Masselot.** Master NSA Spécialité Ingénierie Procédés Produits AgroParisTech. *Etude de l'influence des stabilisants et des sucres dans les formulations de sorbets*
- **2017 : Xuefan Song.** Master NSA Spécialité Ingénierie Procédés Produits AgroParisTech. *Compréhension de l'effet de stabilisants durant la cristallisation des sorbets.*
- **2018 : Marwa Bejjar.** Master NSA Spécialité Ingénierie Procédés Produits AgroParisTech. *Développement d'une matrice poreuse pour des applications de congélation de produits alimentaires – Caractérisation des propriétés thermophysiques.*
- **2018 : Aouatef Bouabdallah.** Master Procédés et Bioprocédés Spécialité procédé énergie et environnement - Université Paris Saclay Ensta ParisTech. *Caractérisation de la microstructure en 3D de produits surgelés : étude comparative de plusieurs méthodologies par microtomographie à rayons X*
- **2020 Gabriel Debar** Master NSA Spécialité Ingénierie Procédés Produits - AgroParisTech Université Paris Saclay. *Amélioration continue du procédé de fabrication de la gamme de tablettes à La Maison du Chocolat*
- **2023 Bogdan Dinic** Master international FIPDES AgroParisTech Université Paris Saclay: *Key processing steps, their variability and influence on product chemical and physical characteristics and quality features during ice cream production.* General Mills - Haagen Dasz

Annexe 2 : Publications scientifiques et valorisation

Revues scientifiques à comité de lecture

*corresponding author

A. Zennoune, P. Latil, F. Flin, J. Perrin, T. Weitkamp, M. Scheel, C. Geindreau, H. Benkhelifa, F.T. Ndoye* 2022a

Investigating the influence of freezing rate and frozen storage conditions on a model sponge cake using synchrotron X-rays micro-computed tomography

Food Research International, 162, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112116>

P. Latil, A. Zennoune, F.-T. Ndoye*, F. Flin, C. Geindreau, H. Benkhelifa 2022b

X-ray micro tomography of ice crystal formation and growth in a sponge cake during its freezing and storage

Journal of Food Engineering, Volume 325, 110989, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.110989>

A. Zennoune, P. Latil, F.-T. Ndoye, F. Flin, J. Perrin, C. Geindreau, H. Benkhelifa* 2021

3D Characterization of Sponge Cake as Affected by Freezing Conditions Using Synchrotron X-ray Microtomography at Negative Temperature.

Foods 10(12): 2915, <https://doi.org/10.3390/foods10122915>

V. Masselot, V. Bosc, H. Benkhelifa* 2021a

Influence of stabilizers on the microstructure of fresh sorbets: X-ray micro-computed tomography, cryo-SEM, and Focused Beam Reflectance Measurement analyses

Journal of Food Engineering, Volume 300, 110522, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110522>

V. Masselot, V. Bosc, H. Benkhelifa* 2021b

Analyzing the microstructure of a fresh sorbet with X-ray micro-computed tomography: sampling, acquisition and image processing.

Journal of Food Engineering, Volume 292, 110347, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110347>

V. Masselot, H. Benkhelifa, G. Cuvelier, V. Bosc*. 2020

Rheological properties of stabilizers at low temperatures in concentrated sucrose solutions

Food Hydrocolloids, Volume 103, 105691.

V. Mulot, H. Benkhelifa*, D. Pathier, F.T. Ndoye, D. Flick 2019a

Measurement of food dehydration during freezing in mechanical and cryogenic freezing conditions.

International Journal of Refrigeration ; Volume 103 ; 0 ; Pages 329-338

V. Mulot, F.T. Ndoye*, H. Benkhelifa, D. Pathier, D. Flick 2019b

Investigating the effect of freezing operating conditions on microstructure of frozen minced beef using an innovative X-ray micro-computed tomography method

Journal of Food Engineering; Volume 262 ; Pages 13-21

V. Mulot, H. Benkhelifa*, D. Pathier, F.T. Ndoye, D. Flick 2019c

Experimental and numerical characterization of food dehydration during freezing

Journal of Food Engineering ; Volume 263 ; 0 ; Pages 13-24

F.T. Ndoye*, O. Hernandez-Parra, H. Benkhelifa, G. Alvarez, D. Flick. 2018a

Effect of process parameters on ice crystals and air bubbles size distributions of sorbets in a scraped surface heat exchanger

International Journal of Refrigeration ; Volume 92 ; Pages 225-234

F.T. Ndoye*, O. Hernandez-Parra, H. Benkhelifa, G. Alvarez, D. Flick. 2018b

Influence of operating conditions on residence time distributions in a scraped surface heat exchanger during aerated sorbet production

Journal of Food Engineering, Volume 222, Pages 126-138

O. Hernandez-Parra, A. Plana Fattori*, G. Alvarez, F.T. Ndoye, H. Benkhelifa, D. Flick. 2018

Modeling flow and heat transfer in a scraped surface heat exchanger during the production of sorbet

Journal of Food Engineering, Volume 221, Pages 54-69

K. Wunsch*, P. Relkin, G. Cuvelier, F. Clement, L. Nicolas-Morgantini, H. Benkhelifa, D. Flick. 2015

Effect of surfactant on structure thermal behavior of cetyl stearyl alcohols: DSC and X-ray scattering studies.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 123 : 1411-1417.

H. Benkhelifa*, Arellano M., Alvarez G., Flick D. 2015

Etude de l'écoulement dans un freezer lors de la congélation de sorbets.

Revue Générale du Froid, 1153, pp.29-34.

C. Casenave*, D. Dochain, G. Alvarez, M. Arellano, H. Benkhelifa, D. Leducq. 2014

Model identification and reduction for the control of an ice cream crystallization process.

Chemical Engineering Science; 119:274–287.

M. Arellano, H. Benkhelifa*, G. Alvarez, D. Flick. 2013a

Coupling population balance and residence time distribution for the ice crystallization modeling in a scraped surface heat exchanger.

Chemical Engineering Science; volume 102, 502–513.

M. Arellano, H. Benkhelifa*, G. Alvarez, D. Flick. 2013b

Experimental study and modelling of the residence time distribution in a scraped surface heat exchanger during sorbet freezing

Journal of Food Engineering 117(1): 14-25.

M. Arellano, D. Flick, H. Benkhelifa, G. Alvarez*. 2013c

Rheological characterisation of sorbet using pipe rheometry during the freezing process.

Journal of Food Engineering 119(3): 385–394.

M. Arellano, Benkhelifa H.*, Flick D., Alvarez G. 2012

Online ice crystal size measurements during sorbet freezing by means of the focused beam reflectance measurement (FBRM) technology. Influence of operating conditions.

Journal of Food Engineering, 113(2): 351–359.

Arellano M., Gonzalez E., Alvarez G., Benkhelifa H., Flick D., Denis Leducq*. 2011

Online ice crystal size measurements by the focused beam reflectance method (FBRM) during sorbet freezing .

Procedia Food Science, Volume 1, Pages 1256-1264

Haddad Amamou A., Benkhelifa H.*, Alvarez G., Flick D. 2010

Study of crystal size evolution by focused-beam reflectance measurement during the freezing of sucrose/water solutions in a scraped-surface heat exchanger
Process Biochemistry, Volume 45, Issue11 Pages 1821–1825.

Benkhelifa H.*, Alvarez G., Flick D. 2009

Utilisation d'un simulateur expérimental d'échangeur à surface raclée pour la congélation de sorbets.
Revue Générale du Froid. Volume 1098. pages 35-40.

Benkhelifa H.*, Haddad Amamou A., Alvarez G. Flick D. 2008a

Modelling fluid flow, heat transfer and crystallization in a scraped surface heat exchanger.
Acta Horticulturae, volume 802, 2008, pages 163-170.

Benkhelifa H.*, Alvarez G, Flick D. 2008b

Development of a Scraper-Rheometer for Food Applications: rheological calibration.
Journal of Food Engineering, Volume 85, 2008, pages 426–434.

H. Benkhelifa, C. Bengoa*, C. Larre, E. Guibal, Y. Popineau, J. Legrand. 2005

Casein hydrolysis by immobilized enzymes in a torus reactor.
Process Biochemistry, vol. 40, p 461-467, 2005.

G. Alvarez*, R. Cerecero, H. Benkhelifa, D. Flick, J. Guilpart. 2004

Transferts thermiques au sein d'un échangeur à surface raclée pour la production de sorbets alimentaires.
Revue Générale du Froid, vol. 1048, p53-57.

H. Benkhelifa, J. Legrand*, P. Legentilhomme, A. Montillet. 2000

Study of the hydrodynamic behaviour of the batch and continuous torus reactor in laminar and turbulent flow regimes by means of RTD. '
Chemical Engineering Science, vol.50, p. 1871-1882.

Congrès avec publications d'actes

H. Benkhelifa, A. Zennoune, P. Latil, F. Flin, J. Perrin, C. Geindreau, F.-T. Ndoye 2023

Understanding the impact of freezing and storage on the microstructure of a porous food using synchrotron X-ray microtomography
IIR International Congress of Refrigeration; août 2023 ; Paris

F.T. Ndoye, A. Bouabdallah, H. Benkhelifa 2022

Investigating the microstructure of frozen foods using X-ray microtomography: a comparative study
7th IIR conference on Sustainability and the Cold Chain | April 11-13 | Newcastle, United Kingdom

H. Benkhelifa, A. Zennoune, P. Latil, F. Flin, J. Perrin, C. Geindreau, F.-T. Ndoye 2022

Effet de la congélation et du stockage sur la cristallisation d'un produit alimentaire poreux: caractérisation par microtomographie à rayons X au synchrotron
Cristal10 – Congrès Français de Cristallisation. ENSIC. juin 2022 Nancy

A. Zennoune, F.-T. Ndoye, F. Flin, I. Haffar, P. Latil J., C. Geindreau, , H. Benkhelifa 2020

3D characterization of the microstructure of frozen sponge cake using X-ray microtomography
Conference on Industrial Computed Tomography; 4-7/02/2020 ; Wels ; Austria

V. Mulot, F.T. Ndoye, D. Pathier, D. Flick, H. Benkhelifa 2020

Imaging and quantifying ice crystals in frozen food products by the use of a newly developed X-ray micro-computed tomography method

Conf. on Industrial Computed Tomography ; 4-7/02/2020 ; Wels ; Austria

V. Masselot, H. Benkhelifa, G. Cuvelier, V. Bosc 2019

Effect of stabilizers on the rheological properties of sugar solutions analyzed at negative temperature
Gums & Stabilisers for the Food Industry Conference, San Sébastian, Espagne

V. Masselot, V. Bosc, G. Cuvelier, H. Benkhelifa. 2019

Characterization of sorbet microstructure by using X-Ray Microtomography

IIR International Congress of Refrigeration ; 26/30-8/2019 ; Montreal ; Canada

V. Masselot, V. Bosc, G., H. Benkhelifa. 2019

Influence des stabilisants sur la microstructure d'un sorbet analysée en microtomographie à rayons X
Cristal9 – Congrès Français de cristallisation. ENSIC. 16-17 mai 2019 Nancy

V. Mulot, C. Doursat, H. Benkhelifa, D. Pathier, F.T. Ndoye, D. Flick 2019d

Modelling freezing of food products at ice crystal scales.

IIR International Congress of Refrigeration ; 26/30-8/2019 ; Montreal ; Canada

V. Mulot, H. Benkhelifa, D. Pathier, F.T. Ndoye, D. Flick 2018

Comparison of predicted weight loss during freezing on a grid or on a plate.

32nd International Conference EFFoST ; 12-14/11/2018 ; Nantes ; France .

V. Mulot, H. Benkhelifa, D. Pathier, F.T. Ndoye, D. Flick 2018

Measurement of food dehydration during freezing: development of an experimental tool and application to tylose.

IIR Conference on Sustainability and the Cold Chain ; 6-8/4/2018 ; Pekin ; Chine

V. Masselot, V. Bosc, H. Benkhelifa 2018

Real-time ice crystal size analysis using focused beam reflectance measurement during crystallization of sorbets: a study of the influence of stabilizers

32nd International Conference EFFoST; 12-14/11/2018 ; Nantes ; France .

V. Masselot, V. Bosc, G. Cuvelier, H. Benkhelifa 2018

Rheological properties of stabilizers at low temperature in cryoconcentrated solutions

Food Colloids Conference, Leeds, Royaume-Uni

O. Hernandez-Parra, F.T. Ndoye, H. Benkhelifa, G. Alvarez, D. Flick. 2017

Prediction of bubble fragmentation during sorbet production in a scraped surface heat exchanger

International Conference on Food and Biosystems engineering (FABE) June 14- 16th 2017 in Rhodes island, Greece.

K. Wunsch, P. Relkin, G. Cuvelier, F. Clement, L. Nicolas-Morgantini, H. Benkhelifa, D. Flick. 2015

Impact of cetyl trimethyl ammonium chloride upon melting behaviour of long chain alcohols

6th International Symposium DOF : Delivery of functionality in complex food system. 14-17 July 2015 Paris

K. Wunsch, H. Benkhelifa, G. Alvarez, F. Clement, L. Nicolas-Morgantini, D. Flick. 2015

In situ-observations of rheology and conductivity changes in mixture of long chain alcohols with surfactant and water: impact of process heating and cooling steps

6th International Symposium DOF : Delivery of functionality in complex food system. 14-17 July 2015
Paris

Casenave C., Dochain D., Alvarez A. Benkhelifa H., Arellano M. Flick D., Leducq D. 2013

Control of a nonlinear ice cream crystallization process
IFAC Proceedings , Volume 46, Issue 23, 2013, Pages 717-722

Casenave C., Dochain D., Alvarez A. Benkhelifa H., Flick D., Leducq D. 2012

Steady-State and stability Analysis of a Population Balance Based Nonlinear Ice Cream Crystallization Model

American Control Conference (2012 ACC), June 27-June 29, 2012 Montréal, Canada

M. Arellano, Benkhelifa H., Flick D., Alvarez G. 2012

Characterization of the residence time distribution in a scraped surface heat exchanger during the freezing of sorbet.

16th World Congress of Food Science and Technology (IUFoST2012) Foz do Iguaçu, Parana State, Brazil.

M. Arellano, Benkhelifa H., Flick D., Alvarez G. 2012

Online capillary rheometry of commercial sorbet.

16th World Congress of Food Science and Technology (IUFoST2012) Foz do Iguaçu, Parana State, Brazil.

Arellano M., Gonzalez E., Leducq D., Benkhelifa H., Alvarez G., Flick D. 2011

Effect of sorbet freezing process on draw temperature and ice crystal size using focused beam reflectance method (FBRM) online measurements.

Intern. Congress of Refrigeration 21-26/08/2011 Prague.

Gonzalez E., Arellano M., Leducq D., Benkhelifa H., Flick D., Alvarez G. 2011

Moments model for a continuous sorbet crystallization process.

Intern. Congress of Refrigeration 21-26/08/2011 Prague.

Vilas C., Balsa-Canto E., Arellano M., Benkhelifa H., Alvarez G., Flick D., Leducq D., Alonso A. 2011

Model identification of the ice-cream crystallization process.

Intern. Congress of Engineering and Food. (ICEF) 22-26/05/2011 Athènes.

Benkhelifa H., Arellano M., Alvarez G., Flick D. 2011

Ice crystals nucleation, growth and breakage modelling in a scraped surface heat exchanger. Intern. Congress of Engineering and Food. (ICEF) 22-26/05/2011. Athènes.

Arellano M., Gonzalez J.E., Alvarez G., Benkhelifa H., Flick D., Leducq D. 2011

Online ice crystal size measurements by the focused beam reflectance method (FBRM) during sorbet freezing.

Intern. Congress of Engineering and Food. (ICEF) 22-26/05/2011. Athènes.

Haddad Amamou A., Benkhelifa H., Flick D., Alvarez A. 2009

Etude de l'évolution de la taille des cristaux durant la congélation de solutions sucrées dans un Echangeur de Chaleur à Surface Raclée par la technique FBRM.

Récents progrès en Génie des Procédés. SFGP 2009. Marseille. Octobre 2009.

Haddad Amamou A., Benkhelifa H., Alvarez G., Flick D. 2008

Study of crystal size distribution during the freezing of sucrose/water solution in a scraped surface heat exchanger.

ICEF10 International Conference in Engineering and Food, 20-24 avril 2008, Vina del Mar, Chili.

H. Benkhelifa, G. Alvarez, D. Flick 2006

The scraper-rheometer : a promising tool to follow the rheology of food processes in a scraped surface heat exchanger. 13th International Congress of Food Science and Technology (IUFOST), Nantes, France, September 17-21, 2006.

H. Benkhelifa, G. Alvarez, D. Flick . 2006

In situ rheological measurements in a scraped surface heat exchanger.
4th International Symposium on Food rheology and Structure, ISFRS 2006, Zurich, February 2006.

H. Benkhelifa, G. Alvarez, D. Flick 2004

Rheological measurements in a scraped-rheometer and comparison with numerical simulations
Congrès ICEF9, 9th International Congress on Engineering and Food, Montpellier (7-11 Mars 2004)

H. Benkhelifa, G. Alvarez, D. Flick 2003

Comparaison entre des mesures rhéologiques et leur simulation numérique dans un rhéomètre-racleur.
9^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés – Saint-Nazaire (9-11 septembre 2003)
actes publiés dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*.

H. Benkhelifa J. Legrand, A. Brucato, F. Grisafi 1999

Comparison of the solid-liquid mass transfer in a torus reactor and in a stirred tank reactor.
2^{ème} Congrès Européen de Génie des Procédés. Montpellier, 4-7 octobre 1999 avec actes publiés dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Heat, Mass and Momentum Transfer-I, n°66, volume 13, p151-158, 1999.

H. Benkhelifa, J. Legrand, P. Legentilhomme, A. Montillet, P. Belleville 1997

Modelling of continuous toroidal reactor.
9^{ème} Congrès Européen d'Agitation et de Mélange, Paris - Marne-La-Vallée (18-21 Mars 1997) avec actes publiés dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*, n°51, volume 11, p19-26, 1997.

Autres communications

H. Benkhelifa, A. Zennoune, P. Latil, F. Flin, T. Weitkamp, J. Perrin, M. Scheel, F.T. Ndoye, C. Geindreau , 2023

Effect Of Freezing And Storage On The Crystallization Of A Porous Food : 3D-characterization Using Synchrotron X-rays Microtomography
17th SUM 2023 SOLEIL User's Meeting – 18-20 janvier – Synchrotron SOLEIL Saint -Aubin

Actualité sur le site Soleil

H. Benkhelifa, F. Flin, A. Zennoune, P. Latil, T. Weitkamp, J. Perrin, M. Scheel, F.T. Ndoye, C. Geindreau , 2021

Frozen sponge cake under the ANATOMIX X-ray microscope
<https://www.synchrotron-soleil.fr/en/news/frozen-sponge-cake-under-anatomix-x-ray-microscope>

H Benkhelifa 2018

Ice crystallization during food freezing
Séminaire Food Freezing and Refrigeration Faculty of Engineering de l'Université KMITL (King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thaïlande). **Conférence invitée**

M. Arellano, H. Benkhelifa, G. Alvarez. 2010.

Online measurements by image analysis of ice crystal size in frozen sucrose solutions. Application to frozen desserts. Berlin FOOD. PhD Conference. Berlin, Germany.

Rapports scientifiques publiés dans un projet européen

Benkhelifa H., Flick D, Gonzalez E., Arellano M., Alvarez G., Leducq D.

Portable and documented simulation software for each demonstration process. Reduced model of ice crystallization

CAFE project (Computer Aided Food processes for control Engineering) Project number 212754. European Community Seventh Framework. 2012 . 14 pages.

Benkhelifa H., Arellano M., Gonzalez E., Alvarez G., Leducq D.

Impact of the process variables. Set up of a database for process modelling. Identification of the parameters critical for the control. Ice crystallization case.

CAFE project (Computer Aided Food processes for control Engineering) Project number 212754. European Community Seventh Framework. 2012, 17 pages.

Benkhelifa H., Arellano M., Gonzalez E., Alvarez G., Leducq D.

Product and process characterization using on-line and off-line measurements. Improvements in the description and understanding of the process. Ice crystallization case.

CAFE project (Computer Aided Food processes for control Engineering) Project number 212754. European Community Seventh Framework. 2011, 15 pages.

Benkhelifa H., Flick D, Gonzalez E., Arellano M., Alvarez G., Leducq D.

Mathematical model description with numerical values of the parameters for each demonstration process in the actual plant configuration and product properties. Ice crystallization case.

CAFE project (Computer Aided Food processes for control Engineering) Project number 212754. European Community Seventh Framework. 2010. 16 pages.

Annexe 3 : Collaborations industrielles et expertise

Collaborations industrielles

- ✓ **Bonduelle** : suivi de stagiaires et d'apprentis au sein des centres R&D du groupe Bonduelle à Estrée (80) et à Renescure (59). Les thématiques sont liées à la surgélation des légumes (entre 2016 et 2018).
- ✓ **Air Liquide** : suivi d'apprentis et enseignement sur le froid en Master 2 (entre 2009 à ce jour) au sein du centre R&D situé à Loges en Jouy (78) puis montage d'une thèse CIFRE (V. Mulet) commune (entre 2016 et 2019). De façon moins formelle, des échanges et discussions régulières sur des sujets en lien avec la surgélation cryogénique et des propositions d'offre d'emploi auprès de nos étudiants.
- ✓ **L'Oréal** : Expertise concernant la cristallisation de matières grasses en échangeur de chaleur à surface raclée par expérimentation et par simulation numériques auprès du Laboratoire de Génie des Procédés de l'Oréal (2015 et 2016) sous la forme de réunions de travail, de rédactions de rapports et de travaux de simulations. Suite à la Thèse Cifre (K. Wunsch) entre 2014 et 2016 avec le laboratoire de Physico-chimie.
- ✓ **Centre Technique des Métiers de la Pâtisserie CTMP** : Encadrement de projet d'étudiants (durée 3mois) en lien avec des artisans et professionnels concernant le blanchiment du chocolat (2017) et la congélation des pâtisseries (2018).
- ✓ **Laiterie de Montaigu** (44) échanges d'informations sur la caractérisation des mix de sorbets et crème glacée dans le cadre des travaux de thèse sur ce sujet (entre 2007 et 2013).
- ✓ **Haagen Dazs** (Douai) et **Nestlé Grand Froid** centre R&D (60) suivi de projets d'étudiants, de stages et de visites des sites en lien avec la fabrication des crèmes glacées (entre 2008 et 2016).
- ✓ **Tipiak** (44) visite du site et échanges sur la fabrication des pâtisseries surgelées (2018).
- ✓ **Barry Callebaut** (78) visites du site de fabrication du chocolat (entre 2017 et 2020).
- ✓ **Cargill** et **Dow Chemicals** discussions, échanges d'informations sur les épaississants alimentaires et visites de sites dans le cadre de la thèse de V. Masselot.

Expertises

- ✓ **Expertise sous la forme de conseils, de réunions de travail, de simulations numériques et de rapports de synthèses entre 2015 et 2016** pour le **Laboratoire de Génie des Procédés de l'Oréal** (Chevilly-Larue). Suite à la thèse CIFRE faite en collaboration avec le laboratoire de Physico-Chimie de l'Oréal (St-Ouen) j'ai été sollicitée ainsi que mes deux collègues D. Flick (AgroParisTech) et G. Alvarez (INRAE Antony) pour ce travail d'**expertise**. J'ai organisé les **réunions (10 au total entre 2015 et 2016)**, j'ai rédigé les **rapports** et **compte rendus de réunion** et ai géré le **budget**.
- ✓ **Expertise sous la forme de conseils et formation (2020) au sein de la société AgroDoubs** (25) J'ai été par une ancienne doctorante de l'UMR devenue responsable R&D au sein de cette entreprise (pour environ 20h) dans le domaine de la déstabilisation de la matière grasse au cours de la congélation.
- ✓ **Expertise (2020-2023)** sous la forme de conseil et de réunions scientifiques et d'encadrement d'essais (rhéologie, granulométrie, microtomographie à rayons X) pour la **start-up UMIAMI** dans le cadre du développement et de la commercialisation de simili viandes.
- ✓ **Demande d'expertise** pour une étude scientifique pour le centre **R&D Cargill (Belgique et Etats-Unis)** sur la cristallisation de la matière grasse (**2022**).

Annexe 4 : Rayonnement national et international

Public scientifique

- ✓ **Séminaire Food Freezing and Refrigeration** organisé par la Faculty of Engineering de l'Université KMITL Bangkok en février **2018. Visite des centres de recherche et montage de collaborations.**
- ✓ **Participation au comité scientifique** du congrès français de cristallisation **Cristal 9** : (2018) et **Cristal 10 (2022)**. Congrès français de 150 personnes réunissant la communauté française travaillant sur la cristallisation. Evaluation des communications soumises. Participation comme autrice et chair-woman de la session Procédés de cristallisation
- ✓ **Reviewing de plusieurs publications scientifiques dans les 7 revues internationales et nationales suivantes** depuis **2015** : Chemical Engineering Science, Journal of Food Engineering, International Journal of Refrigeration, Food Research International, Foods, Process et Revue Générale du Froid

Grand public

- ✓ **Participation** en tant que scientifique à quatre **émissions de vulgarisation scientifique télévisées** : 'Le monde de Jamy' sur la congélation : (**octobre 2016**) - **E=M6** sur la thématique de la décongélation (**octobre 2017**) et **E=M6** sur la fabrication des crèmes glacées (**avril 2018**) et le foisonnement des crèmes glacées (juin 2023). Nombreuses sollicitations.
- ✓ Participation au **Comité Scientifique de la Cité des Sciences dans le cadre de l'Exposition "Froid", 2017-2018**. Plusieurs réunions de travail entre scientifiques et professionnels de différents champs disciplinaires à l'échelle nationale en lien avec le Froid.
- ✓ **Participations au Salon de l'Agriculture** : tenue des stands AgroParisTech et INRAE
- ✓ **Participation** au centenaire « **2008 Année du froid** » : **exposition** organisée au Grand Palais Paris

Titre : Approche multi-échelles de la congélation des produits alimentaires

Mots clés : congélation, cristallisation, microstructure, procédés, modélisation, transferts

Résumé : La congélation est un procédé qui permet d'augmenter la durée de conservation des aliments grâce à l'abaissement de la température, qui réduit les cinétiques des réactions de dégradation, et grâce à la solidification de l'eau, qui réduit la disponibilité de celle-ci pour le développement des micro-organismes. Mais la congélation intervient aussi pour transformer et créer une texture souhaitée dans le cas de produits initialement à l'état liquide et destinés à être consommés à l'état congelé, tels que les desserts glacés. Pour ces aliments, la problématique de la congélation est différente puisque les cristaux font partie de la structure du produit final.

Mes travaux de recherche ont pour objectif de comprendre les interactions se manifestant à des échelles différentes entre des phénomènes fortement couplés (transfert de chaleur, de matière et écoulement) lors de la congélation des aliments. Ces travaux sont conduits depuis 2002 en tant que maître de conférences à AgroParistech au sein de l'UMR SayFood et au sein de l'unité FRISE. Au départ, centrés sur la congélation des aliments semi-liquides sous cisaillement, mes travaux se sont progressivement élargis à la congélation des aliments solides non poreux et poreux.

L'approche développée combine des expérimentations à l'échelle du laboratoire et du pilote semi-industriel avec une modélisation. La dynamique de la structuration de l'aliment est suivie au cours du temps grâce au développement d'outils de pointe permettant la caractérisation aux différentes échelles. Les phénomènes sont étudiés par une approche de simplification raisonnée du produit étudié et/ou du modèle développé.

En terme de perspectives, la priorité est de faire le lien entre les échelles : celle de l'aliment soumis à un froid négatif et celle de sa microstructure. D'abord par le suivi expérimental systématique des marqueurs à ces échelles. Puis par le passage d'une échelle à l'autre à l'aide de la modélisation. Cette démarche sera utilisée pour approfondir la compréhension de la cristallisation des aliments en présence d'air et de cellules (tissus végétaux ou animaux).

L'approche sera aussi élargie à d'autres types de cristallisation (matières grasses), à l'étude du lien entre la congélation et le risque sanitaire, et enfin à l'étude de la chaîne du froid des aliments surgelés.

Title : Multiscale approach of food freezing

Keywords : freezing, crystallization, microstructure, process, modelling, transfer

Abstract : Freezing is used to increase the shelf life of foods thanks to the lowering of the temperature which reduces the kinetics of the reactions of degradation but also thanks to the solidification of water which reduces its availability for the development of microorganisms. But freezing can also be used to transform and create a desired texture in the case of products that are initially in liquid state and are consumed at frozen state, such as frozen desserts. For these foods, the problem of freezing is different since the crystals are part of the structure of the final product.

My research is dedicated to the understanding of the interactions occurring at different scales between strongly coupled phenomena (heat, mass transfer and flow) during the freezing of foods. This work has been carried out since 2002 as a lecturer at AgroParistech within the UMR SayFood and within the FRISE unit. At the beginning, focused on the freezing of semi-liquid foods under shear, my work has gradually expanded to the freezing of non porous and porous solid foods.

The developed approach combines laboratory and semi-industrial pilot scale experiments with modelling. The dynamics of food structuring are monitored over time thanks to the development of advanced tools allowing characterization at different scales. The phenomena are studied using a reasoned simplification approach of the studied product and/or of the developed model.

The prospects of this research are to make the link between the scales : the one the food subjected to negative cold and that of its microstructure. First by the systematic experimental monitoring of markers at these scales. Then by using modelling tools to move from one scale to another.

This approach will be used to deepen the understanding of the crystallization of food containing air and cells (vegetable or animal tissues).

It will be applied to other types of crystallization (fats), to the study of the link between freezing and the health risk, and finally to the study of the cold chain of frozen foods.

